

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL  
INSTITUTO DE QUÍMICA  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA

TATIANA ZANETTE

**SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE MOFs BIMETÁLICOS COMO  
PRECURSORES CATALÍTICOS NA OLIGOMERIZAÇÃO DO ETENO**

Porto Alegre, fevereiro de 2023

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL  
INSTITUTO DE QUÍMICA  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA

TATIANA ZANETTE

**SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE MOFs BIMETÁLICOS COMO  
PRECURSORES CATALÍTICOS NA OLIGOMERIZAÇÃO DO ETENO**

Dissertação apresentada como requisito parcial para a  
obtenção do grau de Mestre em Química

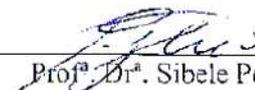
Prof.<sup>a</sup> Dr.<sup>a</sup> Katia Bernardo Gusmão  
Orientadora

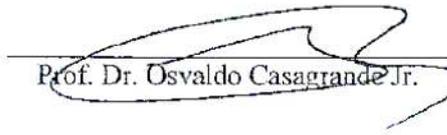
Dr. Christian Wittee Lopes  
Co-orientador

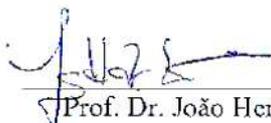
Porto Alegre, fevereiro de 2023

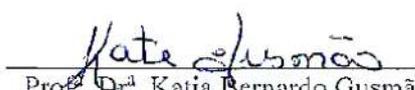
A presente dissertação foi realizada inteiramente pelo autor, exceto as colaborações as quais serão devidamente citadas nos agradecimentos, no período entre (Março/2021) e (Fevereiro/2023), no Instituto de Química da Universidade Federal do Rio Grande do Sul sob Orientação da Professora Doutora Katia Bernardo Gusmão e Co-orientação do Doutor Christian Wittee Lopes. A dissertação foi julgada adequada para a obtenção do título de Mestre em Química pela seguinte banca examinadora:

**Comissão Examinadora:**

  
Prof.<sup>a</sup> Dr.<sup>a</sup>. Sibeles Pergher

  
Prof. Dr. Osvaldo Casagrande Jr.

  
Prof. Dr. João Henrique Z. dos Santos

  
Prof.<sup>a</sup> Dr.<sup>a</sup>. Katia Bernardo Gusmão  
(Orientadora)

  
Dr. Christian Wittee Lopes  
(Co-orientador)

  
Tatiana Zanette  
(Aluna)

## AGRADECIMENTOS

Sou muito grata à minha família e amigos por todo o apoio e compreensão durante esses dois anos de mestrado.

Agradeço à minha orientadora Katia Bernardo Gusmão e co-orientador Christian Wittee Lopes por todos os ensinamentos transmitidos durante todas as etapas da condução deste trabalho. Também os agradeço pela confiança no meu trabalho, pelo incentivo e paciência.

Agradeço aos meus colegas e professores do Laboratório de Reatividade e Catálise (LRC-UFRGS) pela amizade, boas conversas e troca de conhecimentos.

Também agradeço as pessoas e parcerias que tornaram possível a realização das análises de caracterização dos materiais deste trabalho.

Ao Pascual Oña-Burgos e à Silvia Gutierrez pelas análises de Raman, DRX e MEV realizadas no Instituto de Tecnología Química (ITQ).

À Prof<sup>a</sup> Sibeles Pergher e Rafael Chaves Lima pelas análises de adsorção de CO<sub>2</sub> e DRX realizadas no LABPEMOL-UFRN (Laboratório de Peneiras Moleculares). Ao Jhonny Villaroel-Rocha pelo tratamento dos dados de adsorção de CO<sub>2</sub>.

Ao Prof. Marcelo Mignoni pelas análises de DRX realizadas na URI-Erechim.

Ao Centro Nacional De Pesquisa em Materiais (CNPEM) pela concessão do tempo de medida de comissionamento, bem como aos pesquisadores do CNPEM Verônica de Carvalho Teixeira e Douglas Galante pelo suporte durante o tempo de medida de  $\mu$ -XRF na linha Carnáuba do Sírius Síncrotron.

Ao pesquisador Giovanni Agostini do Síncrotron ALBA, na Espanha, pela realização das análises de XAS.

Agradeço à agência fomentadora da minha bolsa de mestrado, Agência Nacional do Petróleo (ANP) através do Programa de Recursos Humanos, PRH 50.1/UFRGS.

## SUMÁRIO

<b>1. INTRODUÇÃO</b> .....	17
<b>2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA</b> .....	18
<b>2.1. Oligomerização de olefinas</b> .....	18
<b>2.2. Catalisadores para oligomerização de olefinas – homogêneos (clássicos) e heterogêneos</b> .....	20
2.2.1. Histórico.....	21
2.2.2. Mecanismo de reação - <i>Cossee-Arlman</i> .....	23
<b>2.3. Metal-Organic Frameworks (MOFs)</b> .....	27
2.3.1. Aplicações de MOFs na oligomerização do eteno.....	28
2.3.2. MOFs bimetálicos.....	36
<b>3. OBJETIVOS</b> .....	40
<b>4. METODOLOGIA EXPERIMENTAL</b> .....	40
<b>4.1. Reagentes utilizados e pureza</b> .....	40
<b>4.2. Síntese dos MOFs</b> .....	41
4.2.1. Síntese dos MOFs em refluxo.....	41
4.2.2. Síntese de MOFs em autoclave.....	42
4.2.3. Síntese de MOFs em 2 etapas .....	43
<b>4.3. Processo de <i>healing</i> (cura)</b> .....	44
<b>4.4. Processo de <i>metal exchange</i> (troca metálica)</b> .....	45
<b>4.5. Estabilidade em tolueno/EASC</b> .....	45
<b>4.6. Recobrimento com SiO<sub>2</sub></b> .....	46
<b>4.7. Recobrimento com polímero poliácido láctico (PLA)</b> .....	46
<b>4.8. Resumo das sínteses realizadas no trabalho</b> .....	47
<b>4.9. Técnicas de caracterização</b> .....	47
4.9.1. Difração de Raios X (DRX).....	47
4.9.2. Espectrometria de absorção atômica com chama (FAAS) .....	48
4.9.3. Análise Termogravimétrica (TGA).....	48
4.9.4. Microscopia Eletrônica de Varredura acoplada à Espectroscopia de Energia Dispersiva (MEV-EDS).....	48
4.9.5. Análise elementar de carbono, hidrogênio e nitrogênio (CHN) .....	48
4.9.6. Análises de adsorção/dessorção de N <sub>2</sub> .....	49
4.9.7. Análises de adsorção de CO <sub>2</sub> .....	49

4.9.8. Espectroscopia de Absorção de Raios X (XAS).....	49
4.9.9. Micro Fluorescência de Raios X ( $\mu$ -XRF).....	50
4.9.10. Espectroscopia Raman.....	50
<b>4.10. Reações de oligomerização.....</b>	<b>50</b>
4.10.1. Branco.....	52
4.10.2. Teste de reciclo.....	52
<b>5. RESULTADOS E DISCUSSÃO.....</b>	<b>53</b>
<b>5.1. Caracterização dos MOFs sintetizados sob refluxo.....</b>	<b>53</b>
5.1.1. Difração de Raios X (DRX).....	53
5.1.2. Isotermas de adsorção/dessorção de N <sub>2</sub> .....	57
5.1.3. Isotermas de adsorção/dessorção de CO <sub>2</sub> .....	59
5.1.4. Composição química: espectrometria de absorção atômica com chama (FAAS) e análise elementar (CHN).....	61
5.1.5. Espectro Raman.....	62
5.1.6. Análise termogravimétrica (TGA).....	64
5.1.7. Microscopia eletrônica de varredura (MEV-EDS).....	64
5.1.8. Micro Fluorescência de Raios X ( $\mu$ -XRF).....	67
5.1.9. Espectroscopia de Absorção de Raios X (XAS).....	68
<b>5.2. Caracterização dos MOFs sintetizados por autoclave.....</b>	<b>71</b>
5.2.1. Difração de raios X (DRX).....	71
5.2.2. Isotermas de adsorção/dessorção de N <sub>2</sub> .....	72
5.2.3. Isotermas de adsorção de CO <sub>2</sub> .....	73
5.2.4. Composição química: Espectrometria de absorção atômica com chama (FAAS) e Análise Elementar (CHN).....	75
5.2.5. Espectroscopia Raman.....	76
5.2.6. Análise termogravimétrica (TGA).....	77
5.2.7. Microscopia eletrônica de varredura (MEV-EDS).....	78
5.2.8. Micro Fluorescência de Raios X ( $\mu$ -XRF).....	80
5.2.9. Espectroscopia de Absorção de Raios X (XAS).....	81
<b>5.3. Caracterização dos MOFs sintetizados em 2 etapas.....</b>	<b>83</b>
5.3.1. Difração de Raios X (DRX).....	83
5.3.2. Isotermas de adsorção/dessorção de N <sub>2</sub> .....	84
5.3.3. Isotermas de adsorção de CO <sub>2</sub> .....	86

5.3.4. Composição química: Espectrometria de absorção atômica com chama (FAAS) e Análise Elementar (CHN).....	87
5.3.5. Espectroscopia Raman.....	88
5.3.6. Análise termogravimétrica (TGA).....	89
5.3.7. Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV).....	91
5.3.8. Micro Fluorescência de Raios X ( $\mu$ -XRF).....	92
5.3.9. Espectroscopia de Absorção de Raios X (XAS).....	96
<b>5.4. Diâmetro dos poros.....</b>	<b>98</b>
<b>5.5. Processo de cura do Ni-MOF-R.....</b>	<b>99</b>
<b>5.6. Processo de <i>metal exchange</i> (troca metálica).....</b>	<b>100</b>
<b>5.7. Estabilidade em tolueno/EASC.....</b>	<b>102</b>
<b>5.8. Recobrimento com SiO<sub>2</sub> e polímero poliácido láctico (PLA) .....</b>	<b>103</b>
<b>5.9. Reações de oligomerização .....</b>	<b>106</b>
5.9.1. Teste de reciclo .....	109
<b>6. CONCLUSÕES.....</b>	<b>113</b>
<b>7. REFERÊNCIAS.....</b>	<b>116</b>
<b>ANEXOS.....</b>	<b>124</b>
<b>Anexo 1 – Imagens de <math>\mu</math>-XRF obtidas no modo <i>Flyscan</i> para o Ni/Zn-MOF-R nas dimensões a) d) g) 250 x 250 <math>\mu</math>m b) e) h) 50 x 50 <math>\mu</math>m e c) f) i) 10 x 10 <math>\mu</math>m.....</b>	<b>124</b>
<b>Anexo 2 – Imagens de <math>\mu</math>-XRF obtidas no modo <i>Flyscan</i> para o Ni/Zn-MOF-A nas dimensões a) d) g) 250 x 250 <math>\mu</math>m b) e) h) 50 x 50 <math>\mu</math>m e c) f) i) 10 x 10 <math>\mu</math>m.....</b>	<b>125</b>
<b>Anexo 3 – Imagens de <math>\mu</math>-XRF obtidas no modo <i>Flyscan</i> para o Ni/Zn-R nas dimensões a) d) g) 250 x 250 <math>\mu</math>m b) e) h) 50 x 50 <math>\mu</math>m e c) f) i) 10 x 10 <math>\mu</math>m.....</b>	<b>126</b>
<b>Anexo 4 - Imagens de <math>\mu</math>-XRF obtidas no modo <i>Flyscan</i> para o Zn/Ni-R nas dimensões a) d) g) 250 x 250 <math>\mu</math>m b) e) h) 50 x 50 <math>\mu</math>m e c) f) i) 10 x 10 <math>\mu</math>m.....</b>	<b>127</b>
<b>Anexo 5 - Imagens de <math>\mu</math>-XRF obtidas no modo <i>Flyscan</i> para o Ni/Zn-A nas dimensões a) d) g) 250 x 250 <math>\mu</math>m b) e) h) 50 x 50 <math>\mu</math>m e c) f) i) 10 x 10 <math>\mu</math>m.....</b>	<b>128</b>
<b>Anexo 6 - Imagens de <math>\mu</math>-XRF obtidas no modo <i>Flyscan</i> para o Zn/Ni-A nas dimensões a) d) g) 250 x 250 <math>\mu</math>m b) e) h) 50 x 50 <math>\mu</math>m e c) f) i) 10 x 10 <math>\mu</math>m.....</b>	<b>129</b>

## LISTA DE FIGURAS

<b>Figura 1.</b> Relação entre as principais olefinas, intermediários e aplicações industriais.	20
<b>Figura 2.</b> Mecanismo catalítico Cossee-Arlman.	24
<b>Figura 3.</b> Exemplos de co-catalisadores alquilaluminios usados em oligomerização.	25
<b>Figura 4.</b> Mecanismo de isomerização.	26
<b>Figura 5.</b> Componentes dos MOFs.	27
<b>Figura 6.</b> Síntese one-pot do complexo de níquel ancorado no MOF Ni@(Fe)MIL-101.	29
<b>Figura 7.</b> Representação da estrutura do Ni-MFU-4l e do análogo homogêneo [TpMesNi] <sup>+</sup> .	30
<b>Figura 8.</b> Processo de síntese dos catalisadores MixMOF-a, MixMOF-b, e MixMOF-c.	31
<b>Figura 9.</b> Estrutura dos MOFs sintetizados com seus ligantes orgânicos e clusters metálicos correspondentes.	32
<b>Figura 10.</b> Estrutura química dos ligantes orgânicos a) BDC e b) DABCO.	33
<b>Figura 11.</b> a) Estrutura 3D do Ni <sub>2</sub> (BDC) <sub>2</sub> (DABCO) e b) Representações da unidade <i>paddle-wheel</i> (P= pilar; L = camada, M = metal).	33
<b>Figura 12.</b> Célula unitária do Ni <sub>2</sub> (BDC) <sub>2</sub> (DABCO) contendo moléculas de DMF e H <sub>2</sub> O dentro dos poros.	34
<b>Figura 13.</b> Mecanismo de formação de hidreto em oligomerização catalisada por Ni coordenado à ligantes carboxilato.	35
<b>Figura 14.</b> Representação dos dois cenários de distribuição dos metais pelas SBUs de MOFs bimetálicos.	38
<b>Figura 15.</b> Série MOFs (M <sub>3</sub> O) <sub>2</sub> (TCPP-M) <sub>3</sub> , construída por cinco SBUs diferentes, seis ligantes de porfírina diferentes e MTV-MOFs com SBUs de metal misto.	39
<b>Figura 16.</b> Fluxograma relacionando as sínteses realizadas.	47
<b>Figura 17.</b> Difrátogramas de raios X dos MOFs sintetizados sob refluxo e de seus respectivos padrões Zn <sub>2</sub> (BDC) <sub>2</sub> (DABCO) e Ni <sub>2</sub> (BDC) <sub>2</sub> (DABCO).	54
<b>Figura 18.</b> Monitoramento periódico da estrutura cristalina dos materiais a) Ni-MOF-R b) Ni/Zn-MOF-R c) Zn-MOF-R e d) Tabela com as análises periódicas de DRX.	55
<b>Figura 19.</b> Mecanismos de hidrólise dos M-DMOFs.	56
<b>Figura 20.</b> Estrutura porosa do a) polimorfo 3a e b) polimorfo 3b.	57

<b>Figura 21.</b> Isotermas de adsorção/dessorção de N <sub>2</sub> dos MOFs sintetizados sob refluxo. .....	58
<b>Figura 22.</b> Isotermas de adsorção de CO <sub>2</sub> dos MOFs sintetizados sob refluxo. ....	60
<b>Figura 23.</b> Espectro Raman do Ni-MOF-R, Ni/Zn-MOF-R, Zn-MOF-R e espectro individual dos ligantes orgânicos BDC e DABCO.....	63
<b>Figura 24.</b> Curvas termogravimétricas e respectivas derivadas do Ni-MOF-R, Ni/Zn-MOF-R e Zn-MOF-R.....	64
<b>Figura 25.</b> Imagens de MEV do a) Ni-MOF-R, b) Ni/Zn-MOF-R e c) Zn-MOF-R. ....	65
<b>Figura 26.</b> Imagens de MEV-EDS do Ni-MOF-R.....	65
<b>Figura 27.</b> Imagens de MEV-EDS do Zn-MOF-R. ....	66
<b>Figura 28.</b> Imagens de MEV-EDS do Ni/Zn-MOF-R. ....	67
<b>Figura 29.</b> Imagens panorâmicas obtidas por $\mu$ -XRF para o Ni/Zn-MOF-R. a) Zn b) Ni c) Ni/Zn e d) Transmissão (STXM).....	68
<b>Figura 30.</b> Espectro XANES do Ni-MOF-R, Ni/Zn-MOF-R e Zn-MOF-R nas bordas K do a) Ni e b) Zn.....	69
<b>Figura 31.</b> Espectro EXAFS do Ni-MOF-R, Ni/Zn-MOF-R e Zn-MOF-R na a) borda K do Ni e b) borda K do Zn. ....	70
<b>Figura 32.</b> DRX dos MOFs sintetizados em autoclave.....	72
<b>Figura 33.</b> Isotermas de adsorção/dessorção de N <sub>2</sub> dos MOFs sintetizados em autoclave. .....	73
<b>Figura 34.</b> Isotermas de adsorção de CO <sub>2</sub> dos MOFs sintetizados em autoclave. ....	74
<b>Figura 35.</b> Espectro Raman do Ni-MOF-A e Ni/Zn-MOF-A e espectros individuais dos ligantes orgânicos BDC e DABCO.....	76
<b>Figura 36.</b> Curvas termogravimétricas e respectivas derivadas do a) Ni-MOF-A e b) Ni/Zn-MOF-A.....	77
<b>Figura 37.</b> MEV do a) Ni-MOF-A e b) Ni/Zn-MOF-A.....	78
<b>Figura 38.</b> MEV-EDS do Ni-MOF-A. ....	79
<b>Figura 39.</b> MEV-EDS do Ni/Zn-MOF-A. ....	80
<b>Figura 40.</b> Imagens panorâmicas obtidas por $\mu$ -XRF para o Ni/Zn-MOF-A. a) Zn b) Ni c) Ni/Zn e d) Transmissão (STXM).....	81
<b>Figura 41.</b> Espectro XANES do Ni-MOF-A e Ni/Zn-MOF-A nas bodas K do a) Ni e b) Zn. ....	82
<b>Figura 42.</b> Espectro EXAFS do Ni-MOF-A e Ni/Zn-MOF-A nas bodas K do a) Ni e b) Zn. ....	83

<b>Figura 43.</b> DRX dos MOFs sintetizados em 2 etapas e de seus respectivos padrões $Zn_2(BDC)_2(DABCO)$ e $Ni_2(BDC)_2(DABCO)$ .....	84
<b>Figura 44.</b> Isotermas de adsorção/dessorção de $N_2$ do Ni-Zn-R, Zn-Ni-R, Ni-Zn-A e Zn-Ni-A. ....	85
<b>Figura 45.</b> Isotermas de adsorção/dessorção de $CO_2$ do Ni-Zn-R, Zn-Ni-R, Ni-Zn-A e Zn-Ni-A.....	86
<b>Figura 46.</b> Espectro Raman do Ni-Zn-R, Zn-Ni-R, Ni-Zn-A e Zn-Ni-A e espectro individual dos ligantes orgânicos BDC e DABCO.....	89
<b>Figura 47.</b> Curvas termogravimétricas e respectivas derivadas do Ni-Zn-R, Zn-Ni-R, Ni-Zn-A e Zn-Ni-A. ....	90
<b>Figura 48.</b> Imagens de MEV do a) Ni-Zn-R; b) Zn-Ni-R; c) Ni-Zn-A; d) Zn-Ni-A. ....	91
<b>Figura 49.</b> Imagens panorâmicas obtidas por $\mu$ -XRF para o Ni-Zn-R. a) Zn b) Ni c) Ni/Zn ..... .....	93
<b>Figura 50.</b> Imagens panorâmicas obtidas por $\mu$ -XRF para o Zn-Ni-R. a) Zn b) Ni c) Ni/Zn e d) Transmissão (STXM). ....	94
<b>Figura 51.</b> Imagens panorâmicas obtidas por $\mu$ -XRF para o Ni-Zn-A. a) Zn b) Ni c) Ni/Zn e d) Transmissão (STXM). ....	95
<b>Figura 52.</b> Imagens panorâmicas obtidas por $\mu$ -XRF para o Zn-Ni-A. a) Zn b) Ni c) Ni/Zn e d) Transmissão (STXM). ....	96
<b>Figura 53.</b> Espectro XANES do Ni-Zn-R, Zn-Ni-R, Ni-Zn-A e Zn-Ni-A nas bordas K do a) Ni e b) Zn.....	97
<b>Figura 54.</b> Espectro EXAFS do Ni-Zn-R, Zn-Ni-R, Ni-Zn-A e Zn-Ni-A nas bordas K do a) Ni e b) Zn.....	98
<b>Figura 55.</b> Diâmetro de poros dos materiais sintetizados. ....	99
<b>Figura 56.</b> DRX do Ni-MOF-R degradado, após o processo de Healing e do padrão de referência $Ni_2(BDC)_2DABCO$ .....	100
<b>Figura 57.</b> DRX do metal exchange e dos padrões $Ni_2(BDC)_2(DABCO)$ e $Zn_2(BDC)_2(DABCO)$ .....	101
<b>Figura 58.</b> DRX do a) Ni/Zn-MOF-R após 1 h de contato com EASC e tolueno e b) Demonstração da formação do sal $[(H_2DABCO)(BDC)]$ .....	102
<b>Figura 59.</b> Padrões de DRX do 1D Ni-MIL-77 após reação com os co-catalisadores a) MAO e b) $Et_2AlCl_2$ . ....	103
<b>Figura 60.</b> Difratogramas do Si-MOF, PLA-MOF e do $Ni_2(BDC)_2(DABCO)$ .....	104

<b>Figura 61.</b> DRX do a) PLA-MOF, Ni-MOF-R degradado e [(H <sub>2</sub> DABCO)(BDC)] e b) Si-MOF, Ni-MOF-R degradado e [(H <sub>2</sub> DABCO)(BDC)].	105
<b>Figura 62.</b> Atividades (TOF (h <sup>-1</sup> )) e seletividades (C <sub>4</sub> e α-C <sub>4</sub> ) dos MOFs.	108
<b>Figura 63.</b> Relação entre atividade (TOF) e seletividade para α-C <sub>4</sub> no decorrer das reações de reciclo do Ni/Zn-R.	110
<b>Figura 64.</b> Coloração do meio reacional de acordo com o decorrer da reação a) imediatamente após a adição do EASC, b) 1 min após a adição do EASC, c) 4 min após a adição do EASC e c) 30 min após a adição do EASC.	111
<b>Figura 65.</b> MOF Ni-Zn-R após as 3 reações de reciclo.	111
<b>Figura 66.</b> DRX do Ni-Zn-R após o teste de reciclo.	112

## LISTA DE TABELAS

<b>Tabela 1.</b> Área específica, volume total de poros e microporos dos MOFs sintetizados sob refluxo. ....	59
<b>Tabela 2.</b> Área específica, volume de microporos do Ni-MOF-R, Ni/Zn-MOF-R e Zn-MOF-R a partir dos dados de adsorção de CO <sub>2</sub> . ....	60
<b>Tabela 3.</b> Propriedades químicas do Ni-MOF-R, Ni/Zn-MOF-R e Zn-MOF-R. ....	61
<b>Tabela 4.</b> Área específica, volume total de poros e volume de microporos dos MOFs sintetizados em autoclave. ....	73
<b>Tabela 5.</b> Área específica, volume de microporos dos MOFs sintetizados em autoclave a partir dos dados de adsorção de CO <sub>2</sub> . ....	74
<b>Tabela 6.</b> Propriedades químicas dos MOFs sintetizados em autoclave. ....	75
<b>Tabela 7.</b> Área específica, volume total de poros e microporos do Ni-Zn-R, Zn-Ni-R, Ni-Zn-A e Zn-Ni-A. ....	85
<b>Tabela 8.</b> Área específica e volume de microporos do Ni-Zn-R, Zn-Ni-R, Ni-Zn-A e Zn-Ni-A. ....	87
<b>Tabela 9.</b> Propriedades químicas dos MOFs sintetizados em 2 etapas. ....	88
<b>Tabela 10.</b> Propriedades químicas da amostra de metal exchange. ....	102
<b>Tabela 11.</b> Resultados dos testes catalíticos dos MOFs. ....	107
<b>Tabela 12.</b> Resultados do teste de reciclo do Ni/Zn-R. ....	109

## LISTA DE ABREVIATURAS

- AOLs - Alfa olefinas lineares
- BET - Brunauer-Emmett-Teller
- CCDC - *Cambridge Crystallographic Data Centre* (Centro de Dados Cristalográficos de Cambridge)
- CHN - Análise elementar de carbono, nitrogênio e hidrogênio
- CNPEM - Centro Nacional de Pesquisa em Energia e Materiais
- CSTR - *Continuous Stirred Tank Reactors* (reatores de tanque agitado contínuos)
- DABCO - 1,4-diazabicyclo[2.2.2]octano
- DMF - Dimetilformamida
- DRX - Difração de raios X
- DTGs - Derivadas das Curvas Termogravimétricas
- EASC - Sesquicloreto de Etil Alumínio
- EDS – *Energy Dispersive X-ray Spectroscopy* (Espectroscopia de raios X por dispersão em energia)
- Et<sub>2</sub>AlCl - Cloreto de dietilalumínio
- EXAFS - *Extended X-ray Absorption Fine Structure* (Estrutura Fina de Absorção de Raios X Estendida)
- FAAS - *Flame atomic absorption spectroscopy* (Espectrometria de absorção atômica com chama)
- FID - *Flame Ionization Detector* (Detector de Ionização de Chama)
- FTIR - *Fourier Transform Infrared Spectroscopy* (Espectroscopia no infravermelho por transformada de *Fourier*)
- H<sub>2</sub>BDC - Ácido benzeno-1,4-dicarboxílico, ou ácido tereftálico
- H<sub>2</sub>BTDD - Bis(1H-1,2,3-triazolo[4,5-b],[4',5'-i])dibenzo[1,4]dioxina
- HDPE - *High Density Polyethylene* (Polietileno de alta densidade)
- IUPAC - *International Union of Pure and Applied Chemistry*
- LLDPE - *Linear low-density polyethylene* (Polietileno linear de baixa densidade)
- M-DMOFs - *Metal DABCO MOFs*
- MAO - Metil-aluminoxano
- MEV - Microscopia Eletrônica de Varredura
- MOFs - *Metal-organic frameworks* (Redes metalorgânicas)
- MTV-MOFs - MOFs multivariados

ndc - 2,6-naftalenodicarboxilato

PLA - Poliacido láctico

PW - *Paddle-wheel* (Roda de pás)

SBUs - *Secondary Building Units* (unidades secundárias de construção)

SHOP - *Shell Higher Olefin Process* (Processo de Olefinas Superiores da Shell)

STXM - *Scanning transmission X-ray microscopy* (Microscopia de raios X de transmissão de varredura)

TCPPM - Tetraquis(4-carboxifenil)porfirina

TGA - *Thermo Gravimetric Analysis* (Análise termogravimétrica)

TOF - *Turnover frequency* (Frequência de rotação)

TpMes - HB(3- mesitilpirazolil)<sub>3</sub>

XANES - *X-ray absorption near edge structure* (Absorção de raios X perto da estrutura da borda)

XAS - *X-ray Spectroscopy* (Espectroscopia de Absorção de Raios X)

XPS - *X-ray photoelectron spectroscopy* (Espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios X)

μ-XRF - *X-ray Fluorescence* (Micro Fluorescência de Raios X)

## RESUMO

O desenvolvimento de catalisadores heterogêneos ativos e seletivos para substituir os complexos homogêneos, geralmente aplicados na oligomerização de olefinas tem sido um desafio para a indústria e academia. O emprego de MOFs em reações de oligomerização de eteno têm demonstrado resultados promissores devido à flexibilidade de *design* oferecido pelos materiais, que confere controle dos sítios catalíticos e seus arredores. A síntese de MOFs bimetálicos, ou seja, contendo dois metais nas SBUs (unidades secundárias de construção) permite a otimização das propriedades dos materiais e consequente aperfeiçoamento da atividade e seletividade de catalisadores. Este trabalho foi dedicado à síntese de MOFs bimetálicos baseados nos ligantes orgânicos BDC (ácido tereftálico) e DABCO (1,4-diazabicyclo[2.2.2]octano) e nos metais Ni e Zn. Foram sintetizados diferentes materiais sob refluxo e em autoclave. Os MOFs foram caracterizados empregando uma série de técnicas de caracterização, e posteriormente foram aplicados como precursores catalíticos na oligomerização do eteno. Os resultados de difração de raios X (DRX) indicaram a obtenção das redes cristalinas propostas no trabalho. Da mesma forma, as técnicas de Raman e absorção de raios X (XAS) permitiram a confirmação da ocorrência das ligações entre os metais e ligantes. A determinação das propriedades texturais demonstrou a obtenção de materiais com altas áreas específicas, e alto volume de microporos. A técnica de análise termogravimétrica (TGA) revelou que os materiais se mantiveram estáveis até em torno de 400 °C. O teor de metais apresentado pelos MOFs bimetálicos revelou diferentes taxas de cristalização para o Ni e o Zn, resultando em diferentes razões molares. Os espectros de XANES (Absorção de raios X perto da estrutura da borda) revelaram a presença de Ni<sup>2+</sup>. Considerando que este é reportado como um dos principais precursores cataliticamente ativos em meio heterogêneo, os MOFs são apropriados para aplicação em reações de oligomerização do eteno. Os resultados catalíticos demonstraram que os materiais sintetizados são de fato ativos na reação. Foram obtidas atividades entre  $4 \times 10^3 \text{ h}^{-1}$  e  $143 \times 10^3 \text{ h}^{-1}$ . A seletividade obtida pelos diferentes materiais para o oligômero  $\alpha\text{-C}_4$  obteve decréscimo com o aumento da atividade. Testes de reciclo empregando o MOF bimetálico que obteve a maior atividade catalítica revelaram a possibilidade de reutilização do mesmo por até 2 reações.

Palavras-chave: MOFs, oligomerização, alfa-olefinas, MOFs bimetálicos.

## ABSTRACT

The development of heterogeneous active and selective catalysts to replace the homogeneous complexes usually employed in olefin oligomerization has been a great challenge to industry and academy. The employment of MOFs in ethylene oligomerization has demonstrated promising results due to the design flexibility offered by these materials, which allows the control of the catalytic active sites and its surroundings. The synthesis of bimetallic MOFs, containing two metals in the SBU (secondary building unit) allows the optimization of the materials properties and consequently, enhancing the activity and selectivity of the catalysts. This study was dedicated to the synthesis of bimetallic MOFs based on the organic ligands BDC (terephthalic acid) and DABCO (1,4-diazabicyclo[2.2.2]octane) and the metals Ni and Zn. The materials were synthesized through reflux and autoclave methods. The obtained materials were characterized through different characterization techniques, and subsequently applied as catalytic precursors on the ethylene oligomerization reaction. The X ray diffraction (XRD) results indicated that the proposed crystalline structures were successfully obtained. Similarly, the Raman and X ray absorption spectroscopy (XAS) techniques confirmed the occurrence of the metal ligand bonds. The determination of the textural properties showed the obtaining of materials with high specific surface area, and high micropore volume. The thermogravimetric analysis (TGA) revealed that the materials remain stable up to approximately 400 °C. The metal content presented by the bimetallic MOFs revealed different crystallization rates for Ni and Zn, resulting in different molar ratios. The XANES (X-ray absorption near edge structure spectra) revealed the presence of Ni<sup>2+</sup> species. Considering that these species are reported as the main catalytic active precursors in heterogeneous media, the obtained MOFs are appropriate for application in ethylene oligomerization reactions. The catalytic results demonstrated that the synthesized materials are indeed active in the reaction. Were obtained activities between  $4 \times 10^3 \text{ h}^{-1}$  e  $143 \times 10^3 \text{ h}^{-1}$ . The selectivity for the  $\alpha$ -C<sub>4</sub> oligomer obtained by different materials showed a decrease accompanied by the increase in activity. Recycle tests employing the bimetallic MOF that obtained the highest catalytic activity showed the possibility of reusing the catalytic precursor for at least 2 consecutive reactions.

