



UNIVERSIDADE FEDERAL DE ALAGOAS – UFAL
UNIDADE ACADÊMICA CENTRO DE TECNOLOGIA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA
QUÍMICA

PPGEQ UFAL
Programa de Pós-Graduação em
Engenharia Química

NÍVEA DOS SANTOS BRAINER

**SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE COMPOSTOS DE COORDENAÇÃO A BASE
DE ESTANHO E ESTUDOS EM CATÁLISE**

MACEIÓ-AL

2020

NÍVEA DOS SANTOS BRAINER

**SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE COMPOSTOS DE COORDENAÇÃO A BASE
DE ESTANHO E ESTUDOS EM CATÁLISE**

Dissertação apresentada à Universidade Federal de Alagoas, Unidade Acadêmica Centro de Tecnologia, como parte dos requisitos do Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, para obtenção do título de Mestre em Engenharia Química.

Orientadora: Prof^ª. Dr^ª. Simoni Margareti Plentz Meneghetti

Coorientadora: Prof^ª. Dr^ª. Cintya D'Angeles do Espírito Santo Barbosa

MACEIÓ-AL

2020

Catálogo na fonte
Universidade Federal de Alagoas
Biblioteca Central
Divisão de Tratamento Técnico

Bibliotecária: Taciana Sousa dos Santos - CRB-4 - 2062

B814s Brainer, Nívea dos Santos.
Síntese e caracterização de compostos de coordenação a base de estanho e estudos em catálise / Nívea dos Santos Brainer. – 2020.
80 f. : il. ; figs. ; tabs. color.

Orientadora: Simoni Margareti Plentz Meneghetti.

Coorientadora: Cintya D'Angeles do Espírito Santos Barbosa.

Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Universidade Federal de Alagoas. Centro de Tecnologia. Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química. Maceió, 2020.

Bibliografia: 70-80.

1. Catálise heterogênea. 2. Redes metalorgânicas. 3. Estanho. 4. Transesterificação. 5. Esterificação. I. Título.

CDU: 542.97

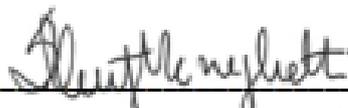
Nívea dos Santos Brainer

**Síntese e caracterização de compostos de coordenação a base
de estanho e estudos em catálise**

Dissertação apresentada à Universidade Federal de Alagoas, como requisito
para a obtenção do Título de Mestre em Engenharia Química.

Aprovada em: Maceió, 24 de Abril de 2020.

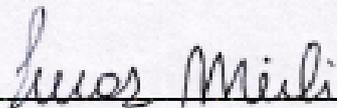
BANCA EXAMINADORA



Prof. Dr.ª Simoni Margareti Plentz Meneghetti (Orientadora – PPGEQ/UFAL)



Prof. Dr.ª Cintya D'Angeles do Espírito Santo Barbosa (Coorientadora – IQB/UFAL)



Prof. Dr. Lucas Meili (PPGEQ/UFAL)



Prof. Dr. Paulo Anselmo Ziani Suarez (UnB)

AGRADECIMENTOS

Agradeço a Deus pelo dom da vida, por me manter firme todos os dias principalmente nos mais difíceis e por estar sempre ao meu lado.

Agradeço aos meus pais Nadja Maria e Jozimo Brainer por tudo que fizeram por mim, por sempre me incentivarem a estudar e apoiarem quando precisei. E as minhas irmãs Natalia e Neila por todo carinho e compreensão.

Agradeço ao meu noivo Rafael Merola por todo amor e carinho, pela paciência e compreensão em todos os momentos, por estar ao meu lado me incentivando e por não deixar desistir dos meus sonhos. Obrigada principalmente por acreditar em mim, mesmo quando muitas vezes eu não acreditei.

As minhas amigas Larissa, Thaylanne, Thalyne, Wedja, Amália pela amizade e carinho, por me incentivarem e contribuírem para minha formação.

Agradeço aos meus amigos Débora, Filipe, Cristian, Lucas, Ábner, Bruna, Ícaro e Jhosianna pela amizade, incentivo e disposição para me ensinar. Aos membros do Grupo de Catálise e Reatividade Química (GCAR), em especial a Thatianne pela ajuda na realização das análises.

A minha orientadora, Prof^a. Dr^a. Simoni Meneghetti por acreditar em mim, pelos ensinamentos, paciência, dedicação, principalmente, pela compreensão nos momentos que precisei e por ser uma profissional admirável. E ao Prof. Dr. Mario Meneghetti pela oportunidade.

A minha coorientadora, Prof^a. Dr^a. Cintya Barbosa pela paciência, incentivo e dedicação na realização desse trabalho.

Aos professores, Prof. Dr. Antonio Osimar, Prof. Dr. Paulo Suarez e Prof. Dr. Lucas Meili por aceitarem a participar da banca examinadora e pelas contribuições de melhoria.

Aos demais professores do Programa de Pós-graduação em Engenharia Química da Universidade Federal de Alagoas. A Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES) pela bolsa de estudos de Mestrado.

Aos demais, que de alguma forma contribuíram para realização deste trabalho.

RESUMO

Nas últimas décadas é crescente o interesse em sistemas catalíticos heterogêneos devido, principalmente, à capacidade de separação, regeneração e reutilização, tornando o processo mais eficiente e sustentável. As redes metalorgânicas (*metal organic frameworks* -MOFs) e seus derivados são catalisadores heterogêneos promissores, pois exibem alta área superficial, estrutura de poros bem definida e versatilidade estrutural. Nesse sentido, este trabalho tem como objetivo a síntese simples e branda via método ultrassônico e sob agitação a temperatura ambiente de MOFs de zinco (ZIF-8) dopadas com estanho (1, 10 e 15 %), Sn-MOFs com diferentes fontes de estanho (SnCl_4 e SnSO_4) e SnO_2 derivados das Sn-MOFs, para aplicação como catalisadores heterogêneos em reações de transesterificação do acetato de etila e esterificação do ácido propiônico. As MOFs foram caracterizadas por difração de raios-X de pó (DRX), espectroscopia na região do infravermelho médio por transformada de Fourier (FTIR), fisissorção de nitrogênio, análise termogravimétrica (TGA), microscopia eletrônica de varredura (MEV) e espectrometria de energia dispersiva de raio-X (EDX). Os resultados de DRX para as Sn-MOFs preparadas com SnSO_4 evidenciaram que são isoestruturais a outras Sn-MOFs reportadas na literatura, todavia neste trabalho foi utilizado um método mais brando. Por outro lado, para as Sn-MOFs obtidas com o uso de SnCl_4 em diferentes concentrações (Sn-MOF- $\text{U}_{0,125\text{M}}$ e Sn-MOF- $\text{U}_{0,25\text{M}}$) não foi observada diferença estrutural significativa. Os SnO_2 apresentaram pureza estrutural e área superficial superior a alguns trabalhos reportados na literatura. A ZIF-8 dopada com 1, 10 e 15 % de estanho exibiram estruturas cristalinas similares e compatíveis com o padrão simulado da ZIF-8, e morfologias distintas frente ao aumento de Sn na estrutura da ZIF-8. Os resultados prévios obtidos para a reação de transesterificação do acetato de etila demonstraram que a ZIF-8 e seus derivados incorporados com estanho conduziram a maiores conversões de acetato de etila, de cerca de 25% em 4 horas a 120 °C, em relação aos as Sn-MOFs e SnO_2 , os quais não apresentaram resultados significativos de conversões. Já para as reações de esterificação as Sn-MOFs demonstraram ser mais eficientes, em que a Sn-MOF- $\text{U}_{0,25\text{M}}$ apresentou conversão do ácido propiônico de aproximadamente 55% em duas horas de reação. Por fim, os resultados evidenciaram que o emprego desses materiais como catalisadores heterogêneos nas reações estudadas é promissor. Ademais, este trabalho abre portas para a inserção de novos materiais a base de estanho na área de catalise heterogênea.

Palavras-chave: *Metal-organic frameworks*; Estanho; Ultrassom; Catálise heterogênea; Transesterificação; Esterificação.

ABSTRACT

In the last few decades, interest in heterogeneous catalytic systems has been increasing, mainly due to the capacity for separation, regeneration and reuse, making the process more efficient and sustainable. Metal organic frameworks (metal organic frameworks -MOFs) and their derivatives are promising heterogeneous catalysts, as they exhibit high surface area, well-defined pore structure and structural versatility. In this sense, this work aims at the simple and mild synthesis via ultrasonic method at room temperature of zinc MOFs (ZIF-8) doped with tin (1, 10 and 15%), Sn-MOFs with different sources of tin (SnCl_4 and SnSO_4) and SnO_2 derived from Sn-MOFs, for application as heterogeneous catalysts in ethyl acetate transesterification reactions and propionic acid esterification. The MOFs were characterized by powder X-ray diffraction (XRD), spectroscopy in the region of the medium infrared by Fourier transform (FTIR), nitrogen physisorption, thermogravimetric analysis (TGA), scanning electron microscopy (SEM) and spectrometry of X-ray dispersive energy (EDX). The XRD results for Sn-MOFs prepared with SnSO_4 showed that they are isostructural to other Sn-MOFs reported in the literature, however in this work a milder method was used. On the other hand, for Sn-MOFs obtained with the use of SnCl_4 in different concentrations (Sn-MOF- $\text{U}_{0.125\text{M}}$ and Sn-MOF- $\text{U}_{0.25\text{M}}$), no significant structural difference was observed. SnO_2 showed structural purity and surface area superior to some works reported in the literature. ZIF-8 doped with 1, 10 and 15% of tin exhibited similar crystalline structures compatible with the simulated pattern of ZIF-8, and distinct morphologies in face of the increase in Sn in the structure of ZIF-8. The previous results obtained for the ethyl acetate transesterification reaction demonstrated that ZIF-8 and its derivatives incorporated with tin led to greater conversions of ethyl acetate, of about 25% in 4 hours at 120 °C, in relation to the Sn-MOFs and SnO_2 , which did not show significant conversion results. As for the esterification reactions, Sn-MOFs proved to be more efficient, in which Sn-MOF- $\text{U}_{0.25\text{M}}$ showed a conversion of propionic acid of approximately 55% in two hours of reaction. Finally, the results showed that the use of these materials as heterogeneous catalysts in the studied reactions is promising. In addition, this work opens doors for the insertion of new materials based on tin in the area of heterogeneous catalysis.

Keywords: Metal-organic frameworks; Tin; Ultrasound; Heterogeneous Catalyst; Transesterification; Esterification.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Representação de polímero de coordenação, rede de coordenação e rede metalorgânicas.....	16
Figura 2 - Exemplos de geometrias de coordenação dos metais de transição.....	18
Figura 3 - Esquema das estruturas 2D (esquerda) e 3D (direita) do polímero de coordenação $\infty[(\text{Me}_3\text{Sn})_2(\text{fum})]$ e $\infty[(\text{nBu}_3\text{Sn})_2(\text{fum})]$	20
Figura 4 - Componentes e formação das redes metalorgânicas.....	22
Figura 5 - Esquema dos métodos de síntese, emprego de diferentes temperaturas e os produtos formados.....	23
Figura 6 - Síntese sonoquímica de MOF.....	25
Figura 7 - Número de artigos por ano de publicação de acordo com a base de dados Scopus com as palavras-chaves metal organic framework AND catalysts.....	26
Figura 8 - Artigos publicados por área do conhecimento conforme a base de dados Scopus utilizando as palavras-chaves metal organic framework AND catalysis.....	27
Figura 9 - Equação geral para reação de transesterificação, em que R e R1 representam a cadeia hidrocarbônica do éster e R2, a cadeia hidrocarbônica do álcool.....	29
Figura 10 - Equação geral para reação de esterificação, em que R representa a cadeia hidrocarbônica do ácido e R', a cadeia hidrocarbônica do álcool.....	31
Figura 11 - Reação de esterificação catalisada pelo Cu-BTC (HPM).....	32
Figura 12 - Exemplos de materiais obtidos pela síntese mediada por MOF.....	32
Figura 13 - Equação da reação para obtenção do sal dissódico do ácido tereftálico.....	35
Figura 14 - Reação de transesterificação do acetato de etila e metanol.....	39
Figura 15 - Cromatograma do acetato de etila e metanol.....	40
Figura 16 - Esquema da reação de esterificação do ácido propiônico e metanol.....	40
Figura 17 - Estrutura da Sn-MOF: (a) Representação do trímero Sn_3O , (b) Ambiente de coordenação do trímero com os ligantes, (c) Estrutura da Sn-MOF ao longo do eixo a.....	42
Figura 18 - Ambientes de coordenação (a) Sn1, (b) Sn2 e (c) Sn3.....	43
Figura 19 - Distância entre os anéis dos ligantes, conectando (a) Sn1 e Sn2, (b) Sn1 e Sn3... ..	44
Figura 20 - Difractogramas de raios-X do padrão Sn-MOF, Sn-MOF-U e Sn-MOF-T.....	45
Figura 21 - Difractogramas de raios-X dos compostos Sn-MOF- $\text{U}_{0,125\text{M}}$ e Sn-MOF- $\text{U}_{0,25\text{M}}$	46
Figura 22 - Difractogramas de raios-X dos óxidos de estanho, $\text{SnO}_2\text{-T}$ e $\text{SnO}_2\text{-U}$	47
Figura 23 - Espectros no infravermelho médio do Na_2BDC , Sn-MOF-T, Sn-MOF-U, Sn-MOF- $\text{U}_{0,125\text{M}}$ e Sn-MOF- $\text{U}_{0,25\text{M}}$	48

Figura 24 - Espectros no infravermelho médio dos óxidos, SnO ₂ -U e SnO ₂ -T.	49
Figura 25 - Termogramas (a) Na ₂ BDC, (b) Sn-MOF-T, (c) Sn-MOF-U, (d) Sn-MOF-U _{0,125M} e (e) Sn-MOF-U _{0,25M}	50
Figura 26 - Isotermas de adsorção e dessorção do nitrogênio da (a) Sn-MOF-U e (b) Sn-MOF-T.	52
Figura 27 - Isotermas de adsorção e dessorção do nitrogênio da (a) Sn-MOF-U _{0,125M} e (b) Sn-MOF-U _{0,25M}	53
Figura 28 - Isotermas de adsorção e dessorção do nitrogênio dos óxidos SnO ₂ -T e SnO ₂ -U.	54
Figura 29 - Imagens de microscopia eletrônica de varredura do Sn-MOF-U e Sn-MOF-T.	55
Figura 30 - Imagens de microscopia eletrônica de varredura da (a) Sn-MOF-U _{0,125M} , (b) Sn-MOF-U _{0,25M} , (c) SnO ₂ -T e (d) SnO ₂ -U.	56
Figura 31 - Difratoogramas de raio X da ZIF-8 padrão, ZIF-8 pura, ZIF-8-Sn1, ZIF-8-Sn10 e ZIF-8-Sn15.	57
Figura 32 - Espectros no infravermelho médio das redes ZIF-8, ZIF-8-Sn1 e ZIF-8-Sn10.	59
Figura 33 - Termogramas (a) ZIF-8, (b) ZIF-8-Sn1 e (c) ZIF-8-Sn10.	60
Figura 34 - Imagens de microscopia eletrônica de varredura da ZIF-8, ZIF-8-Sn1 e ZIF-8-Sn10.	61
Figura 35 - Isotermas de adsorção e dessorção do nitrogênio das estruturas (a) ZIF-8, (b) ZIF-8-Sn1 e (c) ZIF-8-Sn10.	62
Figura 36 - Conversão de acetato de etila (%) empregando Sn-MOF-U _{0,125M} , Sn-MOF-U _{0,25M} , ZIF-8, ZIF-8-Sn1 e ZIF-8-Sn10.	64
Figura 37 - Conversões do ácido propiônico para reações com Sn-MOF-U, Sn-MOF-U _{0,25M} , Sn-MOF-U _{0,125M} e sem catalisador.	66
Figura 38 - Comparação dos difratogramas Sn-MOF-U _{0,25M} antes e após a reação.	67
Figura 39 - EDX do sobrenadante da reação de 2 horas utilizando o Sn-MOF-U _{0,25M}	67
Figura 40 - Conversões do ácido propiônico para reações com Sn-MOF-U (1 e 2%), Sn-MOF-U _{0,25M} (1 e 2%) e sem catalisador.	69

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Reagentes e solventes com suas especificações de fornecedores e pureza (%).	34
Tabela 2 - Descrição dos catalisadores e respectivos códigos.....	37
Tabela 3 - Principais bandas de vibrações observadas para Na ₂ BDC, Sn-MOF-T, Sn-MOF-U, Sn-MOF-U _{0,125M} e Sn-MOF-U _{0,25M}	48
Tabela 4 - Perdas de massa principais referentes ao ligante na Sn-MOF-T, Sn-MOF-U, Sn-MOF-U _{0,125M} e Sn-MOF-U _{0,25M}	51
Tabela 5 - Área superficial calculada pelo método de BET, volume e diâmetro do poro pelo método BJH dos compostos estudados.....	55
Tabela 6 - Porcentagem de estanho e zinco na ZIF-8-Sn1, ZIF-8-Sn10 e ZIF-8-Sn15.	58
Tabela 7 - Principais bandas de vibrações observadas para ZIF-8, ZIF-8-Sn1 e ZIF-8-Sn10.	59
Tabela 8 - Área superficial calculada pelo método de BET, volume e diâmetro do poro pelo método BJH da ZIF-8, ZIF-8- Sn1 e ZIF-8- Sn10.	63
Tabela 9 - Conversões do ácido propiônico para reações com Sn-MOF-U, Sn-MOF-U _{0,25M} , Sn-MOF-U _{0,125M} e sem catalisador.....	65
Tabela 10 - Conversões do ácido propiônico com tempo de 2 horas para reação com Sn-MOF-U (1 e 2%), Sn-MOF-U _{0,25M} (1 e 2%) e sem catalisador.....	68

LISTA DE SIGLAS E ABREVIACÕES

BET - Brunauer-Emmett-Teller

BJH - Barrett-Joyner-Halenda

CG – Cromatografia a gás

DRX – Difração de raio X

EDX - Espectrometria de Energia Dispersiva de Raio-X

DTG – Termogravimetria Derivada

FTIR - Fourier transform infrared spectroscopy – Espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier

Na₂BDC - Sal dissódico do ácido tereftálico

MEV – Microscopia Eletrônica de Varredura

MOF – *Metal Organic Framework*

Sn-MOF-T - MOF de Sn obtida a temperatura ambiente e agitação, a partir do SnSO₄

Sn-MOF-U - MOF de Sn obtida pelo método de ultrassom, a partir do SnSO₄

Sn-MOF-U_{0,125M} - MOF de Sn obtida pelo método de ultrassom, a partir da solução de SnCl₄ a 0,125M

Sn-MOF-U_{0,25M} - MOF de Sn obtida pelo método de ultrassom, a partir da solução de SnCl₄ a 0,25M

SnO₂-T - Óxido de estanho obtido a partir da Sn-MOF-T

SnO₂-U - Óxido de estanho obtido a partir da Sn-MOF-U

TG – Termogravimetria

ZIF-8 - *Zeolitic Imidazolate Frameworks*

ZIF-8-Sn1 - 1 % da massa de SnCl₄ incorporando o Sn na ZIF-8

ZIF-8-Sn10 – 10 % da massa de SnCl₄ incorporando o Sn na ZIF-8

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO	13
2. OBJETIVOS	15
2.2. Objetivos específicos	15
3. FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA.....	16
3.1. Terminologias e definições	16
3.2. Estrutura das MOFs.....	17
3.2.1. Ligante	17
3.2.2. Centro metálico	18
3.2.3. Polímeros de coordenação contendo estanho.....	19
3.2.4. Zeolitic Imidazolate Frameworks (ZIFs)	20
3.3. Métodos de síntese	21
3.3.1. Hidrotérmico/solvotérmico	23
3.3.2. Microondas.....	23
3.3.3. Mecanoquímico.....	24
3.3.4. Eletroquímico.....	24
3.3.5. Sonoquímico	24
3.4. MOFS na catálise	25
3.4.1. Breve histórico	25
3.4.2. Redes metalorgânicas aplicadas na catálise heterogênea.....	27
3.4.3. Reação de transesterificação	29
Reação de esterificação.....	31
3.4.4. MOF como precursores de catalisadores heterogêneos	32
4. PARTE EXPERIMENTAL	34
4.1. Reagentes e solventes empregados nas sínteses.....	34
4.2. Síntese do sal dissódico do ácido tereftálico.....	34

4.3. Síntese das redes metalorgânicas	35
4.3.1. Síntese sob agitação da Sn-MOF empregando o SnSO ₄ (Sn-MOF-T)	35
4.3.2. Síntese ultrassônica da Sn-MOF empregando o SnSO ₄ (Sn-MOF-U)	35
4.3.3. Síntese ultrassônica da Sn-MOF empregando o SnCl ₄	35
4.3.4. Síntese da ZIF-8.....	36
4.3.5. Incorporação de Sn na ZIF-8	36
4.4. Síntese dos óxidos de estanho	36
4.5. Caracterização das redes metalorgânicas	37
4.5.1. Espectroscopia na região do infravermelho médio por transformada de Fourier	37
4.5.2. Difração de raios-X de pó	37
4.5.3. Análise Termogravimétrica.....	38
4.5.4. Análise de fisssorção de nitrogênio	38
4.5.5. Microscopia Eletrônica de Varredura	38
4.5.6. Espectrometria de Energia Dispersiva de Raio-X.....	38
4.6. Testes catalíticos	38
4.6.1. Reação de transesterificação	38
Determinação da conversão de acetato de etila por cromatografia a gás	39
4.6.2. Reação de esterificação.....	40
5. RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	42
5.1. Síntese e caracterização das MOFs	42
5.2. Caracterização da ZIF-8 e seus derivados.....	57
5.3. Testes catalíticos	63
5.3.1. Reação de Transesterificação.....	63
5.3.2. Reação de Esterificação	65
6. CONCLUSÃO	70
7. PESPECTIVAS PARA TRABALHOS FUTUROS.....	71
REFERÊNCIAS	72

1. INTRODUÇÃO

O desenvolvimento de novos materiais é crescente nas últimas décadas, entre eles tem se destacado os *metal-organic frameworks* (MOFs). MOFs também denominados de redes de coordenação metalorgânicas porosas, são materiais cristalinos inorgânico-orgânico, constituídos por um íon metálico coordenado a ligantes orgânicos. De acordo com Stock (2012) existem diferentes vias de síntese das redes de coordenação, tais como aquecimento elétrico convencional, hidro(solvo)termal, micro-ondas, eletroquímica, mecanoquímica e métodos ultrassônicos (STOCK, 2012). Este último é bastante empregado, pois consiste em um processo rápido, econômico e ambientalmente amigável, fatores importantes para produção a nível industrial. Além disso, as condições extremas observadas nessa síntese como a alta temperatura e pressão proporcionam uma cristalização rápida e síntese em curto tempo quando comparada a outros métodos (SAMUEL et al., 2018; DEY et al., 2014).

Atualmente algumas MOFs vem sendo produzidas industrialmente a exemplo da Cu-BTC, a qual possui capacidade de separação e purificação de gases e a HKUST-1, rede de cobre desenvolvida pela BASF (MENDES, 2015; MÜLLER et al., 2005). Para produção em larga escala é necessário que a metodologia de síntese atenda alguns aspectos como a reprodutibilidade, eficiência, altos rendimentos, economia pela utilização de matéria-prima acessível e barata, e sustentabilidade pelo emprego de produtos com alta pureza gerando poucos resíduos e produção com baixo consumo energético (FREM et al., 2018)

A capacidade de formar diferentes estruturas, pela combinação de diversos metais e ligantes orgânicos, possibilita obter sólidos robustos e com propriedades interessantes, tais como: alta porosidade e área superficial, estabilidade térmica, luminescência, cristalinidade, entre outras propriedades (GANGU *et al.*, 2016; YUAN *et al.*, 2018). Devido às características apresentadas pelas MOFs que geralmente estão associadas à diversidade e adaptabilidade estrutural, esses materiais são estudados em diversas aplicações, tais como armazenamento e separação de gás, detecção química, conversão de energia e catálise (JIAO *et al.*, 2017; CHEN *et al.*, 2018). Esta última aplicação vem se destacando nas áreas de fotocatalise, eletrocatalise e catalise heterogênea.

A catálise heterogênea foi uma das primeiras aplicações propostas para redes de coordenação devido as suas características como a porosidade que produz áreas superficiais internas relativamente grandes, facilitando assim sua reatividade catalítica. A uniformidade do tamanho de poros e canais é responsável por grande parte da seletividade catalítica (LEE et al.,

2009). Sistemas heterogêneos têm chamado atenção devido alguns aspectos como a viabilidade de separação do catalisador do meio reacional, resultando uma diminuição dos níveis de contaminação de produtos e geração de resíduos, possibilidade de regeneração e reciclagem (EVANGELISTA et al., 2016; DENG, 2019). As MOFs são empregadas como catalisadores heterogêneos devido à alta seletividade para o produto alvo e previne a geração de subprodutos macromoleculares através da estrutura de canal microporoso, quando, por exemplo, o ambiente químico dos locais catalíticos for adaptado. Assim, as redes podem ser funcionalizadas com sítios catalíticos em seus componentes, tais como aglomerados metálicos, ligantes orgânicos e poros. A natureza cristalina das MOFs oferece a oportunidade para locais ativos dispersos (DENG, 2019; ZHANG, 2018).

Uma das redes metalorgânicas mais empregada em catálise heterogênea é a ZIF-8 uma vez que apresenta alta área superficial, elevada porosidade, estabilidade térmica e é facilmente sintetizada e disponível comercialmente (XUE et al., 2019). Trabalhos relatam o emprego da ZIF-8 pura, dopada com metais (exemplos: Ni, Cu, Pd) e como suporte de outros compostos (ZHOU, 2017; WANG et al., 2018; POUNGSOMBATE, 2017). Até o momento não se conhece o uso da ZIF-8 contendo estanho em sua composição. Entretanto, o estanho e seus compostos são aplicados em diversas reações catalíticas, a exemplo da esterificação e transesterificação devido à elevada atividade apresentada por esse metal (SILVA et al., 2015; SILVA et al., 2017; CASAS et al., 2013). Logo, este trabalho visa incorporar diferentes quantidades de estanho na ZIF-8, bem como a síntese de MOFs de Sn, óxidos de estanho utilizando as Sn-MOFs como precursores. É importante destacar que MOFs de estanho são pouco relatadas na literatura e as poucas que existem são aplicadas geralmente em baterias de íons de lítio (LOU et al., 2019).

Nesse contexto, este trabalho realiza um estudo de síntese e caracterização de MOFs a base de estanho, com o intuito de associar as características desses materiais e suas propriedades catalíticas. Para tanto, buscou-se utilizar métodos de sínteses mais brandos e eficientes, a exemplo do método ultrassônico em solução aquosa e à temperatura ambiente, possibilitando o alinhamento com alguns aspectos da química verde. Utilizou-se espécies de estanho com diferentes contra íons, como SnSO_4 e SnCl_4 , para fornecer estado de oxidação diferentes para o centro metálico e quantidade variada de estanho na síntese. Além disso, as Sn-MOFs foram empregadas como material precursor de óxidos de Sn(IV). Por fim, avaliou uma aplicabilidade desses materiais como catalisadores em reações de transesterificação e esterificação.