Keywords: MOFs, oligomerization, alpha-olefins, bimetallic MOFs.

## 1. INTRODUÇÃO

Os princípios da química verde têm como objetivo introduzir o conceito de sustentabilidade em todas as etapas de transformação industrial de um produto. Assim, a catálise se torna aliada da química verde, possibilitando a obtenção de processos industriais mais rápidos com menos consumo de matéria-prima e menor geração de resíduos.<sup>1,2</sup>

Alfa Olefinas Lineares (AOLs) são um grupo versátil de blocos de construção empregados industrialmente como precursores na obtenção de detergentes, plastificantes e como co-monômeros na produção de polietileno linear de baixa densidade (LLDPE). A alta demanda pelo LLDPE, impulsionou a procura pelos oligômeros leves como o 1-buteno, 1-hexeno e 1-octeno, que fornecem propriedades mecânicas aprimoradas aos produtos finais.<sup>3</sup>

Estes oligômeros são obtidos majoritariamente a partir de processos catalíticos industriais em meio homogêneo. Os catalisadores homogêneos apresentam altas atividades e seletividades, porém oferecem limitações relacionadas ao reciclo, tempo de vida útil e decomposição, ou desativação do catalisador.<sup>4</sup>

O processo de heterogeneização para a oligomerização de olefinas proporciona inúmeras vantagens, tais como a redução do emprego de solventes e co-catalisadores e otimização do processo de separação dos produtos do meio reacional. Além disso, possibilita a otimização da seletividade e atividade catalítica do processo.<sup>5-7</sup>

A utilização de redes metalorgânicas (MOFs), por exemplo, permite a obtenção de sítios catalíticos bem ordenados distribuídos em uma estrutura porosa 3D, cujas propriedades físico-químicas podem ser facilmente modificadas através do emprego de diferentes blocos de construção (metais ou *clusters* metálicos e ligantes orgânicos).<sup>8</sup>

O MOF  $\text{Ni}_2(\text{BDC})_2(\text{DABCO})$ , por exemplo, se mostrou altamente ativo na reação de oligomerização do eteno em estudos anteriores. A presença de SBUs (unidades secundárias de construção) com geometria do tipo *paddle-wheel* proporcionam maior acessibilidade aos sítios catalíticos de Ni, o que resulta em altas atividades catalíticas.<sup>6,9,10</sup>

Entretanto, foi observado que a rede cristalina do  $\text{Ni}_2(\text{BDC})_2(\text{DABCO})$  se degrada após a realização da oligomerização. A síntese de um MOF bimetálico através da combinação de Ni, que é conhecido pela atividade catalítica na reação de oligomerização, com o metal Zn, que não é ativo em oligomerização, possibilita a diluição dos sítios ativos

de Ni pelo material. Além disso, a combinação de 2 metais pode resultar na otimização das propriedades dos MOFs, resultando em maiores estabilidades e reatividades.<sup>9</sup>

Dessa forma, o presente trabalho foi dedicado ao estudo do precursor catalítico bimetálico  $Ni_2Zn_x(BDC)_2(DABCO)$  sintetizado através de diferentes metodologias. Os materiais foram caracterizados a fim de determinar suas propriedades químicas, texturais e estruturais. Os materiais sintetizados foram aplicados como precursores catalíticos na reação de oligomerização do eteno em meio líquido, empregando o EASC (Sesquicloreto de etilalumínio) como co-catalisador. Além disso, foram realizados testes de estabilidade dos MOFs ao meio reacional, e testes de reciclo para avaliar a sua reciclabilidade.

## **2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA**

Nesta seção do trabalho será apresentada uma revisão bibliográfica englobando a descrição do processo de oligomerização do eteno e aplicação dos MOFs nesta reação catalítica.

Inicialmente serão abordadas as principais características da reação de oligomerização do eteno, como os principais produtos obtidos, principais catalisadores homogêneos clássicos e catalisadores heterogêneos, bem como o principal mecanismo reacional e os fatores que influenciam na distribuição dos oligômeros formados.

Em seguida, serão abordadas as principais características das redes metalorgânicas, alguns exemplos de aplicações destes materiais na reação de oligomerização do eteno. Também serão abordados exemplos de aplicação de MOFs bimetálicos em diferentes reações catalíticas, bem como as principais características dos MOFs bimetálicos.

### **2.1. Oligomerização de olefinas**

O processo de oligomerização de olefinas leves como eteno, propeno e buteno para obtenção de combustíveis e produtos químicos de valor agregado tem sido explorado por muitos anos. Inicialmente, a transformação era realizada por meio de processos térmicos não catalíticos. Contudo, a partir da descoberta da ação catalítica do ácido fosfórico sólido (por Ippatief na década de 1930), a oligomerização catalítica passou a ser empregada na produção de combustíveis.<sup>11</sup> As principais limitações encontradas nesse processo incluem o alto custo da matéria prima (olefinas e reagentes de alta pureza), além

da frequente baixa seletividade em relação aos produtos de maior interesse comercial, que são os oligômeros da faixa C<sub>4</sub>-C<sub>8</sub>.<sup>12</sup>

A oligomerização do eteno resulta em olefinas com cadeias carbônicas de números pares (C<sub>4</sub>-C<sub>30+</sub>) a partir da adição sucessiva de moléculas de eteno em um ciclo catalítico.<sup>13</sup> Alfa olefinas lineares (AOLs) são compostos que possuem 4 ou mais carbonos de cadeia linear, caracterizados por uma ligação dupla terminal (na posição alfa). Estes compostos são insumos de alta demanda na indústria química para obtenção de produtos de valor agregado. As  $\alpha$ -olefinas são empregadas como co-monômeros na produção de poliolefinas, detergentes (álcoois de cadeia mais longa), plastificantes e surfactantes (sulfonatos de alquilbenzeno lineares), além de lubrificantes sintéticos (poli-alfa olefinas).<sup>12,13</sup>

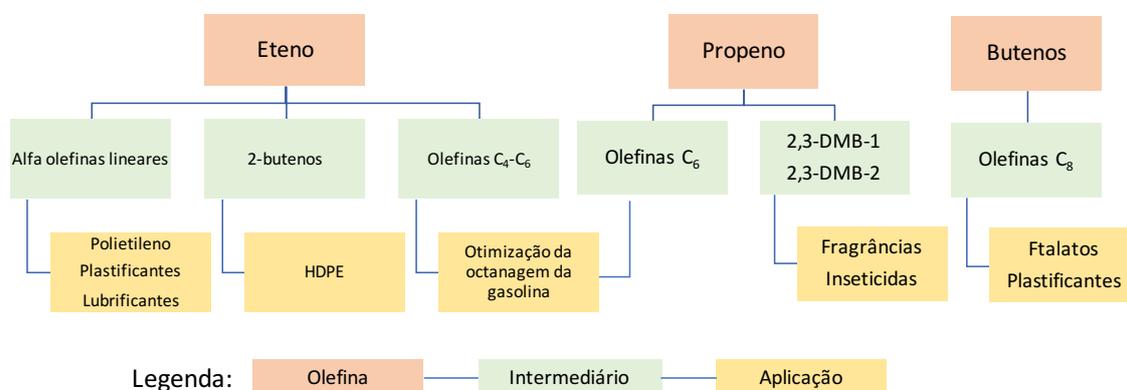
A alta demanda industrial por AOLs se justifica principalmente pela sua alta reatividade devido à presença da ligação dupla terminal, além de maior eficiência econômica e alta biodegradabilidade em relação a outros compostos. Além disso, a incorporação de olefinas de cadeias maiores na síntese de polímeros tais como o PVC (poli cloreto de vinil) pode aprimorar suas propriedades, tornando-o um polímero mais resistente.<sup>12,13</sup>

Assim, o consumo global de AOLs tem projeção de crescimento médio de 4% entre 2019 e 2024, sendo que a produção de polietileno de alta (HDPE) e baixa densidades (LLDPE) corresponde ao principal mercado consumidor de AOLs, seguido pela produção de polialfaolefinas e álcoois detergentes.<sup>13</sup>

As principais formas de obtenção de AOLs são a partir da desidrogenação de n-alcanos e da oligomerização do eteno. A composição dos produtos finais, ou seja, o comprimento de cadeia das olefinas pode ser ajustado através do catalisador empregado e das condições reacionais, sendo que as propriedades físicas das olefinas e conseqüentemente sua aplicação industrial variam de acordo com o comprimento de cadeia.<sup>12</sup> A **Figura 1** apresenta um fluxograma que relaciona as principais olefinas (eteno, propeno e butenos) com os intermediários que podem ser obtidos a partir da sua transformação, bem como as suas respectivas aplicações industriais.

Na década de 1970, o desafio era alcançar a oligomerização seletiva do propeno para obtenção de combustíveis. Porém, mudanças de mercado fizeram com que a demanda por olefinas lineares de cadeia curta (C<sub>4</sub>-C<sub>8</sub>), que são precursores de petroquímicos aumentasse ao longo dos anos. Conseqüentemente, sua obtenção seletiva

principalmente a partir do eteno, tem se tornado um desafio para a academia e a indústria.<sup>14</sup>



**Figura 1.** Relação entre as principais olefinas, intermediários e aplicações industriais.

**Fonte:** Adaptado da literatura.<sup>14</sup>

O oligômero 1-buteno (C<sub>4</sub>), em particular, é considerado a AOL de maior valor comercial, levando em conta que ele é empregado como cô-monômero na síntese de poliolefinas como o polietileno. Durante a síntese de poliolefinas, a pureza do 1-buteno deve ser alta a fim de evitar acúmulo de subprodutos de cadeias longas, que podem levar a danos ao reator. Assim, a obtenção seletiva de 1-buteno em sistemas catalíticos tem sido um ponto crucial no desenvolvimento de catalisadores para oligomerização do eteno.<sup>15</sup>

## 2.2. Catalisadores para oligomerização de olefinas – homogêneos (clássicos) e heterogêneos

A oligomerização do eteno pode ser conduzida tanto utilizando catalisadores homogêneos<sup>16,17</sup> quanto catalisadores heterogêneos,<sup>18,19</sup> ou heterogeneizados.<sup>20,21</sup> Como já mencionado, o tipo de catalisador empregado e as condições reacionais influenciam de forma significativa na distribuição dos produtos da reação. Muitos catalisadores homogêneos industriais baseados em complexos de níquel, titânio, zircônio, cromo, cobalto e ferro têm se mostrado altamente ativos e seletivos.<sup>7</sup>

Contudo, os principais catalisadores empregados na oligomerização de eteno são baseados em níquel, devido ao seu baixo custo e capacidade de operação em condições reacionais brandas.<sup>7,8</sup> Além disso, o Ni é altamente reativo frente a compostos

insaturados, e se mostra ativo na oligomerização de eteno, propeno e buteno, tanto em sistema homogêneo, quanto heterogêneo.<sup>5,22</sup>

### 2.2.1. Histórico

O primeiro registro da utilização de níquel como catalisador para oligomerização/polimerização ocorreu em 1942, quando um catalisador heterogêneo baseado em óxido de níquel foi patenteado pela companhia Phillips para aplicação na polimerização de eteno a 150 °C. Em seguida, Karl Ziegler e seus colegas estavam estudando a polimerização de eteno utilizando trietilalumínio (AlEt<sub>3</sub>) como catalisador, quando observaram que a presença de traços de Ni evitava a polimerização, resultando na dimerização do eteno em butenos. Este fenômeno foi chamado de *Nickel Effect* (Efeito Níquel), e se tornou um marco importante no desenvolvimento de catalisadores seletivos à base de Ni.<sup>22</sup>

Na década de 70, o IFPEN (Instituto Francês do Petróleo) implementou o primeiro processo de oligomerização industrial, o processo Dimersol, com a finalidade de oligomerizar o propeno em hexenos utilizando um catalisador homogêneo do tipo Ziegler. Em seguida, a descoberta de uma família de ligantes bidentados P-O por Keim na década de 80, marcou a oligomerização do eteno com catalisadores de Ni, o que levou ao desenvolvimento do processo SHOP (*Shell Higher Olefins Process*).<sup>14,23</sup>

O processo SHOP (*Shell Higher Olefins Process*) patenteado pela Shell emprega um catalisador baseado em Ni, resultando em AOLs de C<sub>4</sub> a C<sub>20+</sub>, com operação entre 80 e 120 °C. O processo tem como principal vantagem a flexibilidade em relação aos produtos obtidos através da adaptação das condições de reação, permitindo obter seletividade de até 99% de AOLs.<sup>12</sup>

Os principais processos industriais de larga escala são o Chevron Phillips Chemical Oligomerization (Chevron Phillips Chemical Company, LLC), INEOS Ethylene Oligomerization (INEOS), Shell Higher Olefin Process (SHOP, Shell) e o processo PACOL (UOP).<sup>12</sup>

A oligomerização do eteno em alfa-olefinas lineares é tradicionalmente um processo catalisado em sistema homogêneo, com produção anual de cerca de 4 milhões de toneladas de alfa-olefinas. Por exemplo, o AlphaButol é um processo de oligomerização em meio homogêneo através do qual se produzem cerca de 700 toneladas métricas de 1-buteno anualmente.<sup>3</sup>

A distribuição de tamanhos de cadeia, a linearidade e a posição da dupla ligação determinam as possibilidades de aplicação das olefinas. A seletividade da reação é definida pelas relativas taxas de inserção de eteno e terminação de cadeia, que por sua vez sofrem forte influência por variações na esfera de coordenação e pela estrutura eletrônica do sítio ativo.<sup>24</sup> Assim, pesquisadores têm se dedicado ao desenvolvimento de catalisadores homogêneos e heterogêneos a fim de obter maiores seletividades.<sup>22</sup>

Apesar da sua alta eficiência, os sistemas catalíticos de oligomerização em meio homogêneo, apresentam algumas inconveniências já conhecidas. Primeiramente, os processos industriais geralmente ocorrem em reatores de tanque agitado contínuos (CSTR), ou em batelada. Assim, o catalisador e produtos estão na mesma fase que o solvente no reator, o que requer processos laboriosos para separação deles, e consequentemente não está de acordo com os princípios da química verde. Além disso, precursores catalíticos baseados em complexos homogêneos sofrem com frequente desativação devido à presença de impurezas na alimentação.<sup>4</sup>

Com o intuito de tornar a oligomerização do eteno mais prática, economicamente viável e ambientalmente amigável, pesquisadores têm desenvolvido meios de heterogeneizar o processo através do uso de catalisadores heterogêneos ou através do ancoramento de catalisadores moleculares em suportes, tais como sílicas, aluminas, zeólitas e, mais recentemente, redes metalorgânicas (MOFs - *metal-organic frameworks*).<sup>5-7</sup>

No entanto, sistemas heterogêneos resultam em seletividades e atividades limitadas quando comparados aos sistemas homogêneos. Além disso, apesar da alta eficiência e flexibilidade de catalisadores de Ni, a seletividade é um grande desafio, pois a sua alta reatividade pode resultar na isomerização da olefina resultante.<sup>14</sup>

Assim, a aplicação industrial de catalisadores heterogêneos baseados em Ni, como óxidos suportados em alumina e aluminosilicatos, têm sido dificultada.<sup>22</sup> Isto se deve ao fato de que os catalisadores sólidos convencionais não possibilitam um *design* estrutural preciso, intrínseco aos catalisadores moleculares (homogêneos), que permitem o ajuste fino da reatividade e da seletividade. A multiplicidade e intratabilidade dos sítios ativos presentes em catalisadores heterogêneos limitam o controle baseado em estrutura/atividade sobre a reatividade. Dessa forma, um dos maiores desafios na implementação de catalisadores heterogêneos corresponde à dificuldade de obtenção de sítios ativos isolados e bem definidos.<sup>24</sup>

Nos catalisadores homogêneos, a seletividade pode ser facilmente controlada através de efeitos espaciais quando diferentes ligantes estão associados ao sítio catalítico. Já nos catalisadores heterogêneos, cuja estrutura é rígida e o tamanho de poros é geralmente fixo, o controle da seletividade é limitado. Conseqüentemente, muitos sistemas heterogêneos resultam na co-oligomerização dos produtos primários (alfa olefinas), além da isomerização das ligações duplas.<sup>24</sup>

No caso dos catalisadores heterogêneos, geralmente não se faz o uso de alquilalumínios. Além disso, possibilita a redução do emprego de solventes orgânicos, facilita a separação dos produtos do meio reacional, e permite o reciclo do catalisador.<sup>2,7</sup>

Três classes principais de catalisadores sólidos têm sido estudados: (1) sólidos ácidos, (2) complexos de níquel imobilizados em polímeros e óxidos e (3) níquel suportado em materiais porosos inorgânicos.<sup>7</sup>

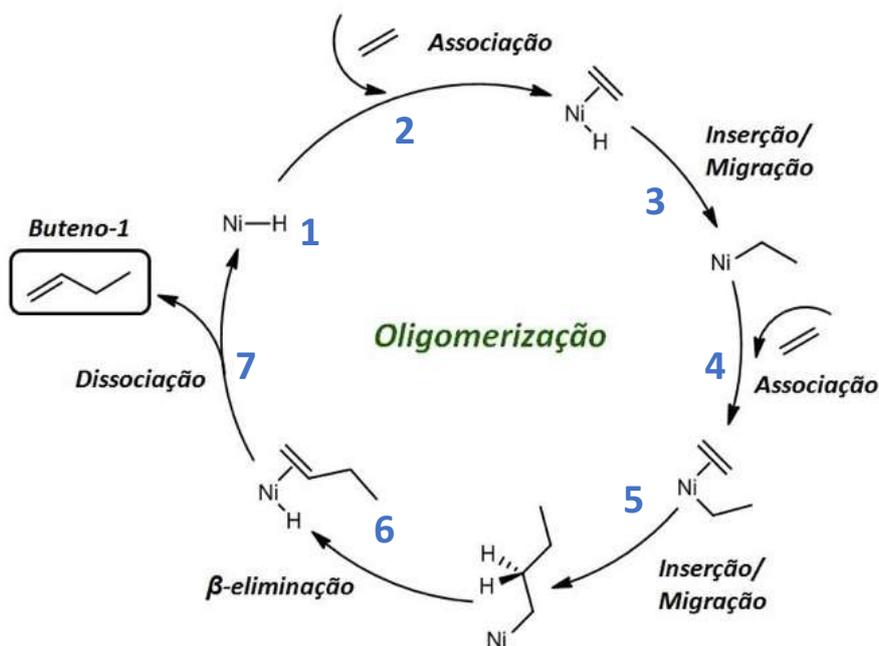
Catalisadores ácidos, como ácido fosfórico suportado, zeólitas e sílica-aluminas possuem alto potencial para a oligomerização de olefinas C<sub>3+</sub>. Porém, catalisadores ácidos aplicados em temperaturas amenas, resultam em taxas de oligomerização de eteno muito menores comparadas a outras olefinas. Geralmente a oligomerização do eteno é otimizada em temperaturas mais altas e os melhores catalisadores ácidos são as zeólitas. Nessas condições, além da oligomerização, ocorrem reações indesejadas como isomerização, desproporção, craqueamento e aromatização, formando-se uma ampla gama de produtos e grandes quantidades de coque.<sup>25</sup>

Compostos de Ni ancorados em polímeros são geralmente menos ativos e menos estáveis comparados aos complexos homogêneos, e os produtos consistem em uma mistura complexa de oligômeros e polímeros. Da mesma forma, quando complexos de níquel foram heterogeneizados em suportes inorgânicos (SiO<sub>2</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, SiO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>), baixa atividade/seletividade e instabilidade reacional foram obtidas na oligomerização de eteno.<sup>7</sup>

### 2.2.2. Mecanismo de reação - *Cossee-Arlman*

O mecanismo de inserção-coordenação, também conhecido como mecanismo *Cossee-Arlman* (**Figura 2**) é utilizado para descrever o modo de ação de vários catalisadores à base de metal, tais como os catalisadores baseados em Ni, que serão destacados em seguida. O ciclo envolve a adição sucessiva de moléculas de eteno em uma cadeia crescente de metal-alkil, sendo que a distribuição dos produtos é determinada

pelas relativas taxas de inserção de eteno e terminação de cadeia, o que muitas vezes resulta em uma ampla distribuição de oligômeros.<sup>3</sup>

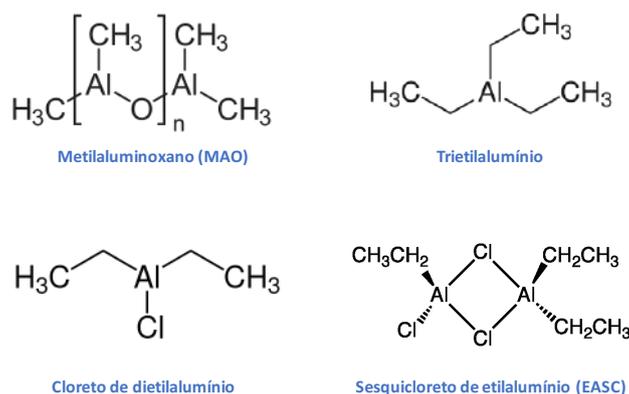


**Figura 2.** Mecanismo catalítico *Cossee-Arlman*.

**Fonte:** Nicola.<sup>27</sup>

O ciclo de inserção-coordenação é iniciado através da geração da espécie ativa, Ni(II)-hidreto (Ni-H) ou Ni(II)-alquil, que é regenerada ao final de cada ciclo. Isto ocorre a partir da substituição de um dos ligantes coordenados aos sítios precursores de Ni (ligantes) por um grupo funcional hidreto ou alquil proveniente de um composto alquil-alumínio, borano ou borohidreto, que funciona como co-catalisador. Assim, o co-catalisador atua como um agente redutor para gerar a espécie ativa.<sup>5</sup>

Os co-catalisadores comumente empregados em reações de oligomerização com Ni-MOFs são alquilalumínios. Os alquilalumínios mais empregados em reações de oligomerização são o metilaluminoxano ( $[Al(CH_3)O]_n$ , MAO), cloreto de dietilalumínio ( $Et_2AlCl$ ), trietilalumínio ( $Et_3Al$ ) ou o sesquicloreto de etilalumínio ( $Al_2Et_3Cl_3$ ) (**Figura 3**).



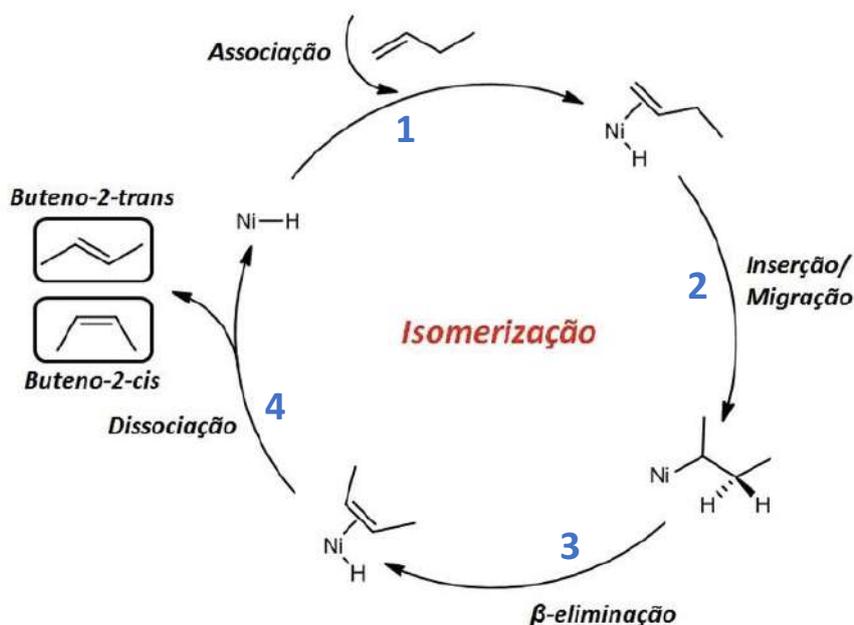
**Figura 3.** Exemplos de co-catalisadores alquilalumínios usados em oligomerização.

Souza e colaboradores<sup>26</sup> avaliaram a influência do co-catalisador na atividade catalítica do complexo dicatiônico  $\text{Ni}(\text{MeCN})_6(\text{BF}_4)_2$  na oligomerização do propeno. Foram testados diferentes compostos alquilalumínios do tipo  $\text{Al}_2\text{Et}_{6-n}\text{Cl}_n$  ( $n = 0, 2, 3$  ou  $4$ ). O estudo reportou que a atividade catalítica aumenta de acordo com a acidez do co-catalisador, com capacidade alquilante suficiente para assegurar a formação das espécies cataliticamente ativas. A acidez é definida pela quantidade de grupos removedores de elétrons, representados pelo Cl. Enquanto a capacidade alquilante é definida pelo número de grupos doadores de elétrons, que são os grupos etila (Et). Portanto, o composto  $\text{Al}_2\text{Et}_3\text{Cl}_3$  (EASC) demonstrou um equilíbrio entre a capacidade alquilante e acidez, sendo considerado o co-catalisador ideal para realização de oligomerização de olefinas.

As etapas elementares envolvidas no ciclo são muito comuns na área de catálise, e estão numeradas de acordo com a **Figura 2**. 1) Ocorre a formação da espécie ativa metal-hidreto (Ni-H) a partir da adição do co-catalisador. 2) Associação: ocorre a associação de uma molécula de eteno ao intermediário Ni-H, previamente formado. 3) Inserção/migração: após a coordenação, a olefina (eteno) se insere na ligação metal-hidreto, formando a espécie metal-alkil. 4) Em seguida, uma segunda molécula de eteno é associada ao sítio ativo (associação) e, 5) então inserida na espécie metal-alkil (inserção/migração). 6) Terminação: o ciclo tem fim a partir da  $\beta$ -eliminação de H da cadeia carbônica, e 7) dissociação da olefina formada, com posterior substituição da mesma por uma molécula de eteno, que dá continuidade ao ciclo catalítico (**Figura 2**).<sup>3,11,27</sup>

Durante o ciclo catalítico, também pode ocorrer uma reação indesejada chamada isomerização, que impede a obtenção de  $\alpha$ -olefinas. O processo descrito na **Figura 4** consiste na reinservação das olefinas resultantes da oligomerização (1-buteno, por exemplo)

no ciclo catalítico, resultando na formação de olefinas internas, tais como o buteno-2-trans e buteno-2-cis, representados no ciclo de isomerização, que não são de interesse industrial. O processo de isomerização ocorre de acordo com as etapas descritas na **Figura 4**. 1) Ocorre a associação do 1-buteno à espécie Ni-H. 2) Inserção/migração: migração da ligação dupla C=C. 3) O ciclo termina a partir do processo de  $\beta$ -eliminação de H, e 4) dissociação das olefinas internas formadas.



**Figura 4.** Mecanismo de isomerização.

Fonte: Nicola.<sup>27</sup>

Como já mencionado, a seletividade da oligomerização é controlada pela relação entre as taxas de crescimento e terminação de cadeia ( $\beta$ -H eliminação), sendo que os sistemas em que a  $\beta$ -H eliminação é favorecida em relação ao crescimento de cadeia são seletivos para formação de 1-buteno, enquanto os sistemas que favorecem o crescimento da cadeia carbônica, resultam em uma distribuição de comprimentos de cadeia do tipo *Schultz-Flory* ( $C_4 > C_6 > C_8 > \dots > C_{2n}$ ), na qual a fração molar de cada oligômero decai exponencialmente com o aumento do comprimento da cadeia.<sup>5</sup>

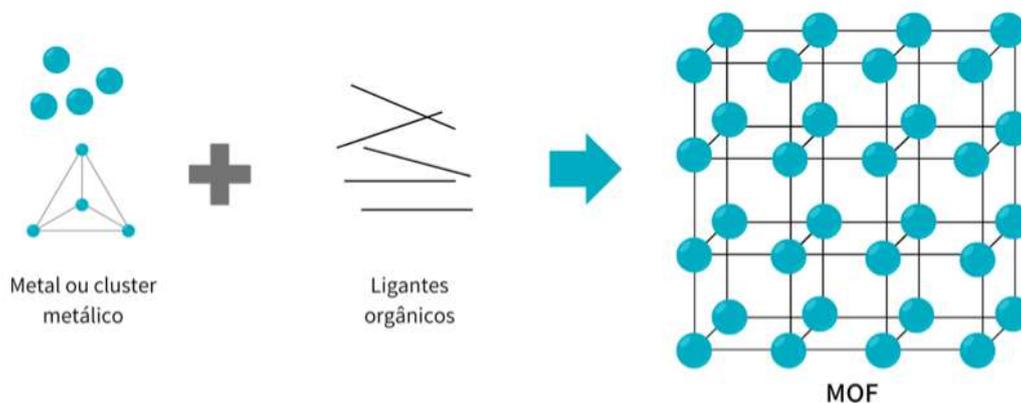
Tal distribuição se aplica aos sistemas catalíticos nos quais a taxa de terminação de cadeia compete cineticamente com a taxa de propagação ou de reinserção de oligômeros. Catalisadores metálicos tendem a apresentar distribuições do tipo *Schultz-Flory*, que geralmente abrangem uma ampla gama de comprimentos de cadeia.<sup>11</sup>

Assim, observa-se o impacto que o mecanismo de ação do catalisador desempenha sobre a distribuição dos oligômeros formados. Além disso, efeitos estéricos e eletrônicos no ambiente reacional podem influenciar na seletividade do catalisador, desacelerando a taxa de terminação.<sup>3,11</sup>

Se tratando de catalisadores heterogêneos, fatores como tamanho de poros, acidez, área específica, e o teor do metal ativo influenciam na eficiência do catalisador. Além disso, as condições reacionais como temperatura, pressão de eteno, co-catalisador empregado, razão co-catalisador/catalisador são muito sensíveis e influenciam significativamente na distribuição dos oligômeros formados.<sup>4</sup>

### 2.3. Metal-Organic Frameworks (MOFs)

As redes metalorgânicas (MOFs) correspondem à uma classe de materiais cristalinos porosos capazes de preencher a lacuna entre os catalisadores homogêneos e heterogêneos convencionais. MOFs são formados através de ligações coordenadas entre ligantes orgânicos e metais ou *clusters* metálicos, que são as unidades secundárias de construção (SBUs - *Secondary Building Units*), resultando em uma rede cristalina 2D ou 3D (**Figura 5**).<sup>5,28</sup>



**Figura 5.** Componentes dos MOFs.

A estrutura dos MOFs pode ser facilmente modificada mediante a utilização de diferentes blocos de construção, variando os componentes inorgânicos (SBUs), o ligante orgânico e através da funcionalização desses ligantes. Dessa forma, a flexibilidade de *design* dos MOFs permite o controle do sítio catalítico e de seus arredores, resultando no ajuste fino das suas propriedades físico-químicas como tamanho e formato de poro, área

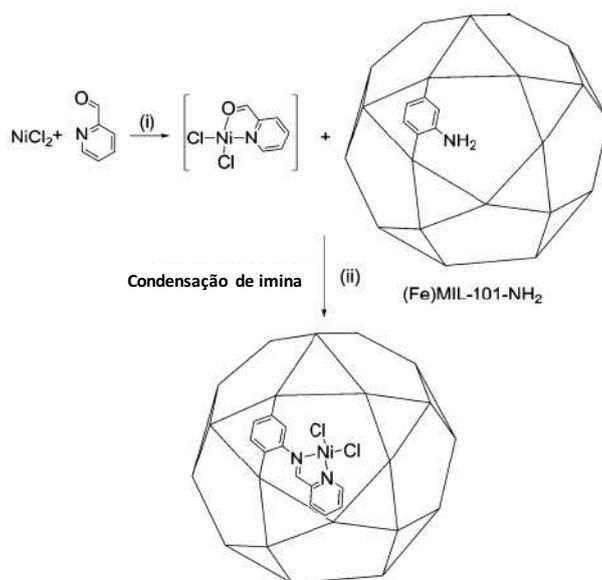
específica, propriedades eletrônicas do metal e dimensões do material. Consequentemente, proporcionando a otimização do ambiente reacional, analogamente ao controle alcançado utilizando catalisadores moleculares.<sup>8</sup>

Inicialmente, os estudos na área de MOFs eram focados na sua alta área específica a fim de aplicá-los nas áreas de armazenamento e separação de gases, que são consideradas áreas clássicas de aplicação dos MOFs.<sup>29</sup> Recentemente, o maior entendimento das suas propriedades físico-químicas e desenvolvimento de novas estruturas, têm possibilitado a ampliação das aplicações em áreas como armazenamento de energia<sup>30</sup>, conversão de CO<sub>2</sub>,<sup>31</sup> purificação de água,<sup>32,33</sup> catálise,<sup>34</sup> eletrocatalise,<sup>35</sup> além de aplicações na medicina como *drug delivery* e tratamento de tumores.<sup>36,37</sup>

### 2.3.1. Aplicações de MOFs na oligomerização do eteno

De acordo com a base de dados da plataforma *Web of Science*, o número total de artigos de pesquisa que envolvem a aplicação de MOFs em oligomerização de olefinas corresponde a 9, entre os anos de 2017 e 2022 (palavras chave: olefin oligomerization MOF). Esse dado pontua que a aplicação de MOFs como catalisadores ou precursores catalíticos na oligomerização de olefinas é um tema recente e terreno fértil para futuros estudos.

Ao nosso conhecimento, o primeiro MOF aplicado em oligomerização do eteno foi o Fe-MIL-101-NH<sub>2</sub>, que foi utilizado como suporte para um complexo molecular de Ni ativo na reação, resultando na heterogeneização do complexo em sítios isolados bem definidos. O MOF Fe-MIL-101-NH<sub>2</sub> é formado por clusters octaédricos de Fe<sup>3+</sup> triméricos, ligados por ligantes de 2-aminotereftalato, resultando em um MOF com poros volumosos, capazes de acomodar tanto as espécies organometálicas quanto os substratos. Dessa forma, o ligante funcionalizado com amina foi condensado com 2-piridinocarboxaldeído previamente coordenado com NiCl<sub>2</sub>, resultando em um catalisador à base de níquel organometálico suportado (conforme a **Figura 6**). O material foi aplicado na oligomerização do eteno utilizando Et<sub>2</sub>AlCl como co-catalisador, sob pressão de 30 bar de eteno. Os resultados indicaram seletividade de 90% para 1-buteno e atividade de 10455 mol de oligômeros formados/(mol Ni·h), o que corresponde a 205 g de buteno/(g de material MOF·h).<sup>38</sup>



**Figura 6.** Síntese *one-pot* do complexo de níquel ancorado no MOF Ni@(Fe)MIL-101.

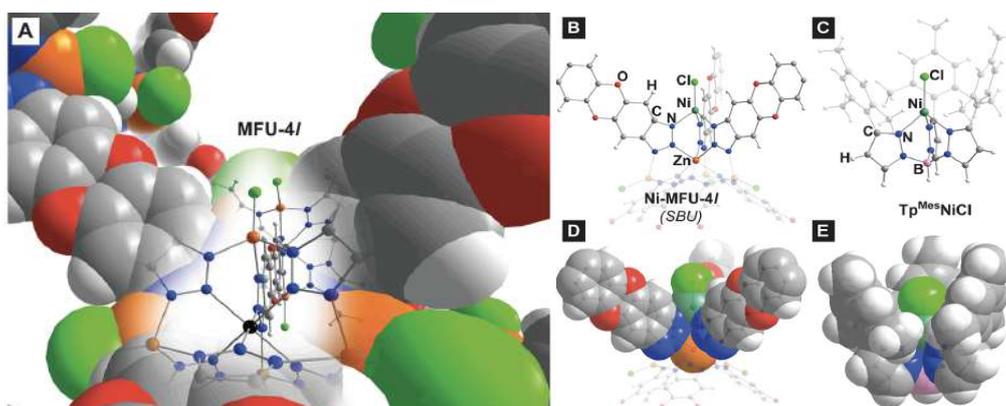
**Fonte:** Adaptado da literatura.<sup>38</sup>

A estratégia apresentada neste trabalho demonstra o potencial e versatilidade dos MOFs para desenvolvimento de catalisadores para oligomerização. Entretanto, a estratégia de ancorar o complexo no MOF acabou reduzindo a área específica do material de 1884 para 155 m<sup>2</sup>/g, o que pode ser atribuído à ocupação dos poros pelas moléculas do complexo, reduzindo a área superficial específica disponível para a reação.<sup>38</sup>

Além da estratégia de inserir catalisadores homogêneos nos poros do material, as SBUs dos MOFs também podem ser usadas diretamente como sítios ativos, com a vantagem de não reduzir a área superficial específica do material, além de eliminar a etapa de funcionalização pós-síntese. As SBUs agem como sítios ativos isolados suspensos na rede heterogênea. Tal estrutura pode resultar no aumento da vida útil do catalisador, pois evita a decomposição bimolecular e aumenta a seletividade através do ajuste do formato e tamanho dos poros.<sup>24</sup>

Estudos evidenciam que o processo de oligomerização utilizando MOFs ocorra através do mecanismo de inserção/coordenação (*Cossee-Arlman*), mencionado previamente. Efeitos de confinamento são esperados quando os sítios ativos são isolados em uma estrutura rígida e bem definida, resultando na otimização da estabilidade e seletividade, enquanto a acessibilidade do substrato aos poros é mantida. O efeito de confinamento do intermediário metal-alkil dentro dos poros do MOF pode impedir a inserção subsequente de outra molécula de eteno, favorecendo a produção de olefinas de cadeia curta, ou seja, evitando a isomerização das olefinas formadas.<sup>5,8</sup>

Metzger et al.<sup>24</sup> realizaram o processo de dimerização do eteno em 1-buteno, utilizando o MOF Ni-MFU-4l (onde MFU-4l =  $Zn_5Cl_4(BTDD)_3$ ,  $H_2BTDD = \text{bis}(1H-1,2,3\text{-triazolo}[4,5\text{-}b],[4',5'\text{-}i])\text{dibenzo}[1,4]\text{dioxina}$ ). Para obtenção do Ni-MFU-4l, os íons  $Zn^{2+}$  constituintes da estrutura de partida no MFU-4l foram parcialmente substituídos por Ni (**Figura 7**). O Ni-MFU-4l possui SBUs de Ni(II) com estrutura análoga aos complexos moleculares  $[TpMesNi]^+$  ( $TpMes = \text{HB}(3\text{-mesitilpirazolil})_3$ ), que são catalisadores promissores em meio homogêneo, porém sofrem com desativação devido à agregação do catalisador. De acordo com os resultados, o material Ni(1%)-MFU4l (contendo 1% de Ni) obteve uma seletividade de até 96,2% para 1-buteno, o que excede a seletividade do complexo molecular homogêneo análogo (87%). Além disso, o processo obteve consumo de eteno a uma taxa de  $41500 \text{ h}^{-1}$ , uma das atividades mais altas reportadas para sistemas heterogêneos até o momento.

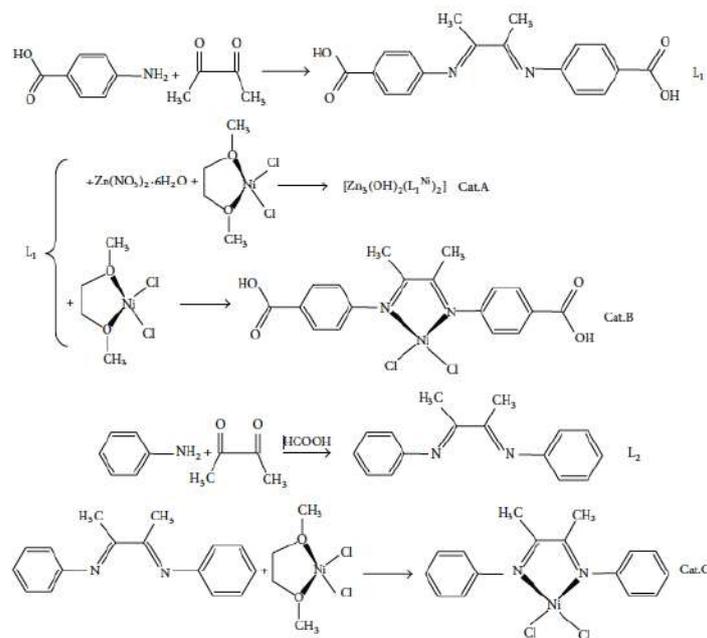


**Figura 7.** Representação da estrutura do Ni-MFU-4l e do análogo homogêneo  $[TpMesNi]^+$ .

**Fonte:** Adaptado da literatura.<sup>24</sup>

Uma estratégia eficiente na otimização das propriedades dos MOFs, que possibilita ajustar o tamanho de poros, geometria e a interação com as moléculas hospedeiras é a utilização de ligantes orgânicos mistos. Liu et al.<sup>39</sup> realizaram a síntese de três MOFs (MixMOF-a, MixMOF-b, e MixMOF-c) contendo diferentes proporções de dois ligantes orgânicos, resultando na fórmula  $Zn_4O(ABDC)_x(BDC)_{3-x}$  (onde ABDC = 2-amino benzeno-1,4-dicarboxilato e BDC = 1,4-benzeno dicarboxilato) (**Figura 8**). Os materiais foram modificados em um processo pós-sintético através da adição de 2-piridina carboxaldeído (PyCHO) e  $NiBr_2$ , obtendo complexos níquel imino-piridina suportados nos MOFs. Enquanto os MOFs não funcionalizados foram inativos na

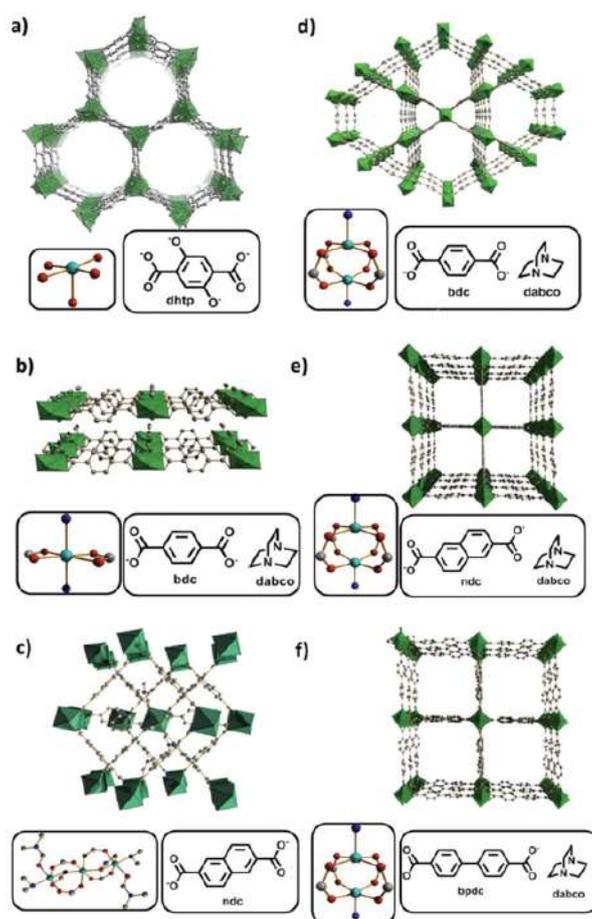
oligomerização do eteno, os MOFs funcionalizados com  $\text{NiBr}_2(\text{PyCHO})$ , foram ativos e se mostraram mais estáveis quando comparados ao seu análogo IRMOF-3-Ni. Além disso, os catalisadores MixMOFs-Ni apresentaram alta estabilidade frente as condições reacionais, pois mantiveram sua integridade estrutural, demonstrando que os centros ativos de Ni estão ancorados nos MOFs, e as reações de oligomerização ocorreram dentro dos seus poros, resultando em maior seletividade para dimerização de eteno.



**Figura 8.** Processo de síntese dos catalisadores MixMOF-a, MixMOF-b, e MixMOF-c.

**Fonte:** Liu et al.<sup>39</sup>

Arrozi et al.<sup>6</sup> realizaram a síntese de Ni-MOFs a partir de quatro SBUs e ligantes orgânicos diferentes, totalizando sete MOFs distintos (**Figura 9**). A performance desses materiais na oligomerização do eteno foi avaliada na presença de  $\text{Et}_2\text{AlCl}$  como co-catalisador. Todos os materiais testados, exceto o  $[\text{Ni}_2(\text{dhtp})]_n$  ( $\text{dhtp}$  = 2,5-dihidroxitereftalato), demonstraram altas atividades e seletividades para produção de olefinas de cadeias menores ( $\text{C}_4$  e  $\text{C}_6$ ), quando comparados ao catalisador molecular  $[\text{NiCl}_2(\text{bpy})]$ . O material  $[\text{Ni}_3(\text{ndc})_3(\text{DMF})_2((\text{CH}_3)_2\text{NH})_2]_n$  ( $\text{ndc}$  = 2,6-naftalenodicarboxilato) obteve a maior seletividade (56% para  $\text{C}_4$  e 44% para  $\text{C}_6$ ) e atividade de 49 mol/(mmol de Ni.h). A partir dos resultados, os autores observaram que a geometria da SBU influencia de forma significativa na atividade do catalisador, sendo que a geometria do tipo *paddle-wheel* (roda de pás) apresentou maiores taxas de conversão de eteno comparado as demais geometrias estudadas.

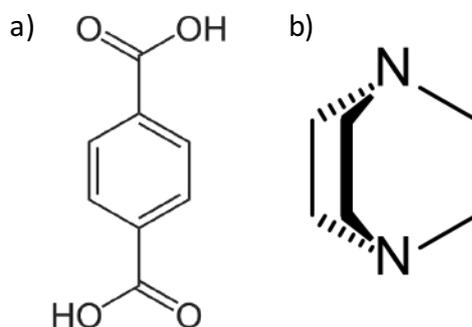


**Figura 9.** Estrutura dos MOFs sintetizados com seus ligantes orgânicos e *clusters* metálicos correspondentes.

**Fonte:** Arrozi et al.<sup>6</sup>

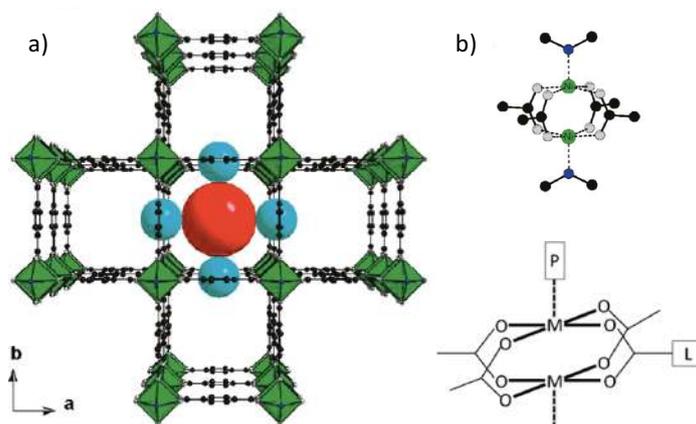
De acordo com Maniam e Stock<sup>10</sup>, a acessibilidade dos sítios ativos sofre forte influência da natureza e dimensões das SBUs. Portanto, *clusters* diméricos, como os apresentados por unidades *paddle-wheel*, podem resultar em menor efeito estérico, favorecendo a interação com as moléculas hospedeiras. Esses autores realizaram um estudo sistemático de MOFs contendo SBUs do tipo *paddle-wheel*, através de técnicas *high-throughput* (alto rendimento). Dentre outros blocos de construção, os autores avaliaram o sistema químico  $\text{Ni}^{2+}/\text{H}_2\text{BDC}/\text{DABCO}$  (onde  $\text{H}_2\text{BDC}$  = ácido benzeno-1,4-dicarboxílico, ou ácido tereftálico e DABCO = 1,4-diazabicyclo[2.2.2]octano) (**Figura 10**). O estudo foi conduzido através da variação de parâmetros de síntese, tais como a razão molar dos blocos de construção, influência da agitação, da concentração total e da fonte de Ni empregada. Dessa forma, o trabalho permitiu a determinação das melhores

condições sintéticas para obtenção de Ni-MOFs porosos. Além disso, foi possível elucidar a estrutura cristalina dos materiais através de diversas técnicas de caracterização.



**Figura 10.** Estrutura química dos ligantes orgânicos a) BDC e b) DABCO.

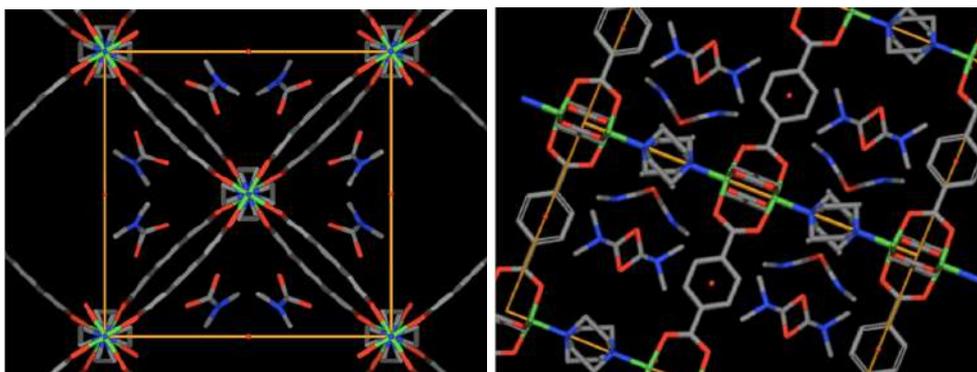
A unidade *paddle-wheel* do material  $\text{Ni}_2(\text{BDC})_2(\text{DABCO})$  é formada por quatro grupos carboxilato e dois ligantes DABCO nas posições axiais. Uma camada 2D é formada pela conexão das unidades *paddle-wheel* com os ligantes BDC, e as camadas são interconectadas, formando uma rede 3D em camadas pilarizadas com canais retangulares (**Figura 11**). O material possui uma rede cúbica, com poros quadrados, sendo que moléculas de solvente, dimetilformamida (DMF) e  $\text{H}_2\text{O}$  estão presentes como hospedeiras nos poros, e são constituintes da sua estrutura.



**Figura 11.** a) Estrutura 3D do  $\text{Ni}_2(\text{BDC})_2(\text{DABCO})$  e b) Representações da unidade *paddle-wheel* (P= pilar; L = camada, M = metal).

**Fonte:** Adaptada da literatura.<sup>10,40</sup>

A **Figura 12** demonstra a célula unitária do  $\text{Ni}_2(\text{BDC})_2(\text{DABCO})$  contendo moléculas de solvente dentro dos seus poros.<sup>6,10,41</sup>



**Figura 12.** Célula unitária do  $\text{Ni}_2(\text{BDC})_2(\text{DABCO})$  contendo moléculas de DMF e  $\text{H}_2\text{O}$  dentro dos poros.

**Fonte:** CSD database.<sup>42</sup>

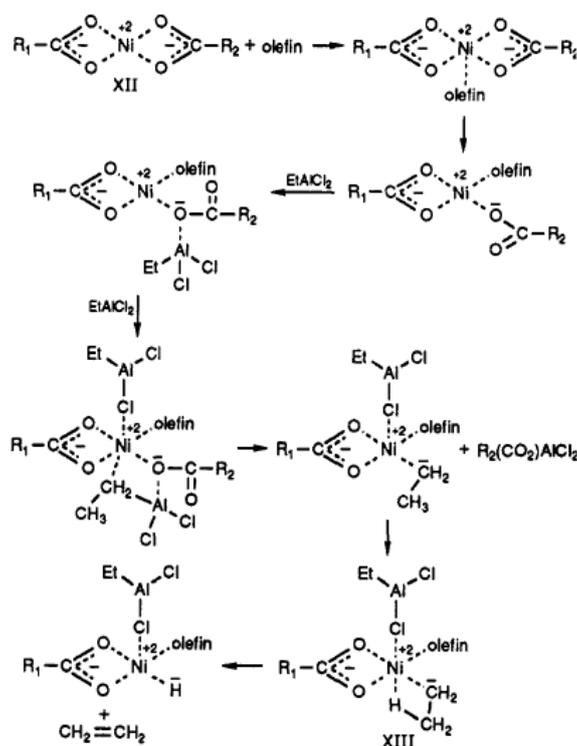
Recentemente, nosso grupo de pesquisa empregou o material  $\text{Ni}_2(\text{BDC})_2(\text{DABCO})$  em reações de oligomerização do eteno, utilizando o co-catalisador EASC (Sesquicloreto de etil alumínio)<sup>9</sup>. O material foi sintetizado de acordo com o método proposto por Maniam e Stock<sup>10</sup> na relação molar correspondente à (1  $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  : 0,33  $\text{H}_2\text{DBC}$  : 1 DABCO). Foram obtidos dois polimorfos,  $\text{MOF}_1\text{DMF}$  e  $\text{MOF}_2\text{DCM}$ , sendo que o último sofreu troca de solvente (*solvent exchange*) com diclorometano. De acordo com os resultados obtidos, o  $\text{MOF}_1\text{DMF}$ , apresentou alta atividade catalítica e alta seletividade para butenos (100%), além de 34% de seletividade para  $\alpha$ -butenos. O  $\text{MOF}_2\text{DCM}$  também apresentou 100% de seletividade para butenos, sendo 33% para  $\alpha$ -butenos, após ativação térmica a 100 °C por 72 h. Além disso, os materiais se mantiveram ativos após dois ciclos de reuso.

Apesar dos resultados promissores, foi observado que a estrutura dos MOFs sofreu danos após a reação catalítica, pois houve lixiviação e redução da atividade catalítica no decorrer dos ciclos. Isto pode ser explicado pela necessidade de dois sítios de coordenação livres para que o ciclo catalítico ocorra, sendo um sítio utilizado para promover a formação da espécie ativa (Ni-alquil ou Ni-H) a partir da adição do co-catalisador, e o outro sítio utilizado para a associação de uma molécula de eteno<sup>6</sup>. Como pode ser observado na estrutura do  $\text{Ni}_2(\text{BDC})_2(\text{DABCO})$ , o sítio ativo de Ni já possui 18 elétrons de valência, portanto, está saturado. Dessa forma, ligações Ni-L (L = ligante) são quebradas para que os dois sítios de coordenação sejam disponibilizados. Embora não experimentalmente comprovado, a quebra das ligações nos MOFs pode ser especulada

através de um estudo prévio da utilização de complexos de Ni contendo ligantes carboxilato para oligomerização de olefinas.

A **Figura 13** representa o mecanismo de formação da espécie ativa Ni-H utilizando um precursor catalítico composto por Ni ligado a ligantes carboxilato nas duas extremidades. Neste exemplo, utilizou-se o co-catalisador EtAlCl<sub>2</sub> (Dicloreto de Etilalumínio), que inicialmente se complexa com um dos átomos de oxigênio do complexo XII, em seguida, outra molécula de alquilalumínio se coordena ao Ni através de uma ponte entre os átomos de Cl, e assim, possibilita a neutralização da carga negativa no átomo de oxigênio que então, auxilia na liberação do sal R<sub>2</sub>COOA1Cl<sub>2</sub>. Assim o átomo de Ni no complexo XIII está insaturado, e um rearranjo de ligações internas resulta na formação da espécie Ni-H.<sup>43</sup>

Supõe-se que o mecanismo de oligomerização empregando o material Ni<sub>2</sub>(BDC)<sub>2</sub>(DABCO), siga etapas similares as descritas anteriormente para o complexo de Ni. Dessa forma, resultando na quebra das ligações entre os centros metálicos e os ligantes carboxilato, que representa o colapso da estrutura do MOF após a reação catalítica.



**Figura 13.** Mecanismo de formação de hidreto em oligomerização catalisada por Ni coordenado a ligantes carboxilato.

Fonte: Skupinska.<sup>43</sup>

Dessa forma, a inserção de um segundo metal, que seja inativo na reação de oligomerização, na estrutura do MOF, evitaria a destruição completa da rede cristalina do MOF durante a reação, aumentando o seu tempo de vida e possibilitando a sua eventual reutilização por ciclos catalíticos consecutivos. Além disso, sabe-se que a utilização de dois metais na SBU do MOF pode resultar em aprimoramento das suas propriedades estruturais para determinadas aplicações.

### 2.3.2. MOFs bimetálicos

Apesar do grande número de trabalhos publicados na área de MOFs nas últimas décadas, os trabalhos iniciais se dedicaram, principalmente ao estudo de redes formadas por apenas um metal (monometálicos) e um ligante. Enquanto isso, o estudo de MOFs bimetálicos (ou heterometálicos), cujas unidades inorgânicas são compostas por dois metais diferentes, é recente e pode resultar na descoberta de propriedades intrínsecas inovadoras.<sup>29,44</sup>

Portanto, a incorporação de um segundo metal na estrutura dos MOFs é considerada uma maneira de ampliar as suas possibilidades de aplicação. Dessa forma, a substituição parcial dos átomos metálicos da SBU possibilita a ocorrência de efeitos sinérgicos entre os dois metais constituintes, além da realização de reações *tandem*, onde cada metal tem uma funcionalidade específica.<sup>45</sup>

MOFs bimetálicos podem otimizar as atividades e/ou seletividades de reações catalíticas heterogêneas, a partir da ativação dos reagentes e redução da barreira energética. Logo, MOFs bimetálicos têm demonstrado atividades aprimoradas em reações catalíticas de oxidação, redução, condensação, adição e substituição.<sup>45</sup>

Fu e colaboradores<sup>46</sup> aplicaram MOFs bimetálicos MOF-74(Cu/Co), na reação de oxidação do estireno, variando as proporções Cu/Co. O material MOF-74(Cu) obteve apenas 0,6% de conversão, com 100% de seletividade para benzaldeído, enquanto o MOF-74(Co), obteve atividade de 47,3% de atividade, com redução da seletividade para benzaldeído para 35%. Já para os materiais bimetálicos, maiores concentrações de  $\text{Co}^{2+}$  incorporados no MOF-74(Cu) aumentaram a capacidade de conversão de estireno, enquanto reduziram a seletividade para benzaldeído. Enquanto uma mistura física dos materiais monometálicos apresentou atividades reduzidas, indicando a ocorrência de um efeito combinado entre os metais Cu e Co presentes na mesma rede cristalina.

Giménez-Marqués et al.<sup>47</sup> realizaram a síntese de MOFs MIL-100( $\text{Fe}^{2+}/\text{Ni}^{2+}$ ), variando as proporções dos metais. Os materiais foram aplicados como catalisadores na

reação Prins, que é uma reação modelo catalisada por ácido. A reação consiste na síntese de nopol via condensação de Prins de  $\beta$ -pineno e paraformaldeído. De acordo com os resultados obtidos, o MOF monometálico MIL-100(Fe) obteve uma conversão menor que 20%. Os materiais bimetálicos obtiveram conversões entre 70 e 100%. A hipótese proposta pelos autores para o aprimoramento da performance catalítica foi que a incorporação de Ni(II) pode ter resultado na distorção da rede cristalina, facilitando o acesso do substrato aos sítios catalíticos de Fe(III).

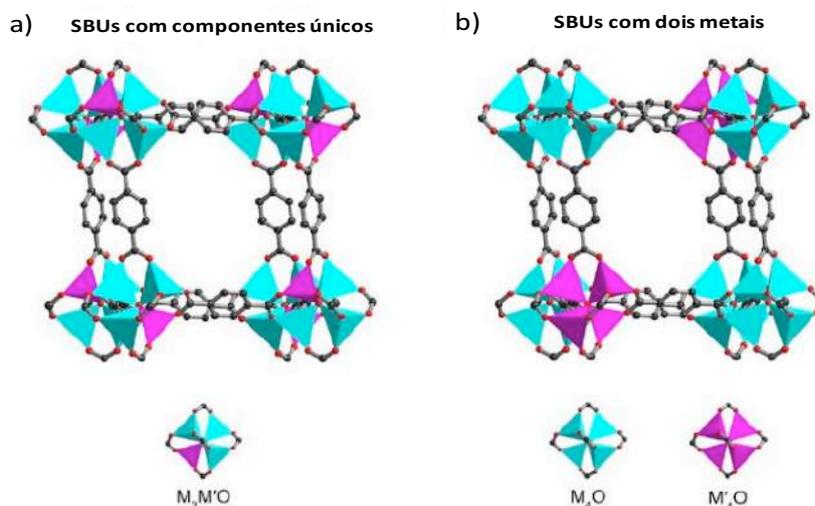
MOFs bimetálicos podem ser obtidos através de modificação pós-sintética. Por exemplo, o processo de *metal ion-exchange* (troca de íon metálico) pode resultar em estruturas que não seriam obtidas através de síntese direta.<sup>48</sup> A operação de troca metálica deve ocorrer parcialmente e sem alterar a estrutura cristalina da rede. Entretanto, é possível que o metal se deposite na superfície da SBU, em um ligante livre ou ficar na superfície do MOF na forma de óxidos metálicos.<sup>45</sup>

Também é possível que a estrutura adquira uma configuração *core-shell* (núcleo-casca). Quando aplicados em reações catalíticas os sítios metálicos localizados no exterior da partícula, desempenham maiores atividades, indicando que reagiram mais rápido comparados aos sítios localizados no núcleo rígido.<sup>45</sup>

A proporção entre os metais pode ser ajustada ou controlada a fim de obter melhores resultados em diversas aplicações. A distribuição dos metais pode ser classificada em solução sólida ou estrutura *core-shell* (núcleo-casca). Em soluções sólidas, a distribuição dos metais pode ser deslocalizada ou homogênea através da estrutura cristalina, podendo ser obtidas por síntese direta, modificações pós-sintética, ou com o emprego de *templates*. As soluções sólidas podem adotar dois tipos de configuração em distribuições homogêneas: 1) nas SBUs com componentes únicos, dois metais diferentes estão presentes na mesma SBU, e essas SBUs de metais mistos estão distribuídas homogêneas por toda a extensão do MOF (**Figura 14a**). 2) nas SBUs com dois metais, cada SBU consiste do mesmo tipo de metal, porém estas SBUs de um único metal estão distribuídas homogêneas pelo MOF (**Figura 14b**). Dessa forma, quando os dois metais possuem raios metálicos e esfera de coordenação similares, há maior probabilidade de co-existirem na mesma SBU (cenário 1). De acordo com estudos, a co-existência de metais na mesma SBU resulta em efeitos sinérgicos mais pronunciados.<sup>45</sup>

Já o modelo *core-shell*, se caracteriza por uma casca quimicamente diferente do núcleo, integrados em uma mesma estrutura. Estes podem ser obtidos através de síntese

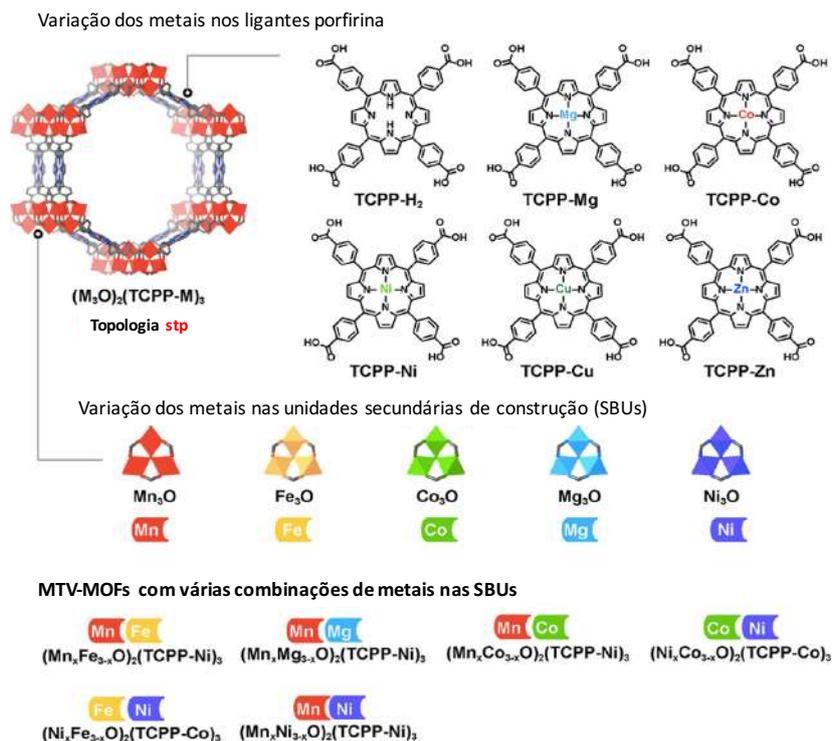
induzida pela semente de um MOF na superfície de outro MOF, através de *metal exchange* (troca metálica) pós-sintética ou por síntese *one-pot* (único recipiente).<sup>45</sup>



**Figura 14.** Representação dos dois cenários de distribuição dos metais pelas SBUs de MOFs bimetálicos.

**Fonte:** Adaptado de Chen et al.<sup>45</sup>

A homogeneidade da distribuição dos metais é um ponto crucial na síntese desse tipo de materiais, já que esta propriedade pode interferir na atividade catalítica dos MOFs. O trabalho publicado por Liu et al.<sup>49</sup> demonstra que SBUs compostas por uma mistura homogênea de metais resultaram em melhores resultados catalíticos na foto-oxidação de 1,5-diidroxinaftaleno como reação teste, quando comparadas aos materiais cujas SBUs diferem na composição metálica, ou seja, apresentam SBUs contendo apenas um tipo de metal. Além disso, os MOFs bimetálicos demonstraram atividades superiores ao análogo monometálico. Os autores sintetizaram MOFs de composição  $(M_3O)_2(TCPPM)_3$  (onde, TCPPM = tetraquis(4-carboxifenil)porfirina, e M = metal), com SBUs de geometria trigonal,  $M_3O$ ,  $Mg_3O$ ,  $Mn_3O$ ,  $Co_3O$ ,  $Ni_3O$  e  $Fe_3O$ , incluindo SBUs de metais mistos,  $Mn_xFe_{3-x}O$ ,  $Ni_xFe_{3-x}O$ ,  $Co_xNi_{3-x}O$ ,  $Mn_xCo_{3-x}O$ ,  $Mn_xMg_{3-x}O$  e  $Mn_xNi_{3-x}O$  (**Figura 15**), nomeados MTV-MOFs (MOFs multivariados), pois seus ligantes orgânicos possuem múltiplos grupos funcionais.