2. OBJETIVOS

2.1. Objetivo geral

Sintetizar redes metalorgânicas (*Metal Organic Frameworks - MOFs*) e as mesmas modificadas com estanho, pelo emprego de metodologias distintas, e investigar o potencial catalítico desses sistemas em reações de transesterificação e esterificação.

2.2. Objetivos específicos

- Sintetizar Sn-MOF por meio de diferentes métodos, por via ultrassônica e sob agitação a temperatura ambiente;
- Obter o catalisador heterogêneo SnO₂ utilizando Sn-MOF como material precursor;
- Utilizar a MOF ZIF-8 como suporte para incorporar diferentes quantidade de estanho;
- Caracterizar os sistemas catalíticos obtidos por espectroscopia na região do infravermelho médio por transformada de Fourier, difração de raio-X de pó, fisissorção de nitrogênio, determinação da área superficial pelo método de BET e determinação de distribuição de poros pelo método BJH, análise termogravimétrica, microscopia eletrônica de varredura e espectrometria de energia dispersiva de raio-X ;
- Avaliar a atividade dos catalisadores (testes catalíticos) em reação de transesterificação do acetato de etila e metanol e reação esterificação do ácido propiônico e metanol;
- Quantificar os produtos reacionais empregando a técnica de cromatografia a gás (CG) e titulometria.

3. FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

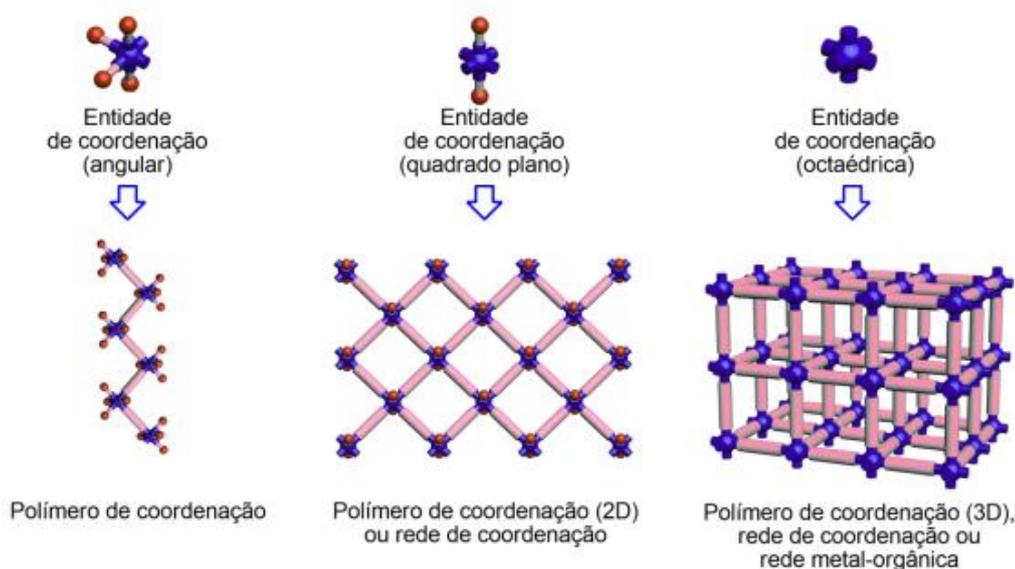
3.1. Terminologias e definições

O termo *metal organic framework* surgiu na literatura em 1995, nos trabalhos do grupo de Yaghi (YAGHI, 1995). Atualmente a União Internacional de Química Pura e Aplicada (Internacional Union of Pure and Applied Chemistry – IUPAC) recomenda algumas definições e termos para classificar polímeros de coordenação, rede de coordenação e *Metal Organic Frameworks* (MOFs). Para tanto, uma terminologia hierárquica é orientada, conforme definições abaixo (BATTEN et al., 2013):

- Polímero de coordenação consiste em composto de coordenação com entidades coordenadas que se estendem em 1, 2 ou 3 dimensões;
- Rede de coordenação é um composto com repetição de entidades de coordenação, em uma dimensão, com ligações cruzadas entre duas ou mais cadeias, ligações espirais individuais ou um composto de coordenação que se estende por meio das repetições das unidades de coordenação em 2 ou 3 dimensões;
- *Metal organic frameworks* (MOFs) é uma rede de coordenação formada por íons metálicos ou clusters e ligantes orgânicos contendo espaços vazios.

O esquema das estruturas descritas está apresentado na Figura 1.

Figura 1 - Representação de polímero de coordenação, rede de coordenação e rede metalorgânicas.



Fonte: MARTINS, 2017.

3.2. Estrutura das MOFs

A diversidade de tipos de MOFs pode possibilitar uma plataforma adequada para estabelecer relações entre sua estrutura e propriedades, levando a compreensão de alguns fenômenos e orientando o desenvolvimento de estruturas de novos materiais funcionais (JIAO *et al.*, 2018). Como já mencionado, as redes metalorgânicas são formadas por unidades orgânicas (ligantes orgânicos multifuncionais) e inorgânicas (metais) através da ligação coordenadas do tipo ácido/base de Lewis (FREM *et al.*, 2018). Essas unidades serão descritas em detalhes a seguir.

3.2.1. Ligante

A seleção do ligante é fundamental para formação das estruturas metalorgânicas, uma vez que são versáteis e apresentam vários grupos funcionais que podem possibilitar diferentes modos de coordenação (REDDY *et al.*, 2019). Algumas características relevantes dos ligantes como grupo funcional, tamanho e rigidez devem ser consideradas na escolha (MARTINS, 2017). Essas características dos ligantes são exemplificadas abaixo:

- Ligantes carboxílicos - Possibilitam formar redes mais rígidas, pois os blocos de construção (agregados metal-oxigênio) formados são rígidos;
- Ligantes orgânicos nitrogenados - Possuem a tendência de formar redes catiônicas, as quais precisam de contra íons para neutralizar a rede;
- Ligantes longos – possibilitam a formação de poros maiores, entretanto, pode gerar estruturas entrelaçadas. O entrelaçamento é um fenômeno que aumenta estabilidade das redes devido o preenchimento dos espaços vazios e criam forças repulsivas e atrativas evitando o colapso da rede.

Uma das formas para obter estruturas de coordenação mais rígidas é feita mediante a substituição dos centros metálicos por blocos de construção. Esses blocos são agregados de átomos com alta rigidez estrutural, resultante das diversas interações dos oxigênios presentes nos grupos carboxilatos com os centros metálicos; essas interações atuam mais fortemente de maneira coletiva (MARTINS, 2017).

Diante disto, os ligantes mais utilizados na síntese de polímeros de coordenação são carboxilatos rígidos. Dentre eles, destaca-se o ácido 1,4- benzoldicarboxílico (ácido tereftálico), o qual pode atuar como ponte entre os centros metálicos e adotar diversos modos de coordenação (WANDERLEY, 2011; LEE, 2013). Além disso, o ácido tereftálico pode ser

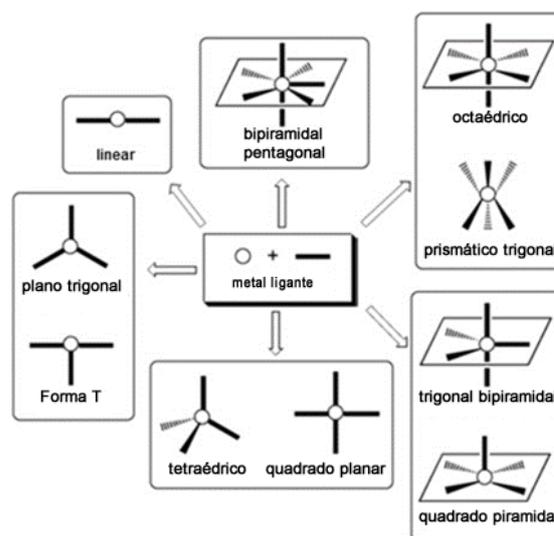
considerado *commodities* da indústria química, fator importante na sua escolha proporcionando uma viabilidade econômica do material produzido (AMARANTE et al., 2016).

3.2.2. Centro metálico

Uma gama de metais pode atuar como centro metálico na formação de polímeros de coordenação. O íon metálico influencia diretamente na geometria da rede polimérica, o tipo de ligante mais favorável para realizar a coordenação, como também a característica principal do material. Desta forma, o tipo de metal determina as possíveis aplicações, como por exemplo, na área de catálise, adsorção e separação de gás, química fina, aplicações biomédicas etc. (WANG et al., 2018; LIU et al., 2017).

Os metais de transição são usados, principalmente, como componentes inorgânicos nas redes metalorgânicas, pois esses metais são conhecidos por apresentarem diferentes números de coordenação, o que permite a formação de geometrias diversas (Figura 2), tais como, linear, tetraédrica e piramidal (KATOCH, 2019).

Figura 2 - Exemplos de geometrias de coordenação dos metais de transição.



Fonte: GANGU et al., 2016.

Alguns exemplos de metais que são utilizados na formação dos compostos de coordenação incluem: níquel, cobalto, zinco, lítio, ferro, estanho, entre outros (JI et. al, 2018; DU et. al, 2019; LU et. al, 2018). Particularmente, as MOFs preparadas com estanho (Sn) como centro metálico são pouco encontradas na literatura (BAI et al.,2018). Entretanto, compostos a base de estanho tem sido foco de diversas pesquisas devido potencialidade como precursores catalíticos aplicados industrialmente em reações de esterificação, transesterificação e policondensação, obtendo insumos químicos (SILVA et al, 2015; SILVA et al, 2017).

3.2.3. Polímeros de coordenação contendo estanho

A literatura reporta a utilização de estanho em redes metalorgânicas. Lu e colaboradores (2018) empregaram Sn-MOF como precursor para obtenção do óxido de estanho (SnO_2), material nanoestruturado de elevada densidade e distribuição de tamanho bimodal com alta capacidade gravimétrica e volumétrica, com potencial utilização como ânodo para baterias de íons de lítio e de sódio devido as propriedades como a alta capacidade teórica e o baixo custo (LU et al., 2018). Outros trabalhos também relataram a potencial aplicação de materiais baseados em estanho na composição atuando como ânodo em baterias (YUE et al., 2017; DAI, 2016; LOU et al., 2019; BIAN et al.; 2018).

Bai et al. (2018) investigou material nanoestruturado de SnO_2/NiO empregado como sensor de gás. O compósito foi obtido através da pirólise a 550°C da rede metalorgânica composta pelo ligante ácido p-benzeno-dicarboxílico e os centros metálicos Sn/Ni. Esse material contém características morfológicas da rede e os íons metálicos dispersos e separados pelos ligantes orgânicos. O óxido metálico resultante possui algumas vantagens em relação a outros métodos como a grande área superficial e alta porosidade. Portanto, os óxidos metálicos derivados de MOF mostraram potencial aplicação em sensores (BAI et al., 2018).

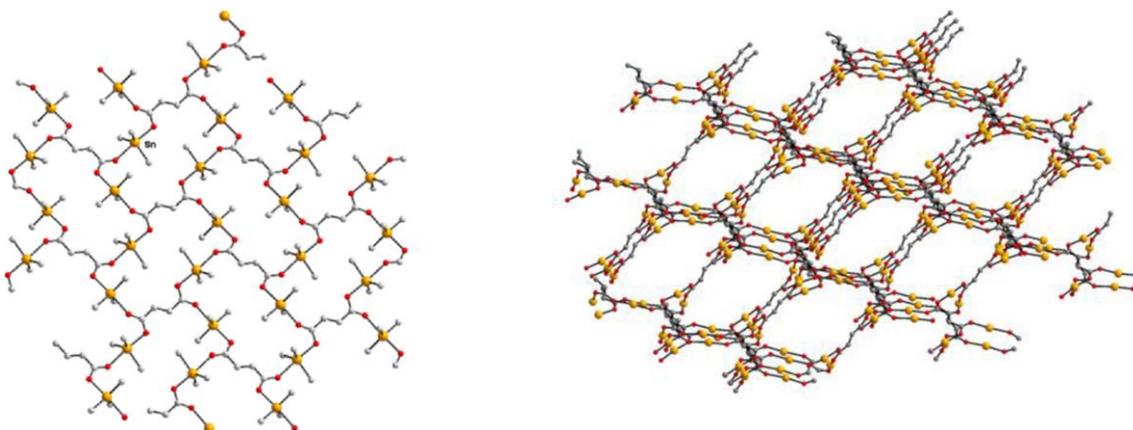
Etaiw (2012) estudou o mecanismo de descoloração oxidativa do azul de metileno com H_2O_2 catalisado pelo polímero de coordenação (organoestanho, $[(\text{Me}_3\text{Sn})_4\text{Fe}(\text{CN})_6]$) A rede polimérica é formada pelos blocos de construção $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ conectados pelos cátions $(\text{Me}_3\text{Sn})_4^{+6}$. Devido a propriedades atrativas desse material como a ampla área de superfície e os canais notavelmente expansíveis capazes de encapsular compostos orgânicos, permitem o uso como catalisador (ETAIW, 2012).

A atividade dos polímeros de coordenação do cianeto de organoestanho(IV)-cobre(I) $[\text{Ph}_3\text{SnCu}(\text{CN})_2\text{L}]$ em que L representa os diferentes ligantes estudados [L = 1,2-bis (4-piridil) etano; 4,4'-bipiridina; metilpirazina ou trans-1,2-bis (4-piridil)eteno] foi investigada na utilização como catalisadores heterogêneos na oxidação de 2-aminofenol a 2-aminofenoxazina-3-um, em que todos os catalisadores (polímeros de coordenação) mostraram alta atividade para oxidação de 2-aminofenol (EL-KHALAFY et al., 2017).

O trabalho de Topîrlan et al. (2019), relatou o desenvolvimento de polímeros de coordenação construídos a partir de triorganoestanho e ligantes fumarato, $\infty[(\text{Me}_3\text{Sn})_2(\text{fum})]$ e $\infty[(n\text{Bu}_3\text{Sn})_2(\text{fum})]$, Figura 3. Em ambos os compostos, o íon fumarato atua como um ligante

tetradentado e os átomos de estanho são coordenados com uma geometria bipiramidal trigonal, com as posições apicais ocupadas por átomos de oxigênio dos ligantes fum⁻² (TOPÍRLAN et al., 2019).

Figura 3 - Esquema das estruturas 2D (esquerda) e 3D (direita) do polímero de coordenação $\infty[(\text{Me}_3\text{Sn})_2(\text{fum})]$ e $\infty[(\text{nBu}_3\text{Sn})_2(\text{fum})]$.



Fonte: TOPÍRLAN et al., 2019.

Halogenetos de organoestanho(IV) são blocos de construção úteis na concepção de complexos oligonucleares de estanho(IV), assim como polímeros 1-D, 2-D ou 3-D formados por automontagem orientada por coordenação. São ácidos de Lewis bastante robustos, sendo a ligação de estanho-carbono bastante estável em relação ao ar e à água. Além disso, o estanho(IV) tem uma forte tendência a aumentar seu número de coordenação acima de quatro, facilitando a formação de espécies multinucleares quando utilizados ligantes apropriados (TOPÍRLAN et al., 2019). O alto interesse nestes compostos surge devido as suas propriedades catalíticas e biológicas (SILVA et al., 2017; IQBAL et al., 2017).

3.2.4. Zeolitic Imidazolate Frameworks (ZIFs)

Zeolitic imidazolate frameworks (ZIFs) é uma subfamília das MOFs, que atrai muito interesse por combinar características vantajosas das redes metalorgânicas, como alta porosidade e grande área superficial, baixa densidade, centro metálico de transição e ligantes adaptáveis, com elevada estabilidade térmica e química das zeólitas (AMARANTE et al., 2016; JIA et al., 2019). A superfície externa das ZIFs apresenta uma variedade de sítios, o zinco de baixa coordenação, em que os cátions Zn^{II} e Zn^{III} podem desempenhar o papel de sítios ácidos de Lewis, as extremidades de nitrogênio dos ligantes de imidazolato são ácidos de Lewis e Brønsted e os grupos N-H são ácidos de Lewis. Diante disso, as condições para catálise

multifuncional são reunidas em ZIFs desde que sejam escolhidas as condições apropriadas de pré-tratamento (CHIZALLET et al., 2010). Nesse sentido, conforme a aplicação da MOF é possível favorecer a presença dos sítios ácidos e/ou básicos. Uma das subfamílias das ZIFs que vem ganhando maior atratividade é a ZIF-8 ($\text{Zn}(\text{2-metilimidazol})_2 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$) devido suas aplicações funcionais potenciais no armazenamento e separação de gás e catálise (AMARANTE et al., 2016). Alguns exemplos dessa última aplicação serão abordados a seguir.

Chizallet e colaboradores (2010) aplicou a ZIF-8 na reação de transesterificação de óleo vegetal. Demonstrou que os sítios ácido-básicos estão localizados na superfície externa do material ou em defeitos, e não na microporosidade do ZIF-8. Isso ocorreu devido ao volume apresentado pelas moléculas do triglicerídeos causando impedimento estérico, assim não permitindo a difusão nos poros da ZIF-8 e atraindo a reatividade para a superfície externa do material. Além disso, verificaram que a forte acidez de Lewis resultou principalmente do grupo Zn_{II} , sendo responsável pela catálise.

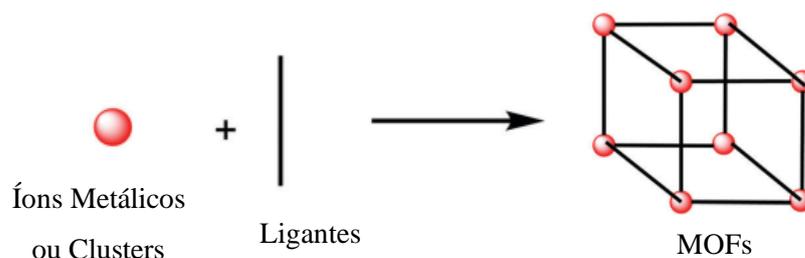
Outra aplicação desses materiais é na reação de esterificação do ácido oleico com metanol usada como reação modelo para produção de biodiesel. Um estudo comparativo entre os catalisadores heterogêneos meso-alumina e MOFs, MOF-808, ZIF-8 e MIL-125 foi realizado através dessa reação nas mesmas condições reacionais. Em que verificou-se maiores rendimentos para as MOFs, tendo destaque a ZIF-8 com maior rendimento, em relação a alumina. Devido a capacidade de fácil recuperação desses materiais heterogêneos, os mesmos foram reutilizados, demonstrando o potencial catalítico desses sistemas em reação de esterificação (ZHOU, 2017).

3.3.Métodos de síntese

No processo de obtenção de polímeros de coordenação as rotas sintéticas empregadas influenciam as características dos compostos resultantes. Assim, vários compostos são sintetizados conforme as modificações nas metodologias empregadas. Alguns fatores são determinantes ao realizar a síntese como natureza do íon metálico e do ligante orgânico, solvente, estequiometria, pH, entre outros, além dos parâmetros do processo como temperatura de reação, tempo e pressão (STOCK, 2012).

Na síntese das MOFs ocorre a adição de uma solução contendo o metal e outra com o composto orgânico (Figura 4), e na junção de ambas um processo de autoarranjo (*self-assembly*) é efetuado (RAMOS, 2014).

Figura 4 - Componentes e formação das redes metalorgânicas.

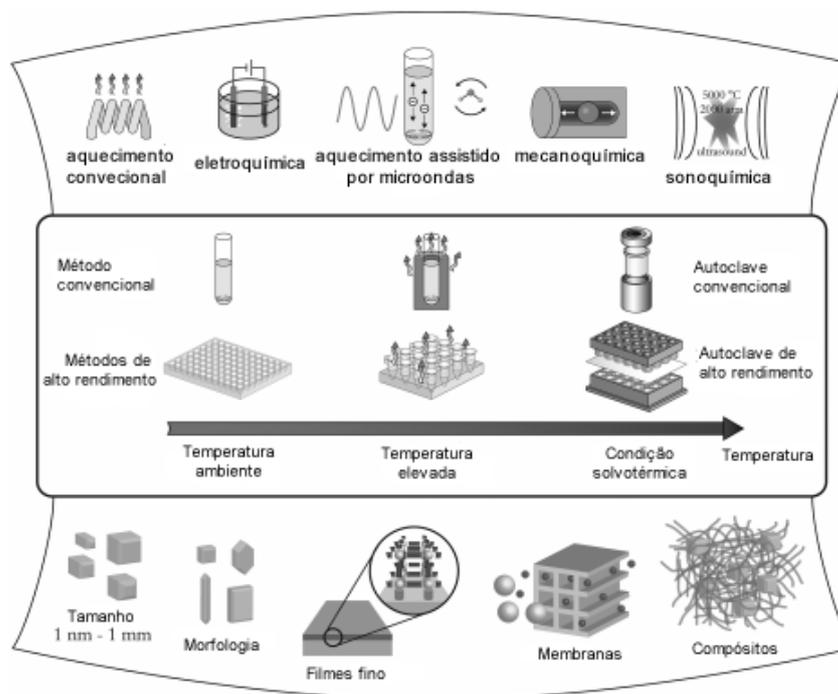


Fonte: DHAKSHINAMOORTHY, 2018.

Diferentes métodos de síntese são utilizados, e em muitos casos de acordo com as características desejadas do polímero de coordenação é possível estabelecer o método mais adequado. A escolha do método influencia alguns parâmetros como tempo reacional, rendimento, tamanho e morfologia das partículas, também interfere na seleção do mais eficiente para implementação em processos de grande escala. Alguns exemplos de condições de síntese são a temperatura ambiente, aquecimento elétrico convencional, hidro(solvo)termal, aquecimento com micro-ondas, eletroquímica, mecanoquímica e métodos ultrassônico (Figura 5) (STOCK, 2012; LEE, 2013).

As sínteses tradicionais são realizadas por aquecimento elétrico convencional, isto é, o calor é transferido de uma fonte, como por exemplo: através de um forno por convecção. De forma alternativa, a energia pode ser inserida por outros meios, como por potencial elétrico, radiação eletromagnética, ondas mecânicas (ultrassom) ou mecanicamente. A fonte de energia relaciona a duração, pressão e energia por molécula e conseqüentemente influencia o produto formado (STOCK, 2012).

Figura 5 - Esquema dos métodos de síntese, emprego de diferentes temperaturas e os produtos formados.



Fonte: STOCK, 2012.

3.3.1. Hidrotérmico/solvotérmico

É o método mais recorrentemente usado para a preparação de MOFs, uma vez que fornece uma variedade de morfologias. Neste método, a reação ocorre entre o sal metálico e o ligante orgânico em solventes orgânicos ou misturas de solventes; quando se utiliza a água como solvente é denominado hidrotérmico. As reações solvotérmicas são realizadas a temperaturas superiores ao ponto de ebulição do solvente. Um rendimento comparativamente mais elevado é a principal vantagem deste método, que fornece controle preciso sobre a distribuição da forma, tamanho e cristalinidade do material preparado (REMYA, 2019).

3.3.2. Microondas

A irradiação com micro-ondas (MW) foi desenvolvida para síntese de materiais inorgânicos ou orgânicos em estado sólido com vantagens de mitigação em tempos de cristalização, controle de fase, morfologia e distribuição do tamanho das partículas. As propriedades físicas e texturais dos cristais obtidos a partir da síntese de MW têm semelhança com a síntese hidrotérmica padrão (GANGU et al., 2016).

3.3.3. Mecanoquímico

É uma síntese não convencional realizada por trituração da amostra obtida por mistura de ligante orgânico e sal metálico num moinho de bolas ou almofariz e pilão. Ao aquecer a amostra, os sítios dos metais (onde ocorre a reação) são expostos ao ambiente, o que permite que o hidrogênio seja ligado a esses locais. Este método é favorável ao meio ambiente e proporciona alto rendimento de produtos (CHEN et al., 2019; KATOCH, 2019)

3.3.4. Eletroquímico

A síntese eletroquímica de MOFs usa íons de metal continuamente fornecidos através de dissolução anódica como fonte de metal de sais metálicos, que reagem com as moléculas ligantes dissolvidas e um sal condutor no meio reacional. A deposição de metal no cátodo é evitada empregando solventes próticos, mas no processo H_2 é gerado. Na rota eletroquímica também é possível executar um processo contínuo para obter um maior teor de sólidos em comparação com reações normais. Esse método é empregado em escala industrial (SAFAIE et al., 2019; LEE, 2013).

3.3.5. Sonoquímico

A sonoquímica é o ramo da química com rápido crescimento nos últimos anos, pois tem como vantagem o poder do ultrassom. Comparando com as fontes de energia convencionais, como por exemplo o aquecimento elétrico ou micro-ondas, o ultrassom tem sido comprovadamente superior em termos de simplicidade, diminuição dos tempos reacionais, condições de reação mais branda e proporciona controle aprimorado do tamanho e morfologia das partículas, e por isso é considerado um método sintético verde (ESRAFILI et al., 2019).

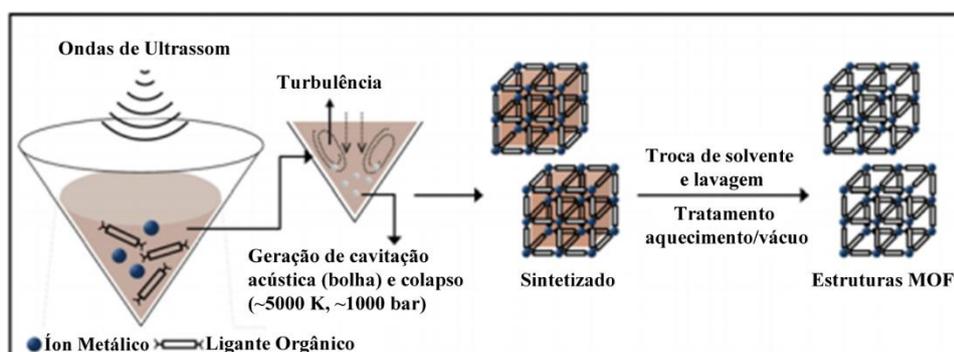
Devido a sua conveniência a sonoquímica é amplamente empregada nas sínteses orgânicas, resultando em alto rendimento, tempos reacionais curtos, temperaturas mais baixas, seletividade em relação aos produtos e obtenção de partículas menores (SAMUEL et al., 2018).

O ultrassom é uma vibração mecânica cíclica com uma frequência entre 20 kHz, limite superior de audição humana, e 10 MHz. O comprimento de onda é muito maior que as dimensões moleculares, assim a interação entre ultrassom e moléculas pode ser responsável por reações químicas. Quando ultrassom de alta energia interage com líquidos, áreas alternadas cíclicas de compressão (alta pressão) e rarefação (baixa pressão) são formados. Na região de baixa pressão, a pressão torna-se menor que a pressão de vapor do solvente e/ou os reagentes e pequenas bolhas (cavidades) são formadas. As bolhas crescem (dezenas de micrômetros) sob a

pressão alternada por meio da difusão do vapor do soluto no volume da bolha. Desta forma a energia ultrassônica é acumulada. Ao atingir seu tamanho máximo, as bolhas tornam-se instáveis e entram em colapso (processo denominado de cavitação) com uma rápida liberação de energia com taxas de aquecimento e resfriamento maior que 10^{10} K s^{-1} , temperaturas em torno de 5000 K e pressões de aproximadamente 1000 bar. Assim, os pontos quentes apresentam condições incomuns de curta duração de temperatura e pressões dentro da bolha em colapso, como também na sua vizinhança (anel de $\sim 200 \text{ nm}$) (STOCK, 2012).