**Figura 15.** Série MOFs  $(M_3O)_2(TCPP-M)_3$ , construída por cinco SBUs diferentes, seis ligantes de porfirina diferentes e MTV-MOFs com SBUs de metal misto.

**Fonte:** Adaptado de Liu et al.<sup>49</sup>

Portanto, a síntese de MOFs bimetálicos a partir dos metais Ni (ativo em oligomerização de olefinas) e Zn (a priori, inativo) é uma estratégia promissora para otimizar as propriedades do material  $Ni_2(BDC)_2(DABCO)$ , que já se mostrou ativo na reação de oligomerização em estudos anteriores. Além de um possível efeito sinérgico nas propriedades do MOF, a adição de Zn dilui a quantidade de sítios ativos, favorecendo sua dispersão ao longo dos sólidos e, não menos importante, o manuseio dos materiais, diminuindo erros derivados da baixa quantidade de precursor catalítico necessário para as reações de oligomerização.

### 3. OBJETIVOS

O objetivo geral do trabalho consiste na avaliação da estabilidade e performance catalítica de MOFs bimetálicos baseados em Ni e Zn aplicados na reação de oligomerização do eteno, em comparação a MOFs monometálicos baseados em Ni.

Os objetivos específicos são:

- a) Sintetizar MOFs bimetálicos baseados nos ligantes DABCO e BDC e metais Ni e Zn;
- b) Caracterizar os materiais obtidos;
- c) Realizar testes de estabilidade dos materiais frente as condições reacionais;
- d) Realizar reações de oligomerização do eteno utilizando os MOFs;
- e) Realizar testes de reciclo para avaliar a possibilidade de reuso dos materiais;
- f) Relacionar resultados catalíticos com as propriedades dos catalisadores empregados.

### 4. METODOLOGIA EXPERIMENTAL

Nesta seção serão descritos os reagentes empregados na síntese das redes metalorgânicas e nos processos pós-sintéticos realizados. Em seguida serão abordadas as diferentes estratégias de síntese dos MOFs: sob refluxo, em autoclave, e em 2 etapas de adição das fontes metálicas.

Em seguida, serão destacados os processos pós-síntese, que foram *healing* (cura), *metal-exchange* (troca metálica), recobrimento com SiO<sub>2</sub> e com o polímero PLA, e testes de estabilidade no meio reacional.

Também serão descritas as condições de análise das técnicas de caracterização empregadas. Por fim serão apresentadas as condições reacionais para realização das reações de oligomerização, bem como as do teste de reciclo.

#### 4.1. Reagentes utilizados e pureza

Os ligantes orgânicos utilizados foram o ácido tereftálico (H<sub>2</sub>BDC) da marca Sigma-Aldrich, 1,4-diazabicyclo[2.2.2]octano (DABCO) da Sigma-Aldrich. Nitrato de zinco, Zn(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> .xH<sub>2</sub>O (Sigma-Aldrich), seco sob vácuo e Ni(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>.6H<sub>2</sub>O (Vetec) foram empregados como fontes de Zn e Ni , respectivamente. Os solventes utilizados foram

dimetilformamida (DMF) e tolueno, das marcas Sigma-Aldrich e Vetec, respectivamente. O CTAB (Brometo de Hexadeciltrimetilamônio) utilizado foi da marca Sigma-Aldrich e o TEOS (Ortossilicato de tetraetila), da marca Tokio Chemical Industries (TCI).

O tolueno empregado como solvente nas reações catalíticas foi seco com sódio metálico (Sigma-Aldrich) e benzofenona (Vetec), e posteriormente destilado antes do uso nas reações catalíticas.

O co-catalisador utilizado foi o Sesquicloreto de Etil Alumínio (EASC) da marca Acros Organics. O reagente é diluído em hexano na concentração de 0,4 mol/L.

## 4.2. Síntese dos MOFs

Para a síntese dos MOFs estudados neste trabalho, inicialmente foram empregadas soluções dos reagentes em dimetilformamida nas seguintes molaridades (mol/L): 1 Ni(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>.6H<sub>2</sub>O, 0,33 H<sub>2</sub>DBC e 1 DABCO. A razão molar Ni/Zn empregada nas sínteses dos MOFs bimetálicos foi 1:1. MOFs sintetizados em refluxo foram nomeados M-MOF-R, no qual “M” representa o metal utilizado e “R” está relacionado à síntese em refluxo. Analogamente, no caso das sínteses em autoclave os materiais foram nomeados como M-MOF-A. Por último, nas sínteses dos materiais realizados em duas etapas, a ordem de adição dos reagentes e o modo de síntese foram considerados na nomenclatura da amostra, por exemplo, a nomenclatura NiZn-R representa a síntese em refluxo com adição inicial de Ni e posterior adição de Zn.

### 4.2.1. Síntese dos MOFs em refluxo

#### *Síntese do Ni-MOF-R*

A síntese do Ni-MOF ocorreu a partir da dissolução de 1,450 g de Ni(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>.6H<sub>2</sub>O (5 mmol) em 5 mL de DMF, 0,857 g de BDC (5 mmol) em 15,6 mL de DMF, e de 0,561 g de DABCO (5 mmol) em 5 mL de DMF. As soluções foram transferidas para um balão Schlenk, seguido da adição de 25 mL de DMF. A mistura ficou sob refluxo por 48 horas a 110 °C. Em seguida, o sólido foi separado através de filtração sob vácuo e lavado com cerca de 30 mL de DMF. Posteriormente, o material foi seco em estufa a 60 °C *overnight*, obtendo o Ni-MOF-R, um sólido verde claro.

#### *Síntese do Ni/Zn-MOF-R*

Dissolveu-se 0,730 g de  $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  (2,5 mmol) em 5 mL de DMF, 0,470 g de  $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$  (2,5 mmol) em 5 mL de DMF, e 0,856 g de BDC (5 mmol) em 15,6 mL de DMF, e por fim, 0,560 g de DABCO (5 mmol) em 5 mL de DMF. As soluções foram transferidas para um balão Schlenk, com adição de mais 25 mL de DMF. A mistura ficou sob refluxo por 48 horas a 110 °C. Em seguida, o sólido foi separado através de filtração sob vácuo e foi lavado com cerca de 30 mL de DMF. Posteriormente, o material foi seco em estufa a 60 °C *overnight*, obtendo o Ni/Zn-MOF-R, um sólido verde claro.

#### *Síntese do Zn-MOF-R*

Foram adicionados a um balão Schlenk, soluções preparadas a partir de 0,940 g de  $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$  (5 mmol) em 5 mL de DMF, juntamente com 0,856 g de BDC (5 mmol) em 15,6 mL de DMF, e 0,560 g de DABCO (5 mmol) em 5 mL de DMF, com adição de mais 25 mL de DMF. A mistura ficou sob refluxo por 48 horas a 110 °C. Em seguida, o sólido foi separado através de filtração sob vácuo e foi lavado com cerca de 30 mL de DMF. Posteriormente, o material foi seco em estufa a 60 °C *overnight*, obtendo o Zn-MOF-R, um sólido de cor branca.

#### 4.2.2. Síntese de MOFs em autoclave

Também foram sintetizados o MOF monometálico Ni-MOF-A e bimetálico Ni/Zn-MOF-A, em autoclave, em modo estático, a fim de avaliar a influência do método de síntese, bem como da agitação nas propriedades dos materiais.

#### *Síntese do Ni-MOF-A*

Foram adicionados a uma autoclave de aço inoxidável revestida internamente com teflon, 0,363 g de  $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  (1,2 mmol), 0,214 g de BDC (1,2 mmol) e 0,140 g de DABCO (1,2 mmol), juntamente com 12,5 mL de DMF. A solução obtida foi submetida a aquecimento em estufa a 110 °C por 48 horas em condições estáticas. Em seguida, o sólido resultante foi separado através de filtração à vácuo, lavado com alíquotas de DMF e seco em estufa a 60 °C *overnight*, obtendo um sólido verde claro, que foi designado Ni-MOF-A.

### *Síntese do Ni/Zn-MOF-A*

Foram adicionados a uma autoclave de aço inoxidável revestida internamente com teflon, 0,183 g de  $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  (0,6 mmol), 0,118 g de  $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$  (0,6 mmol), 0,214 g de BDC (1,2 mmol) e 0,140 g de DABCO (1,2 mmol), juntamente com 12,5 mL de DMF. A solução obtida foi submetida a aquecimento em estufa a 110 °C por 48 horas em condições estáticas. Em seguida, o sólido resultante foi separado através de filtração à vácuo, lavado com alíquotas de DMF e seco em estufa a 60 °C *overnight*, obtendo um sólido verde claro, que foi nomeado Ni/Zn-MOF-A.

### 4.2.3. Síntese de MOFs em 2 etapas

Com o objetivo de avaliar a influência da ordem de adição dos metais e do método de síntese, foram sintetizados MOFs em 2 etapas de adição das fontes metálicas, sob refluxo e em autoclave.

Dessa forma, considerando os materiais obtidos sob refluxo, para o Ni-Zn-R, o Ni foi adicionado juntamente aos ligantes, e a fonte de Zn foi adicionada 24 horas depois. Na síntese do Zn-Ni-R, o Zn foi adicionado primeiro. Os materiais obtidos em autoclave foram o Ni-Zn-A, ao qual o Ni foi adicionado primeiro, e o Zn-Ni-A, ao qual o Zn foi adicionado primeiro.

### *Síntese do Ni-Zn-R*

Foram adicionados em balão Schlenk, soluções de 0,731 g de  $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  (2,5 mmol) dissolvido em 5 mL de DMF, 0,856 g de BDC em 15,6 mL de DMF e 0,140 g de DABCO em 5 mL de DMF. A mistura foi aquecida a 110 °C sob refluxo por 24 horas. Após 24 horas, foram adicionados 0,472 g de  $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$  (2,5 mmol) dissolvido em 5 mL de DMF, e a mistura foi aquecida a 110 °C sob refluxo por 24 horas adicionais. Em seguida, o sólido resultante foi separado através de filtração à vácuo, lavado com alíquotas de DMF e seco em estufa a 60 °C *overnight*, obtendo um sólido verde claro, que foi nomeado Ni-Zn-R.

### *Síntese do Zn-Ni-R*

Foram adicionados em um balão Schlenk, 0,472 g de  $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$  (2,5 mmol) dissolvido e 5 mL de DMF, 0,856 g de BDC (5 mmol) em 15,6 mL de DMF e 0,140 g de DABCO (5 mmol) em 5 mL de DMF. A mistura foi aquecida a 110 °C sob refluxo por

24 horas. Após 24 horas, foram adicionados 0,731 g de  $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  (2,5 mmol) dissolvido em 5 mL de DMF, e a mistura foi aquecida a 110 °C sob refluxo por mais 24 horas. Em seguida, o sólido resultante foi separado através de filtração à vácuo, lavado com alíquotas de DMF e seco em estufa a 60 °C *overnight*, obtendo um sólido verde claro, que foi nomeado Zn-Ni-R.

#### *Síntese do Ni-Zn-A*

Foram adicionados a uma autoclave de aço inoxidável revestida internamente com teflon, 0,183 g de  $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  (0,6 mmol), juntamente com 0,214 g de BDC (1,2 mmol) e 0,140 g de DABCO (1,2 mmol) e 12,5 mL de DMF. A solução foi submetida a aquecimento em estufa a 110 °C por 24 horas, em modo estático. Após 24 horas, foi adicionada a fonte de Zn, 0,118 g de  $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$  (0,6 mmol) e a mistura foi submetida a aquecimento em estufa a 110 °C por mais 24 horas. Em seguida, o sólido resultante foi separado através de filtração à vácuo, lavado com alíquotas de DMF e seco em estufa a 60 °C *overnight*, obtendo um sólido verde claro, que foi nomeado Ni-Zn-A.

#### *Síntese do Zn-Ni-A*

Foram adicionados a uma autoclave de aço inoxidável revestida internamente com teflon, 0,118 g de  $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$  (0,6 mmol), juntamente com 0,214 g de BDC (1,2 mmol) e 0,140 g de DABCO (1,2 mmol) e 12,5 mL de DMF. O gel obtido foi submetido a aquecimento em estufa a 110 °C por 24 horas, em modo estático. Após 24 horas, foi adicionada a fonte de Ni, 0,183 g de  $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  (0,6 mmol) e a mistura foi submetida a aquecimento em estufa a 110 °C por mais 24 horas. Em seguida, o sólido resultante foi separado através de filtração à vácuo, lavado com alíquotas de DMF e seco em estufa a 60 °C *overnight*, obtendo um sólido verde claro, que foi nomeado Zn-Ni-A.

### **4.3. Processo de *healing* (cura)**

O processo denominado *healing* (do português, cura) tem por objetivo recristalizar um MOF que sofreu mudanças estruturais (decomposição, mudança de fase, etc) utilizando condições solvotérmicas similares as utilizadas no seu processo inicial de síntese. Nesse trabalho, a amostra Ni-MOF-R, cuja análise de difração de raios X indicava perda da cristalinidade devido a decomposição parcial da estrutura, foi utilizada para o processo de cura. O procedimento consistiu na redispersão de 1 g do material em 50 mL

de DMF, submetendo o mesmo a aquecimento sob refluxo a 110 °C por 48 horas, com posterior filtração sob vácuo, lavagem com alíquotas sucessivas de DMF e secagem em estufa a 60 °C *overnight*, obtendo o material nomeado *Healing*.

#### **4.4. Processo de *metal exchange* (troca metálica)**

Este processo foi realizado a fim de substituir o metal Zn presente na estrutura cristalina do Zn-MOF-R previamente preparado, por átomos de Ni, adicionados pós-síntese. Dessa forma, utilizou-se 0,740 g de Zn-MOF-R ao qual foram adicionados 0,039 g de Ni(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>.6H<sub>2</sub>O, juntamente com 50 mL de DMF. A mistura foi submetida a aquecimento sob refluxo a 110 °C por 24 horas, com posterior filtração sob vácuo, lavagem com alíquotas sucessivas de DMF e secagem em estufa a 60 °C *overnight*, resultando no material nomeado *Metal exchange*.

#### **4.5. Estabilidade em tolueno/EASC**

Uma vez que as reações catalíticas utilizam o co-catalisador EASC em tolueno seco, testes de estabilidade dos MOFs foram realizados de maneira a comprovar a estabilidade estrutural deles no meio reacional. Para o teste de estabilidade em tolueno, 500 mg do MOF Ni/Zn-MOF-R foram mantidos sob agitação em um frasco Schlenk sob atmosfera de argônio, contendo 10 mL de tolueno previamente seco. Após decorrido o tempo de 1 hora, o material foi filtrado sob vácuo, e em seguida seco a 50 °C em estufa *overnight*. Para realização do teste de estabilidade em EASC, 500 mg do MOF Ni/Zn-MOF-R foram expostos a 5 mL de EASC durante 1 hora. Posteriormente, o material foi filtrado sob vácuo, e então seco em estufa a 60 °C.

A análise de DRX foi empregada a fim de avaliar a integridade da estrutura após os testes de estabilidade em tolueno seco e EASC. É importante ressaltar que a utilização de tolueno seco foi essencial para a manutenção da integridade dos MOFs. Além disso, o material bimetalico Ni/Zn-R foi submetido à análise de DRX após a reação de oligomerização.

#### 4.6. Recobrimento com SiO<sub>2</sub>

O processo de recobrimento do material Ni-MOF-R com sílica foi realizado com o intuito de proteger a estrutura do material, aumentando sua estabilidade frente a água/umidade.

O procedimento foi adaptado de Li et al.<sup>50</sup> e consistiu inicialmente em preparar uma dispersão do MOF (0,506 g de Ni-MOF-R) em metanol (5 mL). Em seguida, a dispersão anterior foi adicionada à uma solução de 0,250 g de DABCO (agente de hidrólise do TEOS) em 21 mL de metanol. A mistura foi colocada em ultrassom durante 5 min, e em seguida adicionou-se 0,154 g do surfactante CTAB (Brometo de Hexadeciltrimetilamônio), agitando a mistura por 20 min. Posteriormente, 0,40 mL de TEOS (Ortossilicato de tetraetila - fonte de sílica) foi adicionada gota-a-gota à mistura anterior.

A mistura obtida foi submetida à agitação durante 1 h, filtrada a vácuo e lavada com metanol (15 mL), seca em estufa a 100 °C, e por fim calcinada em mufla a 250 °C (taxa de aquecimento de 10°C/min), sob fluxo de He, por 7 horas, com o objetivo de remover o surfactante CTAB. Foi obtido o material denominado Si-MOF.

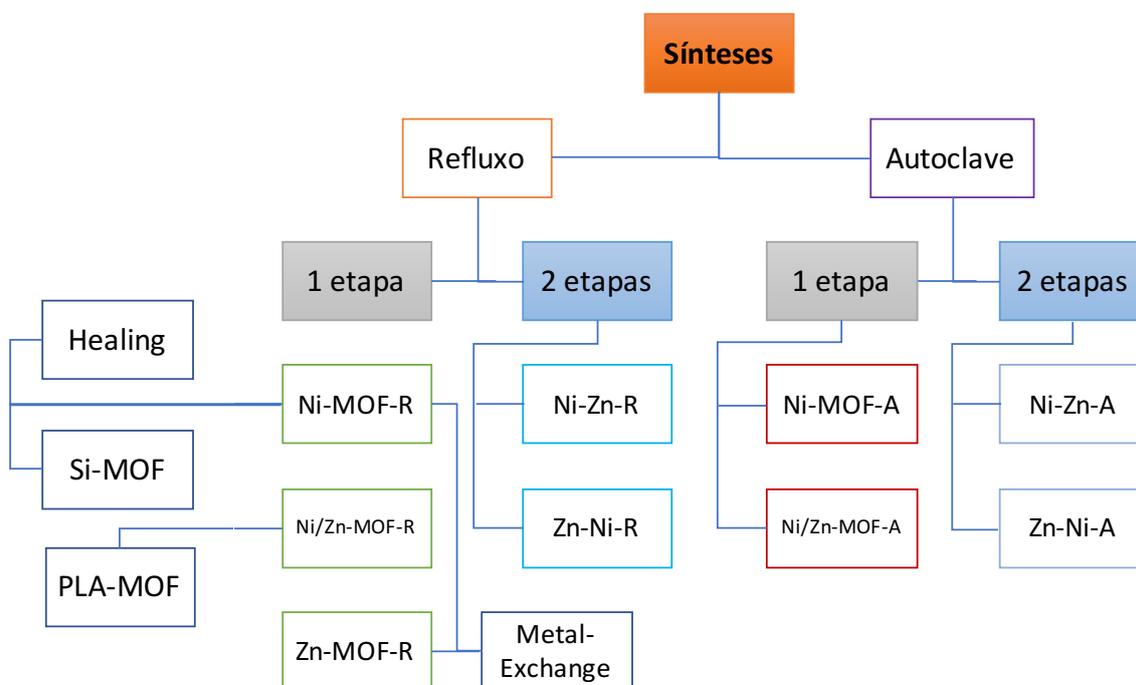
#### 4.7. Recobrimento com polímero poliácido láctico (PLA)

O material Ni/Zn-MOF-R foi recoberto com o polímero PLA (poliácido láctico) como uma estratégia de aumento da estabilidade do material em relação à presença de água ou umidade.

O procedimento ocorreu analogamente à síntese sob refluxo descrita para o Ni/Zn-MOF-R. Para tal foram utilizados 0,730 g de Ni(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>.6H<sub>2</sub>O dissolvidos em 5 mL de DMF e 0,470 g de Zn(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>.xH<sub>2</sub>O (previamente seco sob vácuo) dissolvidos em 5 mL de DMF com as fontes metálicas, as quais foram adicionados a uma solução de 0,560 g de DABCO contido em 5 mL de DMF e 0,855 g de BDC contido em 15,6 mL de DMF. Adicionou-se 25 mL de DMF à mistura que foi mantida sob refluxo por 48 h a 110 °C, posteriormente filtrada e lavada com 15 mL de DMF, e por fim seca em estufa a 60 °C *overnight*, resultando no material PLA-MOF.

#### 4.8. Resumo das sínteses realizadas no trabalho

A **Figura 16** representa um fluxograma relacionando todos os materiais sintetizados no trabalho, bem como o método de síntese empregado em cada caso.



**Figura 16.** Fluxograma relacionando as sínteses realizadas.

#### 4.9. Técnicas de caracterização

Os materiais cujo processo de síntese foi descrito na seção anterior, foram submetidos à uma série de técnicas de caracterização, cuja metodologia será detalhada em seguida.

##### 4.9.1. Difração de Raios X (DRX)

As análises de difração de raios X (DRX) foram realizadas em um difratômetro Rigaku Miniflex II Desktop usando radiação  $\text{CuK}\alpha$  ( $\lambda = 1,54 \text{ \AA}$ ), voltagem do tubo de raios X de 30 kV e corrente de 15 mA. Os difratogramas de raios X obtidos foram comparados com difratogramas de referência obtidos da base de dados CCDC (*The Cambridge Crystallographic Data Centre*).

#### 4.9.2. Espectrometria de absorção atômica com chama (FAAS)

A porcentagem de metal presente nos MOFs foi determinada através da análise de espectrometria de Absorção Atômica com Chama (*Flame Atomic Absorption Spectrometry* – FAAS), em equipamento Perkin-Elmer -AAAnalyst 200, utilizando lâmpadas de cátodo oco (LUMINATM Hollow Cathode Lamp – Perkin-Elmer). As amostras foram decompostas em 2 mL de ácido sulfúrico (H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) de alta pureza, e aquecidas a 100 °C durante 5 min. Em seguida, as amostras foram resfriadas a temperatura ambiente e foram adicionadas 10 gotas de peróxido de hidrogênio. As amostras foram transferidas para frascos de polipropileno contendo 5 mL de água ultra purificada e então, analisadas por FAAS.

#### 4.9.3. Análise Termogravimétrica (TGA)

As curvas termogravimétricas foram obtidas em um SDT Q600 produzido pela TA Instruments, utilizando fluxo de ar sintético (100 mL/min) com rampa de 20 °C/min na faixa de temperatura de 25 a 600 °C. A técnica permite o monitoramento da variação de massa de um material de acordo com o aumento gradativo da temperatura. Dessa forma, é possível determinar a estabilidade térmica do material em estudo.<sup>49</sup>

#### 4.9.4. Microscopia Eletrônica de Varredura acoplada à Espectroscopia de Energia Dispersiva (MEV-EDS)

A morfologia dos materiais foi estudada por Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) utilizando um microscópio ZEISS Ultra-55. As amostras em pó foram depositadas na superfície de uma fita dupla face e analisadas sem recobrimento metálico através de detecção de elétrons secundários. O mapeamento elementar das amostras foi realizado através da técnica de Espectroscopia de Energia Dispersiva (EDS).

#### 4.9.5. Análise elementar de carbono, hidrogênio e nitrogênio (CHN)

Um dos métodos principais de determinação e quantificação destes elementos é a microanálise, onde as amostras são degradadas por uma combustão instantânea e completa em torno de 1000 °C, gerando gases característicos como CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O e N<sub>2</sub>. Estes gases são transportados e separados seletivamente até sensores ou colunas de um cromatógrafo de massas (CG). A medida ocorre de acordo com sua condutividade térmica, gerando sinais proporcionais as concentrações de cada um dos componentes individuais do composto orgânico ou inorgânico. As amostras dos compostos orgânicos

foram determinadas por microanálise química elementar de CHN utilizando um aparelho Perkin Elmer M CHN Analyzer 2400.

#### 4.9.6. Análises de adsorção/dessorção de N<sub>2</sub>

As isotermas de adsorção/dessorção de N<sub>2</sub> foram realizadas a – 196°C em um equipamento Micromeritics TriStar II 3020 V1.03. Antes da aquisição das isotermas as amostras foram evacuadas a 120 °C *overnight*. As áreas específicas foram calculadas utilizando o método BET (Brunauer-Emmett-Teller), enquanto que os volumes de microporo e volumes totais de poro foram estimados pelo método *t-plot* e regra de Gurvich, respectivamente.<sup>52,53</sup>

#### 4.9.7. Análises de adsorção de CO<sub>2</sub>

A análise de fisissorção de CO<sub>2</sub> foi realizada a 0 °C em equipamento Micromeritics ASAP 2050. Antes da aquisição das isotermas as amostras foram evacuadas a 120 °C *overnight*. As isotermas foram tratadas pelo método de Dubinin-Astakhov (DA) para a obtenção da área específica e do volume de microporos.<sup>50</sup> A distribuição de tamanho de microporos de alguns MOFs foi obtida através do método Saito-Foley utilizando um modelo de poros cilíndricos.<sup>54</sup>

#### 4.9.8. Espectroscopia de Absorção de Raios X (XAS)

Os espectros de Absorção de Raios X foram obtidos na borda K do Ni (8333 eV) e Zn (9659 eV). As análises foram realizadas na Linha BL16 (NOTOS) no síncrotron espanhol ALBA (Cerdanyolla del Vallès, Spain). O feixe branco foi monocromatizado usando um cristal duplo de Si(111) resfriado por nitrogênio líquido. A rejeição harmônica foi realizada usando espelhos de silício em 2,7 mrad. Os espectros foram coletados em modo de transmissão por meio das câmaras de ionização preenchidas com gases apropriados. As amostras foram medidas na forma de pastilhas auto suportadas de espessura otimizada (13 mm). Várias varreduras foram adquiridas para garantir a reprodutibilidade espectral e boa relação sinal-ruído. A redução e extração de dados da função  $\chi(k)$  foi realizada usando o software Athena.

Foram obtidos os espectros XANES (Absorção de raios X perto da estrutura da borda) e EXAFS (Estrutura Fina de Absorção de Raios X Estendida). A análise de dados EXAFS foi realizada usando o software Artemis. O sinal EXAFS é composto por diversas oscilações que se originam a partir das interações entre o fotoelétron que foi expulso do

átomo central (absorvedor) com os átomos que estão ao seu redor, resultando no retroespalhamento de ondas eletrônicas.<sup>48,55</sup>

#### 4.9.9. Micro Fluorescência de Raios X ( $\mu$ -XRF)

As análises de Micro Fluorescência de Raios X foram realizadas na Linha Carnaúba, do síncrotron Sirius no Centro Nacional de Pesquisa em Energia e Materiais (CNPEM). Foram obtidas imagens no modo *Flyscan* na trajetória 1 (250 x 250  $\mu\text{m}$ ) com tamanho de pixel de 5,0  $\mu\text{m}$ , trajetória 6 (50 x 50  $\mu\text{m}$ ) com tamanho de pixel de 500 nm e trajetória 9 (10 x 10  $\mu\text{m}$ ) com tamanho de pixel de 100 nm. Também foram obtidas imagens panorâmicas utilizando a trajetória 6 (250 x 250  $\mu\text{m}$ ). O tamanho do feixe de luz síncrotron empregado foi de aproximadamente 120 nm x 400 nm com energia correspondente a 9750 eV, suficiente para excitar os elétrons da borda do Ni e do Zn.

#### 4.9.10. Espectroscopia Raman

Os espectros Raman foram registrados com excitação a laser de 785 nm, utilizando um Espectrômetro Renishaw via Raman (“Reflex”) equipado com um detector CCD. A potência do laser na amostra estava entre 5 e 50% e um total de 20 aquisições foram feitas para cada espectro.

O espalhamento Raman corresponde à luz espalhada em um comprimento de onda diferente da luz incidente, sendo que a diferença entre energia espalhada Raman e a energia da luz incidente é chamada de Raman *Shift* (deslocamento Raman), medido em  $\text{cm}^{-1}$ . Esta energia corresponde à energia necessária para realizar um movimento de vibração ou rotação na molécula. Conseqüentemente, a técnica permite observar diferentes sinais Raman para uma mesma molécula, e os sinais observados dependem da molécula em questão, bem como dos seus arredores. O espectro Raman corresponde ao *plot* da intensidade versus frequência do Raman *shift*.

### 4.10. Reações de oligomerização

As reações de oligomerização foram realizadas em um reator Parr de aço inox com capacidade para 450 mL, equipado com agitação mecânica, e controles de temperatura e pressão (termopar e manômetro). Inicialmente foi adicionado o precursor catalítico em suspensão em tolueno seco, correspondente a 20  $\mu\text{mol}$  de Ni, seguido da

adição de 50 mL de tolueno seco. Em seguida foi adicionado o co-catalisador, sesquicloreto de etil alumínio (EASC) na razão Al/Ni igual a 50 (1,25 mL). O reator foi submetido a agitação mecânica e assim que a temperatura dentro do reator alcançou 10 °C, a pressão de eteno foi ajustada para 15 bar, dando início à reação catalítica.

Após 30 min, o reator foi resfriado até aproximadamente -10 °C em banho de etanol resfriado com nitrogênio líquido. Os produtos foram coletados em um frasco do tipo Schott<sup>®</sup>, contendo 3 mL de etanol acidificado (previamente pesado). O frasco Schott<sup>®</sup> foi pesado, obtendo a massa total de produtos da reação. Em seguida, uma alíquota de 2 mL foi transferida para um *vial* contendo 5 gotas de iso-octano (previamente pesado).

Os produtos foram analisados em um cromatógrafo Shimadzu GC-2010 Plus, com detector de ionização por chama (*Flame Ionization Detector*- FID), coluna Petrocol DH (polimetilsilicone) de 100,0 m de comprimento, diâmetro interno de 0,25 mm, espessura de 0,5 µm e N<sub>2</sub> como gás de arraste. A detecção foi conduzida nas seguintes condições operacionais: temperatura do injetor = 250 °C, temperatura do detector = 250 °C, temperatura inicial da coluna = 36 °C, seguido de rampa de aquecimento de 5 °C/min até 105 °C, permanecendo nesta temperatura por 60 minutos, seguido de nova taxa de aquecimento de 5 °C/min até 250 °C. Iso-octano foi utilizado como padrão interno para quantificação das olefinas obtidas através do método fator de resposta.

O tempo de retenção de cada olefina foi determinado previamente, possibilitando, calcular a quantidade de cada olefina na amostra (*vial*) e na massa total da reação (Schott<sup>®</sup>). A partir destes valores, foi possível calcular a atividade e a seletividade da reação, além da seletividade de cada olefina dentro de suas frações.

A Equação 1 foi utilizada para cálculo da atividade. A atividade foi representada em termos de TOF aparente (*Turnover frequency*), considerando que o número exato de sítios ativos de Ni que participaram da reação não pode ser determinado. Assim, a atividade foi calculada considerando que todos os átomos de Ni adicionados no reator foram ativados.

$$TOF (h^{-1}) = \frac{\text{n}^{\circ} \text{ de mol de eteno convertido}}{\text{n}^{\circ} \text{ de mol de Ni} \times \text{Tempo (h)}} \quad (\text{Eq. 1})$$

O TOF expressa a atividade a partir do número de reações moleculares ou ciclos catalíticos que ocorrem por sítio ativo, por unidade de tempo.<sup>2</sup>

A seletividade para cada tamanho de cadeia de olefina foi calculada através do emprego da Equação 2, onde  $x = n^\circ$  de carbonos da olefina.

$$S_{C_x} = \frac{\sum \text{massa de produtos } C_x}{\sum \text{total da massa de produtos}} \quad (\text{Eq. 2})$$

A seletividade (S) de uma reação, por sua vez, corresponde à fração do composto de partida (substrato) que é convertida no produto de interesse (P). A seletividade é expressa pela razão da quantidade do produto de interesse pela massa total de produtos. Assim, considera a presença de reações paralelas, que resultam em subprodutos.<sup>2</sup>

#### 4.10.1. Branco

O teste denominado branco foi realizado nas mesmas condições descritas no item anterior, a partir da adição do precursor catalítico (20  $\mu\text{mol}$  de Ni) na ausência de co-catalisador (EASC).

#### 4.10.2. Teste de reciclo

O teste de reciclo foi realizado com o material que obteve o melhor resultado catalítico Ni-Zn-R. A fim de facilitar a sedimentação do material durante o recolhimento dos produtos, adicionou-se 100 mg de MCM-41 ao MOF, destacando que este material é inativo nas condições reacionais empregadas, porém consome parcialmente o EASC devido à presença de grupos silanóis na sua superfície.

As reações de reciclo foram realizadas em um reator de vidro, com resfriamento por banho de circulação de etanol, agitação magnética e controle de temperatura com auxílio de um termopar.

Inicialmente foi adicionado ao reator uma suspensão de MOF e MCM-41 equivalente a 100  $\mu\text{mol}$  de Ni, em suspensão em 30 mL de tolueno. Escolheu-se aumentar a quantidade de  $\mu\text{mols}$  de Ni para o teste de reciclo porque os 20  $\mu\text{mols}$  comumente utilizados representam uma quantidade extremamente baixa de material para posterior caracterização. Em seguida, o co-catalisador foi adicionado na razão Al/Ni igual a 50, totalizando 6,25 mL de EASC. Quando a temperatura do reator alcançou 10  $^\circ\text{C}$ , a pressão de eteno foi ajustada para 5 bar, iniciando a reação que foi conduzida por 30 min.

Em seguida, o fluxo de eteno foi interrompido e o reator foi resfriado até -10  $^\circ\text{C}$ . Os produtos obtidos foram transferidos para um frasco Schott resfriado através de uma

cânula, e posteriormente analisados por CG. O MOF foi mantido no fundo do reator e, após resfriamento do reator até 10 °C, adicionou-se mais 30 mL de tolueno e 6,25 mL de EASC, reajustando a pressão de eteno para 5 bar, para dar início à um novo ciclo catalítico.

Foram realizadas reações consecutivas até que se observou a perda gradativa da atividade do precursor catalítico (verificada pela temperatura alcançada no termopar entre as diferentes reações). Em seguida, o MOF obtido após os ciclos foi recolhido, seco em estufa a 120 °C por aproximadamente 1 h e encaminhado para análise de DRX.

## 5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Na seção de resultados e discussão serão discutidas inicialmente as análises de caracterização dos materiais sintetizados sob refluxo (Ni-MOF-R, Ni/Zn-MOF-R e Zn-MOF-R). Em seguida, serão apresentadas as análises de caracterização dos materiais sintetizados em autoclave (Ni-MOF-A e Ni/Zn-MOF-A), seguido da discussão relacionada as sínteses de MOFs bimetálicos Ni/Zn sintetizados em 2 etapas em refluxo (Ni-Zn-R e Zn-Ni-R) e em autoclave (Ni-Zn-A e Zn-Ni-A). Por fim, serão apresentados os resultados referentes à aplicação dos materiais sintetizados na reação de oligomerização do eteno, relacionando as propriedades deles com os resultados catalíticos obtidos.

### 5.1. Caracterização dos MOFs sintetizados sob refluxo

#### 5.1.1. Difração de Raios X (DRX)

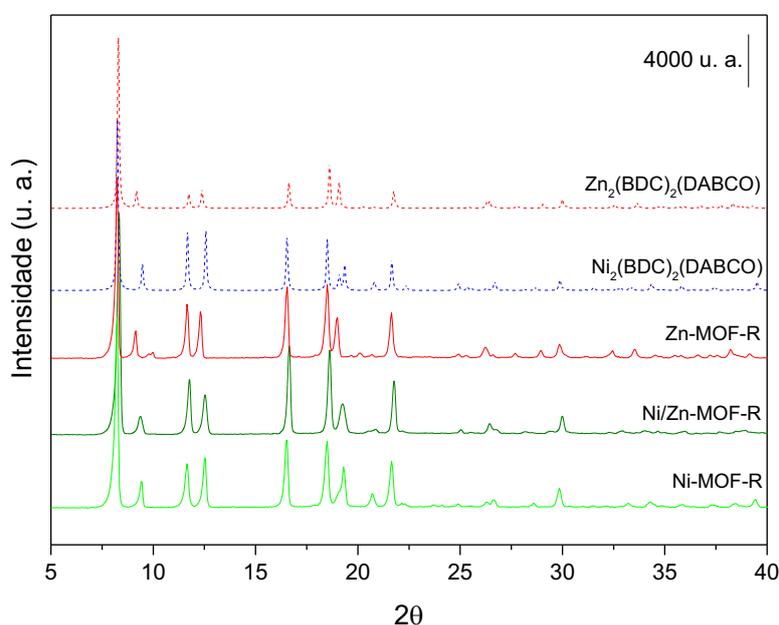
Os difratogramas representados na **Figura 17** correspondem aos MOFs sintetizados sob refluxo, Ni-MOF-R, Ni/Zn-MOF-R e Zn-MOF-R. Estes foram comparados aos difratogramas dos seus respectivos padrões obtidos a partir das fichas cristalográficas do Ni<sub>2</sub>(BDC)<sub>2</sub>DABCO (CCDC 802892) e do Zn<sub>2</sub>(BDC)<sub>2</sub>DABCO (CCDC 238859–238861).<sup>10,56</sup> Dessa forma, pode-se observar que os MOFs sintetizados correspondem aos seus padrões teóricos, indicando sucesso na obtenção das estruturas propostas neste trabalho.

Além disso, pode-se observar que o MOF bimetálico sintetizado é iso-estrutural em relação à estrutura cristalina do material monometálico, indicando que a incorporação

do segundo metal não ocasionou perda do ordenamento do MOF ou geração de fases concorrentes.

O difratograma de raios X da amostra Zn-MOF apresentou um pico adicional ( $2\theta \cong 12$ ). De acordo com relatos da literatura<sup>56</sup>, este pico se deve à uma distorção da estrutura do  $Zn_2(BDC)_2(DABCO)$ , causada pela inclusão de 2 moléculas de benzeno na célula unitária do MOF. O aparecimento dessa reflexão no difratograma do Zn-MOF-R, pode ser um indício da presença de moléculas de solvente (DMF ou água) remanescentes após o processo de secagem do material. De acordo com Dybtsev, Chun e Kim<sup>56</sup>, a inclusão/remoção de moléculas de solvente dos poros desse tipo de MOF é um processo reversível, que não interfere na cristalinidade mesmo após diversos ciclos, e depende da natureza das moléculas hospedeiras.

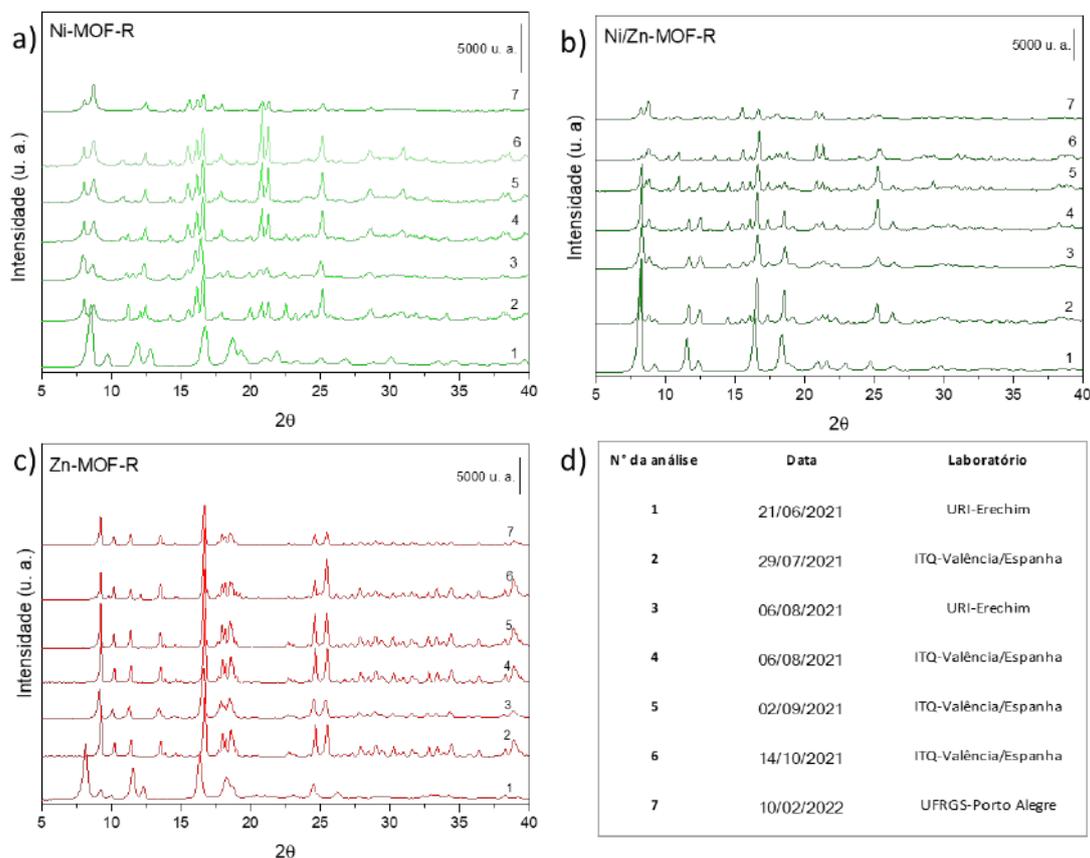
Refinamento dos parâmetros de rede podem ser úteis na avaliação da distribuição e determinação da composição bimetalica. Porém, a técnica de DRX pode estar sujeita à erros ao tentar distinguir elementos químicos de densidades eletrônicas (número atômico =  $Z$ ) similares, como é o caso do Ni ( $Z = 28$ ) e do Zn ( $Z = 30$ ).<sup>48</sup>



**Figura 17.** Difratogramas de raios X dos MOFs sintetizados sob refluxo e de seus respectivos padrões  $Zn_2(BDC)_2(DABCO)$  e  $Ni_2(BDC)_2(DABCO)$ .

Através da realização de análises de DRX periódicas para o Ni-MOF-R, Ni/Zn-MOF-R e Zn-MOF-R, foi observado que as amostras perderam cristalinidade ao longo

do tempo de armazenamento (**Figura 18a-c**). As análises foram realizadas em diferentes laboratórios em intervalos de aproximadamente 1 mês entre cada caracterização, de acordo com a tabela mostrada na **Figura 18d**.

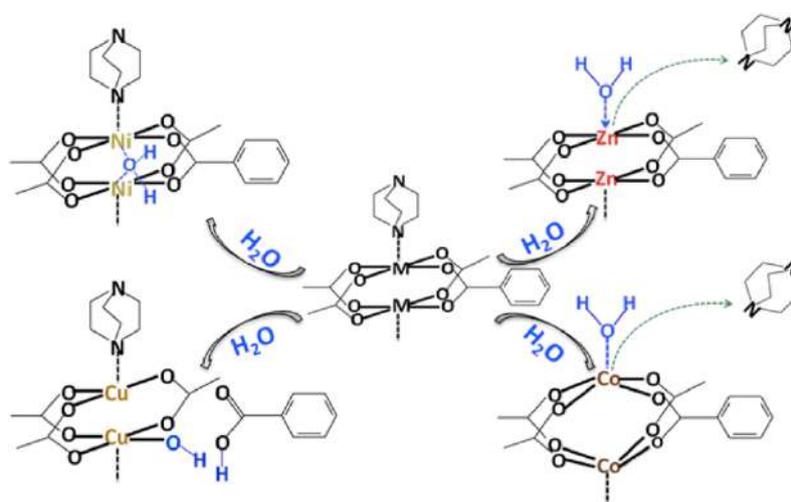


**Figura 18.** Monitoramento periódico da estrutura cristalina dos materiais a) Ni-MOF-R b) Ni/Zn-MOF-R c) Zn-MOF-R e d) Tabela com as análises periódicas de DRX.

Após buscas na literatura, foi verificado que os M-DMOFs (metal DABCO MOFs) são instáveis à umidade relativa do ar acima de 30%. A baixa estabilidade pode ser atribuída à fraca interação entre os metais e os ligantes que compõem a estrutura. Kozlova et al.<sup>57</sup> determinaram as forças de ligação entre M-O e M-N através da técnica de Espectroscopia de Fotoelétrons (XPS). De acordo com os resultados, as interações dos metais com as extremidades carboxilato ( $\text{BDC}^{2-}$ ), e com o átomo de N do DABCO são de natureza predominantemente iônica. A interação M-O se deve às espécies  $\text{M}^{2+}$  e  $\text{BDC}^{2-}$ , enquanto a interação M-N ocorre devido à doação de carga eletrônica por parte do N para as camadas  $\text{M}_2(\text{BDC})_2$ .

Dessa forma, as interações M-O e M-N não dependem de forma significativa do metal constituinte da SBU. Entretanto, a estabilidade dos materiais à umidade depende do metal. Além disso, diferentes metais têm demonstrado ter impacto na capacidade de adsorção, atividade catalítica e estabilidade dos DMOFs.<sup>57</sup>

Tan e colaboradores<sup>40</sup> realizaram um estudo da estabilidade de DMOFs constituídos por diferentes metais (Cu, Zn, Ni e Co). Análises de caracterização mostraram que a estabilidade dos MOFs frente à exposição ao vapor de água depende fortemente do tipo de metal constituinte da SBU. A partir dos resultados foi possível estimar os diferentes mecanismos de hidrólise para os MOFs (**Figura 19**). Reações de deslocamento dos ligantes DABCO por moléculas de água são identificadas para o Zn(BDC)(DABCO)<sub>0,5</sub> e Co(BDC)(DABCO)<sub>0,5</sub>. A reação de hidrólise de moléculas de água com Cu-O-C é observada no caso de Cu(BDC)(DABCO)<sub>0,5</sub>. Já o Ni(BDC)(DABCO)<sub>0,5</sub> se mostra menos suscetível à reação de hidrólise, comparado aos demais materiais.



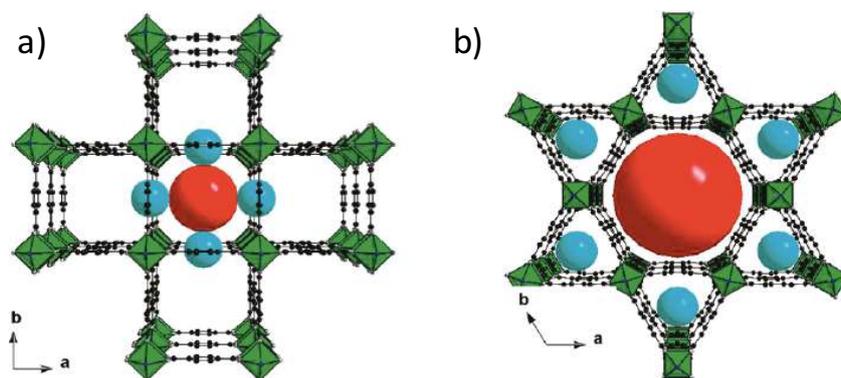
**Figura 19.** Mecanismos de hidrólise dos M-DMOFs.

**Fonte:** Tan et al.<sup>40</sup>

A probabilidade de hidrólise da ligação M-L com conseqüente colapso da estrutura do MOF é inversamente proporcional à intensidade da interação M-L. A força da ligação de coordenação de um MOF é determinada por uma interação do tipo duro/mole ácido/base (*hard/soft acid/base*), estabelecido pelo princípio de Pearson. Assim, ácidos de Lewis moles, como M<sup>2+</sup> coordenados a ligantes imidazolatos, que são bases de Lewis moles resultam em ligações fortes. Enquanto M<sup>4+</sup> (ácidos de Lewis duros)

ligados a ligantes carboxilato (bases de Lewis duras), resultam em ligações coordenadas fortes. No caso dos DMOFs, a interação de  $M^{2+}$  com os ligantes carboxilato resulta em ligações frágeis e, portanto, suscetíveis à hidrólise e consequente colapso da estrutura quando exposta à água.

Maniam e Stock<sup>10</sup> sintetizaram dois polimorfos do  $Ni_2(BDC)_2(DABCO)$ , que diferem pela quantidade de moléculas de água contidas nos poros. A estrutura 3a, que corresponde aos materiais sintetizados neste trabalho possui fórmula molecular  $[Ni_2(BDC)_2(DABCO)].(DMF)_4(H_2O)_{1,5}$ , resulta em poros retangulares (**Figura 20a**). De acordo com os autores, esta estrutura se mantém estável na presença de água, além de outros solventes como etanol, diclorometano e acetonitrila. Porém, a estrutura cristalina do polimorfo 3b,  $[Ni_2(BDC)_2(DABCO)].(DMF)_4(H_2O)_4$  foi relatada como suscetível à ação de água (**Figura 20b**). A instabilidade do material foi atribuída à geometria trigonal adotada pelos poros, que resulta na tensão do anel, e consequente ruptura da rede cristalina.



**Figura 20.** Estrutura porosa do a) polimorfo 3a e b) polimorfo 3b.

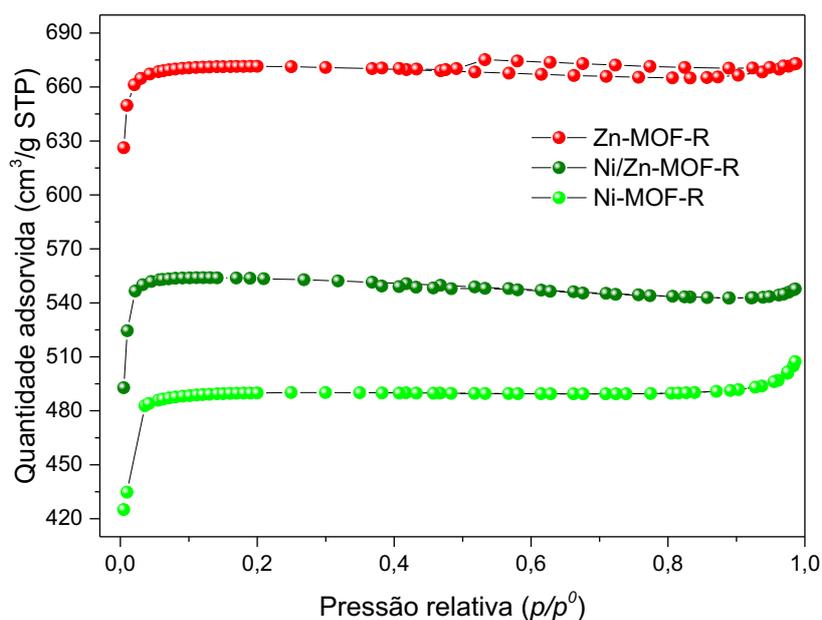
**Fonte:** Adaptada da literatura.<sup>10</sup>

Entretanto, através deste trabalho foi observado que a estrutura do polimorfo 3a também é suscetível à ação de água e umidade ao longo do tempo, quando armazenado em condições não inertes. Logo, ao estabelecer as condições de aplicação dos M-DMOFs deve-se levar em conta a sua instabilidade à presença de água e umidade.

#### 5.1.2. Isotermas de adsorção/dessorção de $N_2$

As isotermas de adsorção/dessorção de  $N_2$  obtidas para os MOFs sintetizados sob refluxo estão representadas na **Figura 21**. Os perfis observados correspondem a isotermas do tipo I(b), de acordo com a classificação da IUPAC<sup>58</sup>, sendo que este tipo de isoterma

é tipicamente encontrada para materiais microporosos. Além disso pode-se observar que o material Zn-MOF-R apresenta uma histerese do tipo H4, que corresponde a materiais microporosos com mesoporos interpartícula. As isotermas demonstram um pequeno decréscimo na quantidade de N<sub>2</sub> adsorvido após o *plateau* atingido em  $p/p^0 = 0,4$ . Isso pode estar relacionado com a diminuição do volume de nitrogênio líquido no *dewar* que mantém a temperatura dos porta-amostras, uma vez que as análises de materiais muito microporosos demandam um tempo significativo (>15 horas de análise).



**Figura 21.** Isotermas de adsorção/dessorção de N<sub>2</sub> dos MOFs sintetizados sob refluxo.

A **Tabela 1** mostra os valores de área específica, volume de microporos e volume total de poros dos MOFs obtidos através da análise de adsorção de N<sub>2</sub>. A partir dos resultados, pode-se concluir que o material Zn-MOF-R possui a maior área específica, que corresponde a 2824 m<sup>2</sup>/g, bem como maior volume total de poros (1,04 cm<sup>3</sup>/g) e volume de microporos (1,01 cm<sup>3</sup>/g). O material bimetalico apresentou área correspondente a 2354 m<sup>2</sup>/g, além de 0,84 cm<sup>3</sup>/g de volume de microporos. O MOF monometálico de níquel, por sua vez apresentou a menor área específica, correspondente a 2059 m<sup>2</sup>/g.

**Tabela 1.** Área específica, volume total de poros e microporos dos MOFs sintetizados sob refluxo.

Amostra	$S_{\text{BET}}$ ( $\text{m}^2/\text{g}$ ) <sup>a</sup>	$V_{\text{T}}$ ( $\text{cm}^3/\text{g}$ ) <sup>b</sup>	$V_{\text{m}}$ ( $\text{cm}^3/\text{g}$ ) <sup>c</sup>
Ni-MOF-R	2059	0,78	0,74
Ni/Zn-MOF-R	2354	0,85	0,84
Zn-MOF-R	2824	1,04	1,01

<sup>a</sup> $S_{\text{BET}}$  = Área específica; <sup>b</sup> $V_{\text{T}}$  = Volume total de poros; <sup>c</sup>  $V_{\text{m}}$  = Volume de microporos.

O valor de área BET reportado na literatura para o Ni-MOF-R foi de  $1807 \text{ m}^2/\text{g}$ , enquanto para o Zn-MOF-R o valor reportado corresponde a  $1450 \text{ m}^2/\text{g}$ .<sup>10,59</sup> Dessa forma, pode-se inferir que os valores obtidos estão sujeito a erros inerentes à técnica de caracterização, e diferem de acordo com o equipamento utilizado e o tempo decorrido entre a síntese e análise do material.

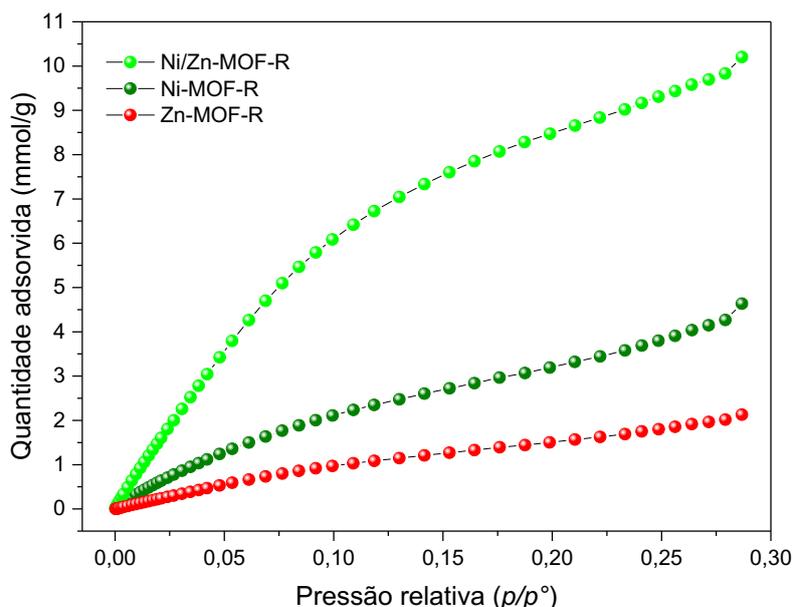
Altos valores de área específica, geralmente apresentam efeitos positivos em reações catalíticas, considerando que a alta área disponível facilita a difusão de reagentes e produtos através dos poros do precursor catalítico de tamanho molecular menor do que os poros.<sup>47</sup>

A técnica também confirma a manutenção da estrutura cristalina dos materiais após a remoção das moléculas de solvente dos poros (procedimento que foi realizado previamente à realização da análise de adsorção de  $\text{N}_2$ ), indicando a porosidade permanente dos materiais.

### 5.1.3. Isotermas de adsorção/dessorção de $\text{CO}_2$

As isotermas de adsorção de  $\text{CO}_2$  obtidas para os MOFs sintetizados sob refluxo estão representadas na **Figura 22**.

A partir dos dados da análise de adsorção de  $\text{CO}_2$  foi possível calcular a área específica e volume de microporos dos materiais. Os resultados estão representados na **Tabela 2**.



**Figura 22.** Isotermas de adsorção de CO<sub>2</sub> dos MOFs sintetizados sob refluxo.

Neste caso, diferentemente da análise de fisissorção de N<sub>2</sub>, o MOF bimetálico obteve a maior área específica (1979 m<sup>2</sup>/g), e conseqüentemente, maior volume de microporos, correspondente a 1,59 cm<sup>3</sup>/g. Enquanto isso, os materiais Zn-MOF-R e Ni-MOF-R, apresentaram uma redução drástica nas suas áreas específicas em comparação com a técnica anterior.

**Tabela 2.** Área específica, volume de microporos do Ni-MOF-R, Ni/Zn-MOF-R e Zn-MOF-R a partir dos dados de adsorção de CO<sub>2</sub>.

Amostra	S (m <sup>2</sup> /g) <sup>a</sup>	V <sub>m</sub> (cm <sup>3</sup> /g) <sup>b</sup>
Ni-MOF-R	799	0,64
Ni/Zn-MOF-R	1979	1,59
Zn-MOF-R	396	0,32

<sup>a</sup>S = Área específica; <sup>b</sup>V<sub>m</sub> = Volume de microporos.

O resultado esperado era que as diferentes técnicas de adsorção de N<sub>2</sub> e CO<sub>2</sub> resultassem na mesma tendência em relação as propriedades texturais. A análise de adsorção de CO<sub>2</sub> foi realizada alguns meses após a adsorção de N<sub>2</sub>. Assim, supõe-se que as amostras do Zn-MOF-R e Ni-MOF-R estavam degradadas no momento da realização da adsorção de CO<sub>2</sub>, o que culminou na obtenção de baixas áreas específicas derivadas da adsorção de CO<sub>2</sub>. Dessa forma, considerando que o MOF bimetálico ainda obteve uma

alta área específica através desta técnica, sua estabilidade é maior comparada aos demais materiais.

#### 5.1.4. Composição química: espectrometria de absorção atômica com chama (FAAS) e análise elementar (CHN)

A técnica de FAAS foi empregada para determinar as porcentagens dos metais que compõem as SBUs dos MOFs. A partir destes dados, podem ser obtidas informações em relação as taxas de cristalização dos materiais. Além disso, o valor obtido para o teor de Ni foi utilizado para calcular a massa de MOF que foi posteriormente empregado nas reações de oligomerização.

Na **Tabela 3** estão representados os teores de Ni e Zn obtidos para o Ni-MOF-R, Ni/Zn-MOF-R e Zn-MOF-R. Podemos observar que as porcentagens de Ni e Zn obtidas para o material bimetálico diferem (sendo 6,13 e 5,71%, respectivamente). Sabe-se que a proporção Ni:Zn empregada na síntese foi 1:1, assim pode-se inferir que os ligantes apresentam diferentes afinidades pelos centros metálicos, o que resulta em diferentes taxas de cristalização. Também foi observado que a porcentagem de Zn (20,10%) é maior do que a porcentagem de Ni (11,21%) para os materiais monometálicos, o que sugere uma menor presença de defeitos (favorecendo a incorporação metálica) ou presença de espécies de Zn extra-rede, o que pode contribuir para a maior área específica do Zn-MOF-R comparada aos demais materiais.

**Tabela 3.** Propriedades químicas do Ni-MOF-R, Ni/Zn-MOF-R e Zn-MOF-R.

<b>Amostra</b>	<b>Ni (%)</b>	<b>Zn (%)</b>	<b>C (%)</b>	<b>H (%)</b>	<b>N (%)</b>	<b>C/N</b>
<b>Ni-MOF-R</b>	11,2	-	46,4	5,3	9,3	5,8
<b>Ni/Zn-MOF-R</b>	6,1	5,7	47,0	5,3	8,9	6,2
<b>Zn-MOF-R</b>	-	20,1	52,0	4,8	6,1	9,9

Para garantir a obtenção de um MOF bimetálico, é importante que as fontes metálicas (sais) reajam de forma simultânea para evitar a formação de *clusters* monometálicos.<sup>48</sup> De acordo com Giménez-Marqués et al.<sup>47</sup>, o controle das proporções estequiométricas de metais em MOFs bimetálicos é considerada um grande desafio, sendo que as condições de síntese podem favorecer a cristalização de um ou de outro metal, dependendo da sua reatividade. Assim, um controle estequiométrico mais eficiente pode ser obtido mediante o emprego de rotas sintéticas alternativas, ou até mesmo da alteração

das razões molares entre os metais. Dessa forma, sugere-se que sejam exploradas condições de síntese variadas a fim de obter as razões estequiométricas desejadas para os materiais de estudo.

Por exemplo, Nouar et al.<sup>60</sup> sintetizaram o MOF bimetálico MIL-53(Cr/Fe) a partir de  $\text{Cr}^{3+}$  e  $\text{Fe}^{3+}$  em uma síntese *one-pot*. Os resultados apontaram que o  $\text{Cr}^{3+}$  é de difícil incorporação no material, sendo que a síntese do MIL-53(Cr) teve que ser conduzida por 4 dias, enquanto o MIL-53(Fe) pode ser obtido em 1 dia de síntese. Assim, os autores utilizaram uma fonte de Fe menos reativa ( $\text{Fe}^0$ ) a fim de controlar a reatividade do Fe e obter uma mistura bimetálica para o MIL-53(Cr/Fe).

Feng et al.<sup>61</sup> realizaram a síntese de MOFs bimetálicos Ni-Zn-BTC (BTC = benzenotricarboxilato). A análise de ICP (*Inductively Coupled Plasma*) indicou a presença de 5,43% de Ni e 7,71% de Zn no material resultante, sendo que as proporções iniciais dos metais eram equimolares. Dessa forma, a taxa de incorporação do Zn foi maior quando comparada a do Ni.

Dessa forma, sugere-se que sejam exploradas condições de síntese variadas a fim de obter as razões estequiométricas desejadas para os materiais de estudo.

Já os resultados da análise elementar (CHN) possibilitam a determinação da porção orgânica da composição dos MOFs, que corresponde aos ligantes (BDC e DABCO) além do solvente DMF e  $\text{H}_2\text{O}$  que ficam contidos nos poros. De tal modo, obtém-se as porcentagens de carbono (C %), hidrogênio (H %) e nitrogênio (N %) dos MOFs.

A partir dos dados da análise elementar foram obtidas as razões molares entre C e N. Estas razões podem ser comparadas ao material de referência sintetizado por Maniam e Stock<sup>10</sup>, cuja razão C/N corresponde a 5,8. Portanto, os materiais Ni-MOF-R e Ni/Zn-MOF-R obtiveram valores próximos ao padrão, indicando que a sua fórmula molecular corresponde à  $[\text{Ni}_2(\text{BDC})_2(\text{DABCO})](\text{DMF})_4(\text{H}_2\text{O})_{1,5}$ . Já o resultado obtido para o Zn-MOF-R indica que ele possui menos nitrogênio, o que pode ser justificado pela ocorrência da perda de moléculas de DMF durante a secagem do material em estufa.