A síntese da MOF assistida por ultrassom (Figura 6) é um método rápido econômico e ambientalmente alinhado com a química verde. Visto que, esse método possibilita uma síntese mais rápida e a temperatura e pressão ambiente. Sendo, portanto, principal vantagem dessa técnica é que proporciona condições de reação incomuns, tais como alta pressão e temperatura em um curto tempo de reação (SAMUEL et al., 2018).

Figura 6 - Síntese sonoquímica de MOF.



Fonte: LEE, 2013.

Diante das diferentes vias sintéticas para produzir MOFs, visto anteriormente, associadas a combinação de ligantes orgânicos e íons metálicos pode-se formar materiais com diversas propriedades estruturais e morfológicas. E com isso são aplicadas em diversos segmentos como armazenamento e separação de gás, magnetismo, liberação de fármacos e catálise (FURUKAWA et al., 2013; JIAO et al., 2017; CHEN et al., 2018).

3.4. MOFS na catálise

3.4.1. Breve histórico

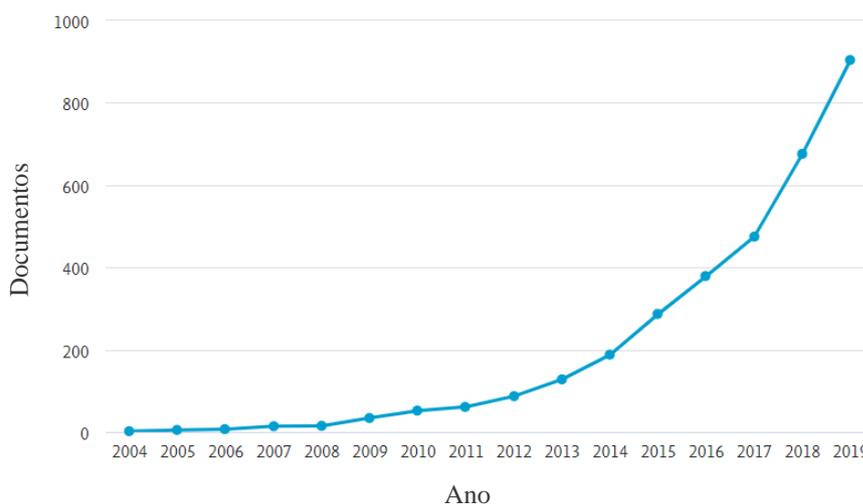
Desde 1954 Wells introduziu o conceito de estruturas cristalinas inorgânicas, em que os íons metálicos (nós) ligam-se entre si por meio de um espaçador (*spacer*), moléculas orgânicas multidentadas dos polímeros de coordenação (RAMOS, 2014). As MOFs vêm atraindo atenção

devido as suas propriedades únicas, sendo aplicadas em diferentes ramos da ciência e tecnologia, dentre estas áreas destaca-se a catálise.

A primeira aplicação catalítica foi reportada em 1994 na reação de cianosilação de aldeídos. Características importantes para um material catalítico são a área superficial, porosidade e estabilidade, propriedades encontradas em diversas MOFs. O primeiro caso relatado de um polímero de coordenação de alta porosidade e estabilidade foi o da síntese da MOF-5 com o grupo ZnO e o ligante ácido tereftálico, estrutura cúbica e um sistema poroso tridimensional (LI et al., 1999; YAGHI, 1995).

Nesse contexto, ao realizar uma busca por artigos publicados na base de dados Scopus, com as palavras-chaves *metal organic framework AND catalysts* presentes no título ou resumo, pode-se confirmar através da Figura 7 o aumento de trabalhos nessa temática ao longo dos anos. Com cerca de 676 artigos publicados em 2018 e 904 com essa temática em 2019, demonstra um crescente desenvolvimento de estudos que buscam materiais com características relevantes com aplicações em catálise.

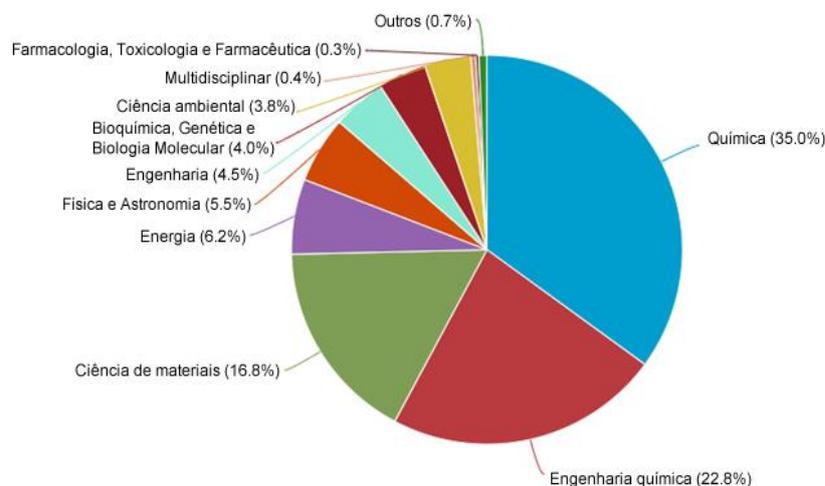
Figura 7 - Número de artigos por ano de publicação de acordo com a base de dados Scopus com as palavras-chaves *metal organic framework AND catalysts*.



Fonte: SCOPUS, 2020.

Ao analisar o gráfico dos artigos por área (Figura 8), observa-se uma predominância na área de química com cerca de 35%, seguido de engenharia química (22,8%) e ciência dos materiais (16,8). Desta forma, a utilização de MOFs na catálise é objeto de estudo de diversos segmentos.

Figura 8 - Artigos publicados por área do conhecimento conforme a base de dados Scopus utilizando as palavras-chaves *metal organic framework* AND *catalysis*.



Fonte: SCOPUS, 2020.

Entre os estudos publicados, encontra-se trabalhos que relatam o emprego de redes metalorgânicas na fotocatalise, eletrocatalise e catalise heterogênea (JIAO et al., 2017; CHAI et al., 2018; LUO et al., 2019). Essa última utilização será abordada a seguir com mais detalhes.

3.4.2. Redes metalorgânicas aplicadas na catálise heterogênea

Os compostos de coordenação são promissores na catálise heterogênea, pois apresentam alta área superficial, tamanho de poros apropriados contribuindo para seletividade e estrutura ordenada, fornecendo locais catalíticos uniformes e acessíveis para os reagentes (KANG et al., 2019; WEN, et al., 2018). Alguns fatores contribuem para evitar o fenômeno de desativação dos catalisadores, como a ordem periódica e a localização dos sítios ativos, proporcionando um maior tempo de vida funcional do centro metálico e possibilitando o estudo da atividade desses sistemas e mecanismo reacional (KANG et al., 2019).

Em relação aos catalisadores homogêneos, as estruturas desses compostos podem ser mantidas ao longo do processo. Além disso, material heterogêneo pode ser reciclado e reutilizado, sendo vantajoso nos aspectos econômicos e ambientais nos processos industriais, como nos segmentos químico e farmacêutico. Entretanto, a transferência de massa dos reagentes por meio da difusão é a principal desvantagem desses sistemas catalíticos quando comparados aos homogêneos (KANG et al., 2019).

O canal/poro, o microambiente e os sítios ativos do catalisador desempenham papéis importantes no processo catalítico para a difusão eficiente do substrato, adsorção do substrato, reação superficial, dessorção do produto e difusão do produto (XU et al., 2019).

Os compostos de coordenação catalíticos podem ser desenvolvidos a fim apresentar algumas características interessantes como (XU et al., 2019):

- Natureza dos poros das redes metalorgânicas, que pode ser sistematicamente ajustada para reconhecer, acumular e até pré-organizar reagentes específicos para os locais cataliticamente ativos;
- A geometria criada pelas MOFs e a presença de elétrons próximos aos sítios ativos influenciam as propriedades catalíticas dos materiais;
- Múltiplos sítios catalíticos podem ser introduzidos em um poro para realizar um trabalho sinérgico;
- As estruturas cristalinas bem definidas de MOFs com sítios catalíticos uniformes possibilita caracterizações estruturais atômicas precisas e modelagem computacional, o que evidencia uma compreensão abrangente da relação estrutura-desempenho;
- Catalisadores sólidos podem ser recuperados e reutilizados.

De acordo com a estrutura da MOF os centros metálicos são utilizados como ácidos ou base de Lewis. Os canais uniformes das MOFs altamente cristalinos promovem uma alta dispersão das moléculas dos reagentes e permitem que pequenas moléculas acessem a superfície interna para reagir com cada sítio metálico de modo independente. Além disso, a abundância de locais ativos proporciona reações eficientes (KANG et al., 2019).

Conforme Corma e colaboradores (2010), a aplicação das redes metalorgânicas como catalisadores podem ser divididos em três diferentes tipos, sendo eles:

- I. MOFs com sítios metálicos ativos: a atividade catalítica desses materiais está associada aos componentes metálicos, isolados ou aglomerados, conectados pelos ligantes orgânicos. Este grupo inclui materiais com um tipo de centro metálico, que atua simultaneamente como componente estrutural e como sítio ativo catalítico, ou com dois tipos de metais, um deles como responsável pela atividade catalítica e o outro com papel estrutural;

- II. MOFs com grupos funcionais reativos: nesses materiais a atividade catalítica é relacionada aos grupos funcionais do componente orgânico, os quais devem estar livres e acessíveis para interagir como o substrato. Assim, os locais ativos estão situados na molécula orgânica e não no íon metálico;
- III. MOFs como matrizes hospedeiras ou como cavidades para reações em escala nanométrica: nesse caso, os componentes da rede metalorgânica (metal e ligante) não são diretamente envolvidos na catálise, a estrutura porosa da MOF fornece o espaço físico para que ocorra a reação atuando como microrreatores ou serve como local em que os centros catalíticos são encapsulados.

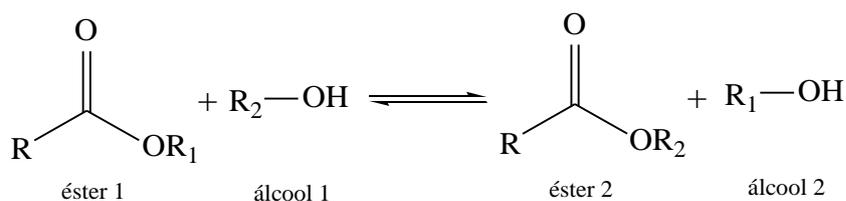
Nesse contexto, catalisadores heterogêneos baseados em redes metalorgânicas são materiais promissores para aplicação em diferentes reações como esterificação, transesterificação, oxidação, hidrogenação, condensação e transformação de biomassa (ZHOU, 2017; DHAKSHINAMOORTHY, 2017).

As reações de esterificação e transesterificação são bastante empregadas industrialmente como também são foco de diversas pesquisas. A seguir são apresentados alguns exemplos de polímeros de coordenação empregados como catalisadores nessas reações.

3.4.3. Reação de transesterificação

Reação de transesterificação também denominada de alcoólise, consiste na reação entre um éster um álcool e forma outro éster e outro álcool (Figura 9). Essa reação é reversível, assim, utiliza-se normalmente álcool em excesso para favorecer o deslocamento do equilíbrio no sentido de formação dos produtos. Em geral, a transesterificação é realizada na presença de um catalisador homogêneo ou heterogêneo (GERIS et al., 2007; MENEGHETTI, 2013).

Figura 9 - Equação geral para reação de transesterificação, em que R e R1 representam a cadeia hidrocarbônica do éster e R2, a cadeia hidrocarbônica do álcool.



Fonte: GERIS *et al.*, 2007.

Dentre catalisadores heterogêneos aplicados nas reações de transesterificação pode-se destacar as MOFs. Em um estudo recente, Rodríguez e colaboradores (2018) desenvolveram uma nova estrutura metalorgânica a partir cobalto(II) e aplicaram como catalisador ácido na reação de transesterificação de óleo vegetal assistida por ultrassom. O catalisador utilizado exibiu alta atividade catalítica, atingindo 80% de conversão em ésteres metílicos (biodiesel) (RODRÍGUEZ et al., 2018).

Outro exemplo é o trabalho de Hyun et al. (2013) em que sintetizaram polímeros de coordenação Zn^{II} com ligantes de malonato e bipyridil. Os compostos utilizados como catalisadores heterogêneos na transesterificação do acetato de fenila com metanol, mostraram-se eficientes, os quais foram reciclados e reutilizados, exibindo atividade (sem perda significativa) em cinco ciclos reacionais. Para testar se o zinco lixiviou dos catalisadores durante as reações de transesterificação, cada mistura de reação foi filtrada após a reação. E o sobrenadante submetido a análise espectroscópica de plasma indutivamente acoplado (ICP) e determinou-se uma quantidade <15 ppm. Este resultado sugere que as espécies reativas dominantes foram os catalisadores heterogêneos e que os íons metálicos lixiviados não contribuíram significativamente na catálise (HYUN et al. 2013).

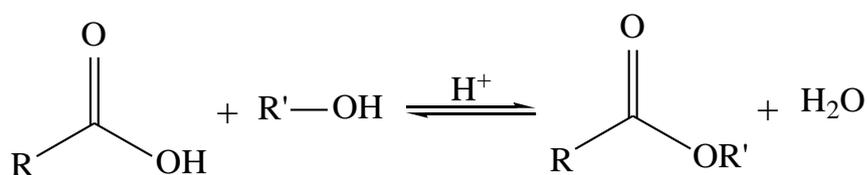
Zhou et al. (2009) reportou a utilização de redes metalorgânicas como catalisador heterogêneo ácido ($Zn_4(O)(BDC)_3$) para a síntese de etil metil carbonato via transesterificação a partir do carbonato de dimetila e carbonato de dietila. Algumas condições foram avaliadas como os efeitos do tempo de reação, temperatura, quantidade de catalisador e as proporções de substratos no rendimento do produto. Ficou demonstrado que os MOFs podem catalisar a reação em condições mais brandas, e obteve bom rendimento de etil metil carbonato (50,1%) e alta seletividade (cerca de 100%) sob condições otimizadas. Por meio do teste de lixiviação do catalisador, ficou estabelecido que a reação ocorre de forma heterogênea, ou seja, não ocorreu lixiviação do material. Além disso, o catalisador foi recuperado por centrifugação e reutilizado por três vezes sem perda significativa de sua atividade catalítica (ZHOU et al., 2009).

Outra reação importante é a de esterificação devido a sua aplicabilidade na indústria, a qual será abordada a seguir.

Reação de esterificação

A esterificação consiste, de forma geral, na reação entre ácido carboxílico e álcool para gerar éster e água, conforme Figura 10. Essa reação é reversível sendo a reação inversa conhecida como hidrólise (CAVALCANTE *et al.*, 2015).

Figura 10 - Equação geral para reação de esterificação, em que R representa a cadeia hidrocarbônica do ácido e R', a cadeia hidrocarbônica do álcool.



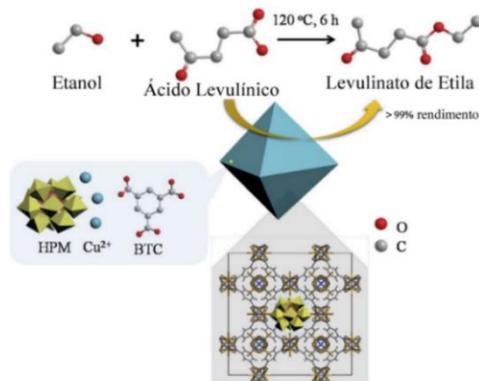
Fonte: CAVALCANTE *et al.*, 2015.

Na reação de esterificação, apesar de ser autocatalítica, se emprega diversos catalisadores, para otimizar as condições reacionais. Um exemplo é a síntese de éteres α -aciloxi (constituintes estruturais presente em produtos naturais bioativos, químicos medicinais e agroquímicos) via esterificação direta a partir do ácido carboxílico com ligação C(sp³)-H e éteres catalisada pelo composto de coordenação de ferro (MOF-235) (HA et al., 2017). A estrutura à base de ferro foi comparada com catalisadores homogêneos e outros compostos de coordenação e apresentou maior produtividade catalítica. Algumas condições reacionais foram avaliadas como temperatura, quantidade de catalisador, razão molar dos reagentes, o agente oxidante utilizado na reação e os diferentes catalisadores empregados. Além disso, verificou-se que não ocorreu lixiviação do ferro para o meio reacional e o MOF-235 foi reutilizado sem apresentar declínio na eficiência catalítica. Portanto, o catalisador heterogêneo reciclável é um composto atraente para a indústria química (HA et al., 2017).

Um emprego interessante de rede metalorgânica reportado por Guo (2019), em que utilizaram como catalisador o ácido fosfomolibdico formado pela estrutura do Cu-BTC e o componente ativo polioxometalato (HPM) na conversão do ácido levulínico (derivado de biomassa) e álcool em levulinato de etila (Figura 11). Esse produto tem ampla aplicação como aditivo alimentar, fragrância e combustível. O emprego desse material demonstrou excelente atividade catalítica com alto rendimento em levulinato de etila, de cerca de 100% a 120°C por 6h. Alguns parâmetros foram avaliados como tempo reacional, temperatura e quantidade de catalisador utilizada. Além disso, avaliou-se o reuso do catalisador, em que verificou que após ser reutilizado três vezes, ocorreu uma ligeira diminuição no rendimento de levulinato de etila.

O material reutilizado foi caracterizado mostrando que a estrutura do material não sofreu modificação (GUO, 2019).

Figura 11 - Reação de esterificação catalisada pelo Cu-BTC (HPM).

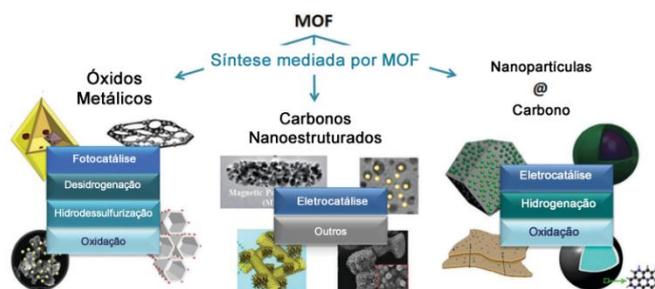


Fonte: GUO, 2019.

3.4.4. MOF como precursores de catalisadores heterogêneos

As MOFs podem ser vistos apenas como catalisadores, mas também como precursores para o desenvolvimento de materiais com propriedades catalíticas especiais através da síntese mediada por MOF. Assim, nessa técnica faz uso da MOF como modelo de sacrifício, em que sob certa atmosfera e em alta temperatura, o ligante orgânico é parcialmente ou completamente queimado (carbonizado formando matriz de carbono) e os íons de metal tornam-se móveis dentro da matriz recém-criada (OAR-ARTETA et al., 2017). Embora o ligante orgânico desempenhe um papel essencial no resultado do catalisador final, é a natureza do metal que governa a síntese mediada por MOF e determina a processo catalítico que será aplicado. A síntese mediada por MOF tem-se destacado devido a sua simplicidade e versatilidade, resultando em diferentes materiais (Figura 12) (OAR-ARTETA et al., 2017).

Figura 12 - Exemplos de materiais obtidos pela síntese mediada por MOF.



Fonte: OAR-ARTETA et al., 2017.

A investigação da síntese de óxidos metálicos nanoestruturados tem como ênfase controlar a forma, composição e porosidade do produto resultante. Desta forma, tem-se empregado

polímeros de coordenação como precursores para obtenção dos óxidos, os quais atuam como catalisadores e/ou suportes de catalisadores (DENG et al., 2015; OAR-ARTETA et al., 2017).

Sun (2015) relata a síntese do óxido de estanho por meio da calcinação de um precursor de estrutura metalorgânica para aplicação em eletroquímica. Entretanto, o óxido de estanho é empregado em catálise devido as suas propriedades ácido-base e redox. A natureza dos sítios ativos desse óxido metálico pode ser modulada pela adoção de diferentes estratégias sintéticas e etapas de ativação (temperatura de calcinação). Isto leva à geração de sítios ativos com uma combinação de sítios de Brønsted e Lewis, que podem ser ajustados mudando as condições de síntese. Devido a essas características o óxido de estanho foi empregado em reações de acetalização e cetalização de glicerol, epoxidação de ciclohexeno, entre outras transformações orgânicas (MANJUNATHAN et al., 2018; MARAKATTI et al., 2016).

4. PARTE EXPERIMENTAL

4.1. Reagentes e solventes empregados nas sínteses

Os reagentes e solventes utilizados nos experimentos são apresentados na Tabela 1, os quais foram obtidos comercialmente. No presente estudo, os reagentes empregados não passaram por tratamento ou purificação prévia.

Tabela 1 - Reagentes e solventes com suas especificações de fornecedores e pureza (%).

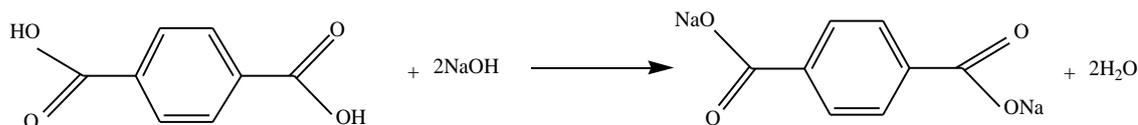
Reagentes	Pureza (%)	Fornecedor	Sigla
Metanol	99,8	Dinâmica	MetOH
Etanol	99,8	Neon	EtOH
Hidróxido de Sódio	> 97	Dinâmica	NaOH
Ácido tereftálico	98	Aldrich	1,4-H ₂ BDC
Sulfato de estanho II oso	90-92	Êxodo científica	SnSO ₄
Cloreto de estanho pentahidratado	98	Sigma-Aldrich	SnCl ₄ ·5H ₂ O
Acetato de etila	99	Dinâmica	-
Nitrato de zinco hexahidratado	>96	Dinâmica	Zn(NO ₃) ₂ ·6H ₂ O
2-Metilimidazol	99	Sigma-Aldrich	C ₄ H ₆ N ₂
Ácido propiônico	>99,5	Sigma-Aldrich	C ₃ H ₆ O ₂

Fonte: Autora, 2020.

4.2. Síntese do sal dissódico do ácido tereftálico

Preparou-se uma solução de hidróxido de sódio em que dissolvendo 0,8 g de NaOH (20 mmol) em 10 mL em água. Adicionou-se lentamente a uma solução de 1,66 g de 1,4-H₂BDC (10 mmol) em 50 mL de água até total dissolução (Figura 13). A mistura foi aquecida a 130 °C, sob agitação, evaporou-se aproximadamente um terço do volume total de água e adicionou-se 20 mL de etanol até precipitação do sal dissódico do ácido tereftálico (Na₂BDC). O sólido foi centrifugado a 5000 rpm por 3 min e seco sob vácuo (WANDERLEY, 2011).

Figura 13 - Equação da reação para obtenção do sal dissódico do ácido tereftálico.



Fonte: Autora, 2020.

4.3. Síntese das redes metalorgânicas

4.3.1. Síntese sob agitação da Sn-MOF empregando o SnSO₄ (Sn-MOF-T)

Inicialmente, 0,012 mol do sal ligante Na₂BDC (2,52 g) foi dissolvido em 150 mL de água deionizada. Em seguida, adicionou-se lentamente (sob agitação) 30 mL da solução de sulfato de estanho II oso (SnSO₄) a 0,25 M. A reação ocorreu a temperatura ambiente, sob agitação, por 5 horas (SUN, 2015). O produto obtido foi lavado com água deionizada e etanol, centrifugado por 10 min a 10000 rpm e seco sob vácuo.

4.3.2. Síntese ultrassônica da Sn-MOF empregando o SnSO₄ (Sn-MOF-U)

A fim de verificar o emprego do ultrassom na síntese de polímeros de coordenação a seguinte metodologia foi empregada: 0,012 mol do sal ligante Na₂BDC (2,52 g) foi dissolvido em 150 mL de água deionizada. Após a dissolução, adicionou-se lentamente, sob agitação, 30 mL da solução de sulfato de estanho II oso (SnSO₄) a 0,25 M (SUN, 2015). A reação ocorreu por 5 min a temperatura ambiente em uma lavadora ultrassônica da marca Unique, modelo USC-20.37 operando com uma frequência de 37 kHz (VILELA et al., 2014) O produto obtido foi lavado com água deionizada e etanol, centrifugado por 10 min a 10000 rpm e seco sob vácuo.

4.3.3. Síntese ultrassônica da Sn-MOF empregando o SnCl₄

No intuito de avaliar o emprego no estanho(IV) foi sintetizado o composto de coordenação em diferentes concentrações do cloreto de estanho(IV) pentahidratado, em que preparou uma mistura de 0,006 mol do sal ligante Na₂BDC (1,26 g) e 150 mL de água deionizada. Em seguida adicionou 15 mL da solução estanho(IV) pentahidratado na concentração de 0,25 M ou 0,125 M (SUN, 2015). A reação ocorreu por 5 min a temperatura ambiente no ultrassom Unique, modelo USC-20.37 operando com uma frequência de 37 kHz (VILELA et al., 2014) O produto obtido foi lavado com água deionizada e etanol, centrifugado por 10 min a 10000 rpm e seco sob vácuo.

4.3.4. Síntese da ZIF-8

Inicialmente, foram preparadas duas soluções, a primeira composta por 2,933 g de nitrato de zinco (9,87 mmol) e 200 mL de metanol. A segunda solução empregou 6,489 g de metilimidazol (79,04 mmol) dissolvido em 200 mL de metanol. A primeira solução foi adicionada rapidamente na segunda, sob agitação, resultando uma solução com aspecto leitoso. A reação ocorreu por 1 hora a temperatura ambiente, sob agitação. O produto obtido foi centrifugado a 10000 rpm por 10 min e lavado com metanol, a fim de remover os resíduos dos reagentes. Após centrifugação o material foi seco sob vácuo (AMARANTE et al., 2016).

4.3.5. Incorporação de Sn na ZIF-8

Na investigação dos compostos de coordenação, realizou-se a incorporação de cloreto de estanho(IV) na ZIF-8, adicionando 1% ou 10% de massa de cloreto de estanho(IV) em relação a massa de nitrato de zinco utilizada na síntese. Assim, uma solução com 2,933 g de nitrato de zinco (9,87 mmol) e 0,02933 g, 0,2933 g ou 0,4399 g de cloreto de estanho(IV) em 200 mL de metanol foi preparada. Separadamente preparou uma solução com 6,489 g de 2-metilimidazol (79,04 mmol) dissolvido em 200 mL de metanol. A primeira solução foi adicionada rapidamente na segunda, sob agitação. A reação ocorreu por 1 hora (empregando 0,02933 g de cloreto de estanho), 24 horas (utilizando 0,2933g) e 72 horas (utilizando 0,4399g) a temperatura ambiente, sob agitação. O tempo reação foi determinado conforme observação experimental, pois quanto maior a quantidade de estanho na síntese, maior o tempo para formação dos cristais. O produto obtido foi centrifugado a 10000 rpm por 10 min e lavado com metanol, e por fim seco sob vácuo (AMARANTE et al., 2016).

4.4. Síntese dos óxidos de estanho

Os óxidos de estanho(IV), SnO₂-T e SnO₂-U, foram sintetizados a partir das redes obtidas pela síntese a temperatura ambiente sob agitação e ultrassônica, Sn-MOF-T e a Sn-MOF-U respectivamente, pela calcinação a 600 °C, por 4 horas (SUN, 2015).