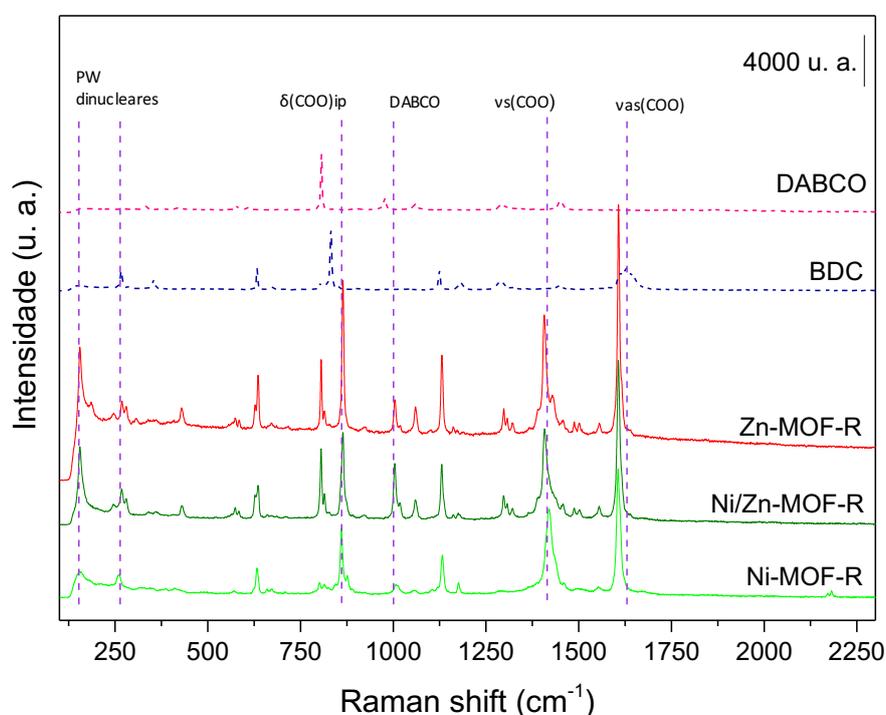
#### 5.1.5. Espectro Raman

As vibrações apresentadas pelas amostras de MOF foram comparadas com os espectros Raman dos ligantes  $\text{H}_2\text{BDC}$  e DABCO. Como pode ser observado na **Figura 23** as vibrações observadas entre 160 e 190  $\text{cm}^{-1}$  se devem à uma característica única de SBUs do tipo *paddle-wheel* (PW) dinucleares ( $\text{M}_2$ ), confirmando que o material adotou

tal geometria. A banda observada aproximadamente em  $1000\text{ cm}^{-1}$  pode ser atribuída à presença do ligante DABCO. Além disso, o espectro individual do ligante DABCO apresenta uma banda em torno de  $980\text{ cm}^{-1}$  que corresponde à espécie desprotonada, já quando o ligante é coordenado aos centros metálicos (Ni ou Zn), observa-se um deslocamento para vibrações em maiores energias nas amostras dos MOFs (acima de  $1000\text{ cm}^{-1}$ ), indicando que a ligação M-L ocorreu efetivamente. Este deslocamento se deve à redistribuição de densidade eletrônica quando o par de elétrons livres do nitrogênio se coordena aos átomos metálicos, o que libera o acoplamento de ligação e resulta em um *blue shift* de  $\nu_4$  observado nos MOFs. As demais vibrações assinaladas correspondem as extremidades carboxilato ( $\text{COO}^-$ ) do ligante BDC ( $\sim 875, 1400$  e  $1625\text{ cm}^{-1}$ ).<sup>40</sup>

Dessa forma, a técnica de espectroscopia Raman se mostrou adequada para verificação da ocorrência da coordenação dos ligantes orgânicos com os metais, além de indicar a presença da geometria do tipo *paddle-wheel* nas SBUs dos materiais.

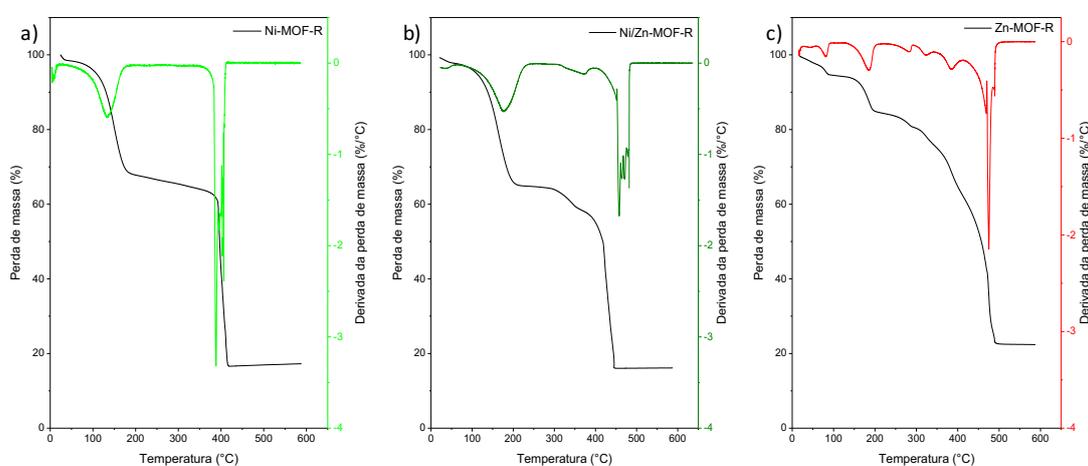
Destaca-se que optou-se por utilizar uma técnica de caracterização tal como o Raman, pois as bandas que comprovam a incorporação dos metais na SBU dos MOFs estão restritas à regiões abaixo de  $600\text{ cm}^{-1}$ , que geralmente não são compreendidas na técnica de espectroscopia FTIR (infravermelho próximo).<sup>48</sup>



**Figura 23.** Espectro Raman do Ni-MOF-R, Ni/Zn-MOF-R, Zn-MOF-R e espectro individual dos ligantes orgânicos BDC e DABCO.

### 5.1.6. Análise termogravimétrica (TGA)

Os MOFs sintetizados sob refluxo foram submetidos à análise termogravimétrica (TGA). Como pode ser observado pelas derivadas das curvas termogravimétricas (DTG) na **Figura 24**, ocorrem dois eventos majoritários de perda de massa, o primeiro até 200 °C relacionado a eliminação de H<sub>2</sub>O e solvente dos poros dos MOFs, e o segundo evento relacionado à decomposição dos ligantes orgânicos da estrutura. O início do segundo evento foi tomado como referência para a estabilidade do material, uma vez que após determinada temperatura, o MOF começa a se desestruturar pela decomposição de suas unidades de construção. O material Ni-MOF-R apresentou estabilidade térmica até aproximadamente 363 °C, enquanto o Ni/Zn-MOF-R e o Zn-MOF-R se mantiveram estáveis até cerca de 397 e 411 °C, respectivamente. Dessa forma, é possível inferir que a presença de Zn contribui para o aprimoramento da estabilidade térmica dos materiais estudados. Esse parâmetro é relevante para reações de oligomerização pois é sabido que complexos de metais de transição sofrem degradação pela temperatura durante o curso da reação catalítica.<sup>27</sup>

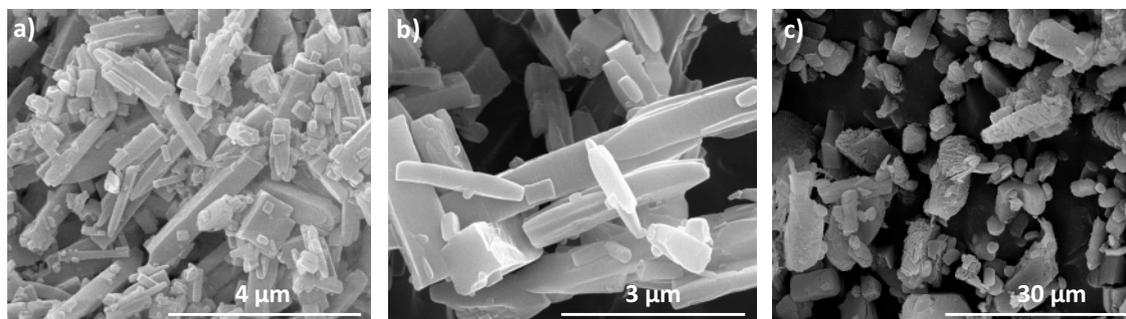


**Figura 24.** Curvas termogravimétricas e respectivas derivadas do Ni-MOF-R, Ni/Zn-MOF-R e Zn-MOF-R.

### 5.1.7. Microscopia eletrônica de varredura (MEV-EDS)

A morfologia e tamanho de partícula dos materiais foi determinado a partir de imagens de microscopia eletrônica de varredura. Podemos observar que a imagem obtida para o Ni-MOF-R (**Figura 25a**) representa partículas retangulares de tamanhos variados. Tal morfologia está de acordo com os resultados obtidos na literatura para o mesmo

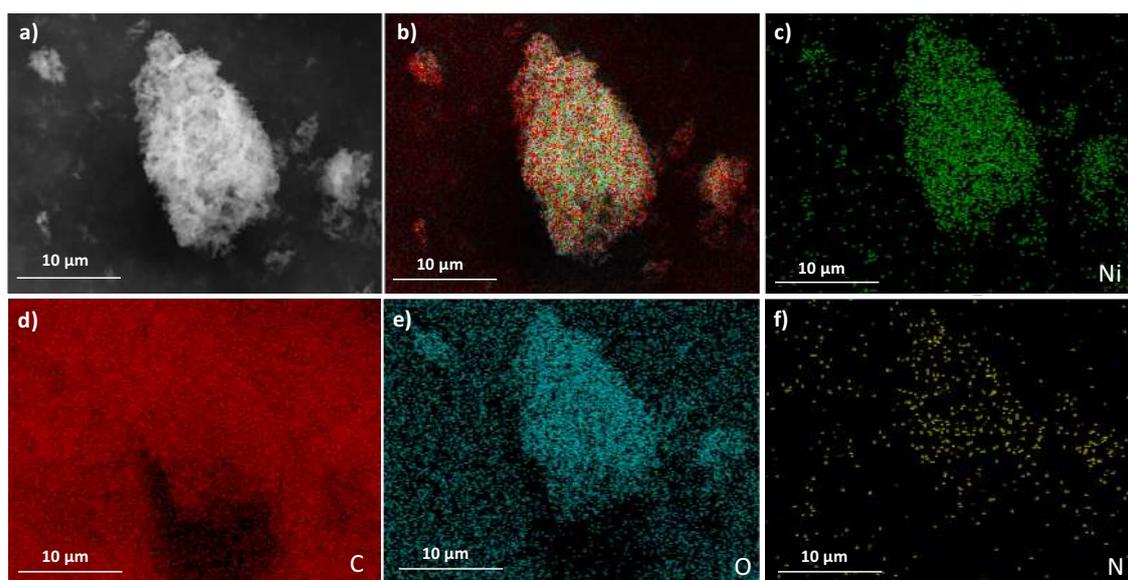
material.<sup>10,62</sup> Ni/Zn-MOF-R (**Figura 25b**) também possui partículas retangulares, já o Zn-MOF-R possui partículas de morfologia irregular e algumas partículas de formato cúbico (**Figura 25c**).



**Figura 25.** Imagens de MEV do a) Ni-MOF-R, b) Ni/Zn-MOF-R e c) Zn-MOF-R.

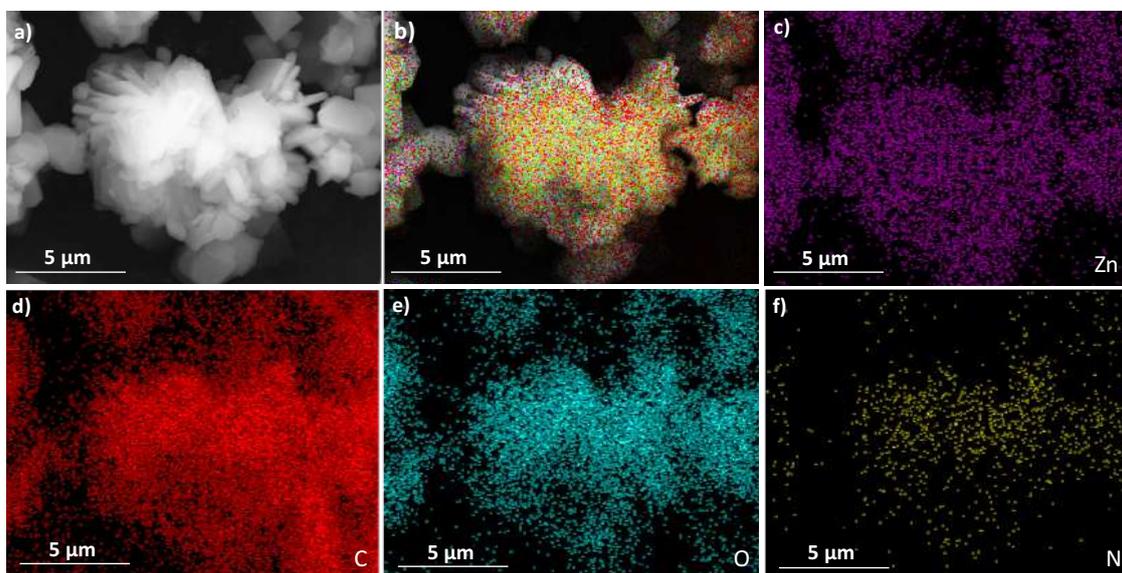
Os materiais também foram analisados através da técnica de Espectroscopia de Energia Dispersiva (EDS), a fim de determinar a sua composição elementar, principalmente em relação à distribuição dos metais Ni e Zn pela estrutura dos MOFs.

A **Figura 26** demonstra as imagens de MEV-EDS obtidas para o MOF monometálico Ni-MOF-R. De acordo com as imagens, é possível confirmar que houve a formação do material desejado, considerando que se observa a presença de C, O e N, que são átomos constituintes dos ligantes orgânicos empregados na síntese, além da distribuição homogênea do Ni através da superfície da partícula analisada.



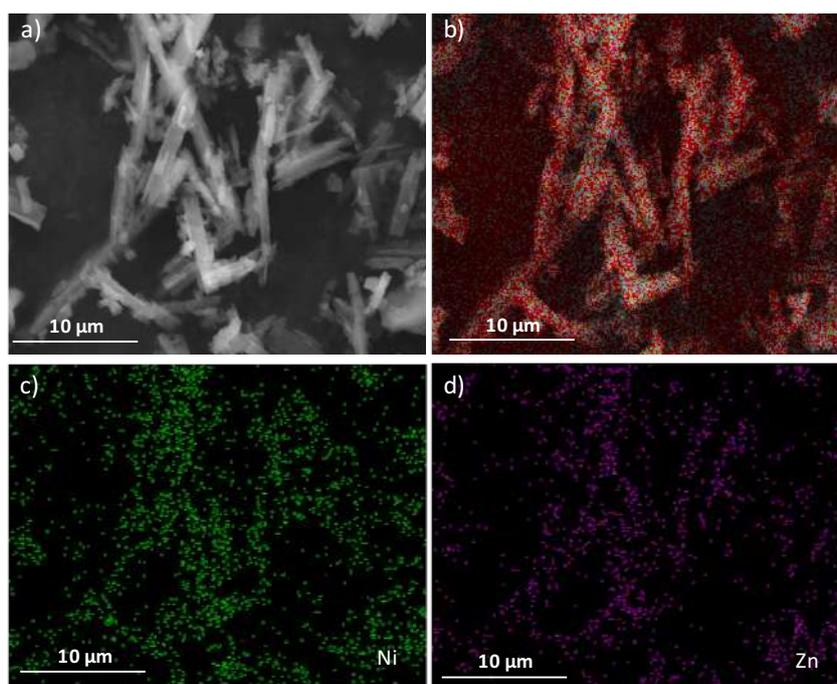
**Figura 26.** Imagens de MEV-EDS do Ni-MOF-R.

As imagens obtidas através da técnica de MEV-EDS para o MOF monometálico Zn-MOF-R, também indicam a presença dos constituintes dos ligantes orgânicos, indicando o sucesso na realização da síntese do MOF. Além disso, observa-se a distribuição homogênea do Zn na superfície do material (**Figura 27**).



**Figura 27.** Imagens de MEV-EDS do Zn-MOF-R.

A **Figura 28** demonstra o mapeamento obtido através da técnica de MEV-EDS para o material Ni/Zn-MOF-R. As **Figuras 28c e 28d** demonstram que os metais Ni e Zn estão homogeneamente distribuídos pela superfície de todos os cristais de MOF observados na imagem, descartando a possibilidade de o material consistir apenas de uma mistura física de Ni-MOF e Zn-MOF.



**Figura 28.** Imagens de MEV-EDS do Ni/Zn-MOF-R.

No entanto, devido ao limite de resolução de EDS em MEV, a técnica não é suficientemente eficaz para diferenciar os dois possíveis cenários de distribuição dos metais através das SBUs.<sup>48</sup>

Portanto, a distribuição dos metais nos MOFs bimetálicos também foi avaliada através da técnica de  $\mu$ -XRF. Ao contrário da técnica de MEV, que somente consegue sondar a superfície do MOF,  $\mu$ -XRF possibilita investigar o material *bulk*, ou seja, todo o seu volume, permitindo assim, maior resolução de imagem.

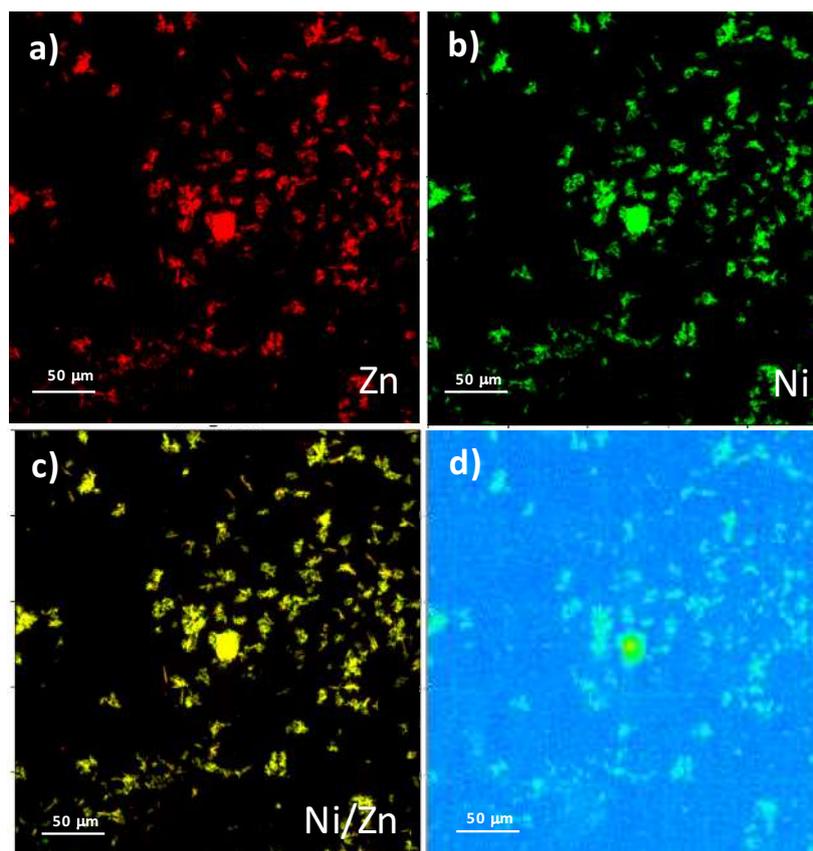
#### 5.1.8. Micro Fluorescência de Raios X ( $\mu$ -XRF)

O MOF bimetálico Ni/Zn-MOF-R foi analisado através da técnica de  $\mu$ -XRF a fim de determinar a distribuição espacial dos átomos de Ni e Zn através da estrutura do MOF, e assim avaliar o caráter bimetálico do material.

Foram realizadas medidas panorâmicas do material, permitindo observar as dimensões e morfologia do MOF (**Figura 29**). O elemento Zn está representado na cor vermelha, enquanto o Ni está representado em verde, e a coloração amarela representa a sobreposição de Ni e Zn no plano de obtenção da imagem.

A partir das imagens é possível observar que as partículas do material apresentam uma morfologia irregular. A imagem composta pela sobreposição dos metais, na **Figura 29c** permite observar que o Ni e Zn estão distribuídos homogeneamente através do MOF.

Além disso, a morfologia observada, que corresponde apenas à porção inorgânica do MOF, ou seja, exclui os ligantes orgânicos. As partículas contendo os ligantes orgânicos podem ser observadas na imagem obtida no modo transmissão por STXM (Microscopia de raios X de transmissão de varredura) (**Figura 29d**), na qual se mantém a característica irregular das partículas, indicando que os nós do material delimitam o formato das partículas.



**Figura 29.** Imagens panorâmicas obtidas por  $\mu$ -XRF para o Ni/Zn-MOF-R. a) Zn b) Ni c) Ni/Zn e d) Transmissão (STXM).

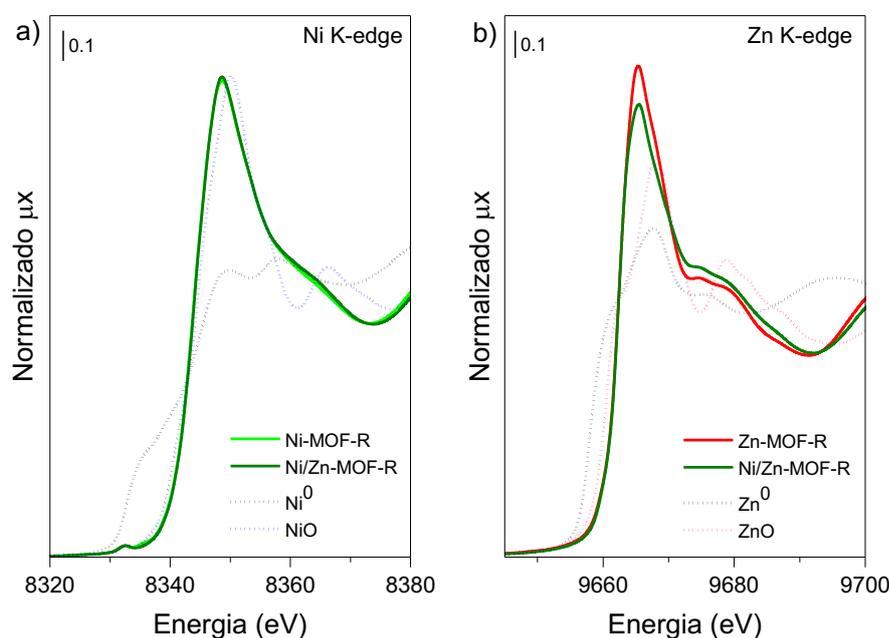
Portanto, a técnica de  $\mu$ -XRF demonstrou resultados similares à técnica de MEV no que tange a distribuição homogênea dos metais não somente na superfície do MOF, mas também pelo material *bulk*, confirmando o caráter bimetálico do Ni/Zn-MOF-R. Também foram obtidas imagens no modo *Flyscan* (Anexo 1).

#### 5.1.9. Espectroscopia de Absorção de Raios X (XAS)

Os materiais sintetizados também foram analisados através de espectroscopia de absorção de raios X (XAS), que é uma técnica elemento seletiva que permite identificar

o ambiente químico do átomo absorvedor de raios X durante o experimento. Isto se torna possível, pois as bordas de energia de foto-ionização dos elementos são únicas para cada elemento da tabela periódica. Além disso, a posição das bordas de energia sofre alterações sutis frente a alterações no estado de oxidação e interações químicas do elemento com sua vizinhança. Assim, possibilitando determinar a esfera de coordenação ao redor do átomo absorvedor e um maior detalhamento da composição estrutural dos materiais.<sup>48,55</sup>

A partir dos dados obtidos na análise de XAS foi possível plotar os espectros XANES dos MOFs sintetizados. Os dados foram medidos nas bordas K do Ni (**Figura 30a**) e do Zn (**Figura 30b**). Através da comparação dos espectros dos MOFs com espectros de padrões de estado de oxidação conhecidos (NiO, Ni, ZnO e Zn) é possível afirmar que o estado de oxidação do Ni e do Zn nos MOFs é 2+, uma vez que a posição da borda de absorção nos espectros dos MOFs se encontra em energias similares àquelas dos padrões NiO e ZnO. Além do mais, a forma dos espectros XANES dos MOFs difere significativamente à dos padrões, sugerindo a ausência dessas fases oxidicas e metálicas nos sólidos.



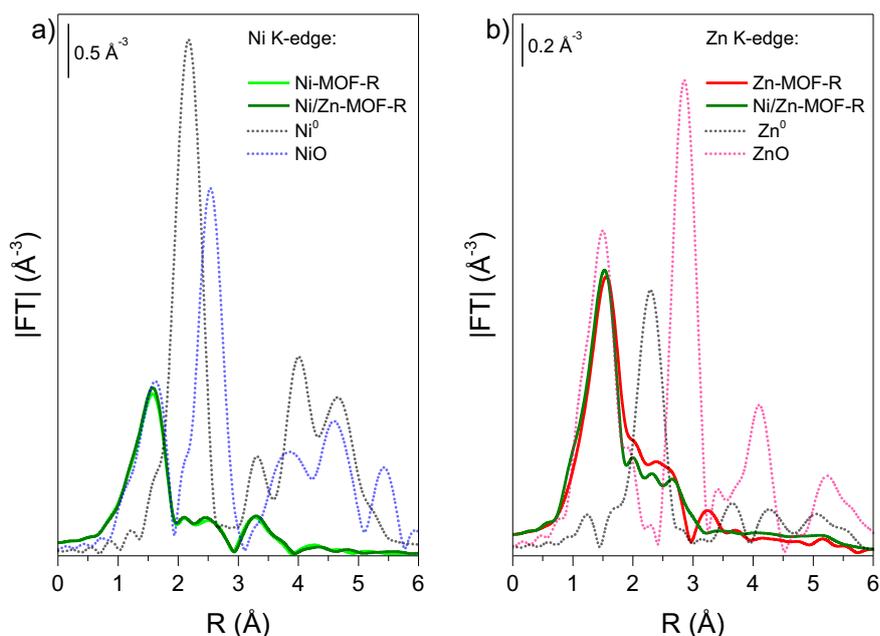
**Figura 30.** Espectro XANES do Ni-MOF-R, Ni/Zn-MOF-R e Zn-MOF-R nas bordas K do a) Ni e b) Zn.

Entretanto, devido a técnica ser sensível ao *bulk*, uma pequena proporção dessas fases não pode ser totalmente excluída. Mais indícios sobre a coordenação das espécies

de Ni podem ser obtidas pela análise do pré-pico, observado entre 8330-8340 eV e que, no caso das amostras Ni-MOF-R e Ni/Zn-MOF-R, possuem intensidade similar ao NiO, sugerindo que o Ni nos MOFs está em geometria próxima à octaédrica. Analisando os *clusters paddle-wheel*, é possível sugerir um entorno pseudo-octaédrico para os átomos de Ni, com o segundo átomo de Ni do *cluster* (mais distante em relação aos oxigênios e nitrogênio dos ligantes orgânicos) como sexto vizinho da esfera de coordenação, o que explicaria a intensidade do pré-pico nos MOFs ser similar à do NiO.<sup>55</sup>

Segundo estudos da literatura, cátions Ni<sup>2+</sup> isolados correspondem à principal espécie ativa em materiais inorgânicos porosos, aplicados em oligomerização do eteno.<sup>63</sup> Assim, pode-se inferir que os materiais Ni-MOF-R e Ni/Zn-MOF-R são promissores na aplicação como precursores catalíticos em reações de oligomerização do eteno.

Mais detalhes sobre a coordenação do Ni nos MOFs foram obtidos pela análise da região EXAFS e os espectros estão representados na **Figura 31**. Analisando os espectros dos MOFs na borda do Ni (**Figura 31a**) é possível observar um pico centrado em 1,57 Å, relativo à primeira esfera de coordenação do Ni, ligação Ni-L (L = N ou O). Esse pico está ligeiramente deslocado para distâncias menores em relação ao pico da primeira esfera de coordenação do NiO (com número de coordenação Ni-O = 6), porém são muito similares em intensidade, o que confirma a discussão quanto a intensidade do pré-pico nos espectros XANES.



**Figura 31.** Espectro EXAFS do Ni-MOF-R, Ni/Zn-MOF-R e Zn-MOF-R na a) borda K do Ni e b) borda K do Zn.

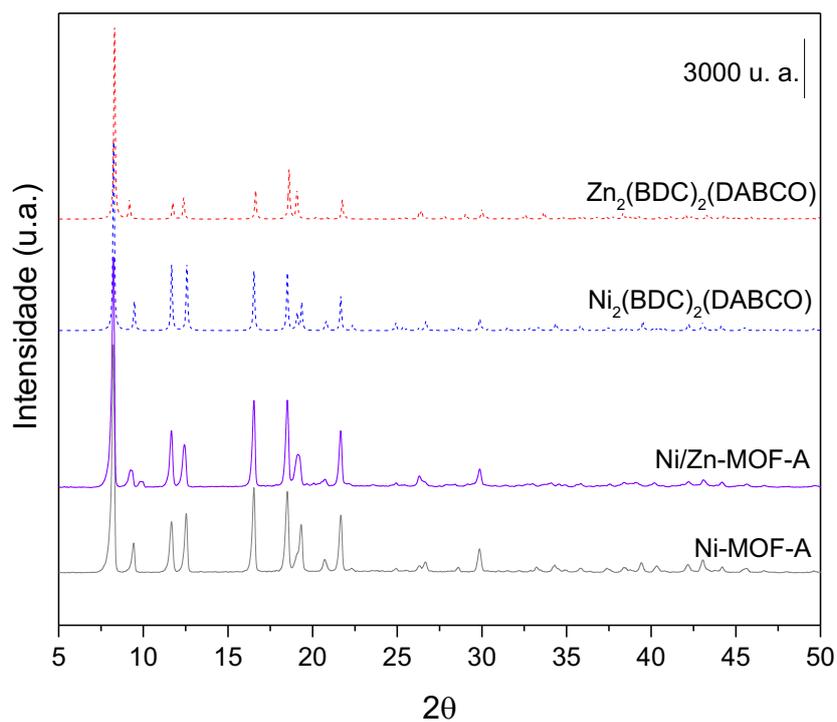
As esferas de coordenação presentes a maiores distâncias são completamente diferentes das dos padrões, confirmando a ausência massiva dessas fases nos MOFs obtidos. Já na borda do Zn (**Figura 31b**), comportamento similar é observado, com a primeira esfera de coordenação com distância Zn-O/N e intensidade muito parecidas as do padrão ZnO, além da ausência de esferas de coordenação a maiores distâncias, similares à dos padrões oxídicos e metálicos.

As principais dificuldades na síntese de MOFs bimetálicos consistem na formação de óxidos indesejados, que acabam interferindo nas propriedades do material, consequentemente reduzindo sua atividade catalítica. Assim é importante que estes estejam ausentes no material, conforme o resultado observado para os materiais obtidos.<sup>47</sup>

## **5.2. Caracterização dos MOFs sintetizados por autoclave**

### 5.2.1. Difração de raios X (DRX)

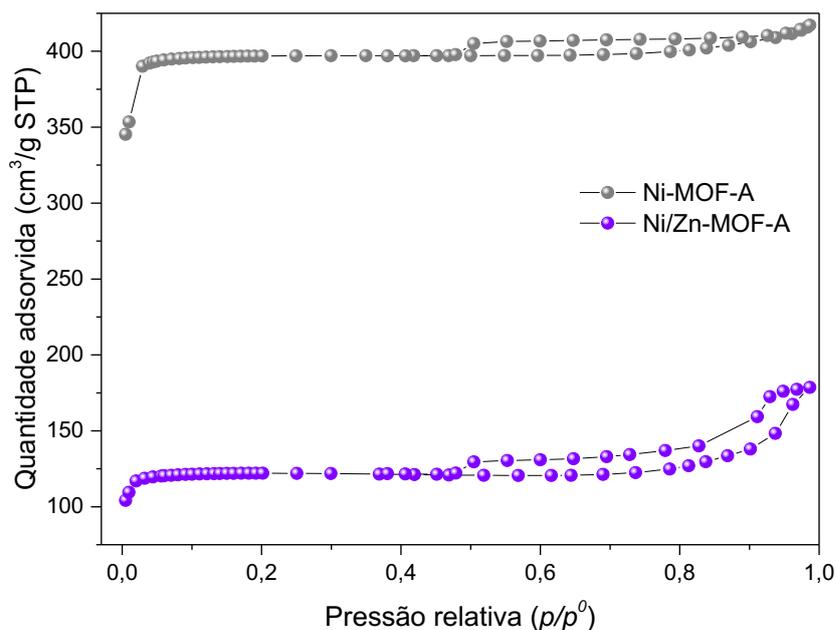
A **Figura 32** representa os padrões de DRX dos materiais sintetizados em autoclave, Ni-MOF-A e Ni/Zn-MOF-A. Da mesma forma, os materiais foram comparados aos seus padrões teóricos, confirmando o sucesso na obtenção das estruturas desejadas, apesar de utilizar outro método de síntese. Além disso, a intensidade das difrações obtidas, indica o alto grau de ordenamento dos materiais. É possível observar um ligeiro alargamento dos picos em relação aos MOFs sintetizados sob refluxo, o que indica a obtenção de cristais menores a partir da síntese em autoclave.<sup>64</sup>



**Figura 32.** DRX dos MOFs sintetizados em autoclave.

#### 5.2.2. Isotermas de adsorção/dessorção de N<sub>2</sub>

As isotermas de adsorção/dessorção de N<sub>2</sub> obtidas para os MOFs sintetizados em autoclave estão representadas na **Figura 33**. Pode-se observar que as isotermas apresentam perfil correspondente a isotermas do tipo I(b) de acordo com a IUPAC. Além disso, as isotermas do Ni-MOF-A e Ni/Zn-MOF-A apresentam histereses do tipo H4, tais como as características de mesoporosos interpartícula encontradas para os MOFs sintetizados por refluxo.<sup>58</sup>



**Figura 33.** Isotermas de adsorção/dessorção de N<sub>2</sub> dos MOFs sintetizados em autoclave.

A partir dos dados das isotermas foram determinados os valores de área específica e volume de microporos dos MOFs (**Tabela 4**). Os resultados indicam que a área obtida para o Ni-MOF-A foi de 1617 m<sup>2</sup>/g. Já a área obtida para o Ni-Zn-MOF-A foi de 493 m<sup>2</sup>/g, o que sugeria o colapso parcial da estrutura do material. Portanto, foi realizada uma nova síntese desse MOF, cujo resultado foi de 1673 m<sup>2</sup>/g, indicando a alta área específica obtida para o MOF bimetálico.

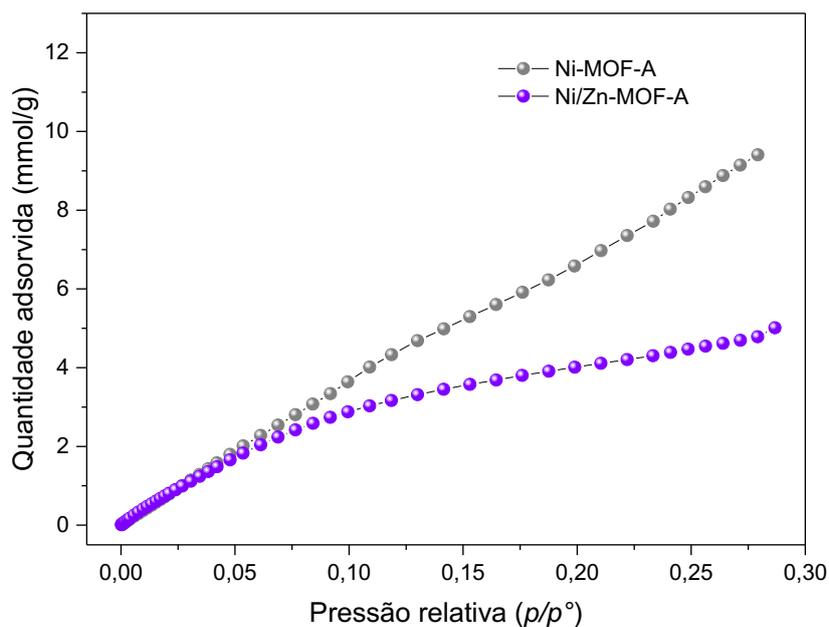
**Tabela 4.** Área específica, volume total de poros e volume de microporos dos MOFs sintetizados em autoclave.

Amostra	S <sub>BET</sub> (m <sup>2</sup> /g) <sup>a</sup>	V <sub>T</sub> (cm <sup>3</sup> /g) <sup>b</sup>	V <sub>m</sub> (cm <sup>3</sup> /g) <sup>c</sup>
Ni-MOF-A	1617	0,64	0,60
Ni-Zn-MOF-A	1673	0,27	0,18

<sup>a</sup>S<sub>BET</sub> = Área específica; <sup>b</sup>V<sub>T</sub> = Volume total de poros; <sup>c</sup>V<sub>m</sub> = Volume de microporos.

### 5.2.3. Isotermas de adsorção de CO<sub>2</sub>

As propriedades texturais dos materiais sintetizados por autoclave também foram analisadas através da técnica de adsorção de CO<sub>2</sub>. As isotermas obtidas através da técnica estão representadas na **Figura 34**.



**Figura 34.** Isotermas de adsorção de CO<sub>2</sub> dos MOFs sintetizados em autoclave.

Os valores de área específica e volume de microporos foram obtidos a partir dos dados da análise de adsorção de CO<sub>2</sub> (**Tabela 5**). Da mesma forma que os resultados obtidos através da adsorção de N<sub>2</sub>, observou-se que o MOF monometálico apresentou área específica (3218 m<sup>2</sup>/g), cerca de três vezes maior do que a área encontrada para o material bimetálico (926 m<sup>2</sup>/g), além de um alto volume de microporos, correspondente a 2,58 cm<sup>3</sup>/g, que está de acordo com o perfil encontrado para a isoterma do material. A partir destes resultados, pode-se inferir que o MOF bimetálico estava degradado no momento da análise.

**Tabela 5.** Área específica, volume de microporos dos MOFs sintetizados em autoclave a partir dos dados de adsorção de CO<sub>2</sub>.

Amostra	S (m <sup>2</sup> /g) <sup>a</sup>	V <sub>m</sub> (cm <sup>3</sup> /g) <sup>b</sup>
Ni-MOF-A	3218	2,58
Ni/Zn-MOF-A	926	0,74

<sup>a</sup>S = Área específica; <sup>b</sup>V<sub>m</sub> = Volume de microporos.

#### 5.2.4. Composição química: Espectrometria de absorção atômica com chama (FAAS) e Análise Elementar (CHN)

A **Tabela 6** representa os resultados de absorção atômica (porcentagens de Ni e Zn) e composição química elementar (porcentagens de C, H e N) do Ni-MOF-A e Ni/Zn-MOF-A. Considerando que a relação molar Ni/Zn adicionada na síntese do MOF bimetalico correspondia a 1:1, as diferentes porcentagens de Ni (8,2%) e Zn (6,4%), indicam diferentes taxas de cristalização para os diferentes metais. Assim, pode-se sugerir que as condições de síntese favorecem a cristalização de *clusters* metálicos contendo Ni em relação ao Zn. O mesmo comportamento foi observado para o MOF bimetalico sintetizado sob refluxo, Ni/Zn-MOF-R (Ni=6,1% e Zn=5,7%). Dessa forma, as razões molares dos metais devem ser ajustadas a fim de obter proporções equimolares, devido aos fatores já discutidos em relação ao Ni/Zn-MOF-R.

**Tabela 6.** Propriedades químicas dos MOFs sintetizados em autoclave.

Amostra	Ni (%)	Zn (%)	C (%)	H (%)	N (%)	C/N
Ni-MOF-A	15,1	-	40,2	4,8	5,4	8,7
Ni/Zn-MOF-A	8,2	6,4	40,7	4,8	4,9	9,6

Comparando os teores de metal do material bimetalico Ni/Zn-MOF-A (Ni = 8,2% e Zn = 6,4%), que foi sintetizado em autoclave com o Ni/Zn-MOF-R (Ni = 6,1% e Zn = 5,7%), sintetizado sob refluxo, pode-se observar que o método de síntese também interfere na taxa de cristalização dos materiais. O mesmo comportamento foi observado quando comparamos os MOFs monometálicos, Ni-MOF-A (Ni = 15,1%) e Ni-MOF-R (Ni = 11,2%). Assim, pode-se afirmar que a síntese em autoclave em modo estático, resulta em maiores teores de metal incorporados nos MOFs, ou seja, resulta em maiores taxas de cristalização.

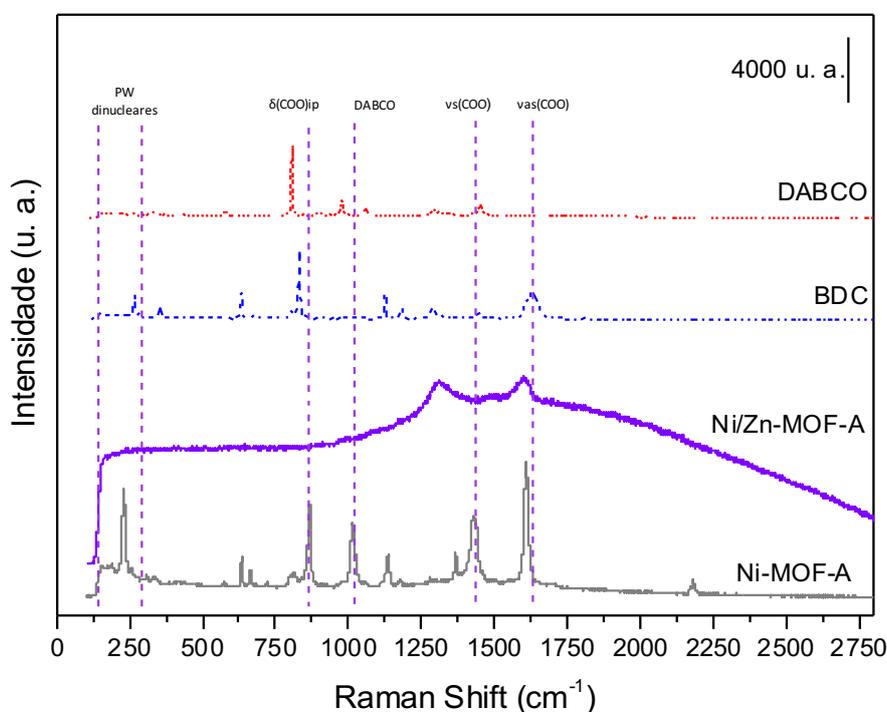
As porcentagens de C, H e N encontradas para os materiais sintetizados em autoclave apresentam valores similares, sugerindo a similaridade da composição química deles.

As razões molares C/N obtidas para o Ni-MOF-A e Ni/Zn-MOF-A, correspondem a 8,7 e 9,6, respectivamente (**Tabela 6**). Entretanto, comparando as razões obtidas para os materiais sintetizados com a razão molar obtida por Manian e Stock<sup>10</sup> para o material de referência  $[\text{Ni}_2(\text{BDC})_2\text{DABCO}].(\text{DMF})_4(\text{H}_2\text{O})_{1,5}$ , que corresponde a 5,8, pode-se inferir que o processo de secagem em estufa resultou na liberação de moléculas de DMF

constituintes da estrutura do material, resultando na redução da porcentagem de nitrogênio.

### 5.2.5. Espectroscopia Raman

Os espectros Raman das redes metalorgânicas Ni-MOF-A e Ni/Zn-MOF-A estão representados na **Figura 35**. De acordo com os espectros, a estrutura da amostra do Ni/Zn-MOF-A se encontrava decomposta no momento da análise, o que corrobora com as baixas áreas específicas obtidas a partir das análises de adsorção/dessorção de N<sub>2</sub> e adsorção de CO<sub>2</sub>. Dessa forma, foi realizada uma nova síntese da respectiva amostra para dar prosseguimento as análises de caracterização e testes catalíticos.



**Figura 35.** Espectro Raman do Ni-MOF-A e Ni/Zn-MOF-A e espectros individuais dos ligantes orgânicos BDC e DABCO.

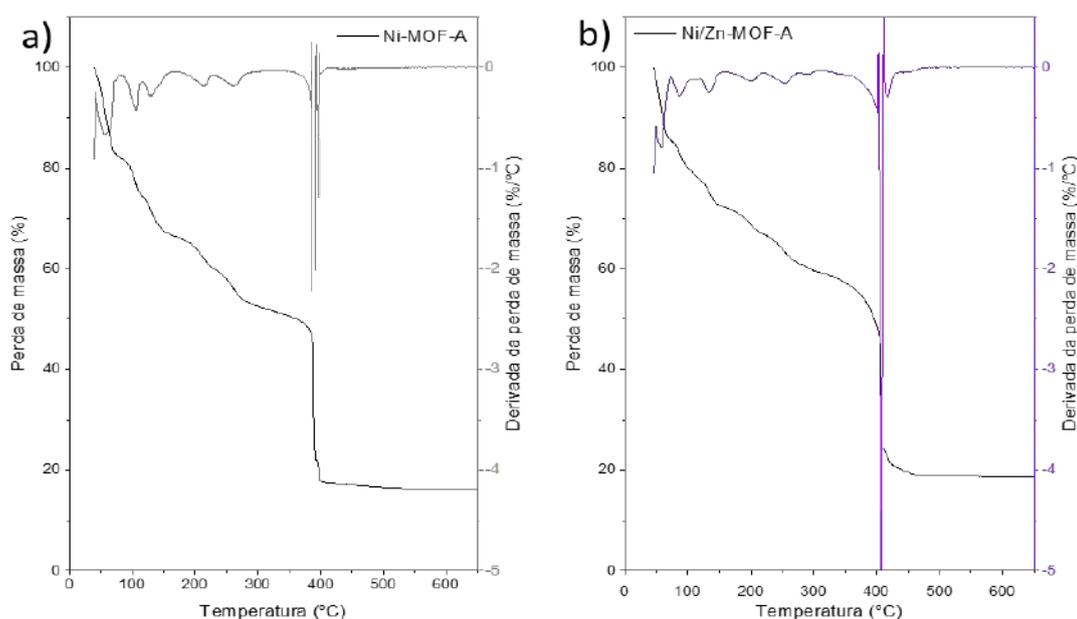
Quanto ao Ni-MOF-A, pode-se observar que um dos picos designados à presença dos PW-dinucleares está com baixa intensidade ( $\sim 160 \text{ cm}^{-1}$ ), o que pode indicar o início da decomposição da estrutura cristalina. Entretanto, ainda é possível identificar os sinais correspondentes à presença dos ligantes carboxilato ( $\sim 875, 1400 \text{ e } 1625 \text{ cm}^{-1}$ ). Também são observados os sinais atribuídos à ocorrência da coordenação do ligante DABCO com os centros metálicos (acima de  $1000 \text{ cm}^{-1}$ ), que estão relacionados ao *blue shift* de energia

em relação ao espectro individual do DABCO, conforme já mencionado para os materiais sintetizados sob refluxo.<sup>40</sup>

#### 5.2.6. Análise termogravimétrica (TGA)

Através da técnica de TGA (**Figura 36**) foi possível observar que a estabilidade térmica do Ni/Zn-MOF-A foi superior (384 °C) à estabilidade obtida pelo Ni-MOF-A (370 °C), confirmando a influência da adição de Zn no aumento da estabilidade térmica do material. Tal comportamento já havia sido observado no caso dos materiais sintetizados sob refluxo, citados na seção anterior. Entretanto, nesse caso a diferença de apenas 14 °C entre a estabilidade dos dois materiais pode estar sujeita a erros experimentais inerentes à técnica. Conseqüentemente, cabe afirmar que as estabilidades térmicas obtidas para o Ni/Zn-MOF-A e Ni-MOF-A são comparáveis.

A partir das DTGs (derivadas das curvas termogravimétricas), podemos observar que os materiais apresentam perfis de perda de massa similares. Assim, o Ni-MOF-A obteve perda de 45% de massa entre as temperaturas de 40 e 270 °C, que pode ser atribuída à saída do DMF e H<sub>2</sub>O dos poros do MOF. Além de uma segunda perda significativa (31%) entre 376 e 405 °C, que corresponde aos ligantes orgânicos, BDC e DABCO.



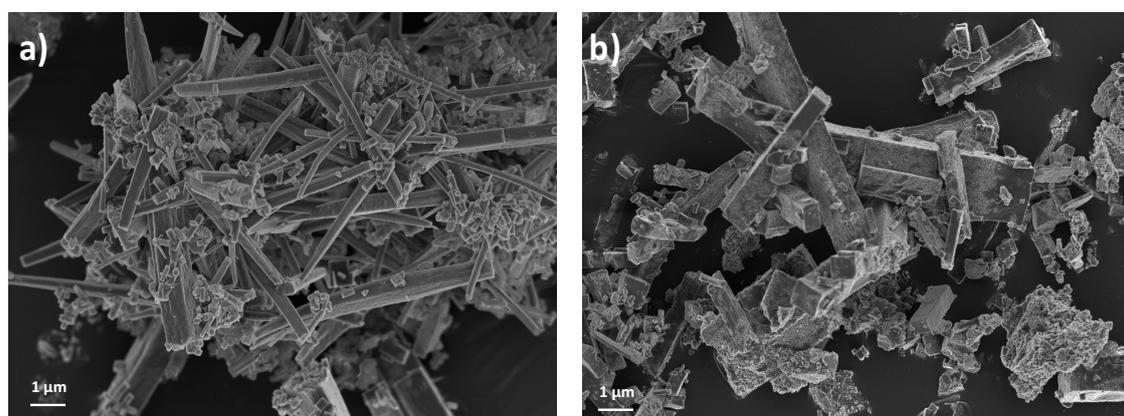
**Figura 36.** Curvas termogravimétricas e respectivas derivadas do a) Ni-MOF-A e b) Ni/Zn-MOF-A.

Entretanto, o análogo bimetálico Ni/Zn-MOF-A perdeu apenas 37% de sua massa na faixa entre 43 e 267 °C, indicando que o processo de secagem em estufa pode ter levado à liberação de mais moléculas de solvente comparado ao material anterior, o que está de acordo com a discussão sobre os dados de análise elementar quanto à presença de solvente. Quanto à decomposição dos ligantes orgânicos, houve perda de 34% de massa entre 377 e 431 °C, indicando a similaridade entre a composição dos materiais. Acima das temperaturas de estabilidade 370 e 384 °C, as amostras são compostas somente de NiO e ZnO, de acordo com relatos da literatura.<sup>10</sup>

A similaridade do perfil de decomposição térmica dos MOFs obtidos em autoclave pode ser relacionada com as porcentagens de metal obtidas. O Ni-MOF-A possui 15,1% de Ni, enquanto o Ni/Zn-MOF-A possui 8,2% de Ni e 6,4% de Zn, o que resulta em 14,5% de porção inorgânica. Assim, pode-se concluir que a composição da estrutura cristalina dos materiais é muito similar.

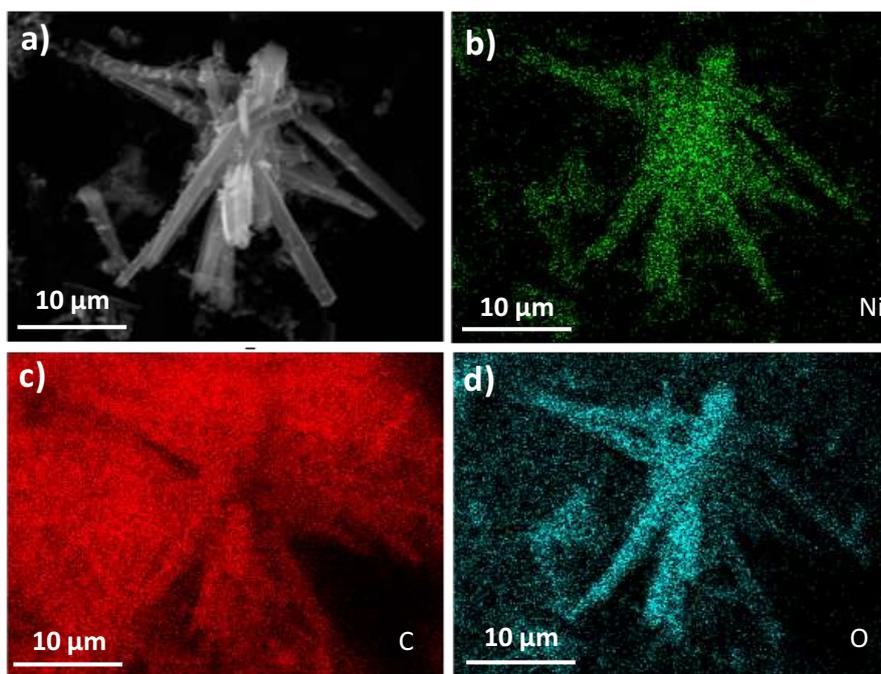
#### 5.2.7. Microscopia eletrônica de varredura (MEV-EDS)

Foram obtidas imagens de MEV para os materiais Ni-MOF-A e Ni/Zn-MOF-A (**Figura 37**). De acordo com as imagens, ambos apresentam partículas de morfologia retangulares, de tamanhos variados. Estas características estão de acordo com a morfologia obtida na literatura para o  $\text{Ni}_2(\text{BDC})_2(\text{DABCO})$ .<sup>10</sup> O tamanho de partícula obtido para as amostras sintetizadas em autoclave é menor comparado aos MOFs sintetizados sob refluxo, corroborando com a observação em relação ao alargamento dos picos na técnica de DRX, que indica a presença de partículas menores.



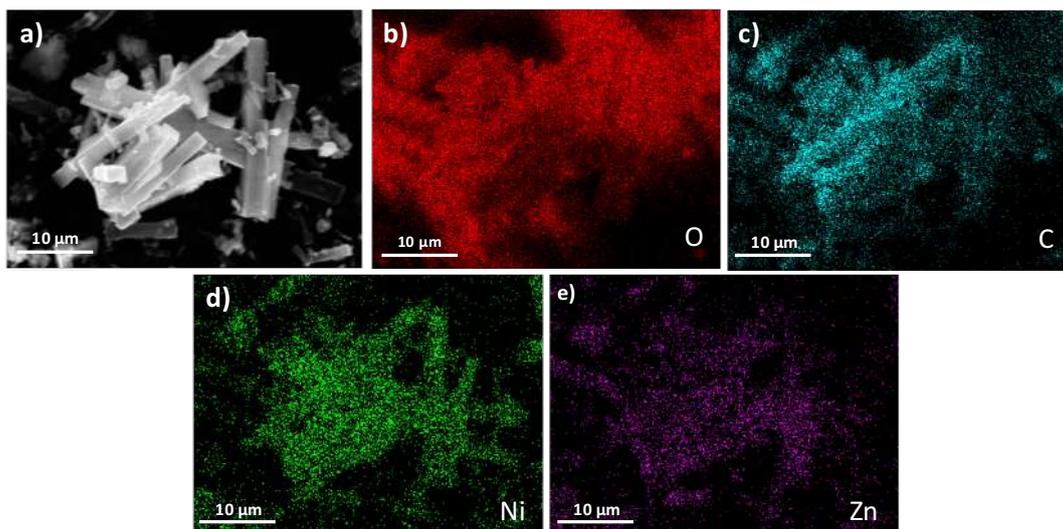
**Figura 37.** MEV do a) Ni-MOF-A e b) Ni/Zn-MOF-A.

O material Ni-MOF-A foi analisado através de MEV-EDS, resultando nas imagens da **Figura 38**. As imagens demonstram a presença dos componentes do BDC e do DABCO, o que confirma a presença dos ligantes na amostra, bem como, pode-se observar que o Ni está distribuído de forma homogênea na superfície do material.



**Figura 38.** MEV-EDS do Ni-MOF-A.

Da mesma forma, as imagens de MEV-EDS do Ni/Zn-MOF-A (**Figura 39**) indicam a presença dos ligantes orgânicos na estrutura do MOF. E os *clusters* de Ni e Zn se mostram homogeneamente dispersos no material, levando à conclusão de que foi obtido um material de fato bimetálico.

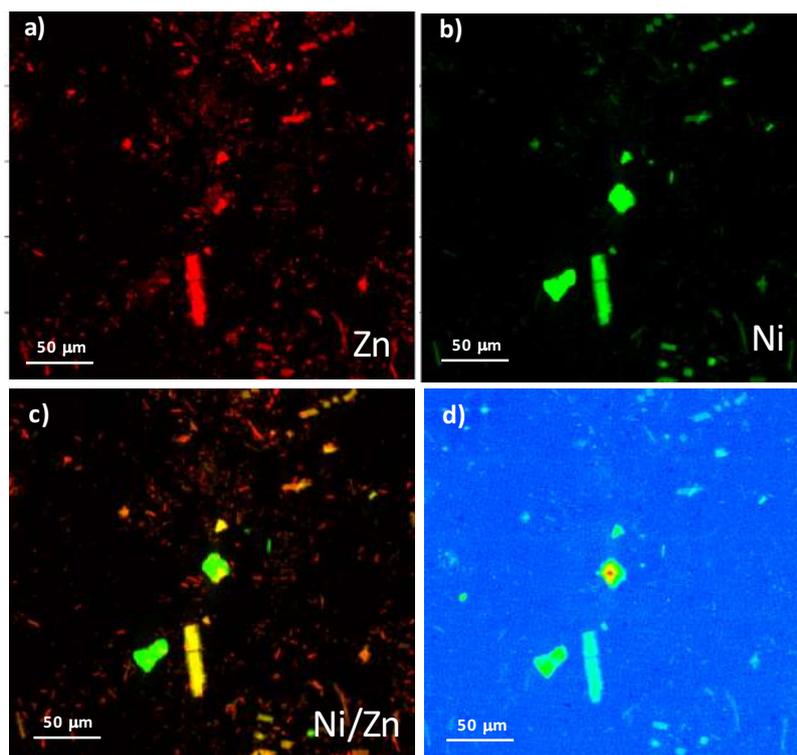


**Figura 39.** MEV-EDS do Ni/Zn-MOF-A.

#### 5.2.8. Micro Fluorescência de Raios X ( $\mu$ -XRF)

A morfologia e distribuição metálica do material bimetálico obtido a partir de síntese em autoclave, Ni/Zn-MOF-A também foi avaliada através da técnica de  $\mu$ -XRF. As imagens panorâmicas (**Figura 40**) apontam a presença de aglomerados metálicos de Ni e Zn, apesar de haver algumas partículas com distribuição homogênea dos *clusters* metálicos (**Figura 40c**), a morfologia do material pode ser descrita por algumas partículas retangulares, com quantidade significativa de partículas de formato irregular. Também foram obtidas imagens no modo *Flyscan* (Anexo 2).

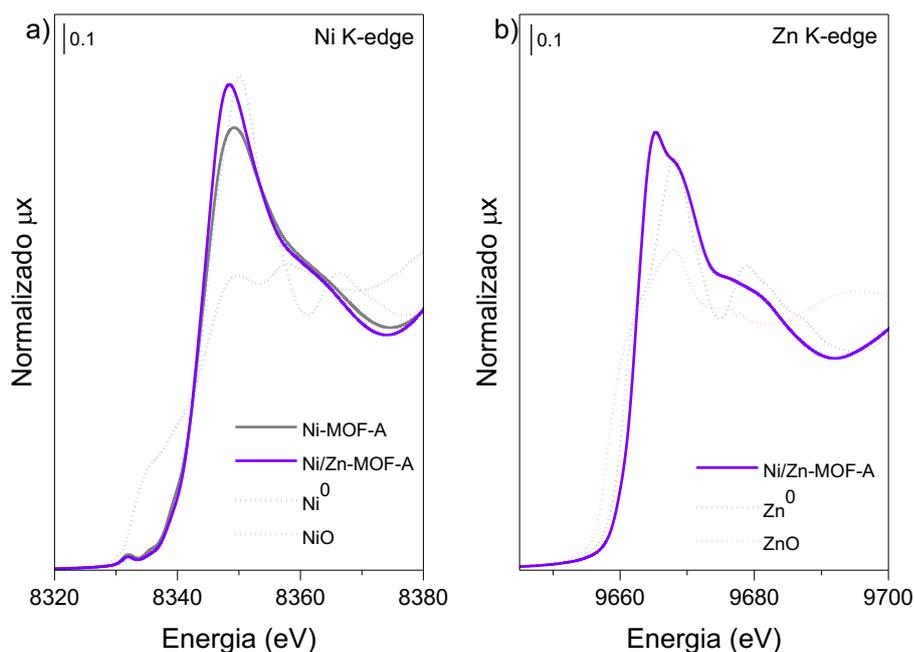
Portanto, ao contrário da técnica de MEV-EDS que indicou a distribuição homogênea do Ni e do Zn pela rede cristalina do Ni/Zn-MOF-A, a investigação através de  $\mu$ -XRF revelou que os metais se encontram na forma de aglomerados isolados.



**Figura 40.** Imagens panorâmicas obtidas por  $\mu$ -XRF para o Ni/Zn-MOF-A. a) Zn b) Ni c) Ni/Zn e d) Transmissão (STXM).

#### 5.2.9. Espectroscopia de Absorção de Raios X (XAS)

O espectro de XANES obtido para os MOFs sintetizados em autoclave está representado na **Figura 41**. O espectro dos materiais foi comparado ao espectro dos padrões de metálicos ( $\text{Ni}^0$  e  $\text{Zn}^0$ ), bem como os padrões de óxidos ( $\text{NiO}$  e  $\text{ZnO}$ ). De acordo com os espectros obtidos, pode-se afirmar a ausência de tais fases para ambos os materiais. Assim, pode-se concluir que o estado de oxidação do Ni é  $2+$ , o que indica a aplicabilidade dos materiais na reação de oligomerização do eteno.

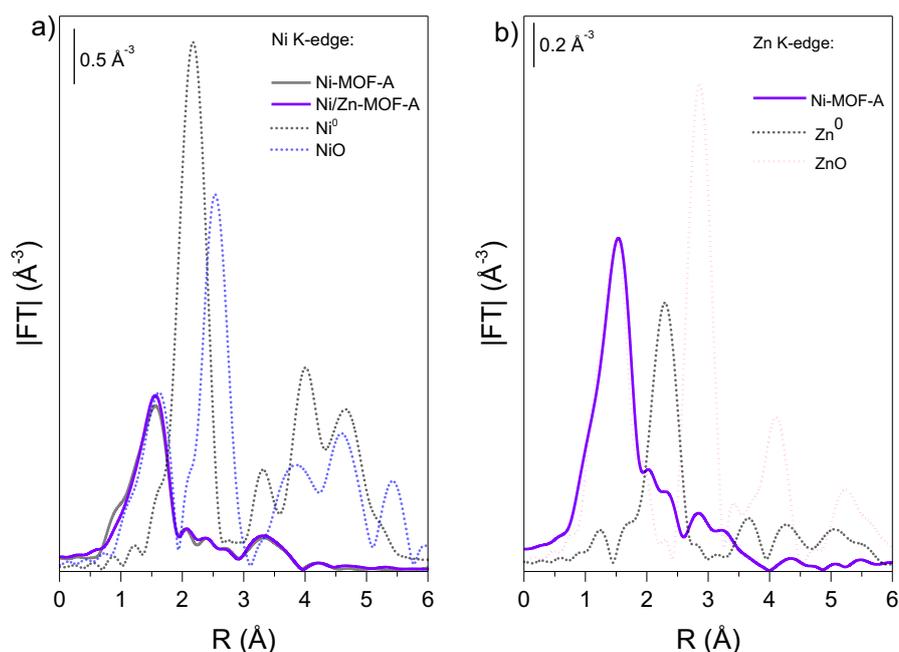


**Figura 41.** Espectro XANES do Ni-MOF-A e Ni/Zn-MOF-A nas bordas K do a) Ni e b) Zn.

Além disso, é possível observar a semelhança entre os espectros XANES obtidos para os materiais sintetizados em autoclave (Ni-MOF-A e Ni/Zn-MOF-A) e refluxo (Ni-MOF-R e Ni/Zn-MOF-R) na borda K do Ni, o que confirma a formação dos materiais alvo. Contudo, são observadas diferenças significativas no espectro obtido na borda K do Zn para o Ni/Zn-MOF-A, quando comparado ao Zn-MOF-R e Ni/Zn-MOF-R. Esta diferença pode ser atribuída ao possível início da decomposição do material devido as reações hidrólise, conforme já mencionado.

Também foram obtidos os espectros EXAFS do Ni-MOF-A e Ni/Zn-MOF-A na borda K do Ni e do Zn. O pico localizado em 1,57 Å, pode ser atribuído à primeira esfera de coordenação do Ni, ligação Ni-L (L = N ou O). As esferas de coordenação observadas a maiores distâncias diferem significativamente das esferas de coordenação dos padrões utilizados, confirmando a ausência dessas fases nos MOFs obtidos (**Figura 42a**).