Na Tabela 2 são apresentadas a nomenclatura adotada para os compostos desenvolvidos.

Tabela 2 - Descrição dos catalisadores e respectivos códigos.

Código	Descrição
Sn-MOF-T	MOF de Sn obtida a temperatura ambiente e agitação, a partir do SnSO ₄
Sn-MOF-U	MOF de Sn obtida pelo método de ultrassom, a partir do SnSO ₄
Sn-MOF-U_{0,125M}	MOF de Sn obtida pelo método de ultrassom, a partir da solução de SnCl ₄ a 0,125 M
Sn-MOF-U_{0,25M}	MOF de Sn obtida pelo método de ultrassom, a partir da solução de SnCl ₄ a 0,25 M
SnO₂-T	Óxido de estanho obtido a partir da Sn-MOF-T
SnO₂-U	Óxido de estanho obtido a partir da Sn-MOF-U
ZIF-8	<i>Zeolitic Imidazolate Frameworks</i>
ZIF-8-Sn1	1 % da massa de SnCl ₄ incorporando o Sn na ZIF-8
ZIF-8-Sn10	10 % da massa de SnCl ₄ incorporando o Sn na ZIF-8

Fonte: Autora, 2020.

4.5. Caracterização das redes metalorgânicas

Os materiais obtidos foram caracterizados por difração de raios-X de pó (DRX), espectroscopia na região do infravermelho médio por transformada de Fourier (FTIR), análises termogravimétricas (TG/DTG), análises de fisissorção de nitrogênio, microscopia eletrônica de varredura (MEV) e espectrometria de energia dispersiva de raio-X (EDX).

4.5.1. Espectroscopia na região do infravermelho médio por transformada de Fourier

As análises para obtenção dos espectros na região do infravermelho médio por transformada de Fourier (FTIR) foram obtidas na região de 4000 a 400 cm⁻¹, no espectrofotômetro da marca VARIAN 660-IR utilizando o método de transmissão com um porta amostra da PIKE e janela de KBr, obtido da média de 60 varreduras numa resolução de 4,0 cm⁻¹ (WANG et al., 2010).

4.5.2. Difração de raios-X de pó

A difração de raios-X de pó (DRX) foi realizada no equipamento modelo XRD-6000 da Shimadzu com uma fonte de radiação de CuK α (voltagem de 30 KV e corrente de 30 mA) com filtro de Ni. Os dados foram obtidos na faixa de 2 θ de 5° a 70 ° com velocidade de goniômetro de 2 °/min com um passo de 0,02 °.

Objetivando a visualização da estrutura cristalina da Sn-MOF realizou-se a simulação através do Software Mercury 3.8 e Diamond version 3, em que por meio do programa pode-se visualizar a composição do material conforme as ligações entre o metal e o ligantes utilizando arquivo de entrada .cif reportado na literatura (WANG et al., 2010).

4.5.3. Análise Termogravimétrica

A análise Termogravimétrica foi realizada em um aparelho Thermal Analyzers Instruments, modelo SDT 650, em atmosfera de nitrogênio, com fluxo de gás de 50 mL min⁻¹, faixa de aquecimento de 25 a 1000 °C com taxa de aquecimento de 10 °C min⁻¹.

4.5.4. Análise de fisissorção de nitrogênio

Inicialmente os compostos foram desgaseificados a 150 °C sob vácuo por mais de 12 horas. Em seguida, foram caracterizados através de isotermas de adsorção e dessorção de N₂ obtidas na temperatura do nitrogênio líquido em um instrumento automático de fisissorção (Nova 2200e, Quantachrome Instruments). Os valores de áreas superficiais específicas foram calculados a partir do ramo de adsorção conforme o método descrito por Brunauer-Emmett-Teller (BET), as distribuições do diâmetro médio dos poros foram obtidas conforme o método de Barrett-Joyner Halenda (BJH).

4.5.5. Microscopia Eletrônica de Varredura

Os compostos foram caracterizados através da microscopia eletrônica de varredura no instrumento SSX-550 Superscan da marca Shimadzu. Inicialmente as amostras foram metalizadas por 6 minutos com alvo de ouro em corrente de 10 mA, em um metalizador da Sanya Electron, modelo Quick Coater SC-701; e em seguida registradas as imagens de MEV.

4.5.6. Espectrometria de Energia Dispersiva de Raio-X

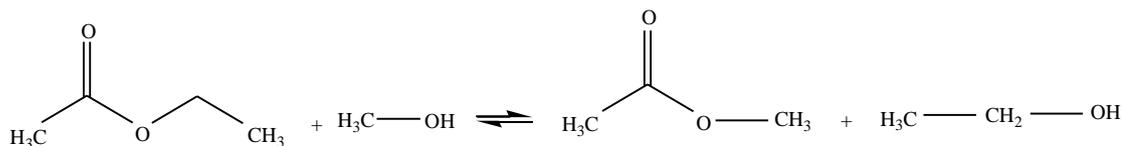
A espectrometria de energia dispersiva de Raio-X (EDX) foi realizada, utilizando o instrumento TM3000 o microscópio de bancada (Hitachi High-Technologies Corporation).

4.6. Testes catalíticos

4.6.1. Reação de transesterificação

As estruturas metalorgânicas foram empregadas na reação de transesterificação do acetato de etila com metanol (Figura 14), em diferentes condições reacionais, objetivando avaliar a atividade catalítica.

Figura 14 - Reação de transesterificação do acetato de etila e metanol.



Fonte: Autora, 2020.

As reações ocorreram em batelada em frascos do tipo *vials* com capacidade de 5 mL sob agitação magnética ou ultrassom da marca Unique, modelo USC-1800A com frequência de 40 kHz. Na razão molar 5 de metanol: 1 acetato de etila e 1 % em massa do catalisador em relação a massa total dos reagentes, ou seja, empregou 2,5 mL de metanol, 1,2 mL de acetato e 0,0356 g de catalisador (KOJIMA, 2019; DE JESUS et al., 2019). As temperaturas empregadas nos testes foram de 60 °C (reação sob agitação e a reação no ultrassom), 100 °C e 120 °C (sob agitação) variando, em geral, de 0,25 a 6 horas reacionais. Os produtos obtidos na reação foram analisados por cromatografia a gás (CG).

Determinação da conversão de acetato de etila por cromatografia a gás

Os produtos resultantes da reação de transesterificação entre o acetato de etila e metanol, foram analisados por cromatografia a gás, em um equipamento Varian CP 3800 GC, com injetor capilar operando a 150°C, razão de split 200:1. O volume de amostra injetado foi de 1 µL. Empregou-se uma coluna capilar RTX-1 (Restek), com 30 m de comprimento, 0,32 mm de diâmetro interno e filme com 3 µm de espessura, numa temperatura da coluna de 50°C. O equipamento estava equipado com um detector de ionização de chama (FID) operando a 150°C. O gás de arraste empregado foi H₂ de alta pureza (99,95 %). Este método foi adaptado da metodologia descrita na literatura por Marciniuk et al. (2014). A conversão de acetato de etila em acetato de metila (X_{AE}) foi calculada conforme a Equação 1 abaixo (MARCINIUK et al. 2014):

$$X_{AE} = \frac{\left(\frac{A_{AM}}{MM_{AM}}\right)}{\left[\left(\frac{A_{AE}}{MM_{AE}}\right) + \left(\frac{A_{AM}}{MM_{AM}}\right)\right]} \quad (1)$$

Em que: A_{AM} = Área do pico referente ao acetato de metila

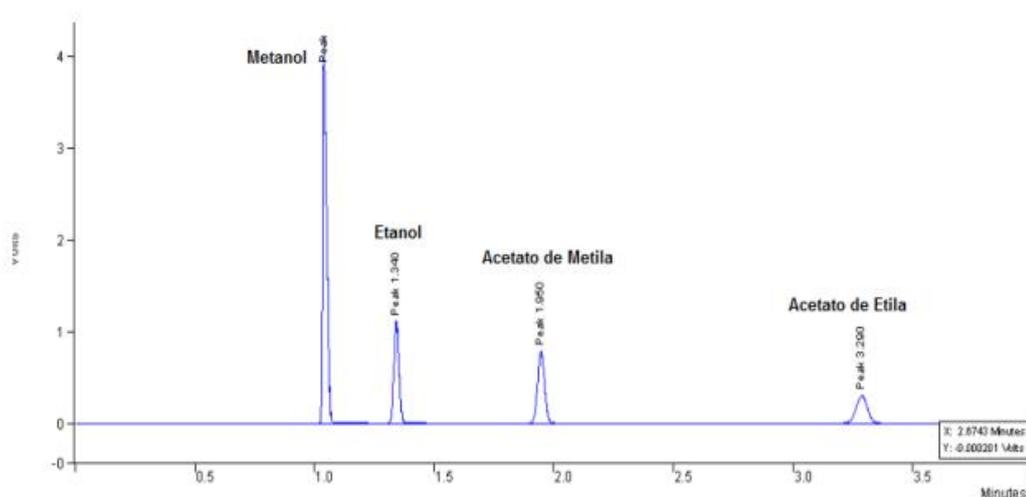
A_{AE} = Área do pico referente ao acetato de etila

MM_{AM} = Massa molar referente ao acetato de metila

MM_{AE} = Massa molar referente ao acetato de etila

A Figura 15 apresenta um cromatograma típico da reação de transesterificação do acetato de etila e metanol obtendo como produtos o acetato de metila e etanol.

Figura 15 - Cromatograma do acetato de etila e metanol.

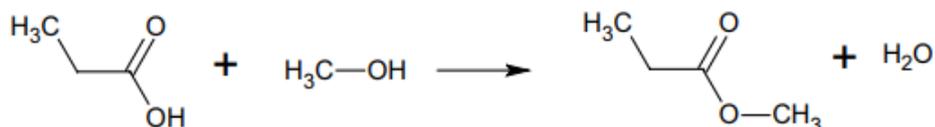


Fonte: Autora, 2020.

4.6.2. Reação de esterificação

Realizou-se também testes catalíticos empregando a reação modelo do ácido propiônico e metanol (Figura 16), com razão molar de 1 ácido propiônico: 5 metanol na presença de 0,006g de catalisador (1% em massa em relação a massa do ácido propiônico) a 120 °C sob agitação com tempos de 0,25 a 6 horas (SANTOS et al., 2019).

Figura 16 - Esquema da reação de esterificação do ácido propiônico e metanol.



Fonte: Autora, 2020.

As conversões do ácido propiônico foram calculadas baseando-se na diminuição do índice de acidez dos produtos em relação a índice de acidez para a mistura inicial, de acordo com o método AOCS cd3d63. Para isso realizou-se a análise titulométrica, em que inicialmente pesou-se cerca de 0,25 g da amostra em frasco erlenmeyer e foi adicionado 5 mL da solução de hexano-etanol (2:1 v/v) e 2-3 gotas do indicador fenolftaleína. Em seguida titulou-se com

solução padronizada de hidróxido de potássio a 0,1 M. Uma amostra em branco foi realizada nas mesmas condições descritas, sem a presença do catalisador.

O índice de acidez (IA), em mg de KOH/g, foi obtido através da Equação 3:

$$IA = \frac{V \times MM \times C}{m} \quad (3)$$

V= Média do volume gasto da solução de KOH;

MM = Massa molar de KOH;

C = Concentração da solução de KOH;

m = Massa da amostra.

A partir dos índices de acidez, calculou-se as conversões de acordo com a Equação 4:

$$Conversão = \frac{IA_0 - IA_i}{IA_0} \quad (4)$$

IA_0 = índice de acidez no tempo zero;

IA_i = índice de acidez no tempo i.

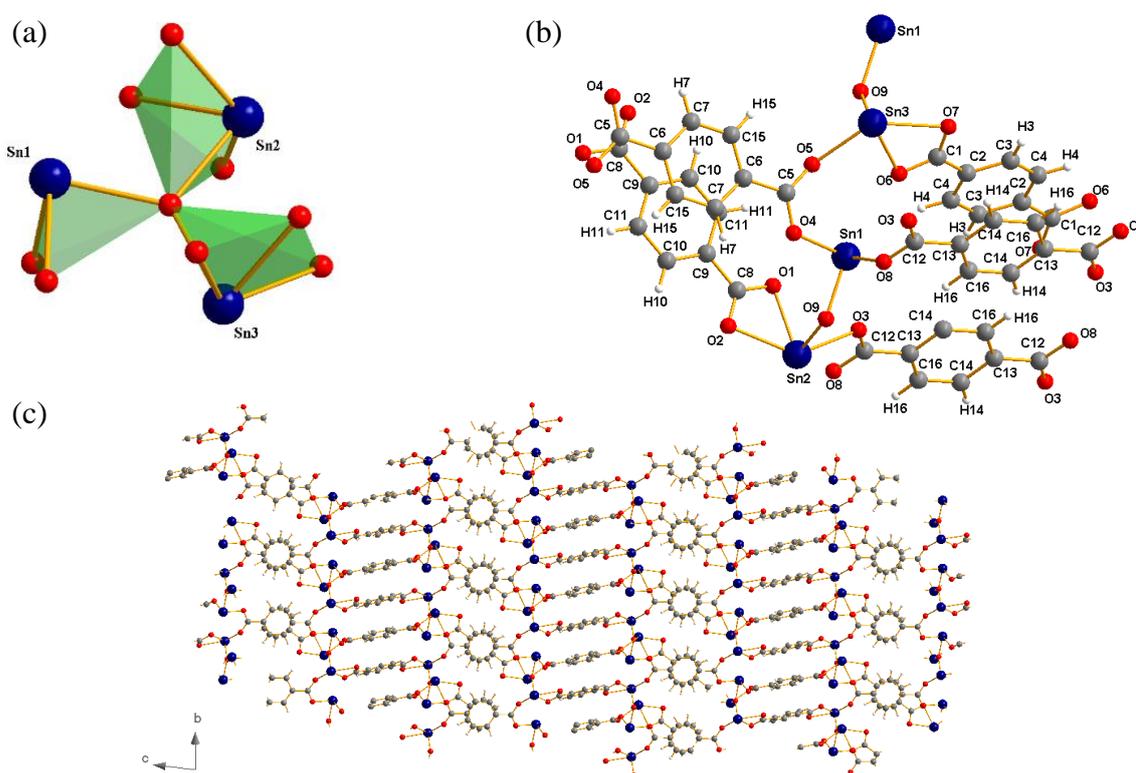
5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1. Síntese e caracterização das MOFs

As redes metalorgânicas foram produzidas empregando-se diferentes condições de síntese, sendo necessário previamente a obtenção do sal dissódico do ácido tereftálico (Na_2BDC). O sal foi obtido na forma de um pó branco com rendimento de cerca de 92%. A seguir são apresentadas as caracterizações do sal do ligante Na_2BDC e dos compostos Sn-MOF-U, Sn-MOF-T, Sn-MOF- $\text{U}_{0,125\text{M}}$, Sn-MOF- $\text{U}_{0,25\text{M}}$, $\text{SnO}_2\text{-U}$, $\text{SnO}_2\text{-T}$, ZIF-8, ZIF-8-Sn1, ZIF-8-Sn10 e ZIF-8-Sn15.

As MOFs Sn-MOF-U, Sn-MOF-T apresentaram-se como pó amarelado com rendimentos de 36,2% e 34,7%, respectivamente. As estruturas das redes metalorgânicas obtidas a partir do SnSO_4 foram estudadas a partir da análise de difração de raios-X de pó. A Figura 17 apresenta o padrão de difração simulado no programa Diamond para ser comparado com as amostras obtidas por diferentes métodos. As estruturas Sn-MOF-T e Sn-MOF-U contém três átomos de estanho ligados por um oxigênio (O9) pela ligação Sn-O (Figura 17a). A Figura 17b-c apresentam as características estruturais das redes de coordenação

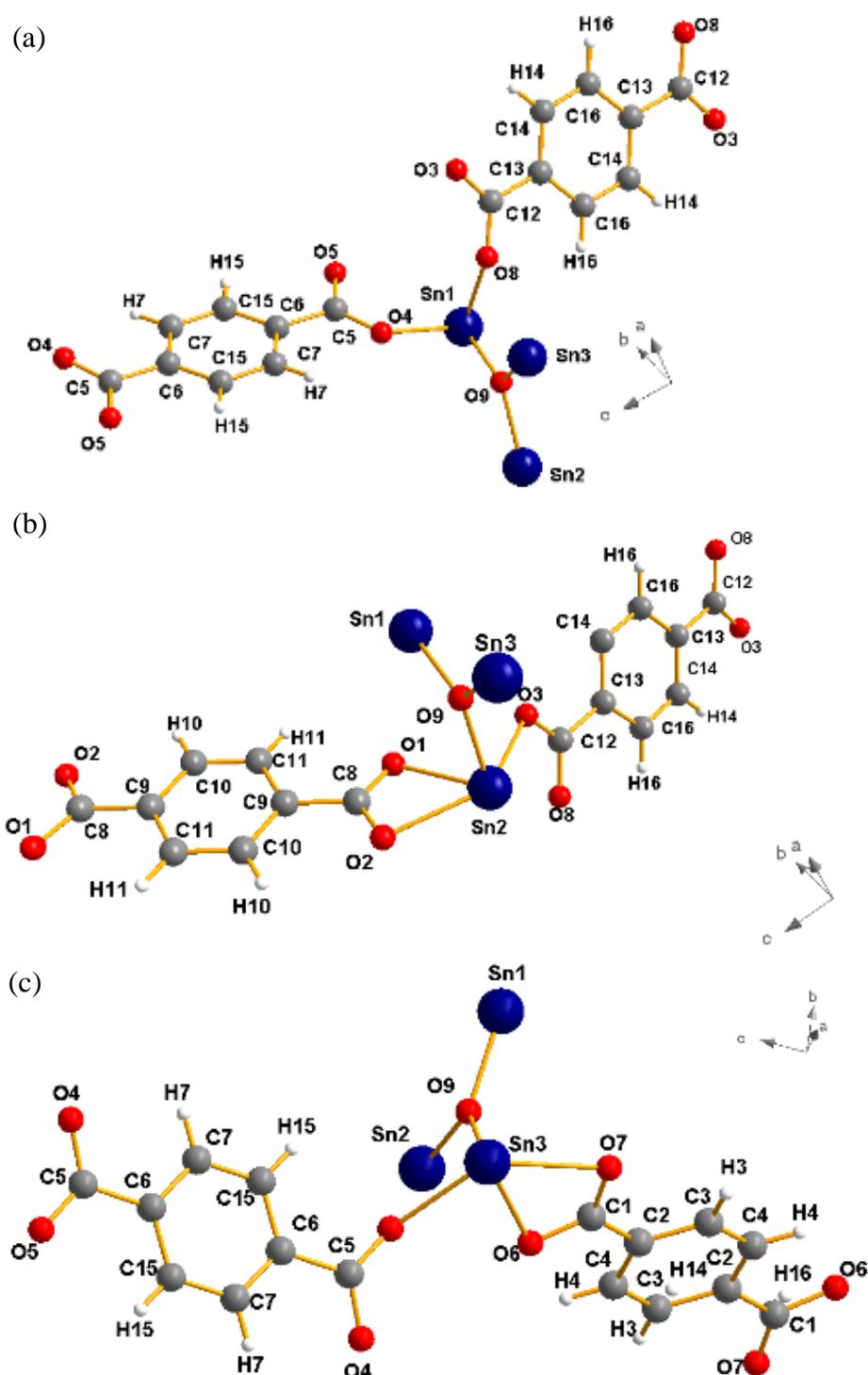
Figura 17 - Estrutura da Sn-MOF: (a) Representação do trímero Sn_3O , (b) Ambiente de coordenação do trímero com os ligantes, (c) Estrutura da Sn-MOF ao longo do eixo a.



Fonte: Autora, 2020.

O átomo Sn1 é coordenado pelo oxigênio (O9) e por dois átomos de oxigênio pela ligação em ponte do carboxilato, Figura 18a. Os átomos Sn2 e Sn3 são coordenados ao átomo de oxigênio (O9), dois oxigênios quelato do grupo carboxilato e um oxigênio em ponte do carboxilato (Figura 18 b, c).

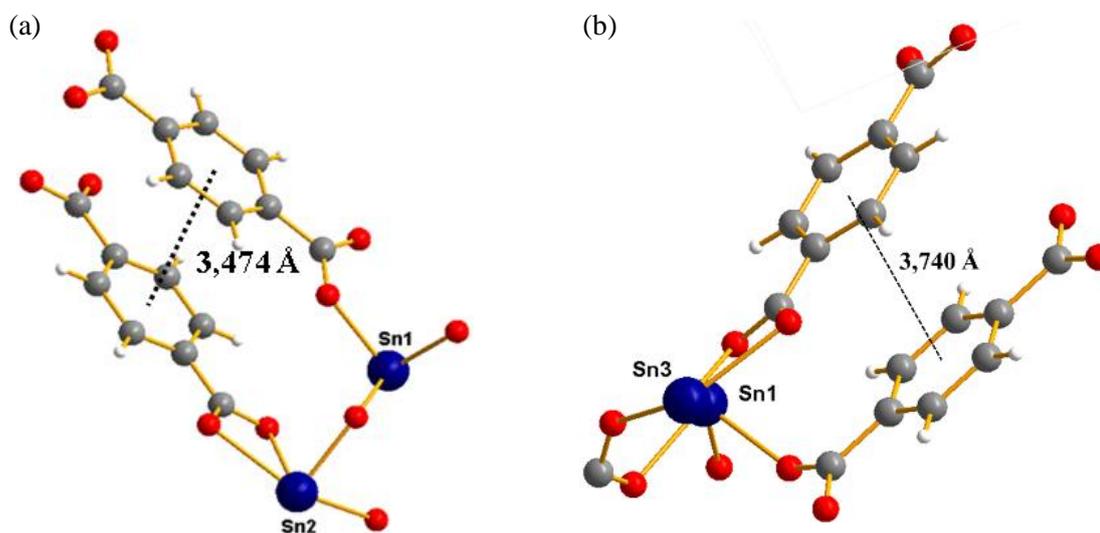
Figura 18 - Ambientes de coordenação (a) Sn1, (b) Sn2 e (c) Sn3.



Fonte: Autora, 2020.

Os trimeros Sn_3O são conectados para formar camadas, em que os ânions carboxilatos conectam Sn1 a Sn2 com uma distância de 3,474 Å entre os centros dos anéis ocorrendo fortes interações, com distância entre os centros dos anéis das camadas formadas em Sn1 a Sn3 de 3,740 Å com interações um pouco mais fracas (WANG et al., 2010), as distâncias foram medidas no programa Diamand 3.0, Figura 19 a,b.

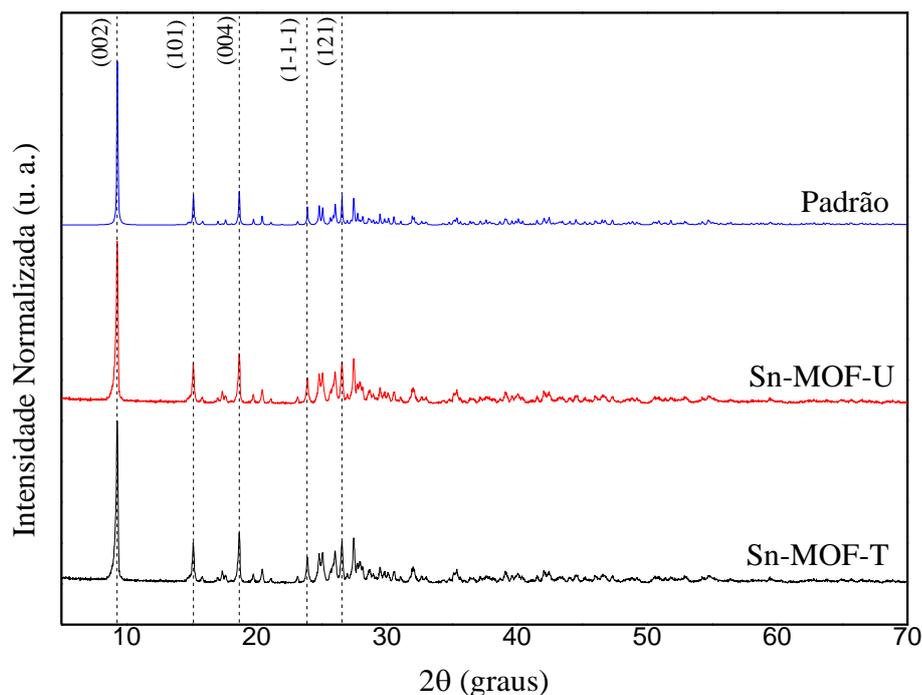
Figura 19 - Distância entre os anéis dos ligantes, conectando (a) Sn1 e Sn2, (b) Sn1 e Sn3.



Fonte: Autora, 2020

Pelos resultados de difração de raios-X pode-se verificar que os compostos obtidos por diferentes rotas de sínteses são cristalinos. Esses compostos são iguais ao Sn-MOF relatado por Wang e coautores (2010), o qual foi sintetizado pelo método hidrotermal, indicando que as metodologias mais brandas utilizadas neste trabalho, a temperatura ambiente sob agitação e ultrassom, resultou no mesmo material. A Figura 20 apresenta os difratogramas de raios-X simulado e das Sn-MOF-U e Sn-MOF-T, nos quais pode-se observar os principais planos cristalinos (002), (101), (004), (1-1-1), (121), em que não houve alterações significativas em relação à posição dos principais planos, entretanto as diferenças em relação as intensidades relativas ou ao alargamento dos picos podem estar associados à morfologia e ao tamanho do cristalito.

Figura 20 - Difratogramas de raios-X do padrão Sn-MOF, Sn-MOF-U e Sn-MOF-T.

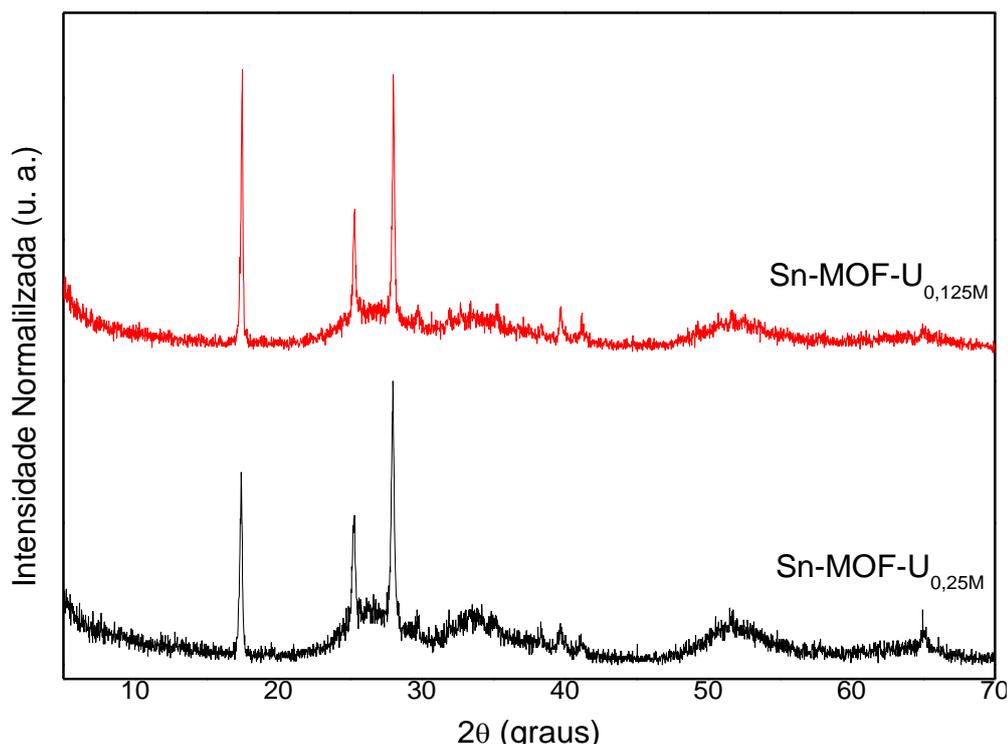


Fonte: Autora, 2020.

Compostos a base de estanho(IV), que apresentam sítios ativos de Lewis, têm sido estudados devido as suas atividades catalíticas em reações de esterificação e transesterificação (SILVA et al., 2015). Devido a esses fatores, decidiu-se investigar a síntese de MOF contendo estanho(IV). Para tanto empregou-se como precursor de estanho o SnCl_4 .

Assim, Sn-MOF- $\text{U}_{0,125\text{M}}$ e Sn-MOF- $\text{U}_{0,25\text{M}}$ foram sintetizadas e estudadas e empregou-se na síntese diferentes concentrações de SnCl_4 , obtendo-se pós brancos. Os difratogramas de raios-X dos compostos Sn-MOF- $\text{U}_{0,125\text{M}}$ e Sn-MOF- $\text{U}_{0,25\text{M}}$ revelam em algumas regiões um perfil amorfo com domínios cristalinos relativos aos picos bem definidos desse material (Figura 21). Adicionalmente, para o nosso conhecimento não há relatos na literatura da síntese desses compostos, desta forma não existindo padrões para fim de comparação.

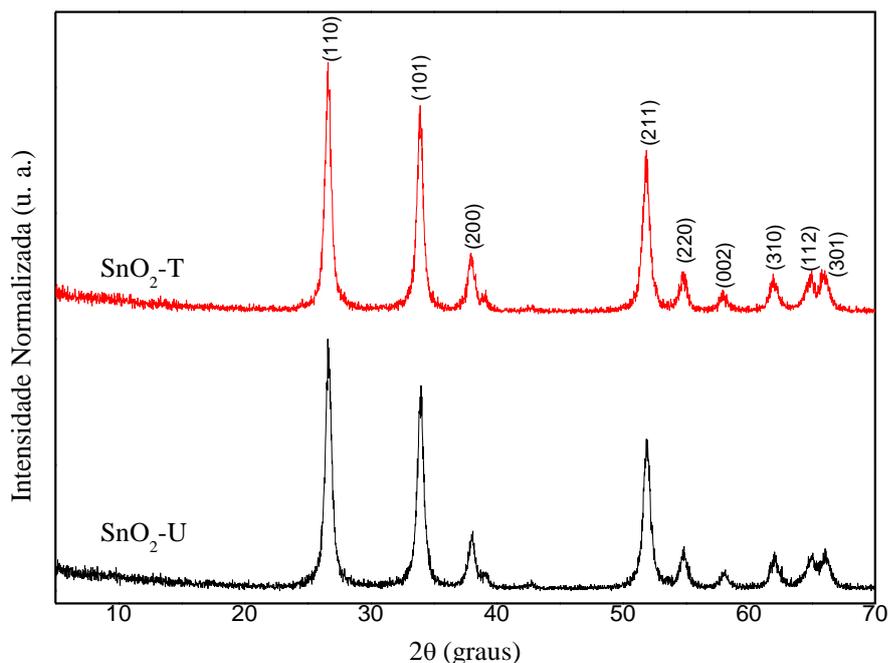
Figura 21 - Difratoformas de raios-X dos compostos Sn-MOF-U_{0,125M} e Sn-MOF-U_{0,25M}.



Fonte: Autora, 2020.

Os óxidos de estanho, SnO₂-T e SnO₂-U foram obtidos a partir da calcinação a 600 °C dos precursores Sn-MOF-T e Sn-MOF-U, respectivamente. Os sólidos obtidos em forma de pó apresentaram coloração cinza e rendimentos de 55,9% para o SnO₂-T e de 58,4% para o SnO₂-U. A direção do crescimento de cristalito é ao longo dos planos (110), (101), (200), (211), (220), (002), (310), (112) e (301) em diferentes ângulos (2θ) (JCPDS N° 41-1445), Figura 22. As intensidades dos picos indicam a orientação preferida na direção do plano (110), observada em aproximadamente (2θ) 26,59° que está relacionado a estrutura do tipo rutilo tetragonal do óxido de estanho demonstrando que não há mistura de fases e impurezas (WONGSAPROM, 2014; ABRUZZI, 2015).

Figura 22 - Difratomogramas de raios-X dos óxidos de estanho, SnO₂-T e SnO₂-U.



Fonte: Autora, 2020.

Para analisar os aspectos estruturais das redes de coordenação sintetizadas também foi realizada a espectroscopia na região do infravermelho. O espectro do sal ligante dissódico benzeno 1,4- dicarboxílico (Na₂BDC) apresenta bandas características em 1488 e 1550 cm⁻¹ decorrente das vibrações assimétricas $\nu_{as}(\text{COO}^-)$, e em 1348 e 1377 cm⁻¹ para os modos vibracionais simétricos $\nu_s(\text{COO}^-)$ (SILVERSTEIN, 2005; BARBOSA, 2016).

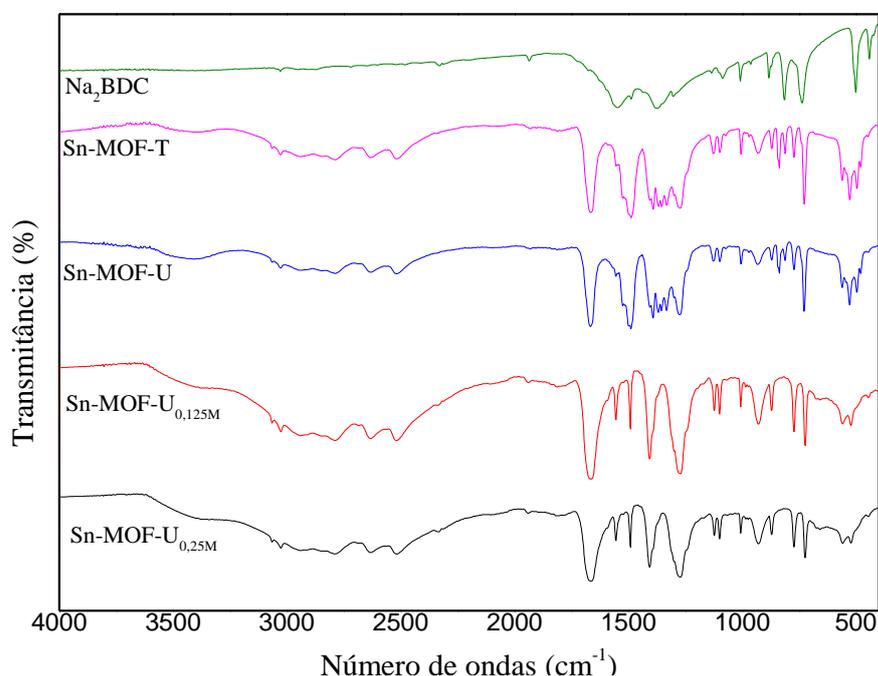
A Figura 23 e a Tabela 3 apresentam as principais bandas de absorção dos espectros das redes metalorgânicas, Sn-MOF-U, Sn-MOF-T, Sn-MOF-U_{0,125M} e Sn-MOF-U_{0,25M}, em que é possível observar picos de absorção indicando os estiramentos assimétricos da ligação $\nu_{as}(\text{COO}^-)$ e os simétricos $\nu_s(\text{COO}^-)$ do ligante coordenado. Além disso, contém a banda de absorção associada à vibração da ligação Sn-O. A presença do pico em torno de 1667 cm⁻¹ pode ser relativa ao ligante não coordenado ao estanho (SILVERSTEIN, 2005; LU et al., 2018).

Tabela 3 - Principais bandas de vibrações observadas para Na₂BDC, Sn-MOF-T, Sn-MOF-U, Sn-MOF-U_{0,125M} e Sn-MOF-U_{0,25M}.

Atribuições	Bandas (cm ⁻¹)				
	Na ₂ BDC	Sn-MOF-T	Sn-MOF-U	Sn-MOF-U _{0,125M}	Sn-MOF-U _{0,25M}
v_{as} (COO⁻)	1488 e 1550	1494- 1525	1494- 1525	1491	1491
v_s (COO⁻)	1348 e 1377	1390 e 1367	1392 e 1369	1406	1406
v_s CO	1302	1276	1276	1275	1275
ρ CH₂	738	727	727	724	724
Sn-O	-	480	480	522	522

Fonte: Autora, 2020.

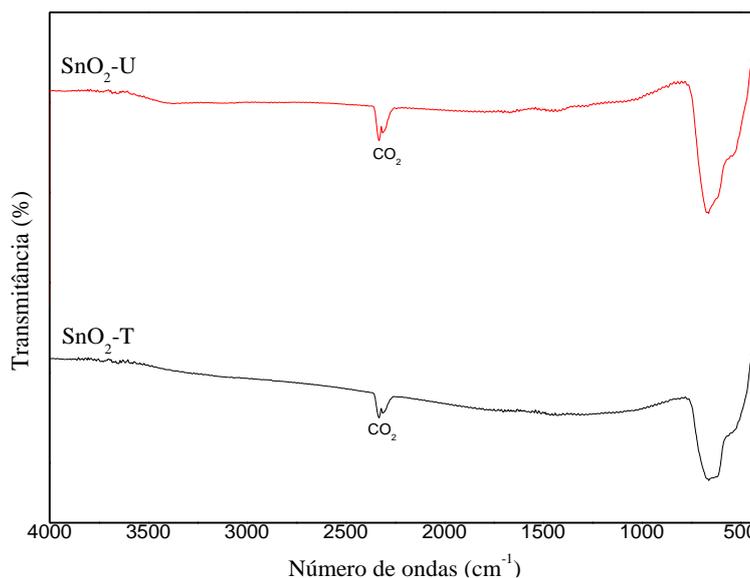
Figura 23 - Espectros no infravermelho médio do Na₂BDC, Sn-MOF-T, Sn-MOF-U, Sn-MOF-U_{0,125M} e Sn-MOF-U_{0,25M}.



Fonte: Autora, 2020.

Nos espectros dos óxidos de estanho foram observadas a presença de duas bandas em 664 cm⁻¹ e 543 cm⁻¹ para SnO₂-U e 665 cm⁻¹ e 531 cm⁻¹ para o SnO₂-T, referentes aos estiramentos de ligação O-Sn-O e Sn-O, respectivamente (Figura 24) (MARAKATTI et al., 2016; ABRUZZI et al., 2015; JAIN, 2005).

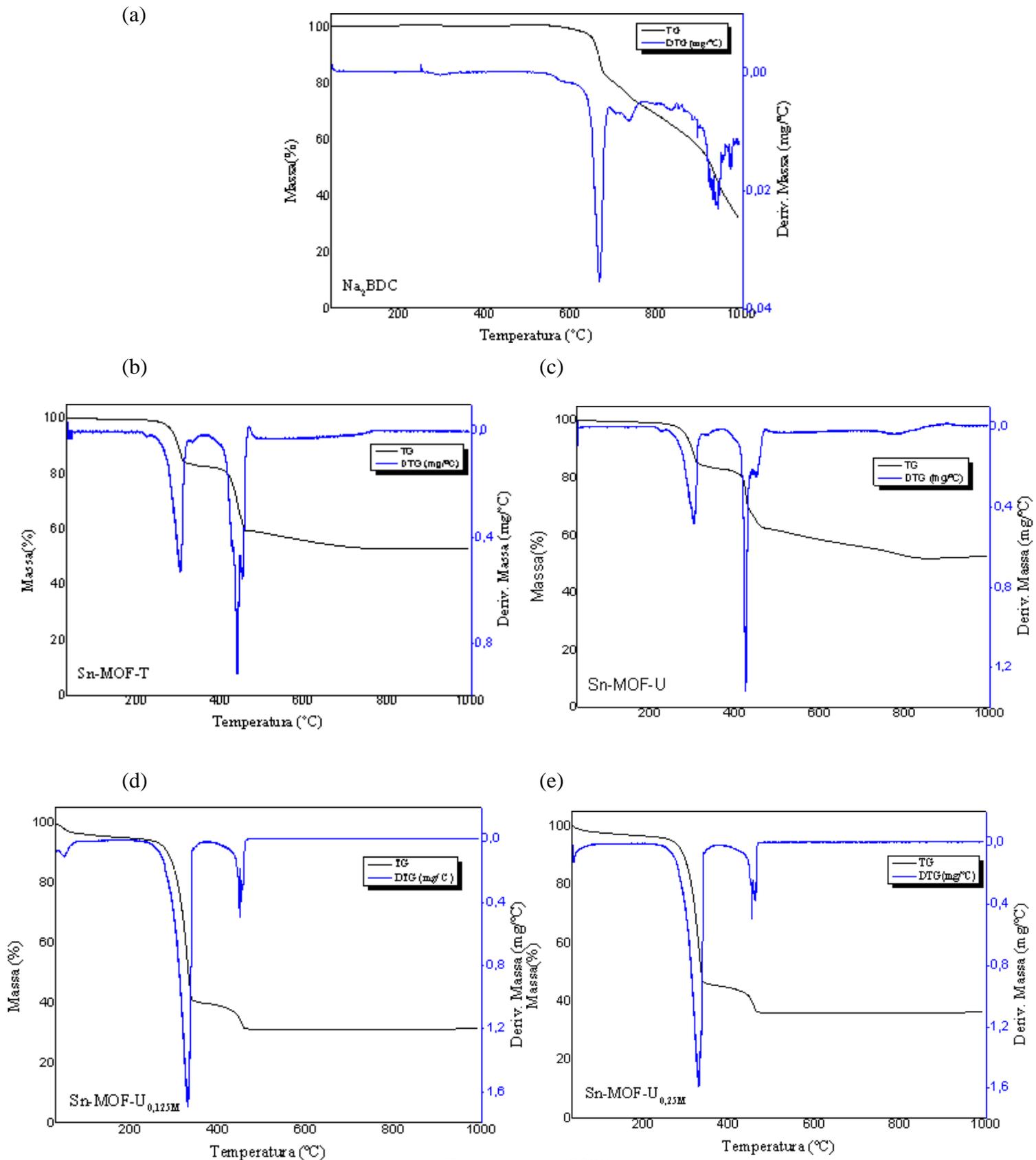
Figura 24 - Espectros no infravermelho médio dos óxidos, SnO₂-U e SnO₂-T.



Fonte: Autora, 2020.

A termogravimetria foi realizada para analisar a estabilidade térmica dos materiais. Nos termogramas do sal Na₂BDC e das redes metalorgânicas, Sn-MOF-T, Sn-MOF-U, Sn-MOF-U_{0,125M} e Sn-MOF-U_{0,25M} observa-se duas perdas de massas distintas e consecutivas, Figura 25a-c. O sal ligante apresenta perdas a partir de 600 °C referente a quebra das ligações na estrutura e conseqüentemente a desintegração do material. Para as MOFs, as perdas podem ser interpretadas como a liberação do ligante orgânico em duas etapas: a primeira perda referente à quebra e descoordenação do ligante ou ao ligante orgânico não coordenado conforme observado no FTIR; e a segunda corresponde à desintegração da estrutura, resultando no óxido metálico (WANDERLEY, 2011; ALAERTS et al., 2008). Essa perda total do ligante em duas etapas foi confirmada através dos cálculos teóricos de 46,8%, em que empregou uma unidade da Sn-MOF, C₁₆H₈O₉Sn₃ (WANG *et al.*, 2010). A maior perda de massa total de 68,8% da Sn-MOF-U_{0,125M} e 63,7 % da Sn-MOF-U_{0,25M} é devido a quantidade de ligante presente na estrutura. Ao comparar os termogramas do sal Na₂BDC com os das redes, observa-se que com a inserção do estanho para formação da rede ocorre alterações no perfil de estabilidade térmica dos compostos. Esse comportamento pode estar relacionado as ligações do estanho na rede. A Tabela 4 apresenta a faixa de temperatura e a perda de massa citadas, observadas nas curvas termogravimétricas das redes metalorgânicas.

Figura 25 - Termogramas (a) Na_2BDC , (b) Sn-MOF-T, (c) Sn-MOF-U, (d) Sn-MOF-U_{0,125M} e (e) Sn-MOF-U_{0,25M}.



Fonte: Autora, 2020.

Tabela 4 - Perdas de massa principais referentes ao ligante na Sn-MOF-T, Sn-MOF-U, Sn-MOF-U_{0,125M} e Sn-MOF-U_{0,25M}.

	Faixa de Temperatura (°C)	Perda de Massa (%)	Perda de Massa Total (%)
Sn-MOF-T	212 a 350	16,6	46,8
	A partir de 360	30,2	
Sn-MOF-U	213 a 351	15,8	47,6
	A partir de 359	31,8	
Sn-MOF-U_{0,125M}	215 a 363	54,6	68,8
	A partir de 372	14,2	
Sn-MOF-U_{0,25M}	216 a 363	50,8	63,7
	A partir de 379	12,9	

Fonte: Autora, 2020.

O material resultante após as perdas de massa é o óxido metálico (SnO₂), e por sua análise gravimétrica foi possível estimar a quantidade de estanho presente por meio da Equação 2 (SHIVA et al., 2014).

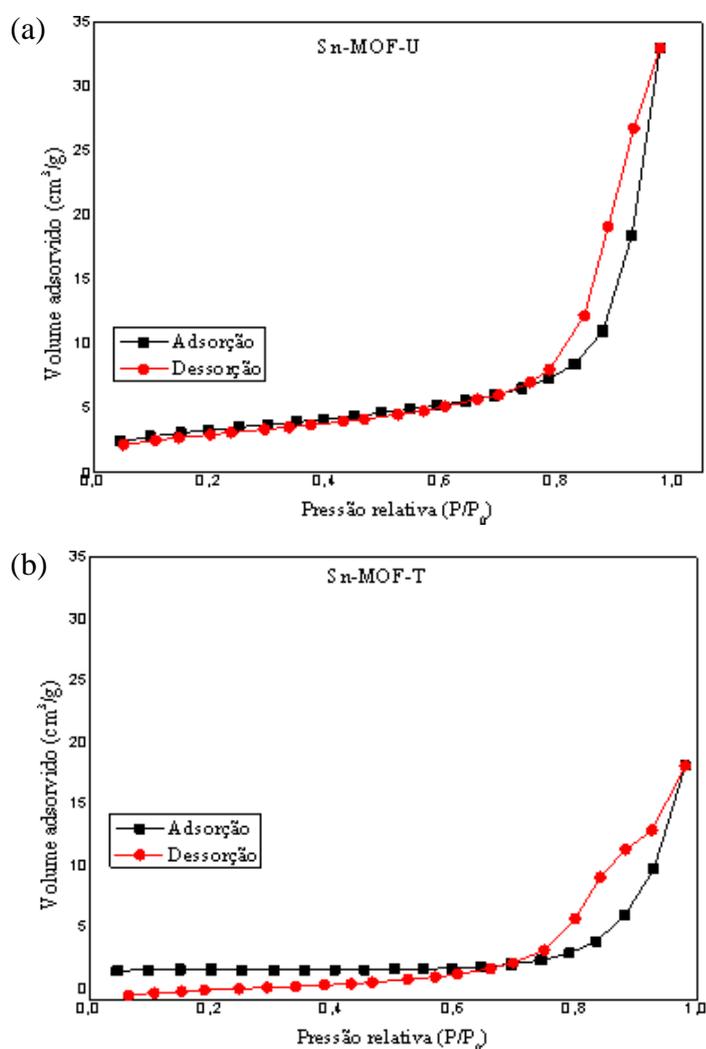
$$Sn (\% \text{ em massa}) = \frac{MM \text{ do Sn}}{MM \text{ do óxido}} \times \frac{Massa \text{ final do óxido}}{Massa \text{ inicial da Sn} - MOF} \times 100 \quad (2)$$

Então, as quantidades de estanho calculadas para as redes Sn-MOF-T e Sn-MOF-U foram 41,8 % e 41,3 %, respectivamente, indicando que os diferentes métodos de síntese empregados pouco influenciaram no teor de estanho na estrutura. E para os compostos Sn-MOF-U_{0,125M} e Sn-MOF-U_{0,25M} estima-se 24,6 % e 28,6 %, respectivamente, indicando que com o emprego de uma solução com uma quantidade maior de estanho na síntese, influenciou cerca de 4% da massa a mais desse metal no material.

As características como área superficial, o volume do poro e o diâmetro médio do poro foram estudadas através da análise de fisissorção de nitrogênio. As isotermas de adsorção e dessorção de nitrogênio obtidas pela análise da Sn-MOF-U e Sn-MOF-T são demonstradas na Figura 26. Ao avaliar as isotermas referentes a Sn-MOF-U e Sn-MOF-T, observa-se que a rede sintetizada pelo método de ultrassom apresenta um volume maior de nitrogênio gasoso adsorvido indicando uma maior área superficial desse material (Tabela 5). Uma vez que esse método proporciona condições reacionais de alta temperatura e pressão em um curto tempo, logo obteve-se um material diferenciado para Sn-MOF-U em relação ao Sn-MOF-T. O formato

da isoterma é função do tipo de porosidade do sólido, as isotermas da Sn-MOF-U e Sn-MOF-T são do tipo IV, típicas de sólidos mesoporosos com poros razoavelmente grandes em torno de 20 a 500 Å (TEIXEIRA, 2001). Entretanto, as histereses foram distintas sendo do tipo H3 para Sn-MOF-U que é associada a agregados não rígidos de partículas em forma de placas, originando poros em fenda, e H2 para Sn-MOF-T, sugerindo poros com gargalo estreito e corpo largo (SING, 1985). No fenômeno de histerese as isotermas de adsorção e dessorção não coincidem devido a pressões de saturação não serem iguais para a condensação e para a evaporação no interior dos poros. Observou que na isoterma da Sn-MOF-T, a curva de dessorção ficou abaixo da adsorção, pode-se sugerir que a baixa área apresentada por este composto está dentro da margem de erro do equipamento.

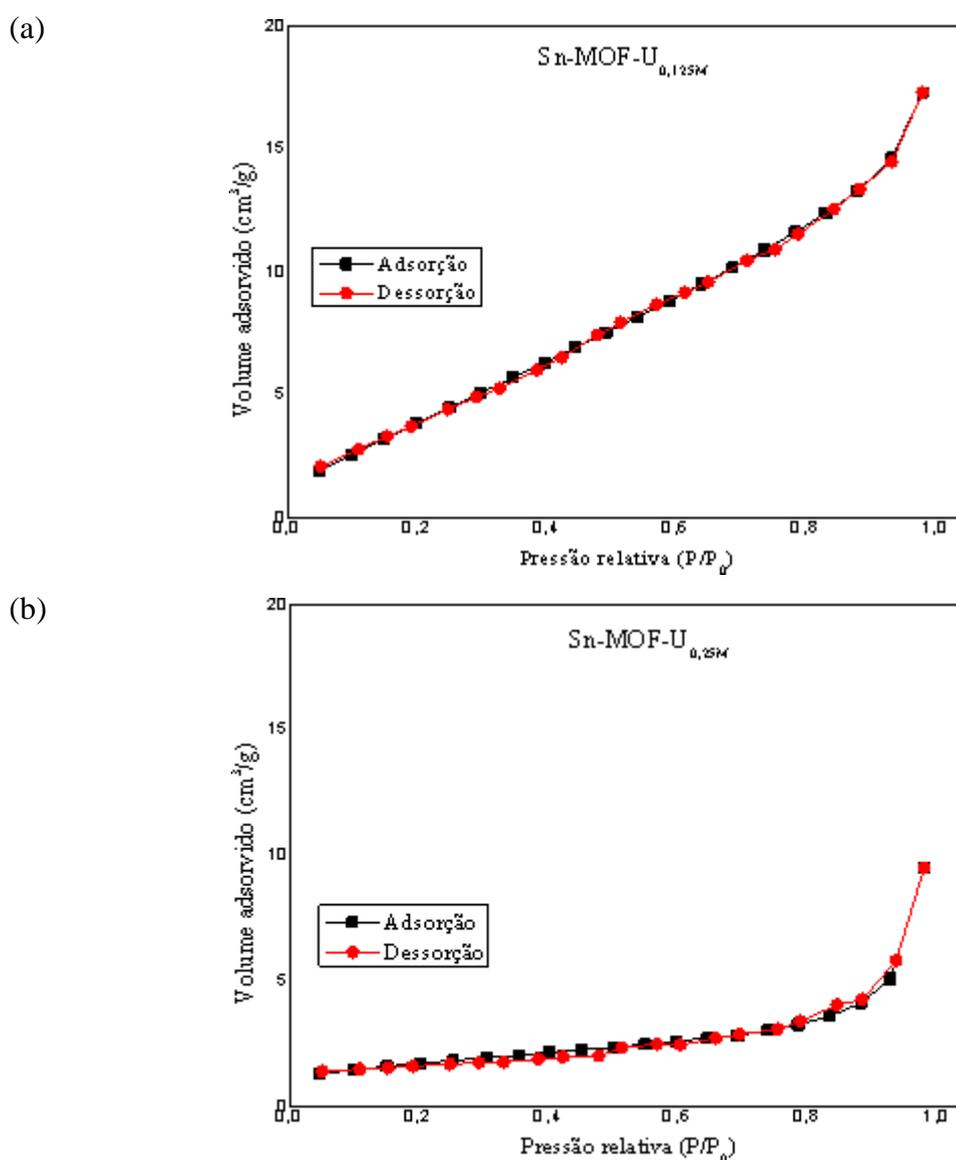
Figura 26 - Isotermas de adsorção e dessorção do nitrogênio da (a)Sn-MOF-U e (b) Sn-MOF-T.



Fonte: Autora, 2020.

Ao analisar as isotermas da Sn-MOF- $U_{0,125M}$ e Sn-MOF- $U_{0,25M}$ (Figura 27) percebe-se que com o aumento da quantidade de estanho no material, calculada anteriormente pela análise termogravimétrica, houve uma diminuição no volume de nitrogênio gasoso adsorvido. Essas isotermas são do tipo II (TEIXEIRA, 2001), originada a partir da adsorção em sólidos não poroso, entretanto, pelo método de BJH determinou-se a distribuição e o volume de poros (Tabela 5) podendo ser classificado de acordo com os diâmetros dos poros como mesoporos. Sugere-se que esse perfil foi observado devido ao baixo volume de poros não sendo, portanto, observado a formação da histerese entre as curvas de adsorção e dessorção.

Figura 27 - Isotermas de adsorção e dessorção do nitrogênio da (a) Sn-MOF- $U_{0,125M}$ e (b) Sn-MOF- $U_{0,25M}$.

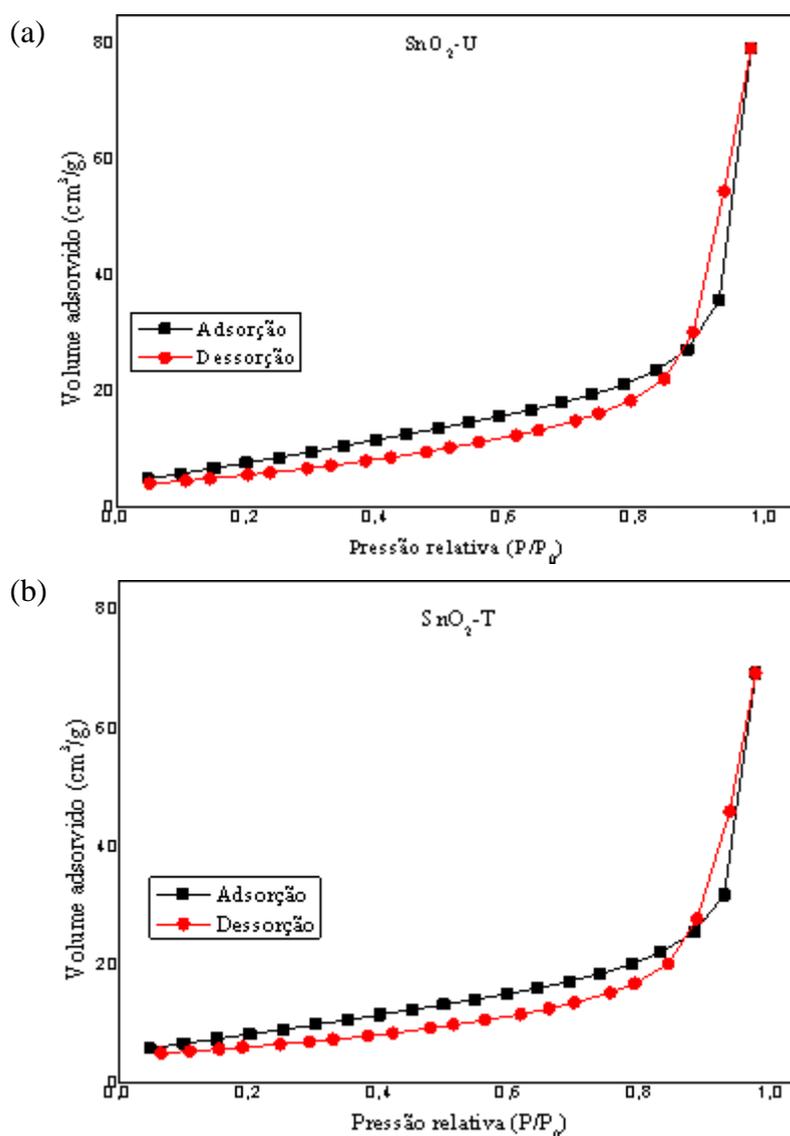


Fonte: Autora, 2020.

Diante do exposto, observa-se que os compostos de coordenação sintetizados exibiram baixas áreas superficiais e volume de poros (Tabela 5) o que pode indicar que as redes formadas estejam compactas devido às interações entre o estanho e os ligantes.

As isotermas dos óxidos de estanho (Figura 28) exibiram perfis semelhantes, sendo que SnO₂-T apresentou um menor volume de nitrogênio adsorvido. Conforme os diâmetros do poro de 158,9 Å para o SnO₂-T e 252,1 Å para o SnO₂-U pode-se classificar como sólidos mesoporosos (TEXEIRA, 2001). Os óxidos apresentaram área superficial em torno de 30 m²/g, sendo esta superior a reportada na literatura (SUN, 2015).

Figura 28 - Isotermas de adsorção e dessorção do nitrogênio dos óxidos SnO₂-T e SnO₂-U.



Fonte: Autora, 2020.

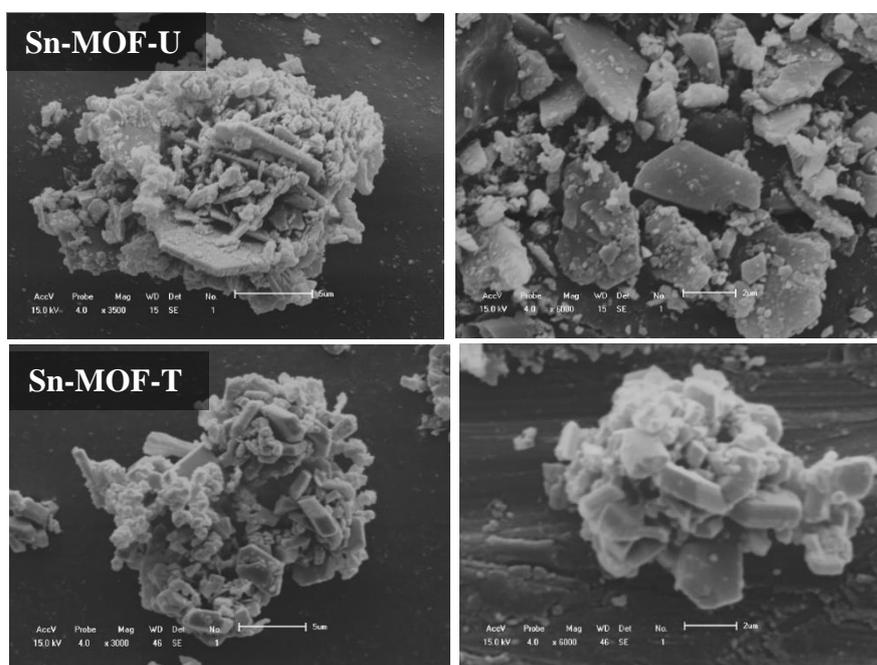
Tabela 5 - Área superficial calculada pelo método de BET, volume e diâmetro do poro pelo método BJH dos compostos estudados.

Amostras	Área Superficial – BET ($\text{m}^2 \text{g}^{-1}$)	Volume do poro - BJH ($\text{cm}^3 \text{g}^{-1}$)	Diâmetro do poro- BJH (Å)
Sn-MOF-T	4,5	0,032	118,8
Sn-MOF-U	11,7	0,051	161,5
Sn-MOF-U _{0,125M}	18,0	0,024	36,2
Sn-MOF-U _{0,25M}	6,0	0,014	40,1
SnO ₂ -T	30,7	0,107	158,9
SnO ₂ -U	30,9	0,124	252,1

Fonte: Autora, 2020.

As propriedades morfológicas das redes de coordenação sintetizadas também foram avaliadas por meio de medidas de MEV. Nas imagens de microscopia eletrônica de varredura, Figura 29, observou-se que as diferentes metodologias utilizadas na síntese da Sn-MOF-U e Sn-MOF-T provocaram mudanças na forma do material, em que a Sn-MOF-U apresenta aspecto de placas e a Sn-MOF-T de blocos. Conforme descrito na literatura (STOCK, 2012) foi possível verificar a influência do processo de síntese na morfologia do material, empregando o mesmo ligante orgânico e centro metálico.

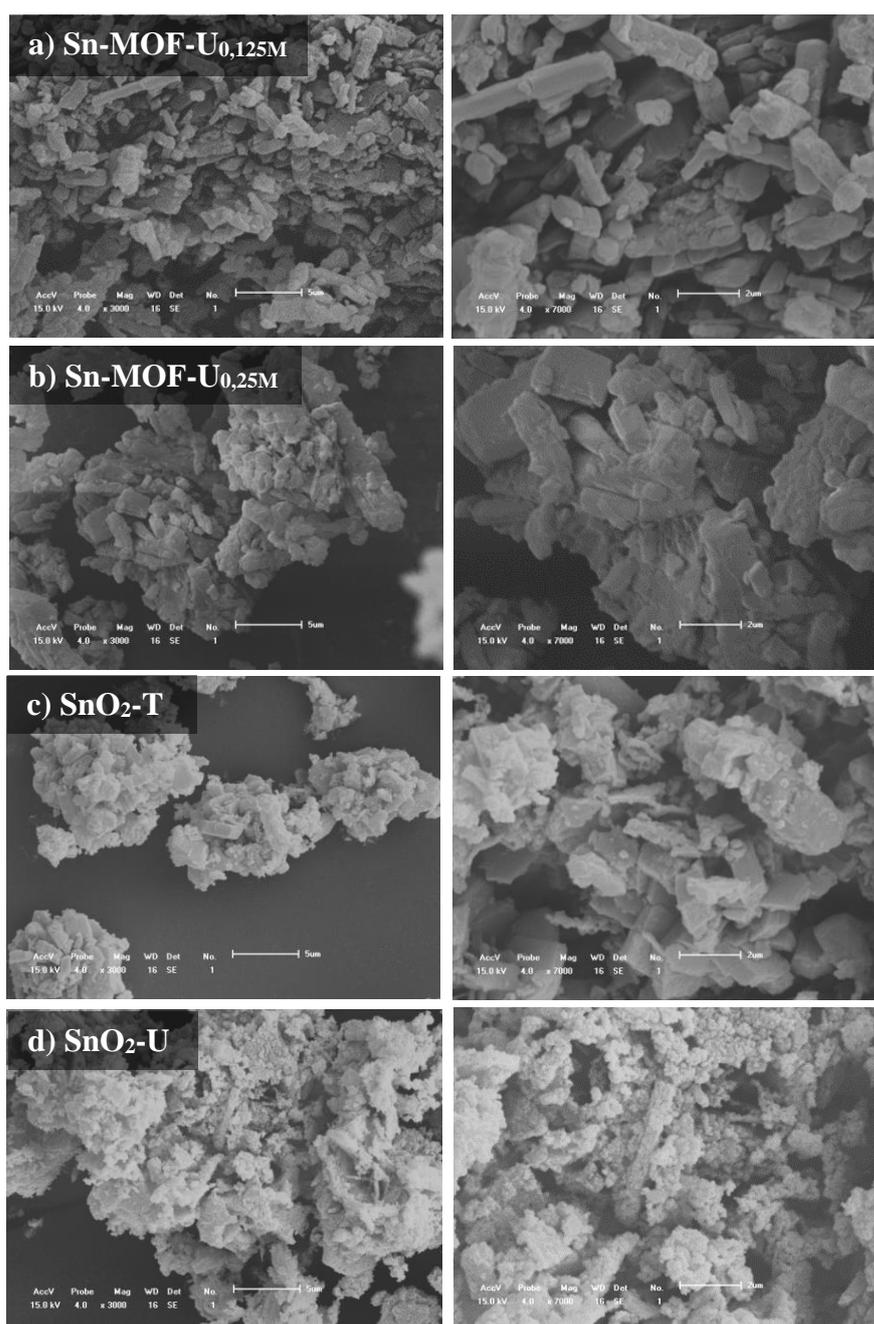
Figura 29 - Imagens de microscopia eletrônica de varredura do Sn-MOF-U e Sn-MOF-T.



Fonte: Autora, 2020.

Para os compostos de coordenação Sn-MOF- $U_{0,125M}$ e Sn-MOF- $U_{0,25M}$ (Figura 30 a,b), verifica-se que com o aumento da quantidade de estanho na composição do sólido ocorreu mudanças na morfologia, formando aglomerados com diferentes formas, sendo o Sn-MOF- $U_{0,125M}$ com aspecto de blocos enquanto que o Sn-MOF- $U_{0,25M}$ apresenta formato de placas em geral. Ao visualizar as microscopias do SnO₂-T e SnO₂-U (Figura 30 c,d) observa-se aglomerados com diferentes tamanhos e formas irregulares.

Figura 30 - Imagens de microscopia eletrônica de varredura da (a) Sn-MOF- $U_{0,125M}$, (b) Sn-MOF- $U_{0,25M}$, (c) SnO₂-T e (d) SnO₂-U.

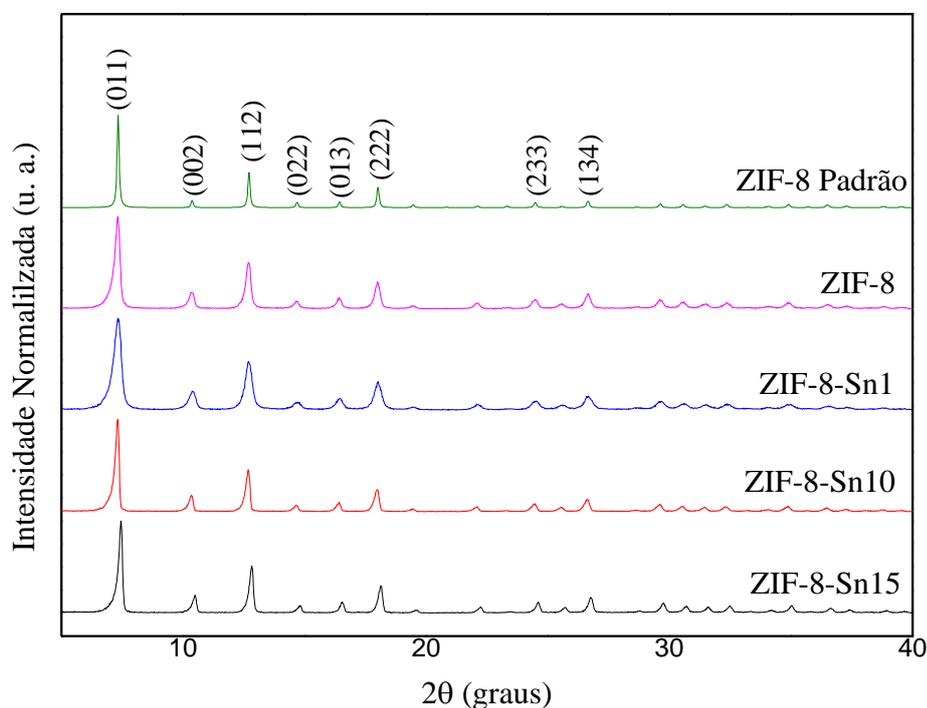


Fonte: Autora, 2020.

5.2. Caracterização da ZIF-8 e seus derivados

A ZIF-8 também foi estudada juntamente com a incorporação de estanho em sua estrutura, empregando SnCl_4 como fonte de estanho. A ZIF-8 obtida apresentou-se como pó branco e rendimento de 44,6%. A Figura 31 apresenta os difratogramas dos materiais sintetizados, em que se verifica a obtenção da estrutura de acordo com a literatura (AMARANTE et al., 2016). Observa-se as correlação referente à posição dos principais picos de difração (011), (002), (112), (022), (013), (222), (233) e (134) em que foi observado maior intensidade e alargamento na base dos picos nos difratogramas das ZIF-8, ZIF-8-Sn1, ZIF-8-Sn10 e ZIF-8-Sn15 em relação a ZIF-8 padrão podendo sugerir variação na morfologia e tamanho.

Figura 31 - Difratogramas de raio X da ZIF-8 padrão, ZIF-8 pura, ZIF-8-Sn1, ZIF-8-Sn10 e ZIF-8-Sn15.



Fonte: Autora, 2020.

No processo de síntese dos compostos, a reação ocorreu por 1 hora para a ZIF-8 e ZIF-8-Sn1, 24 horas para a ZIF-8-Sn10 e 72 horas para a ZIF-8-Sn15, pois para as duas últimas ocorreu aumento do tempo reacional para a obtenção de maior quantidade de material, necessário para as caracterizações. Entretanto, para a ZIF-8-Sn15 a quantidade obtida não foi suficiente para realizar todas as caracterizações desse material.

Venna (2010) reporta a evolução estrutural da ZIF-8 em relação ao tempo, em que relata que a maioria dos picos aumentam de intensidade à medida que o tempo de síntese aumenta. Afirma também que em tempos acima de 50 minutos nota-se que a cristalinidade relativa do ZIF-8 permanece aproximadamente constante, acima de 90%, atingindo o seu valor máximo em 24 horas. A evolução estrutural pode ser separada em três regiões: nucleação em intervalos menores que 10 minutos, crescimento em que ocorre o aumento da cristalinidade relativa do material com o tempo e a fase estacionária em que a taxa de cristalização relativa permanece constante. Diante disso, pode-se sugerir que a inserção e aumento da quantidade de estanho na síntese da ZIF-8 retardou a etapa de nucleação e/ou crescimento dos cristais, sendo necessário aumentar o tempo na execução da reação a fim de obter maior quantidade de produto final.

Análises de espectrometria de energia dispersiva de raio X apresentam variações nas quantidades de estanho e zinco nos compostos ZIF-8-Sn1, ZIF-8-Sn10 e ZIF-8-Sn15, conforme Tabela 6. Essas variações indicam o aumento da quantidade de estanho inserida na ZIF-8, vale ressaltar que esses valores não são exatos, mas apenas indicativos que está ocorrendo o aumento do estanho no material.

Tabela 6 - Porcentagem de estanho e zinco na ZIF-8-Sn1, ZIF-8-Sn10 e ZIF-8-Sn15.

Amostra	Zn (%)	Sn(%)
ZIF-8-Sn1	99,8	0,2
ZIF-8-Sn10	98,8	1,2
ZIF-8-Sn15	97,1	2,9

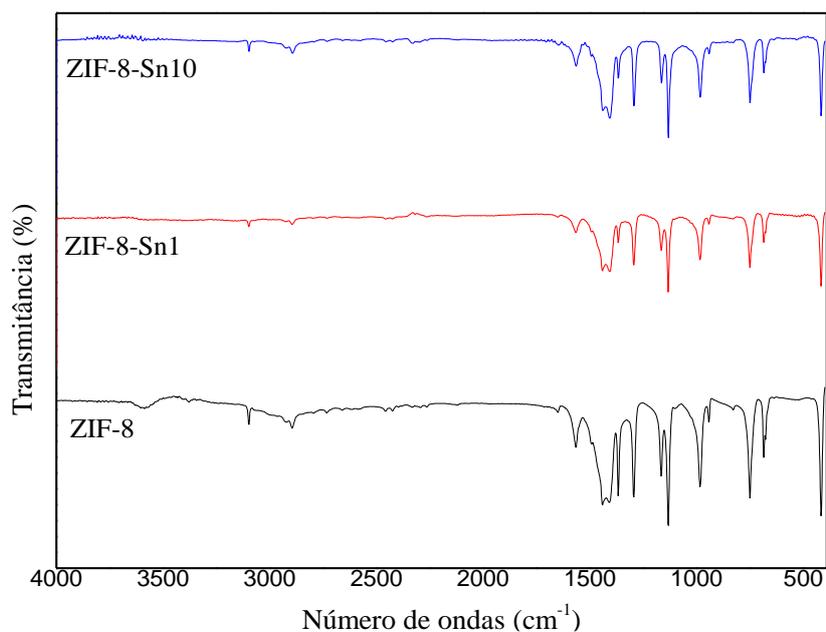
Fonte: Autora, 2020.

Os espectros na região do infravermelho médio da ZIF-8 e incorporação com estanho são observados na Figura 32. O espectro da ZIF-8 mostra duas bandas em 3097 e 2895 cm^{-1} referente ao estiramento de ligação C-H aromático e as ligações C-H alifáticos, respectivamente. O pico em 1565 cm^{-1} está relacionado ao alongamento C=C, os picos entre 1132 e 1442 cm^{-1} representa as bandas da ligação C-N e o estiramento em torno de 416 cm^{-1} está associado a ligação Zn-N (AMARANTE et al., 2016). A Tabela 7 apresenta os valores dessas vibrações para as redes metalorgânicas ZIF-8, ZIF-8-Sn1 e ZIF-8-Sn10.

Tabela 7 - Principais bandas de vibrações observadas para ZIF-8, ZIF-8-Sn1 e ZIF-8-Sn10.

Atribuições	Bandas (cm ⁻¹)		
	ZIF-8	ZIF-8-Sn1	ZIF-8-Sn10
C-H	3097 e 2895	3097 e 2893	3098 e 2892
C=C	1565	1565	1564
C-N	1132-1442	1133-1441	1132-1441
Zn-N	416	416	416

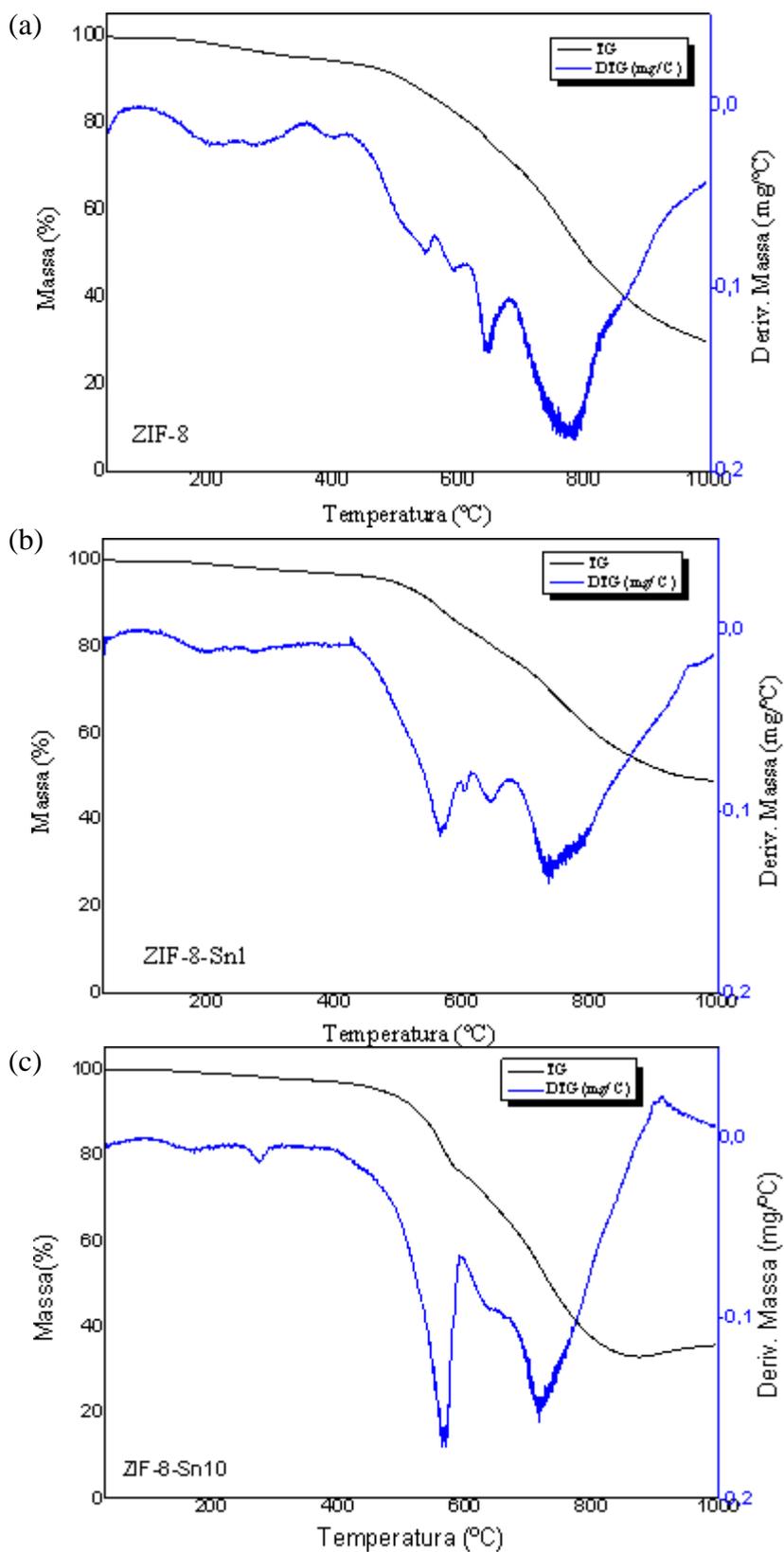
Fonte: Autora, 2020.

Figura 32 - Espectros no infravermelho médio das redes ZIF-8, ZIF-8-Sn1 e ZIF-8-Sn10.

Fonte: Autora, 2020.

Nos resultados da Figura 33, observa-se a partir de aproximadamente 200°C diminuição da massa conforme aumenta a temperatura. A perda de massa nos materiais pode ser atribuída à oxidação do ligante orgânico, 2-metilimidazol, e a decomposição térmica do material (HUANG et al., 2018; HE et al., 2014). Conforme a curva termogravimétrica as redes ZIF-8, ZIF-8-Sn1 e ZIF-8-Sn10, apresentaram perda de massa total de 70,1 %, 51,1 % e 64,4%, respectivamente.

Figura 33 - Termogramas (a) ZIF-8, (b) ZIF-8-Sn1e (c) ZIF-8-Sn10.

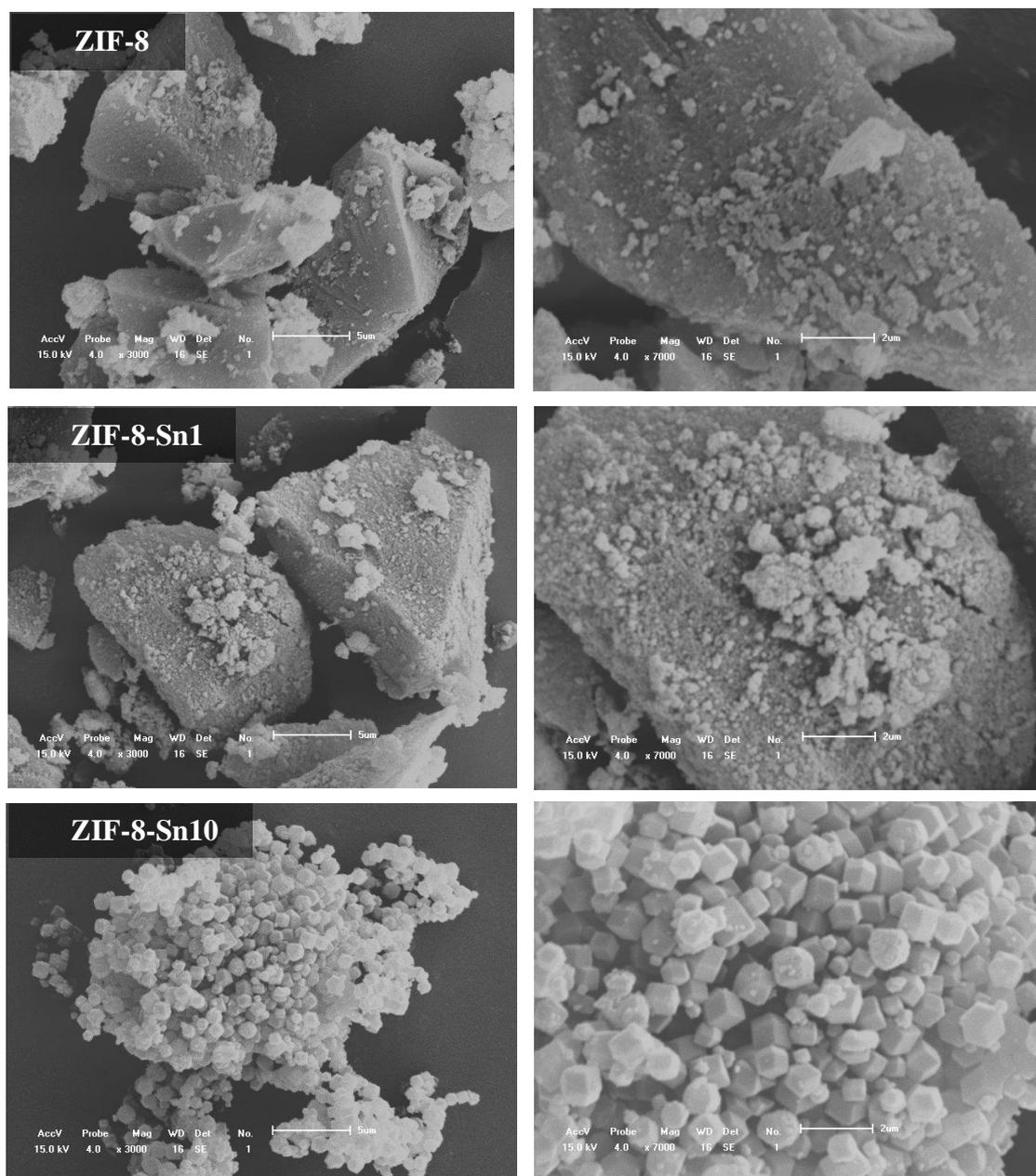


Fonte: Autora, 2020.

Na análise microscópica da ZIF-8, ZIF-8-Sn1 e ZIF-8-Sn10 observou-se (Figura 34) para ZIF-8 e ZIF-8-Sn1 aglomerados com estrutura irregular, enquanto que a ZIF-8-Sn10 apresentou

uma estrutura regular com morfologia dodecaédrica rômbrica, característica da ZIF-8 conforme descrito na literatura (SALIBA et al., 2018; ARMEL, 2015). Essa diferença na morfologia dos materiais pode estar relacionada ao tempo de síntese desses compostos, uma vez que o tempo influencia o crescimento dos cristais.

Figura 34 - Imagens de microscopia eletrônica de varredura da ZIF-8, ZIF-8-Sn1 e ZIF-8-Sn10.

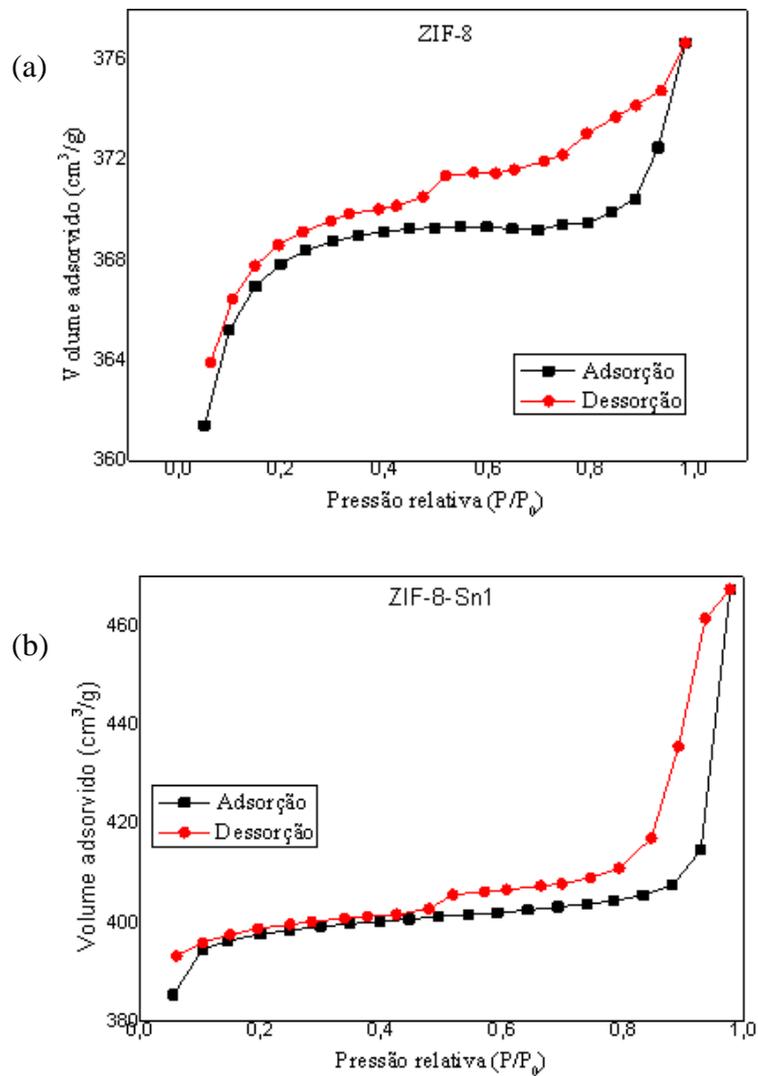


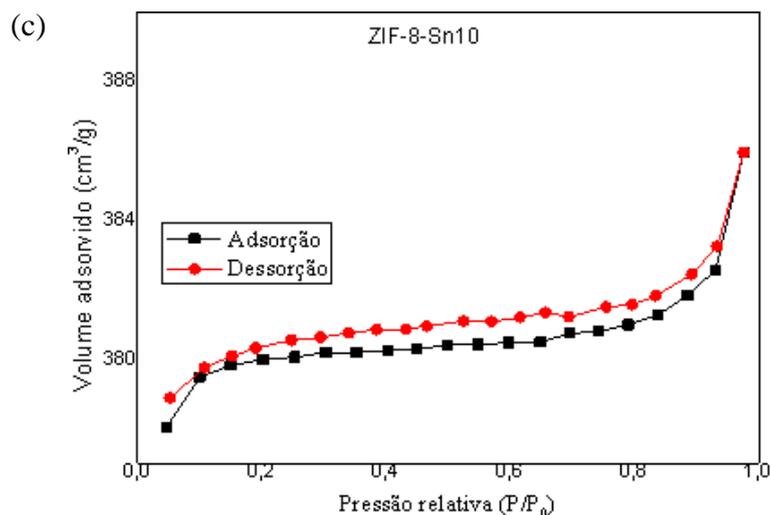
Fonte: Autora, 2020.

A Figura 35 apresenta as isotermas da ZIF-8, ZIF-8- Sn1 e ZIF-8- Sn10, em que as curvas de adsorção e dessorção sugere isotermas do tipo IV com distintas histereses, característica de sólidos mesoporosos. As histereses foram do tipo H2 (poros com gargalo estreito e corpo largo)

na ZIF-8, H3 (poros em fenda) na ZIF-8- Sn1 e H4 (poros estreitos tipo fenda) na ZIF-8- Sn10 (SING, 1985). A área superficial e os diâmetros dos poros desses materiais são apresentados na Tabela 8, observando pequenas variações entre eles.

Figura 35 - Isotermas de adsorção e dessorção do nitrogênio das estruturas (a) ZIF-8, (b) ZIF-8- Sn1 e (c) ZIF-8- Sn10.





Fonte: Autora, 2020.

Tabela 8 - Área superficial calculada pelo método de BET, volume e diâmetro do poro pelo método BJH da ZIF-8, ZIF-8- Sn1 e ZIF-8- Sn10.

Amostras	Área Superficial – BET (m ² /g)	Volume do poro - BJH (cm ³ /g)	Diâmetro do poro- BJH (Å)
ZIF-8	1107	0,014	40
ZIF-8-Sn1	1192	0,120	43
ZIF-8-Sn10	1132	0,009	36

Fonte: Autora, 2020.

5.3. Testes catalíticos

5.3.1. Reação de Transesterificação

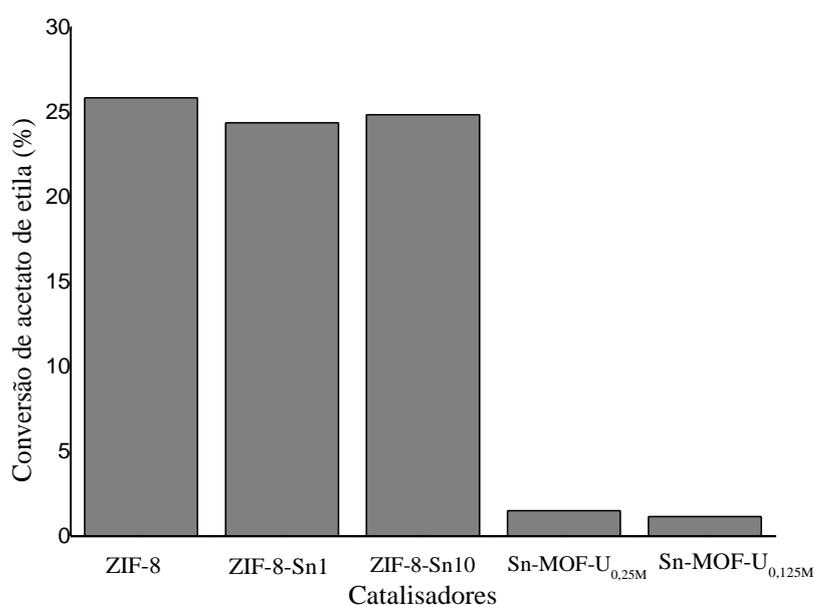
A fim de avaliar a atividade catalítica dos sistemas desenvolvidos, a reação de transesterificação do acetato de etila foi empregada. Essa reação foi selecionada para a realização dos testes devido a estrutura simples do substrato utilizado quando comparado com triglicerídeos, por exemplo, sendo assim uma reação modelo para testar os catalisadores.

Inicialmente foi selecionado o catalisador Sn-MOF-U devido a sua simplicidade de obtenção em relação ao Sn-MOF-T. A reação foi realizada a 60 °C no ultrassom e sob agitação, com tempos reacionais de 15 minutos a 6 horas. Nessas condições, o catalisador Sn-MOF-U não exibiu atividade catalítica, e destaca-se que essa temperatura empregada é inferior a temperatura de ebulição dos reagentes (metanol e acetato de etila), isso pode ter influenciado esse comportamento, ou seja, não conversão dos reagentes.

Com o intuito de avaliar a influência da temperatura, aumentou-se a mesma para 100 °C realizando a reação sob agitação. O sistema catalítico exibiu baixas conversões de acetato de etila a acetato de metila atingindo cerca de 7 %.

Após essas reações, foram realizados testes exploratórios das redes Sn-MOF- $U_{0,125M}$, Sn-MOF- $U_{0,25M}$, SnO₂-T, SnO₂-U, ZIF-8, ZIF-8-Sn1 e ZIF-8-Sn10, na condição reacional de 4 horas, na temperatura de 120 °C, sob agitação. As conversões de acetato de etila são apresentadas no Figura 36.

Figura 36 - Conversão de acetato de etila (%) empregando Sn-MOF- $U_{0,125M}$, Sn-MOF- $U_{0,25M}$, ZIF-8, ZIF-8-Sn1 e ZIF-8-Sn10.



Fonte: Autora, 2020.

Nos testes, os catalisadores ZIF-8, ZIF-8-Sn1 e ZIF-8-Sn10 observa-se atividade catalítica, com conversões de acetato de etila de aproximadamente 25%, e essa conversão pode ser justificada pela diversidade de sítios ativos que a ZIF-8 pode apresentar, baseando-se em relatos anteriores (CHIZALLET, et al., 2010). É importante salientar que na condição investigada, a presença de estanho no material não conduziu a um incremento na atividade. Porém, o comportamento apresentado é um incentivo para realização de novos testes catalíticos com diferentes condições reacionais, pois não há relato na literatura o emprego da ZIF-8 incorporado com o estanho atuando como catalisador (SAEEDI, 2016).

O SnO₂-T e SnO₂-U, não exibiram atividade catalítica, e comportamento semelhante foi relatado por Santos et al. (2019). Os compostos Sn-MOF- $U_{0,125M}$ e Sn-MOF- $U_{0,25M}$

apresentaram baixas conversões, assim esses materiais não apresentaram uma atividade significativa nessas condições estudadas.

Portanto, esses foram os testes iniciais das redes metalorgânicas e óxidos de estanho, sendo indicativo do comportamento desses sistemas e direcionando para a realização de novos testes com diferentes condições reacionais como também o emprego em outras reações, como a de esterificação. É importante destacar que não se tem conhecimento do emprego de redes metalorgânicas a base de estanho aplicadas em reações de transesterificação, nas condições empregadas. Desta forma é fundamental a investigação inicial desses materiais para conhecer a atividade desses como potenciais catalisadores.

5.3.2. Reação de Esterificação

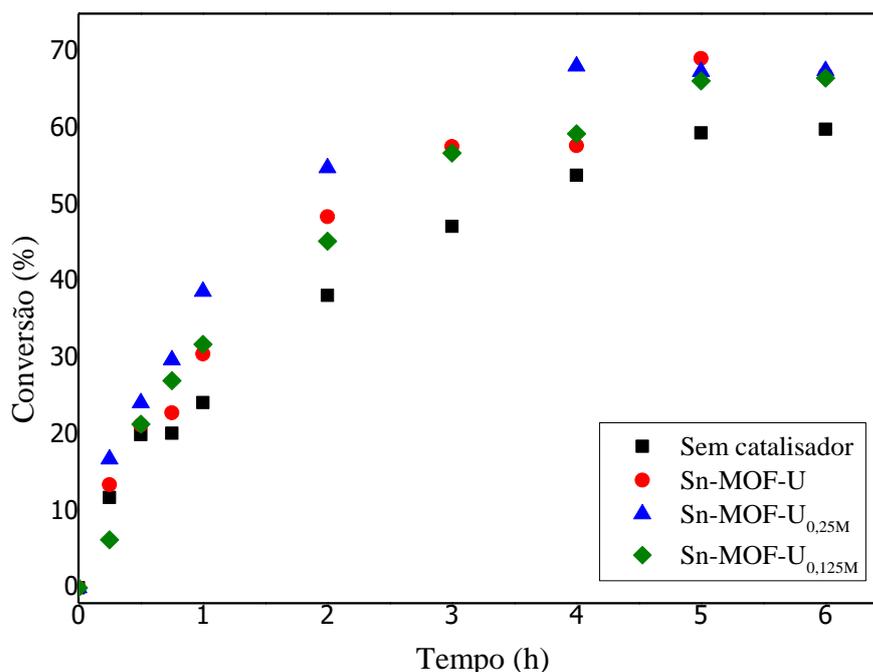
Na investigação das redes metalorgânicas na reação de esterificação, avaliou-se o comportamento dos catalisadores Sn-MOF-U, Sn-MOF-U_{0,25M} e Sn-MOF-U_{0,125M} na esterificação do ácido propiônico comparando-os com a reação sem catalisador, visto que a reação é autocatalítica. Esses compostos foram selecionados para realizar os testes devido à facilidade do método de síntese via ultrassônica. As conversões do ácido propiônico estão apresentadas na Tabela 9 e Figura 37.

Tabela 9 - Conversões do ácido propiônico para reações com Sn-MOF-U, Sn-MOF-U_{0,25M}, Sn-MOF-U_{0,125M} e sem catalisador.

Tempo (h)	Conversão (%)			
	Sem catalisador	Sn-MOF-U	Sn-MOF-U _{0,25M}	Sn-MOF-U _{0,125M}
0	0,0	0,00	0,00	0,00
0,25	11,8	13,46	16,80	6,26
0,5	20,0	21,27	24,17	21,39
0,75	20,2	22,86	29,78	27,05
1	24,2	30,53	38,71	31,82
2	38,2	48,46	54,84	45,29
3	47,2	57,64	54,02	56,78
4	53,9	57,74	68,14	59,31
5	59,4	69,13	67,44	66,22
6	59,9	67,06	67,55	66,58

Fonte: Autora, 2020.

Figura 37 - Conversões do ácido propiônico para reações com Sn-MOF-U, Sn-MOF-U_{0,25M}, Sn-MOF-U_{0,125M} e sem catalisador.



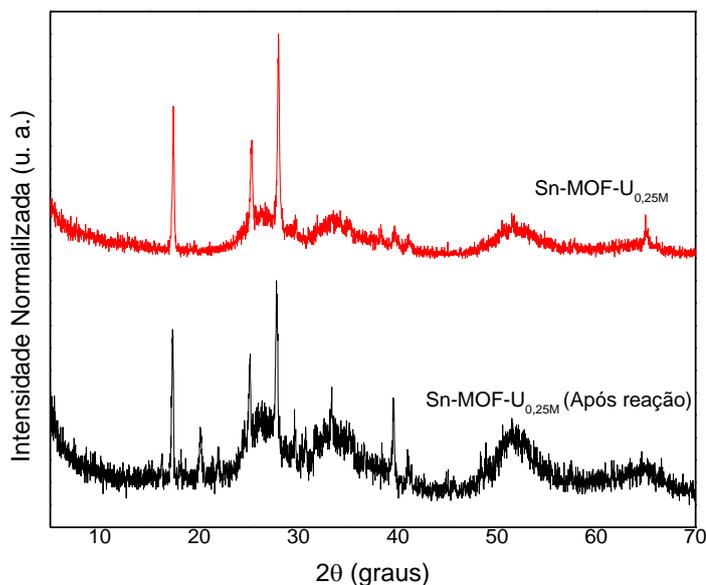
Fonte: Autora, 2020.

Conforme dos dados apresentados, todos os sistemas catalíticos exibiram atividade catalítica. Apesar da reação de esterificação ser autocatalítica devido à presença do ácido de Bronsted no meio reacional, os catalisadores demonstraram maior desempenho catalítico atingindo conversões em torno de 67%. Dentre os materiais utilizados, o Sn-MOF-U_{0,25M} teve destaque pois exibiu maiores conversões na fase de controle cinético atingindo cerca de 55% de conversão em duas horas de reação.

Caracterização do Sn-MOF-U_{0,25M} após a reação de esterificação

Com o intuito de verificar se ocorreu alguma modificação na estrutura do catalisador após a utilização na reação de esterificação realizou-se a análise de difração de raio-X de pó do Sn-MOF-U_{0,25M}. A Figura 38 apresenta os difratogramas do Sn-MOF-U_{0,25M} antes e após a reação.

Figura 38 - Comparação dos difratogramas Sn-MOF-U_{0,25M} antes e após a reação.

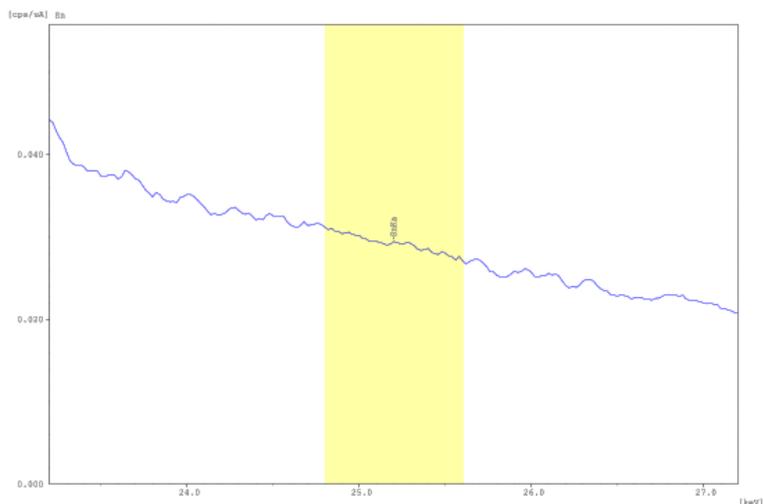


Fonte: Autora, 2020.

De acordo com os difratogramas apresentados, não ocorreu significativas mudanças, apenas pequenas variações nas intensidades dos picos indicando assim regiões com perfil amorfo com domínios cristalinos relativos aos picos bem definidos desse material.

Para corroborar com esses dados o sobrenadante após 2 horas de reação também foi caracterizado por Espectrometria de Energia Dispersiva de Raios-X (EDX), em que se verificou a ausência de estanho após a reação, indicativo que não ocorreu lixiviação do catalisador para o meio reacional (Figura 39).

Figura 39 - EDX do sobrenadante da reação de 2 horas utilizando o Sn-MOF-U_{0,25M}.



Fonte: Autora, 2020.

Teste com a variação da quantidade de catalisador

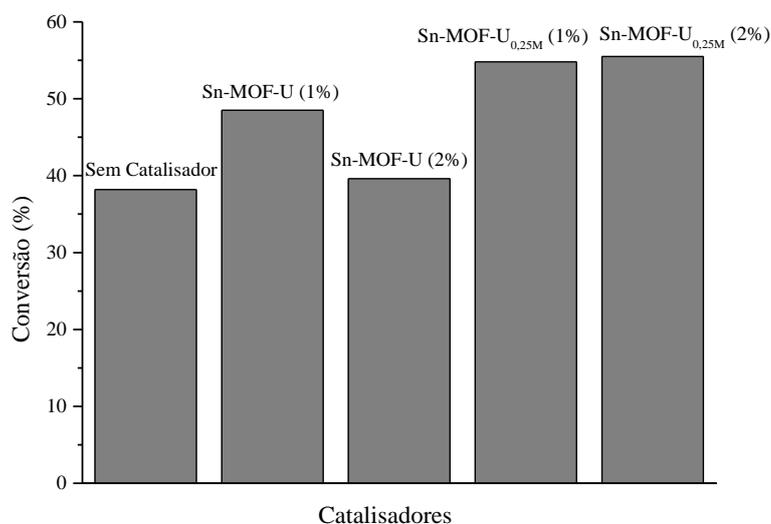
Para verificar a influência da quantidade em massa de catalisador nas conversões do ácido propiônico, realizou-se testes com 1% e 2% em massa de catalisador em relação a massa do ácido. A Figura 40 e a Tabela 10 apresentam as conversões para os catalisadores Sn-MOF-U, Sn-MOF-U_{0,25M} e reação sem catalisador. Ao analisar o Sn-MOF-U_{0,25M}, a variação da massa não influenciou nas conversões sendo em torno de 55%. Enquanto para o Sn-MOF-U o aumento da massa ocasionou uma diminuição da conversão, pode-se sugerir que ocorreu uma menor interação do catalisador com o meio reacional. Comparando Sn-MOF-U_{0,25M} contendo Sn(IV) em sua composição com o Sn-MOF-U compostos por Sn(II), o primeiro exibiu maiores conversões no tempo reacional estudado. Uma possível justificativa para o comportamento observado são as características pertinentes de cada material, a exemplo dos sítios ativos presentes de acordo com o número de coordenação, conforme reportado na literatura (SILVA et al., 2015; SILVA et al., 2017; CASAS et al., 2013; SUAREZ, 2012).

Tabela 10 - Conversões do ácido propiônico com tempo de 2 horas para reação com Sn-MOF-U (1 e 2%), Sn-MOF-U_{0,25M} (1 e 2%) e sem catalisador.

Testes	Conversão (%)
Sem catalisador	38,2
Sn-MOF-U (1%)	48,5
Sn-MOF-U (2%)	39,6
Sn-MOF-U _{0,25M} (1%)	54,8
Sn-MOF-U _{0,25M} (2%)	55,5

Fonte: Autora, 2020.

Figura 40 - Conversões do ácido propiônico para reações com Sn-MOF-U (1 e 2%), Sn-MOF-U_{0,25M} (1 e 2%) e sem catalisador.



Fonte: Autora, 2020.

Portanto, ao analisar os comportamentos das redes de coordenação metalorgânicas baseadas em estanho observa-se baixas atividades catalíticas nas reações estudadas. Esses comportamentos podem estar relacionados com as características dos materiais, uma vez que o estanho presente na estrutura pode não apresentar sítios vacantes para que ocorra interações com os substratos.

Os testes catalíticos também foram realizados, em alguns pontos, para ZIF-8, ZIF-8-Sn10 e ZIF-8-Sn15, em que esses compostos não apresentaram resultados promissores para a reação de esterificação do ácido propiônico nas condições reacionais estudadas.

6. CONCLUSÃO

Nesse estudo, foram sintetizados diferentes MOFs e as mesmas modificadas de estanho. Considerando os métodos de sínteses empregados, a via ultrassônica teve destaque com tempo reacional de 5 minutos à temperatura ambiente, condições mais brandas e rápidas em relação descritas na literatura para a obtenção de Sn-MOF. As MOFs Sn-MOF-U e Sn-MOF-T possuem a mesma estrutura, uma rede 3D baseada no trímeros Sn_3O ligados ao 1,4-bdc. São sólidos mesoporosos com morfologias distintas, contendo cerca de 41 % de estanho em sua composição. Os compostos de coordenação a base de estanho(IV), Sn-MOF- $\text{U}_{0,125\text{M}}$ e Sn-MOF- $\text{U}_{0,25\text{M}}$, foram obtidos com uma diferença de 4% da quantidade de estanho presente no material e diferentes morfologias, e não há relato de estudos anteriores sobre esses materiais. As Sn-MOF-T e Sn-MOF-U foram utilizadas como precursores para obtenção dos óxidos de estanho, como sólidos mesoporos com morfologias diferenciadas. Além disso, estanho foi incorporado na ZIF-8, em diferentes quantidades, ZIF-8-Sn1, ZIF-8-Sn10 e ZIF-8-Sn15, sendo que a ZIF-8-Sn10 apresentou a forma dodecaédrica rômica, morfologia característica da ZIF-8. Esses materiais exibiram alta área superficial e são mesoporosos.

Os compostos a base de estanho foram investigados na reação modelo de transesterificação do acetato de etila e metanol, em diferentes condições reacionais. Inicialmente verificou-se que na temperatura de 60 °C a Sn-MOF-U não exibiu atividade catalítica e ao aumentar para 100 °C apresentou baixas conversões. Testes exploratórios a 120 °C por 4 horas foram realizados para os materiais Sn-MOF- $\text{U}_{0,125\text{M}}$, Sn-MOF- $\text{U}_{0,25\text{M}}$, $\text{SnO}_2\text{-T}$, $\text{SnO}_2\text{-U}$, ZIF-8, ZIF-8-Sn1 e ZIF-8-Sn10, em que os três últimos catalisadores conduziram a conversões de acetato de etila de cerca de 25 %. Pode-se sugerir que esse comportamento deve-se à diversidade de sítios ativos presente na ZIF-8.

Dentre os materiais obtidos, foram empregados os catalisadores Sn-MOF-U, Sn-MOF- $\text{U}_{0,25\text{M}}$ e Sn-MOF- $\text{U}_{0,125\text{M}}$ na reação de esterificação do ácido propiônico e metanol, os quais exibiram atividade catalítica, destacando-se o Sn-MOF- $\text{U}_{0,25\text{M}}$ atingindo cerca de 55% de conversão em duas horas de reação. Verificou-se que este último não apresentou mudanças na sua estrutura com duas horas de reação e também não foi detectado estanho no sobrenadante do produto reacional, logo são indícios que não ocorreu lixiviação do catalisador.

Portanto, através desse estudo foi possível obter MOFs e compostos a base de estanho. O comportamento dos sistemas nas reações de transesterificação e esterificação possibilita direcionar o emprego desses materiais como catalisadores em condições reacionais otimizadas.

7. PERSPECTIVAS PARA TRABALHOS FUTUROS

Diante desses resultados pode-se propor os seguintes trabalhos futuros:

- Investigar a presença e natureza dos sítios ativos dos compostos;
- Realizar tratamento nos catalisadores a fim de torná-los mais ativo;
- Avaliar a atividade catalítica em diferentes condições reacionais;
- Testar os sistemas catalíticos em reações de transesterificação e esterificação com outros substratos.

REFERÊNCIAS

- ABRUZZI, R. C.; DEDAVID, B. A.; PIRES, M. J. R. Characterization of tin dioxide nanoparticles synthesized by oxidation. *Cerâmica*, v. 61, p. 328-333, 2015.
- ALAERTS, L.; MAES, M.; JACOBS, P. A.; DENAYER, J. F. M.; DE VOS, D. E. A. Activation of the metal–organic framework MIL-47 for selective adsorption of xylenes and other difunctionalized aromatics. *Physical Chemistry Chemical Physics*, v. 10, p. 2979-2985, 2008.
- AMARANTE, S. F.; RAMOS, A. L. D.; FREIRE, M. A. MENDES, D. T. S. L. Síntese e caracterização de redes metalorgânicas, ZIF-8 e ZIF-67. *Scientia Plena*, v. 12, n. 5, p. 1-9, 2016.
- ARMEL, V.; HANNAUER, J.; JAOUEN, F. Effect of ZIF-8 Crystal Size on the O₂ Electro-Reduction Performance of Pyrolyzed Fe–N–C Catalysts. *Catalysts*, v. 5, p. 1333-1351, 2015.
- BAI, S.; LIU, C.; LUO, R.; CHEN, A. Metal organic frameworks-derived sensing material of SnO₂/NiO composites for detection of triethylamine. *Applied Surface Science*, v. 437, p. 304-313, 2018.
- BARBOSA, C. A. E. S. Polímeros de coordenação homo/heterometálicos baseados em Pb²⁺ e Eu³⁺: Estrutura e propriedades fotofísicas. Tese (Doutorado em Química) - Universidade Federal de Pernambuco, Recife, 2016.
- BATTEN, S. R.; CHAMPNESS, N. R.; CHEN, X. M.; MARTINEZ, J. G.; 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*, v. 85, n.8, p. 1715-1724, 2013.
- BIAN, Z.; HE, R.; SONG, H.; CHEN, X.; ZHOU, J.; MA, Z. Metal-organic framework-templated porous SnO/C polyhedrons for high-performance lithium-ion batteries. *Electrochimica Acta*, v. 289, p. 389-396, 2018.
- CALVALCANTE, P. M. M.; SILVA, R. L.; FREITAS, J. J. R.; FREITAS, J. C. R.; FILHO, J. R. F. Proposta de preparação e caracterização de ésteres: um experimento de análise orgânica na graduação. *Educación Química*, v. 26, n. 4, p. 319–329, 4 nov. 2015.

CASAS, A.; RAMOS, M. J.; RODRIGUEZ, J. F.; PÉREZ, A. Tin compounds as Lewis acid catalysts for esterification and transesterification of acid vegetable oils. *Fuel Processing Technology*, v. 106, p. 321-325, 2013.

CHAI, J.; ZHANG, P.; XU, J.; QI, H.; SUN, J.; JING, S.; CHEN, X.; FAN, Y.; WANG, L. An in-based 3D metal-organic framework as heterogeneous Lewis acid catalyst for multi-component Strecker reactions. *Inorganica Chimica Acta*, v. 479, p. 165-171, 2018.

CHEN, D.; ZHAO, J.; ZHANG, P.; DAI, S. Mechanochemical synthesis of metal-organic frameworks. *Polyhedron*, v. 162, p. 59-64, 2019.

CHEN, Y. Z.; ZHANG, R.; JIAO, L.; JIANG, H. L. Metal-organic framework-derived porous materials for catalysis. *Coordination Chemistry Reviews*, v. 362, p. 1-23, 2018.

CHIZALLET, C.; BATS, N. External Surface of Zeolite Imidazolate Frameworks Viewed *Ab Initio*: Multifunctionality at the Organic-Inorganic Interface. *The Journal of Physical Chemistry Letters*, v.1, p. 349-353, 2010.

CHIZALLET, C.; LAZARE, S.; BACHI, D. B.; BONNIER, F.; LECOCQ, V.; SOYER, E.; QUOINEAUD, A. A.; BATS, N. Catalysis of Transesterification by a Nonfunctionalized Metal-Organic Framework: Acido-Basicity at the External Surface of ZIF-8 Probed by FTIR and *ab Initio* Calculations. *Journal American Society*, v. 132, p. 12365-12377, 2010.

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

DAI, R.; SUN, W.; WANG, Y. Ultrasmall Tin Nanodots Embedded in Nitrogen-Doped Mesoporous Carbon: Metal-Organic-Framework Derivation and Electrochemical Application as Highly Stable Anode for Lithium Ion Batteries. *Electrochimica Acta*, v. 217, p. 123-131, 2016.

DE JESUS, R.A. ; CONCEICAO, P. ; DA SILVA, J. P. ; BRAINER, N. S.; MENEGHETTI, S. M. P; MENEGHETTI, M. R. Different strategies to anchor organotin metoxides on silica and their (re)use as heterogeneous catalysts for transesterification reactions. *Journal of the Brazilian Chemical Society* , p.1-12, 2019.

DENG, Q.; WANG, R. Heterogeneous MOF catalysts for the synthesis of trans-4,5-diaminocyclopent-2-enones from furfural and secondary amines. *Catalysis Communications*, v. 120, p. 11-16, 2019.

DENG, S.; KURTTEPELI, M.; COTT, D. J.; BALS S.; DETAVERNIER, C. Porous nanostructured metal oxides synthesized through atomic layer deposition on a carbonaceous template followed by calcination, *Journal of Materials Chemistry A*, v. 6, p. 2642–2649, 2015.

DEY, C.; KUNDU, T.; BISWAL, B. P.; MALLICK, A.; BANERJEE, R. Crystalline metal-organic frameworks (MOFs): synthesis, structure and function. *Acta Crystallographica Section b*, v. 70, p. 3-10, 2014.

DHAKSHINAMOORTHY, A.; ASIRI, A. M.; GARCIA, H. Tuneable nature of metal organic frameworks as heterogeneous solid catalysts for alcohol oxidation. *Chemical Communications*, v. 53, p. 10851-10869, 2017.

DHAKSHINAMOORTHY, A.; LI, Z.; GARCIA, H. Catalysis and photocatalysis by metal organic frameworks. *Chemical Society Reviews*, v. 47, n. 22, p. 8134- 8172, 2018.

DU, Y.; GAO, X.; LI, S.; WANG, L.; WANG, B. Recent advances in metal-organic frameworks for lithium metal anode protection. *Chinese Chemical Letters*, 2019.

EL-KHALAFY, S. H.; HASSANEI, M. T.; ETAIW, S. E. H.; EL-DIN, A. S. B. Oxidative coupling of 2-aminophenol to 2-amino-phenoxazine-3-one catalyzed by organotin (IV)–copper (I) cyanide coordination polymers as heterogeneous catalysts. *Arabian Journal of Chemistry*, v. 10, p. S2829-S2835, 2017.

ESRAFILI, L.; TEHRANI, A. A.; MORSALI, A.; CARLCCI, L.; PORSERPIO, D. M. Ultrasound and solvothermal synthesis of a new urea-based metal-organic framework as a precursor for fabrication of cadmium(II) oxide nanostructures. *Inorganica Chimica Acta*, v. 484, p. 386-393, 2019.

ETAIW, S. E. H.; EL-BENDARY, M. Degradation of methylene blue by catalytic and photocatalytic processes catalyzed by the organotin-polymer $^3_{\infty}[(\text{Me}_3\text{Sn})_4\text{Fe}(\text{CN})_6]$. *Applied Catalysis B: Environmental*, v. 126, p. 326-333, 2012.

EVANGELISTA, J. P. C.; GONDIM, A. D.; SOUZA, L. D.; ARAUJO, A. A. Alumina-supported potassium compounds as heterogeneous catalysts for biodiesel production: A review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, v. 59, p. 887-894, 2016.

FREM, R. C. G.; ARROYOS, G.; FLOR, J. B. S.; ALVES, R. C.; LUCENA, G. N.; SILVA, C. M.; COURA, M. F. MOFs (Metal Organic Frameworks): Uma fascinante classe de materiais inorgânicos porosos. *Química Nova*, v. 42, n. 10, p. 1178-1191, 2018.

FURUKAWA, H.; CORDOVA, K. E.; O'KEEFFE, M.; YAGHI, O. M. The chemistry and application of metal-organic frameworks. *Science*, v. 341, p. 974-987, 2013.

GANGU, K. K.; MADDILA, S.; MUKKAMALA, S. B.; JONNALAGADDA, S. B. A review on contemporary Metal–Organic Framework materials. *Inorganica Chimica Acta*, v. 446, p. 61-74, 2016.

GERIS, R.; SANTOS, N. A. C.; AMARAL, B. A.; MAIA, I. S.; CASTRO, V. D.; CARVALHO, J. R. M. Biodiesel de soja: reação de transesterificação para aulas práticas de química orgânica. *Química Nova*, v. 30, n. 5, p. 1369–1373, out. 2007.

GUO, T.; QIU, T.; QI, X. Selective conversion of biomass-derived levulinic acid to ethyl levulinate catalyzed by metal organic framework (MOF)-supported polyoxometalates. *Applied Catalysis A: General*, v. 572, p. 168-175, 2019.

HA, P. T. M.; LE, T. D.; DOAN, S. H.; NGUYEN, T. T.; LE, N. T. H.; PHAN, N. T. S. Synthesis of α -acyloxy ethers via direct esterification of carboxylic acids with ethers under metal-organic framework catalysis. *Tetrahedron*, v. 73, p. 5883-5891, 2017.

HE, L.; LI, L.; ZHANG, L.; XING, S.; WANG, T.; LI, G.; WU, X.; SU, Z.; WANG, C. ZIF-8 templated fabrication of rhombic dodecahedron-shaped ZnO@SiO₂, ZIF-8@SiO₂ yolk–shell and SiO₂ hollow nanoparticles. *Royal Society of Chemistry*, v. 16, p. 6534-6537, 2014.

HU, M. L.; SAFARIFARD, V.; DOUSTKHAH, E.; ROSTAMNIA, S.; MORSALI, A.; NOURUZI, N.; BEHESHTI, S.; AKHBARI, K. Taking organic reactions over metal-organic frameworks as heterogeneous catalysis. *Microporous and Mesoporous Materials*, v. 256, p. 111-127, 2018.

HUANG, D.; XIN, Q.; NI, Y.; SHUAI, Y.; WANG, S.; LI, Y.; YE, H.; LIN, L.; DING, X.; ZHANG, Y. Synergistic effects of zeolite imidazole framework@ graphene oxide composites in

humidified mixed matrix membranes on CO₂ separation. Royal Society of Chemistry Advances, v. 8, p. 6099-6109, 2018.

HYUN, M. Y.; HWANG, I. H.; LEE M. M.; KIM H.; KIM, C.; KIM, H. Y.; KIM, Y.; KIM, S. J. Zn^{II} coordination polymers constructed with malonate and bipyridyl ligands: Photoluminescence and heterogeneous catalytic reactivity. Polyhedron, v. 53, p. 166-171, 2013.

IQBAL, M.; ALI, S.; HAIDER, A.; KHALID, N. Therapeutic properties of organotin complexes with reference to their structural and environmental features. Reviews in Inorganic Chemistry, v. 37, p. 51-70, 2017.

JAIN, K; RASHMI; LAKSHMIKUMAR, S. T. Preparation of Nanocrystalline Tin Oxide Powder for Gas Sensor Applications. Journal Surface Science and Technology, v. 21, p. 129-138, 2005.

JI, L.; JIN, Y.; WU, K; WAN, C.; YANG, N.; TANG, Y. Morphology-dependent electrochemical sensing performance of metal (Ni, Co, Zn)-organic frameworks. Analytica Chimica Acta, v. 1031, p. 60-66, 2018.

JIA, B.; CAO, P.; ZHANG, H.; WANG, G. Mesoporous amorphous TiO₂ shell-coated ZIF-8 as an efficient and recyclable catalyst for transesterification to synthesize diphenyl carbonate. Journal of Materials Science, v. 54, p. 9466- b9477, 2019.

JIAO, L.; WANG, Y.; JIANG, H. L.; XU, Q. Metal–Organic Frameworks as Platforms for Catalytic Applications. Advanced Materials, p.1-23 , 2017.

KANG, Y. S.; LU, Y.; CHEN, K.; ZHAO, Y.; WANG, P.; SUN, W. Y. Metal–organic frameworks with catalytic centers: From synthesis to catalytic application. Coordination Chemistry Reviews, v. 378, p. 262-280, 2019.

KATOCH, A.; GOYAL, N.; GAUTAM, S. Applications and advances in coordination cages: Metal-Organic Frameworks. Vacuum, 2019.

KOJIMA, Y.; TAKAI, S. Transesterification of vegetable oil with methanol using base catalyst of calcium oxide under ultrasonication. Chemical Engineering & Processing: Process Intensification, v. 136, p. 101-106, 2019.

LEE, J.; FARHA, O. K.; ROBERTS, J.; SCHEIDT, K. A.; NGUYEN, S. T.; HUPP, J. T. Metal-organic framework materials as catalysts. Royal Society of Chemistry, v. 38, p. 1450-1459, 2009.

LEE, Y. R.; KIM, J.; AHN, W. S. Synthesis of metal-organic framework: A mini review. *Korean Journal of Chemical Engineering*, v. 30, p. 1667-1680, 2013.

Li, H.; Eddaoudi, M.; O'Keeffe, M.; Yaghi, O. M. Design and synthesis of an exceptionally stable and highly porous metal-organic framework. *Nature*, v. 402 p. 276-279, 1999.

LIU, J.; WANG, W.; LUO, Z.; LI, B.; YUAN, D. Microporous Metal–Organic Framework Based on Ligand-Truncation Strategy with High Performance for Gas Adsorption and Separation. *Inorganic Chemistry*, v.56, p. 10215-10219, 2017.

LOU, Y.; DI, H.; LI, C.; LIANG, C.; SHI, Z.; ZHANG, D.; CHEN, X.; FENG, S. Delicately designed Sn-based electrode material via spray pyrolysis for high performance lithium-ion battery. *Electrochimica Acta*, 2019.

LU, X.; LUO, F.; XIONG, Q.; CHI, H.; QIN, H.; JI, Z.; TONG, L.; PAN, H. Sn-MOF derived bimodal-distributed SnO₂ nanosphere as a high performance anode of sodium ion batteries with high gravimetric and volumetric capacities. *Materials Research Bulletin*, v. 99, p. 45-51, 2018.

LUO, Y. H.; DONG, L. Z.; LIU, J.; LI, S. L.; LAN, Y. Q. From molecular metal complex to metal-organic framework: The CO₂ reduction photocatalysts with clear and tunable structure. *Coordination Chemistry Reviews*, v. 390, p. 86-126, 2019.

MANJUNATHAN, P.; MARAKATTI, V. S.; CHANDRA, P.; KULAL, A. B.; UMBARKAR, S. B.; RAVISHANKAR, R.; SHANBHAG, G. V. Mesoporous tin oxide: An efficient catalyst with versatile applications in acid and oxidation catalysis. *Catalysis Today*, v. 309, p. 61-76, 2018.

MARAKATTI, V. S.; MANJUNATHAN, P.; HALGERI, A. B.; SHANBHAG, G. V. Superior performance of mesoporous tin oxide over nano and bulk forms in the activation of a carbonyl group: conversion of bio-renewable feedstock. *Catalysis Science & Technology*, v.6, p.2268-2279, 2016.

MARCINIUK, L. L.; HAMMER, P.; PASTORE, H. O.; SCHUCHARDT, U.; CARDOSO, D. Sodium titanate as basic catalyst in transesterification reactions. *Fuel*, v. 118, p. 48-54, 2014.

MARTINS, V.; M. RONCONI, C. Coordination Networks: Design, Synthesis, Topology and Photophysical Properties. *Revista Virtual de Química*, v. 9, n. 3, p. 1318–1341, 2017.

MENDES, R. F.; PAZ, F. A. A. Transforming metal–organic frameworks into functional materials. *Inorganic Chemistry Frontiers*, v. 2, p. 495-509, 2015.

MENEGHETTI, S. M. P.; MENEGHETTI, M. R.; BRITO, Y. C. Transesterification, Some Applications and Biodiesel Production. *Revista Virtual de Química*, v. 5, n. 1, 2013.

MÜLLER, U.; PÜTTER, H.; HESSE, M.; WESSEL, H.; SCHUERT, M.; HUFF, J.; GUZMANN, M. (WO2005049892) Method for electrochemical production of a crystalline porous metal organic skeleton material Depositante: BASF Aktiengesellschaft. Procurador: Günter Isenbruck. Depósito: 22 nov. 2004. Concessão: 02 jun. 2005.

OAR-ARTETA, L.; WEZENDONK, T.; SUN, X.; KAPTEIJN, F.; GASCON, J. Metal organic frameworks as precursors for the manufacture of advanced catalytic materials. *Materials Chemistry Frontiers*, v. 1, p. 1709-1745, 2017.

POUNGSOMBATE, A.; IMYEN, T.; DITTANET, P.; EMBLEY, B.; KONGKACHUICHAY, P. Direct synthesis of dimethyl carbonate from CO₂ and methanol by supported bimetallic Cu–Ni/ZIF-8 MOF catalysts. *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, v. 80, p. 16-24, 2017.

RAMOS, A. L. D.; TANASE, S.; ROTHENBERG, G. Redes metalorgânicas e suas aplicações em catálise, v. 37, n. 1, p. 123-133, 2014.

REDDY, C. V.; REDDY, K. R.; HARISH, V. V. N.; SHIM, J.; SHANKAR, M. V.; SHETTI, N. P.; AMINABHAVI, T. M. Metal-organic frameworks (MOFs)-based efficient heterogeneous photocatalysts: Synthesis, properties and its applications in photocatalytic hydrogen generation, CO₂ reduction and photodegradation of organic dyes. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2019.

REMYA, V. R.; KURIAN, M. Synthesis and catalytic applications of metal–organic frameworks: a review on recent literature. *International Nano Letters*, v. 9, p. 17-29, 2019.

RODRÍGUEZ, R. P.; LÓPEZ, E. M.; GUERRERO, A.; CHIÑAS, L. E.; GONZÁLEZ, D. F. H.; RIVERA, J. M. Hydrothermal synthesis of cobalt (II) 3D metal-organic framework acid catalyst applied in the transesterification process of vegetable oil. *Materials Letters*, v. 217, p. 117-119, 2018.

SAEEDI, M.; FAZAELI, R.; ALIYAN, H. Nanostructured sodium–zeolite imidazolate framework (ZIF-8) doped with potassium by sol–gel processing for biodiesel production from soybean oil. *Journal of Sol-Gel Science and Technology*, v. 77, p. 404-415, 2016.

SAFAEI, M.; FOROUGHI, M. M.; EBRAHIMPOOR, N.; JAHANI, S.; OMIDI, A.; KHATAMI, M. A review on metal-organic frameworks: Synthesis and Applications. *TrAC Trend in Analytical Chemistry*, 2019.

SALIBA, D.; AMMAR, M.; RAMMAL, M.; AL-GHOUL, M.; HMADEH, M. Crystal Growth of ZIF-8, ZIF-67, and Their Mixed-Metal Derivatives. *Journal of the American Chemical Society*, v. 140, p. 1812-1823, 2018.

SAMUEL, M. S.; BHATTACHARYA, J.; PARTHIBAN, C.; VISWANATHAN, G.; SINGH, N. D. P. Ultrasound-assisted synthesis of metal organic framework for the photocatalytic reduction of 4-nitrophenol under direct sunlight. *Ultrasonics – Sonochemistry*, v. 49, p. 215-221, 2018.

SANTOS, T. V.; BRAINER, N. S.; PRYSTON, D. B. A.; AVELINO, D. O. S.; DORNELAS, C. B.; MENEGHETTI, M. R.; MENEGHETTI, S. M. P. Study of Neat and Mixed Sn(IV) and Mo(VI) Oxides for Transesterification and Esterification: Influence of the Substrate on Leaching. *Catalysis Letters*, p. 1-6, 2019.

SCOPUS. Disponível em: < <https://www-scopus.ez9.periodicos.capes.gov.br/term/analyzer.uri?sid=db19ab693c205b9ace1a98b337c3045a&origin=resultlist&src=s&s=TITLE-ABS%28%22Metal+organic+framework%22+AND+%22catalysts%22%29&sort=plf-f&sdt=a&sot=a&sl=52&count=3314&analyzeResults=Analyze+results&cluster=scosubtype%2c%22ar%22%2ct%2bscopubyr%2c%222020%22%2cf&txGid=533b522850c2c2b0c7dff38ded24637f>>. Acesso em: 26 fev. 2020.

SHIVA, K.; JAYARAMULU, K.; RAJENDRA, H. B.; MAJI, T. K.; BHATTACHARYYA, A. J. In-situ Stabilization of Tin Nanoparticles in Porous Carbon Matrix derived from Metal Organic Framework: High Capacity and High Rate Capability Anodes for Lithium-ion Batteries. *Journal of Inorganic and General Chemistry*, v. 640, p. 1115-1118, 2014.

SILVA, J. P. V.; BRITO, Y.C.; FRAGOSO, D. M. A.; MENDES, P. R.; BARBOSA, A. S. L.; BORTOLUZZI, J. H.; MENEGHETTI, M. R.; MENEGHETTI, S. M. P. Influence of different alkyl and carboxylate substituents on Sn(IV)

organometallic catalysts during fatty acid methyl ester production. *Catalysis Communications*, v. 58, p. 204–208, 2015.

SILVA, M. A.; SANTOS, A. S. S.; SANTOS, T. V.; MENEGHETTI, M. R.; MENEGHETTI, S. M. P. Organotin(IV) compounds with high catalytic activities and selectivities in the glycerolysis of triacylglycerides. *Catalysis Science & Technology*, v. 7, p. 5750-5757, 2017.

SILVERSTEIN, R.M.; WEBSTER, F.X.; KIEMLE, D.J.; BRYCE, D.L. *Spectrometric Identification of Organic Compounds*. New York: John Wiley & Sons, 2015.

SING, K.S.W. Reporting Physisorption Data for Gas/Solid Systems with Special Reference to the Determination of Surface Area and Porosity. *IUPAC Commission on Colloid and Surface Chemistry Including Catalysis. Pure and Applied Chemistry*, v. 57, p.603-619, 1985.

STOCK, N.; BISWAS, S. S. Synthesis of Metal-Organic Frameworks (MOFs): Routes to Various MOF Topologies, Morphologies, and Composites. *Chemical Reviews*, v. 112, p. 933-969, 2012.

SUAREZ, P. A. Z.; SILVA, F. M. Development of a lewis-based catalytic system for biodiesel production: from a batch laboratory scale to a continuous pilot plant. *Journal of the Brazilian Chemical Society*, v. 23, n. 7, p. 1201-1208, 2012.

SUN, Z.; CAO, C.; HAN, W. Q. A scalable formation of nano-SnO₂ anode derived from tin metal-organic frameworks for lithium-ion battery. *Royal Society of Chemistry Advances*, v. 5, p. 72825-72829, 2015.

TEIXEIRA, V. G.; COUTINHO, F. M. B.; GOMES, A. S. Principais métodos de caracterização da porosidade de resinas à base de divinilbenzeno. *Química Nova*, v.24, n. 6, p. 808-818, 2001.

TOPÎRLAN, A. V.; PATRASCU, A. A.; SAVA, A.; POPESCU, D. L.; SILVESTRU, C.; HAIDUC, I.; ANDRUH, M. Coordination polymers constructed from triorganotin(IV) nodes and fumarato spacers. *Journal of Organometallic Chemistry*, v. 882, p. 58-63, 2019.

VENNA, S. R.; JASINSKI, J. B.; CARREON, M. A. Structural Evolution of Zeolitic Imidazolate Framework-8. *Journal of the American Chemical Society*, v. 132, p. 18030- 18033, 2010.

VILELA, S. M. F.; ANANIAS, D.; FERNANDES, J. A.; SILVA, P.; GOMES, A. C.; SILVA, N. J. O.; RODRIGUES, M. O.; TOMÉ, J. P. C.; VALENTE, A. A.; RIBEIRO-

- CLARO, P.; CARLOS, L. D.; ROCHA, J.; PAZ, F. A. A. Multifunctional micro- and nanosized metal-organic frameworks assembled from bisphosphonates and lanthanides. *Journal of Materials Chemistry C*, v. 2, p. 3311-3327, 2014.
- WANDERLEY, K. A.; JÚNIOR, S. A.; SANTOS, C. O. P. Síntese hidrotermal assistida por micro-ondas como metodologia sintética eficiente para obtenção da rede metalorgânica $[\text{Zn}(\text{BDC})(\text{H}_2\text{O})_2]_n$. *Química Nova*, v. 34, n. 3, p. 434-438, 2011.
- WANG, F.; LIU, W.; LI, S.; GABLE, R. W.; ZHONG, H.; XU, Q.; HUANG, G.; SINGH, A.; LIU, J.; KUMAR, A. A polyhedral metal-organic framework based on rigid precursor for photocatalytic properties. *Inorganic Chemistry Communications*, v. 97, p. 109-112, 2018.
- WANG, X.; LIU, L.; MAKARENKO, T.; JACOBSON, A. J. Influence of Ligand Geometry on the Dimensionality of Sn(II) Benzenedicarboxylate Crystal Structures. *Crystal Growth & Design Article*, v. 10, p. 3752- 3756, 2010.
- WANG, Y.; ZENG, Y.; WU, X.; UM, M.; CHEN, L. A novel Pd-Ni bimetallic synergistic catalyst on ZIF-8 for Sonogashira coupling reaction. *Materials Letters*, v. 220, p. 321-324, 2018.
- WEN, Y.; ZHANG, J.; XU, Q.; WU, X. T.; ZHU, Q. L. Sixteen isostructural phosphonate metal-organic frameworks with controlled Lewis acidity and chemical stability for asymmetric catalysis. *Coordination Chemistry Reviews*, v. 376, p. 248-276, 2018.
- WONGSAPROM K.; BORNPHOTSAWATKUM, R.; SWATSITANG, E. Synthesis and characterization of tin oxide (SnO_2) nanocrystalline powders by a simple modified sol-gel route.. *Applied Physics A – Materials Science & Processing*, v. 114, p. 373-379, 2014.
- XU, C.; FANG, R.; LUQUE, R.; CHEN, L.; LI, Y. Functional metal-organic frameworks for catalytic applications. *Coordination Chemistry Reviews*, v. 388, p. 268-292, 2019.
- XUE, W.; ZHOU, Q.; LI, F.; ONDON, B. S. Zeolitic imidazolate framework-8 (ZIF-8) as robust catalyst for oxygen reduction reaction in microbial fuel cells. *Journal of Power Sources*, v. 423, p. 9-17, 2019.
- YAGHI, O. M.; LI, H. Hidrotermal synthesis of a metal-organic framework containing large rectangular channels. *Journal of the American Chemical Society*, v. 117, p. 10401-10402, 1995.
- 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*, v. 30, p. 1-35, 2018.

YUE, H.; SHI, Z.; WANG, L.; LI, X.; DONG, H.; YIN, Y.; YANG, S. Rapid calcination synthesis of $Zn_2SnO_4@C/Sn$ composites for high-performance lithium ion battery anodes. *Journal of Alloys and Compounds*, v. 723, p. 1018-1025, 2017.

ZHANG, B.; TIAN, Y.; ZHANG, J. X.; CAI, W. The FTIR studies of $SnO_2:Sb(ATO)$ films deposited by spray pyrolysis. *Materials Letters*, v. 65, p. 1204-1206, 2011.

ZHANG, Y.; YANG, X.; ZHOU, H. S. Synthesis of MOFs for heterogeneous catalysis via linker design. *Polyhedron*, v. 154, p. 189-201, 2018.

ZHAO, D.; TIMMONS, D. J.; YUAN, D.; ZHOU, H. C. Tuning the topology and functionality of metal-organic frameworks by ligand design. *Accounts of chemical research*, v.44, n. 2 , p. 123-133, 2010

ZHOU, K.; CHAEMCHUEN, S. Metal-Organic Framework as catalyst in esterification of oleic acid for biodiesel production. *Internacional Journal of Environmental Science and Development*, v. 8, p. 251- 254, 2017.

ZHOU, Y.; SONG, J.; LIANG, S.; HU, S.; LIU, H.; JIANG, T.; HAN, B. Metal-organic frameworks as an acid catalyst for the synthesis of ethyl methyl carbonate via transesterification. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, v. 308, p. 68-72, 2009.