A borda K do Zn (**Figura 42b**), apresenta comportamento similar à primeira esfera de coordenação com distância Zn-O/N e intensidade muito semelhante à do padrão ZnO. Além disso, é possível afirmar a ausência de esferas de coordenação a maiores distâncias similares as esferas de coordenação dos padrões oxídicos e metálicos.



**Figura 42.** Espectro EXAFS do Ni-MOF-A e Ni/Zn-MOF-A nas bordas K do a) Ni e b) Zn.

### 5.3. Caracterização dos MOFs sintetizados em 2 etapas

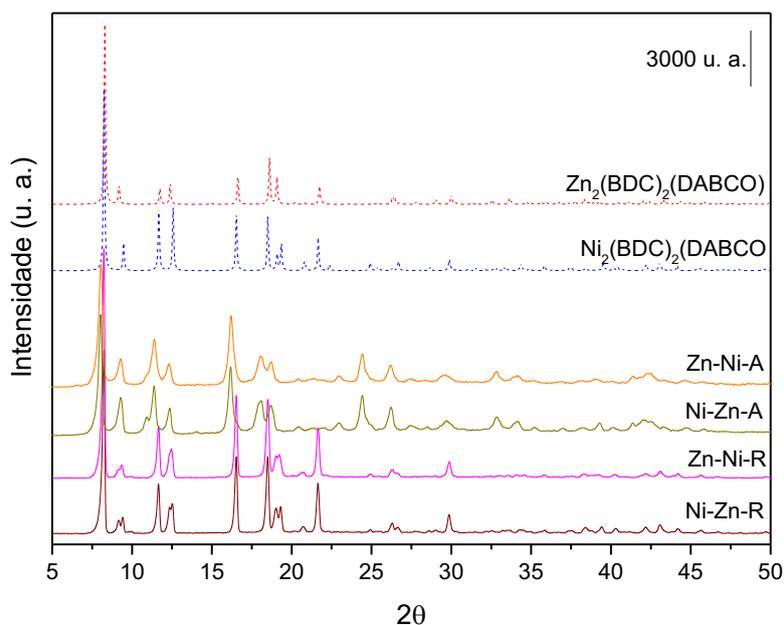
A próxima seção foi dedicada à discussão dos resultados de caracterização obtidos para os materiais cujas fontes metálicas (Ni e Zn) foram adicionadas aos ligantes orgânicos em duas etapas, em um intervalo de 24 horas. Os materiais foram obtidos a partir de síntese sob refluxo (Ni-Zn-R e Zn-Ni-R) e autoclave (Ni-Zn-A e Zn-Ni-A).

#### 5.3.1. Difração de Raios X (DRX)

Os materiais sintetizados a partir da adição dos metais Ni e Zn em 2 etapas também obtiveram reflexões correspondentes aos seus padrões teóricos, como pode ser observado na **Figura 43**. Portanto, conclui-se que a ordem de adição dos metais não interfere na estrutura cristalina resultante.

Entretanto, é possível observar uma mudança entre os perfis dos difratogramas para as amostras obtidas pelos diferentes métodos. As amostras obtidas em autoclave apresentam as reflexões deslocadas para menores valores de  $2\theta$ , sendo este deslocamento mais pronunciado para as reflexões a partir de  $2\theta = 15^\circ$ . Além do mais, algumas reflexões presentes nas amostras Zn-Ni-A e Ni-Zn-A estão ausentes nas amostras obtidas em refluxo (por exemplo,  $2\theta = \sim 24^\circ$ ). Especula-se que essas diferenças sejam oriundas da

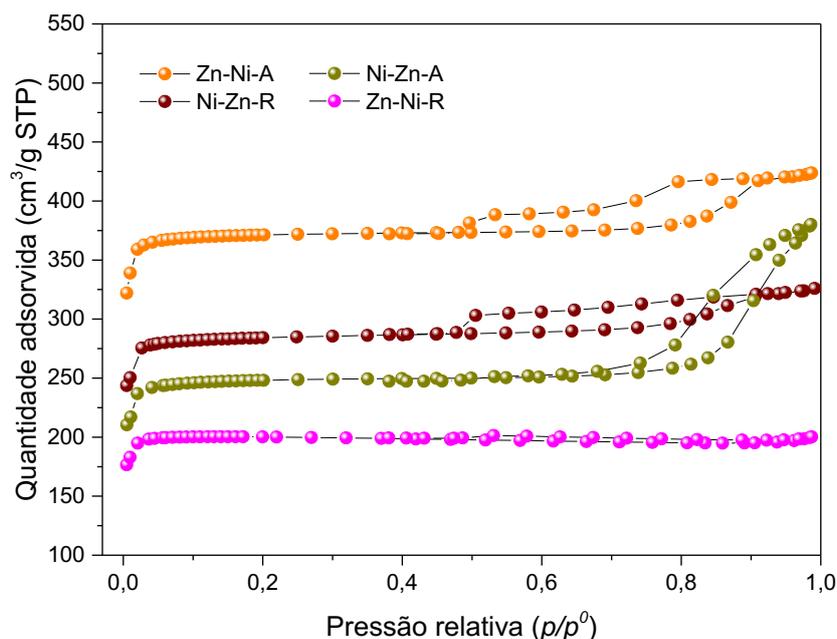
diferença de morfologias obtidas entre os métodos. Não obstante, pode-se observar o alargamento dos picos de difração dos materiais obtidos a partir de autoclave, indicando a presença de partículas com menor tamanho de cristalito em comparação com as amostras obtidas sob refluxo.<sup>64</sup>



**Figura 43.** DRX dos MOFs sintetizados em 2 etapas e de seus respectivos padrões  $Zn_2(BDC)_2(DABCO)$  e  $Ni_2(BDC)_2(DABCO)$ .

### 5.3.2. Isotermas de adsorção/dessorção de $N_2$

Foram obtidas as isotermas de adsorção/dessorção de  $N_2$  a fim de determinar as propriedades texturais e de porosidade. De acordo com a **Figura 44** todos os materiais apresentam isotermas do tipo I(b), acompanhadas de histereses do tipo H4, da mesma forma que os demais materiais apresentados nas seções anteriores. Portanto, estes materiais também apresentam características de materiais essencialmente microporosos.



**Figura 44.** Isotermas de adsorção/dessorção de N<sub>2</sub> do Ni-Zn-R, Zn-Ni-R, Ni-Zn-A e Zn-Ni-A.

A **Tabela 7** representa os valores de área BET, volume total de poros e volume de microporos obtidos para os MOFs sintetizados em 2 etapas. Os resultados indicam que houve variações expressivas entre os valores de área específica e volume de poros obtidos para os 4 MOFs.

**Tabela 7.** Área específica, volume total de poros e microporos do Ni-Zn-R, Zn-Ni-R, Ni-Zn-A e Zn-Ni-A.

Amostra	S <sub>BET</sub> (m <sup>2</sup> /g) <sup>a</sup>	V <sub>T</sub> (cm <sup>3</sup> /g) <sup>b</sup>	V <sub>m</sub> (cm <sup>3</sup> /g) <sup>c</sup>
Ni-Zn-R	1160	0,50	0,42
Zn-Ni-R	826	0,31	0,31
Ni-Zn-A	1001	0,58	0,36
Zn-Ni-A	1523	0,65	0,55

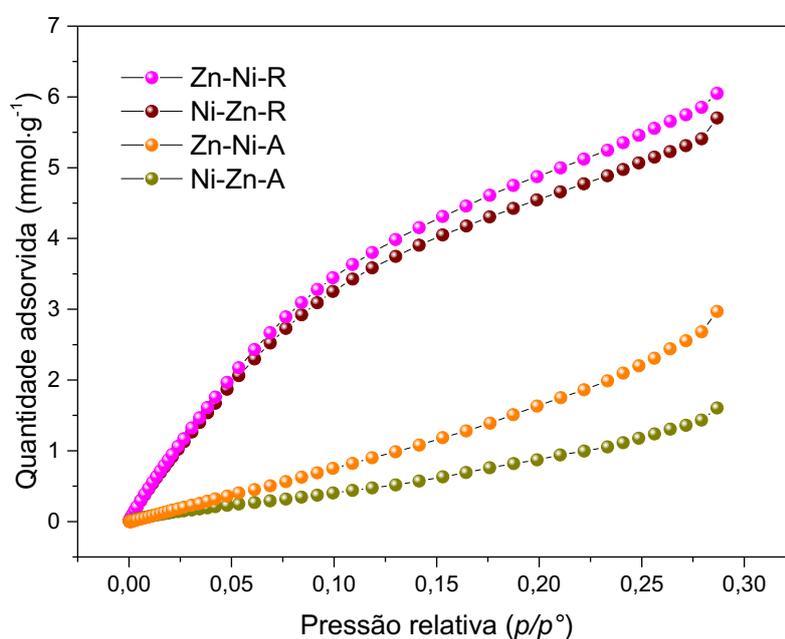
<sup>a</sup>S<sub>BET</sub> = Área específica; <sup>b</sup>V<sub>T</sub> = Volume total de poros; <sup>c</sup>V<sub>m</sub> = Volume de microporos.

Entretanto, a ordem de adição dos metais não resultou em uma tendência em relação à área específica resultante para os MOFs. Da mesma forma, não foi observada uma tendência em relação à influência da técnica de síntese na área específica dos MOFs. O Zn-Ni-A, obtido através de autoclave obteve a maior área específica correspondente a

1523 m<sup>2</sup>/g, com volume total de poros de 0,65 cm<sup>3</sup>/g e volume de microporos de 0,55 cm<sup>3</sup>/g. Em seguida, o Ni-Zn- R, sintetizado sob refluxo obteve área específica equivalente a 1160 m<sup>2</sup>/g, volume total de poros de 0,50 e cm<sup>3</sup>/g e volume de microporos de 0,55 cm<sup>3</sup>/g. A terceira maior área foi obtida pelo Ni-Zn- A (1001 m<sup>2</sup>/g), seguido pelo Zn-Ni-R (826 m<sup>2</sup>/g).

### 5.3.3. Isotermas de adsorção de CO<sub>2</sub>

As isotermas de adsorção de CO<sub>2</sub> são mostradas na **Figura 45**. O perfil observado para as isotermas indica alto grau de similaridade entre elas.



**Figura 45.** Isotermas de adsorção/dessorção de CO<sub>2</sub> do Ni-Zn-R, Zn-Ni-R, Ni-Zn-A e Zn-Ni-A.

Os dados obtidos a partir da técnica de adsorção de CO<sub>2</sub> permitiram a determinação da área específica e volume de microporos dos materiais sintetizados em 2 etapas (**Tabela 8**). A partir dos resultados é possível afirmar que houve diferenças significativas entre as propriedades texturais obtidas para os diferentes materiais, o que pode ser resultado das técnicas de síntese empregadas. Contudo, da mesma forma que os resultados obtidos através dos dados de adsorção de N<sub>2</sub>, não foram observadas tendências em relação aos valores obtidos.

**Tabela 8.** Área específica e volume de microporos do Ni-Zn-R, Zn-Ni-R, Ni-Zn-A e Zn-Ni-A.

Amostra	S (m <sup>2</sup> /g) <sup>a</sup>	V <sub>m</sub> (cm <sup>3</sup> /g) <sup>b</sup>
Ni-Zn-R	1040	0,83
Zn-Ni-R	1158	0,93
Ni-Zn-A	623	0,50
Zn-Ni-A	400	0,32

<sup>a</sup>S = Área específica; <sup>b</sup>V<sub>m</sub> = Volume de microporos.

Além disso, não foi observada a mesma tendência de resultados de área específica comparados aos resultados obtidos pela técnica de adsorção de N<sub>2</sub>, sugerindo que as técnicas estão sujeitas a erros experimentais. Além disso, é possível que os MOFs tenham se decomposto durante o armazenamento. Esta possibilidade pode ser reforçada pela redução drástica da área BET do Zn-Ni-A obtida através da adsorção de N<sub>2</sub> de 1523 m<sup>2</sup>/g para apenas 400 m<sup>2</sup>/g a partir da adsorção de CO<sub>2</sub>, sugerindo o colapso da estrutura devido ao contato com umidade. Conseqüentemente, o Zn-Ni-MOF-R obteve a maior área BET (1158 m<sup>2</sup>/g), seguido pelo Ni-Zn-R (1040 m<sup>2</sup>/g), Ni-Zn-MOF-A (623 m<sup>2</sup>/g), e pelo Zn-Ni-MOF-A (400 m<sup>2</sup>/g).

#### 5.3.4. Composição química: Espectrometria de absorção atômica com chama (FAAS) e Análise Elementar (CHN)

As porcentagens de Ni e Zn obtidas a partir da técnica de absorção atômica estão representadas na **Tabela 9**. Através desta técnica foi possível avaliar a influência da ordem de adição dos metais (Ni e Zn) e do processo de síntese, em relação à taxa de cristalização deles. De acordo com os resultados, a ordem de adição dos metais não implicou na cristalização preferencial deles, independentemente do método de síntese empregado.

Por outro lado, pode-se observar que o processo de síntese em autoclave resultou em uma maior incorporação dos metais, tanto do Zn como do Ni no MOF resultante. Por exemplo, comparando os materiais Zn-Ni-R (Ni = 5,0% e Zn = 3,5%) e Zn-Ni-A (Ni = 10,4% e Zn = 6,2%), a taxa de cristalização da síntese realizada em autoclave foi significativamente maior do que a taxa obtida a partir da síntese sob refluxo. O mesmo comportamento foi observado para os materiais sintetizados em uma única etapa, mencionados anteriormente.

A menor taxa de cristalização da síntese sob refluxo pode ser atribuída à quebra dos núcleos de cristalização pela aplicação da agitação magnética, resultando em uma menor incorporação de metais nos MOFs. Já a cristalização em autoclave ocorre sem perturbações que possam causar a quebra dos cristais formados e provável dissolução das SBUs.

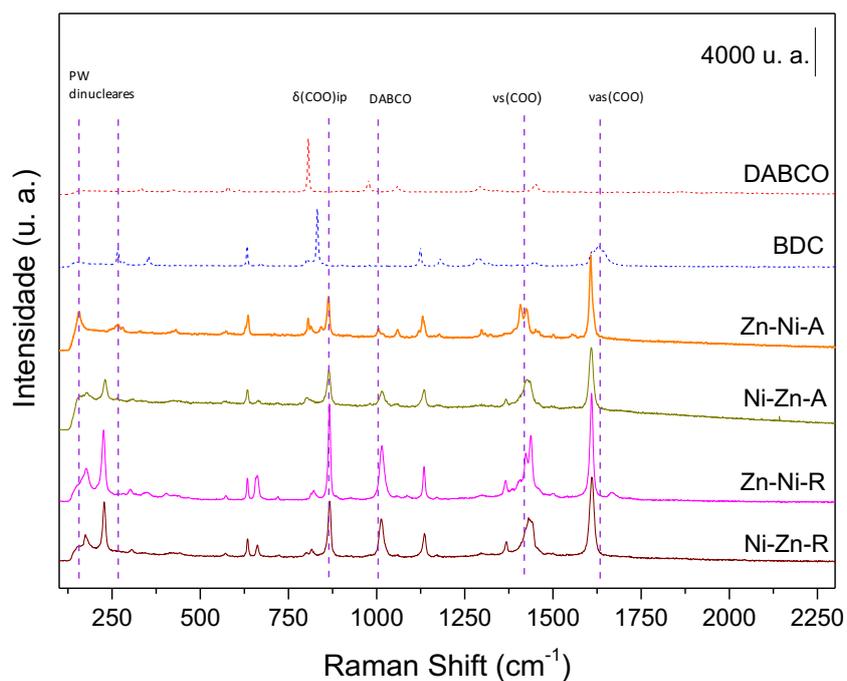
**Tabela 9.** Propriedades químicas dos MOFs sintetizados em 2 etapas.

<b>Amostra</b>	<b>Ni (%)</b>	<b>Zn (%)</b>	<b>C (%)</b>	<b>H (%)</b>	<b>N (%)</b>	<b>C/N</b>
<b>Ni-Zn-R</b>	8,6	6,3	46,4	5,8	9,5	5,7
<b>Zn-Ni-R</b>	5,0	3,5	46,8	6,0	9,8	5,6
<b>Ni-Zn-A</b>	10,7	7,6	44,7	4,1	5,1	10,2
<b>Zn-Ni-A</b>	10,4	6,2	40,0	4,8	4,7	9,9

A razão molar entre C e N foi calculada a partir dos resultados de análise elementar (CHN). Assim, de acordo com a **Tabela 9**. Os dois MOFs obtidos sob refluxo Ni-Zn-R e Zn-Ni-R possuem valores de C/N muito próximos (5,7 e 5,6), o que pode ser atribuído à obtenção de composição química muito similar. Da mesma forma, os materiais sintetizados em autoclave Ni-Zn-A e Zn-Ni-A, obtiveram razões C/N próximas (10,2 e 9,9).

### 5.3.5. Espectroscopia Raman

Os espectros Raman dos materiais sintetizados em 2 etapas estão representados na **Figura 46**. A presença dos dois picos relacionados aos PW-dinucleares pode ser confirmada para as 4 amostras, indicando o sucesso na obtenção de SBUs do tipo *paddle-wheel*.



**Figura 46.** Espectro Raman do Ni-Zn-R, Zn-Ni-R, Ni-Zn-A e Zn-Ni-A e espectro individual dos ligantes orgânicos BDC e DABCO.

Além disso, observa-se os sinais relacionados à presença dos ligantes carboxilato ( $\sim 875$ ,  $1400$  e  $1625$   $\text{cm}^{-1}$ ), bem como dos sinais relacionados à coordenação do DABCO com os metais, que resulta em vibrações acima de  $1000$   $\text{cm}^{-1}$ .<sup>40</sup> Tais vibrações são evidência da ocorrência da coordenação entre os ligantes orgânicos e os metais constituintes dos MOFs.

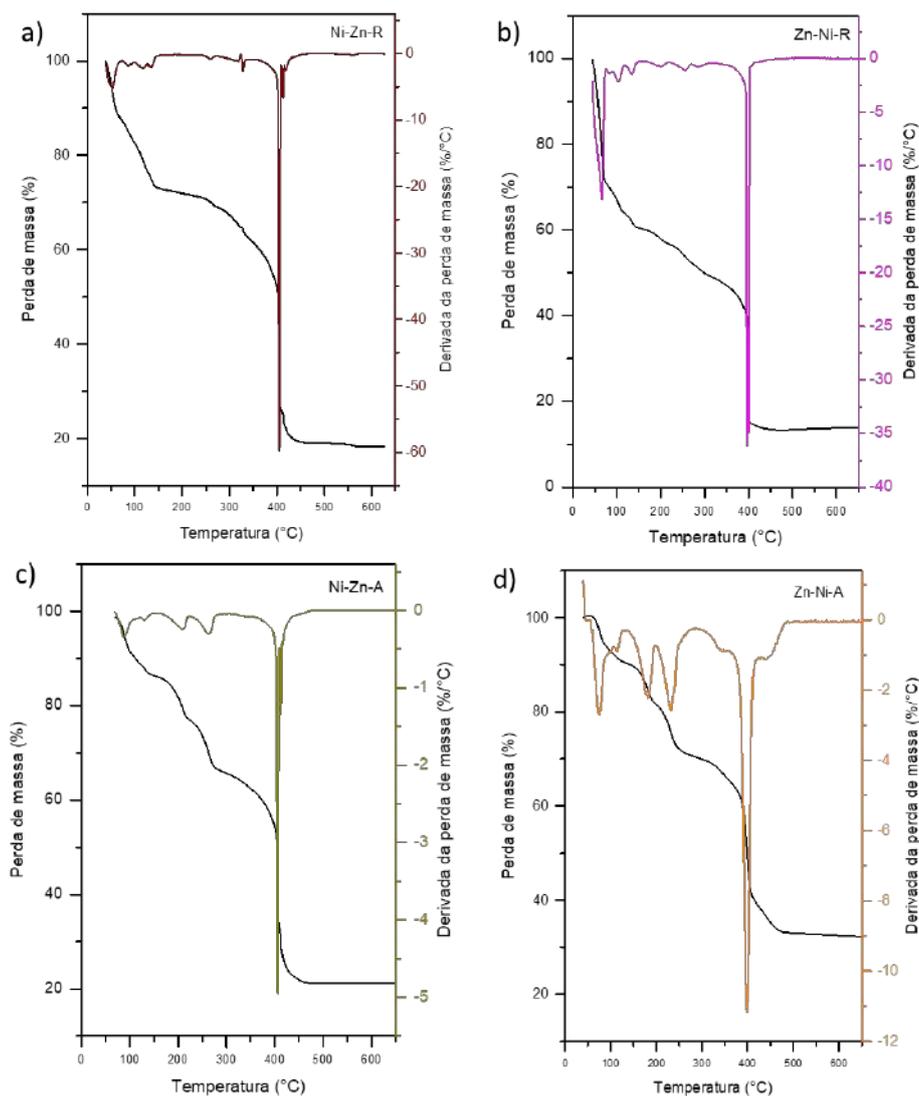
Assim, a técnica permitiu a identificação da ocorrência da formação dos MOFs. Dessa forma, juntamente com as demais técnicas de caracterização, a espectroscopia Raman se qualifica como um indício da integridade da estrutura cristalina das amostras analisadas.

### 5.3.6. Análise termogravimétrica (TGA)

A técnica de TGA foi empregada para avaliação da estabilidade térmica dos MOFs. De acordo com as curvas representadas na **Figura 47**, as 4 amostras apresentam estabilidades térmicas acima de  $360$   $^{\circ}\text{C}$ . Também se observa que a ordem de adição dos metais não interferiu significativamente na estabilidade térmica dos MOFs, pois os mesmos apresentam estabilidades relativamente similares.

De acordo com as derivadas das curvas termogravimétricas do Ni-Zn-R e Zn-Ni-R (**Figura 47a e 47b**), os dois materiais obtidos sob refluxo apresentaram um perfil de

decomposição térmica muito similar, indicando a similaridade entre as estruturas cristalinas formadas. Assim, observam-se dois eventos de perda de massa significativos, que são atribuídos, respectivamente à ocorrência da dessorção das moléculas de DMF e H<sub>2</sub>O dos poros do material (41-147 °C), correspondente a 27% da massa do material, e à decomposição dos ligantes orgânicos (BDC e DABCO) (367-440 °C), que corresponde a 40% de massa.



**Figura 47.** Curvas termogravimétricas e respectivas derivadas do Ni-Zn-R, Zn-Ni-R, Ni-Zn-A e Zn-Ni-A.

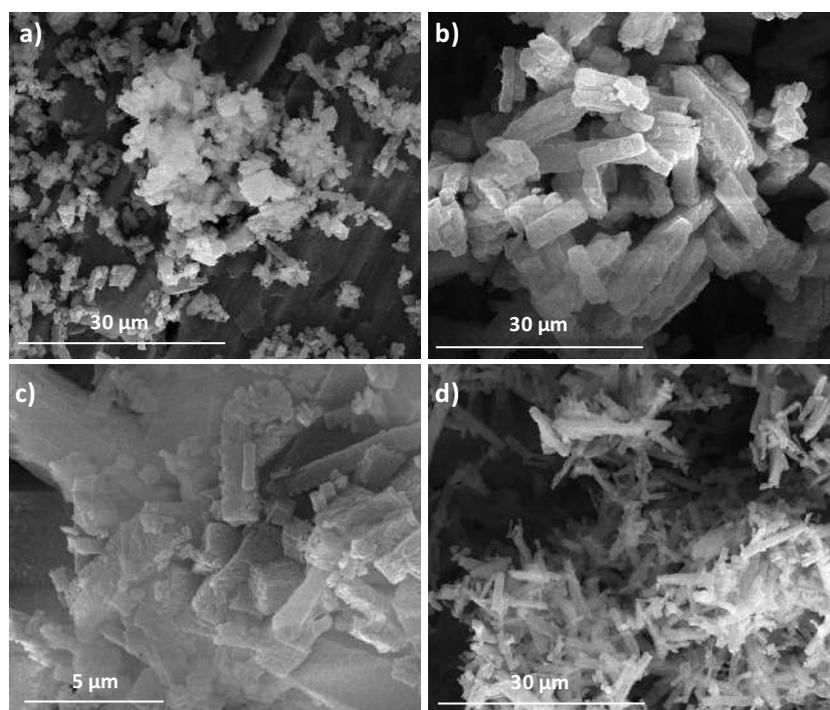
Quanto aos materiais obtidos por síntese em autoclave, Ni-Zn-A e Zn-Ni-A (Figura 47c e 47d), as curvas termogravimétricas revelam a presença de alguns eventos minoritários de perda de massa entre 80 e 300 °C, que podem ser atribuídos à dessorção

das moléculas de solvente de forma gradativa, o que pode ser justificado pela presença de um sistema de poros mais complexo e distinto dos materiais obtidos sob refluxo.

O Ni-Zn-A perdeu 32,5% de massa associada as moléculas de solvente entre 37 e 268 °C, além de 38,7% de massa na faixa entre 364 e 450 °C, devido à decomposição do BDC e do DABCO. Enquanto o Zn-Ni-A obteve perda de 25,2% de massa de solvente entre 49 e 230 °C e 31,8% da massa dos ligantes orgânicos entre 361 e 477 °C.

### 5.3.7. Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

As imagens de MEV obtidas para os materiais estão representadas na **Figura 48**. De acordo com a **Figura 48a**, o Ni-Zn-R possui partículas de morfologia predominantemente irregular, comparado aos demais MOFs. O Zn-Ni-R (**Figura 48b**) apresenta partículas retangulares contendo algumas partículas pequenas e de formato irregular na sua superfície, que podem ser consideradas como indicativo do início do colapso da estrutura do material. O Ni-Zn-A (**Figura 48c**) também é caracterizado por partículas cúbicas acompanhadas por algumas partículas de morfologia retangular. O Zn-Ni-A (**Figura 48d**), por sua vez possui partículas retangulares de tamanhos variados.



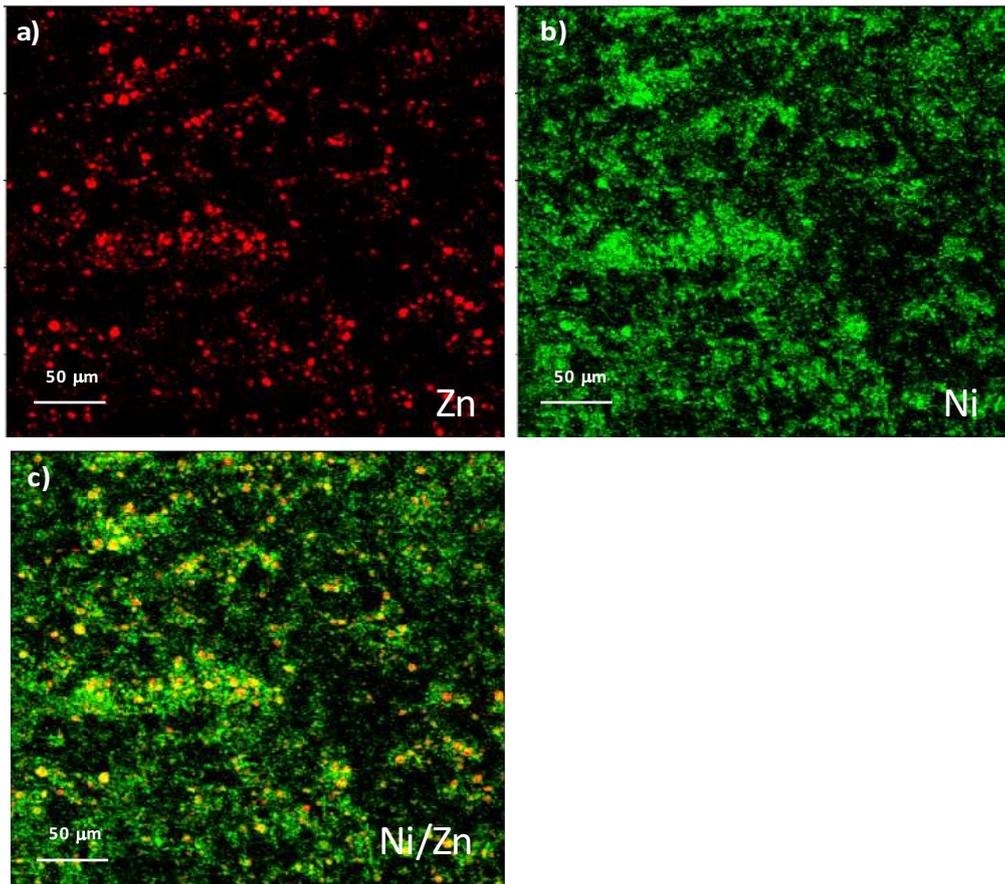
**Figura 48.** Imagens de MEV do a) Ni-Zn-R; b) Zn-Ni-R; c) Ni-Zn-A; d) Zn-Ni-A.

Comparando as imagens de MEV obtidas para os MOFs sintetizados em duas etapas é possível constatar que a adição de Zn primeiro nas amostras Zn-Ni-R e Zn-Ni-A resulta majoritariamente em partículas de morfologia retangular, enquanto as amostras Ni-Zn-R e Ni-Zn-A mostram partículas de formato irregular e cúbico, na sua maioria. Assim, é possível afirmar que a ordem de adição dos metais influencia na morfologia dos materiais. Supõe-se que os diferentes sais metálicos funcionam como direcionadores de estrutura, possibilitando o controle da morfologia dos MOFs.

Além disso, o tamanho das partículas obtidas para os MOFs sintetizados em autoclave (Ni-Zn-A e Zn-Ni-A) é menor comparadas com as partículas dos MOFs sintetizados sob refluxo (Ni-Zn-R e Zn-Ni-R), o que está de acordo com o alargamento dos picos observados na análise de DRX.

#### 5.3.8. Micro Fluorescência de Raios X ( $\mu$ -XRF)

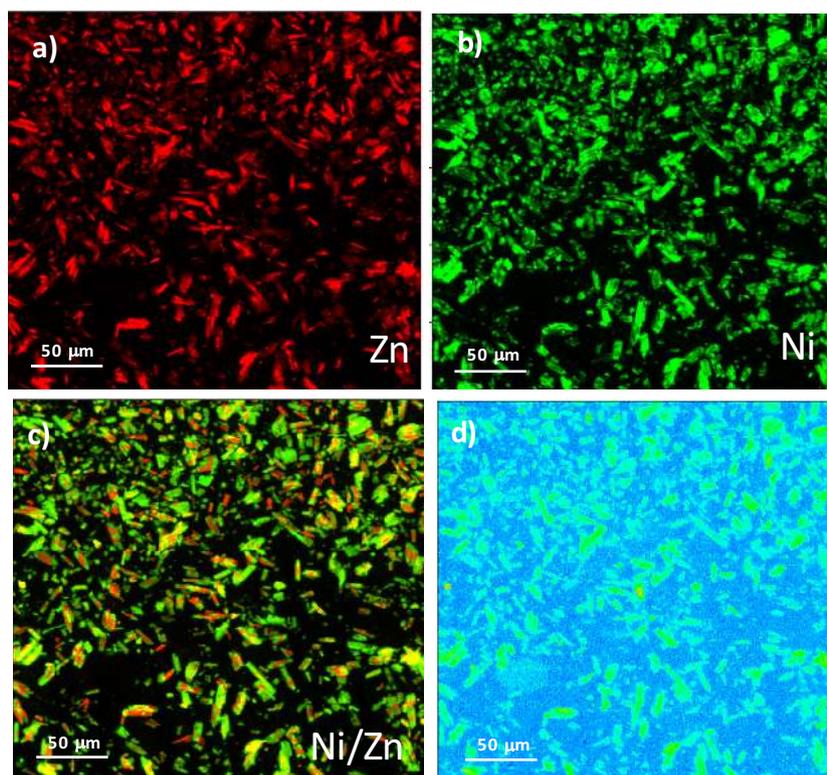
A técnica de  $\mu$ -XRF foi empregada com a finalidade de determinar a distribuição metálica dos MOFs sintetizados em 2 etapas, e assim avaliar a influência desta estratégia sintética na posição ocupada pelos metais através da estrutura *bulk* dos MOFs. As imagens obtidas para o material Ni-Zn-R são demonstradas na **Figura 49**.



**Figura 49.** Imagens panorâmicas obtidas por  $\mu$ -XRF para o Ni-Zn-R. a) Zn b) Ni c) Ni/Zn.

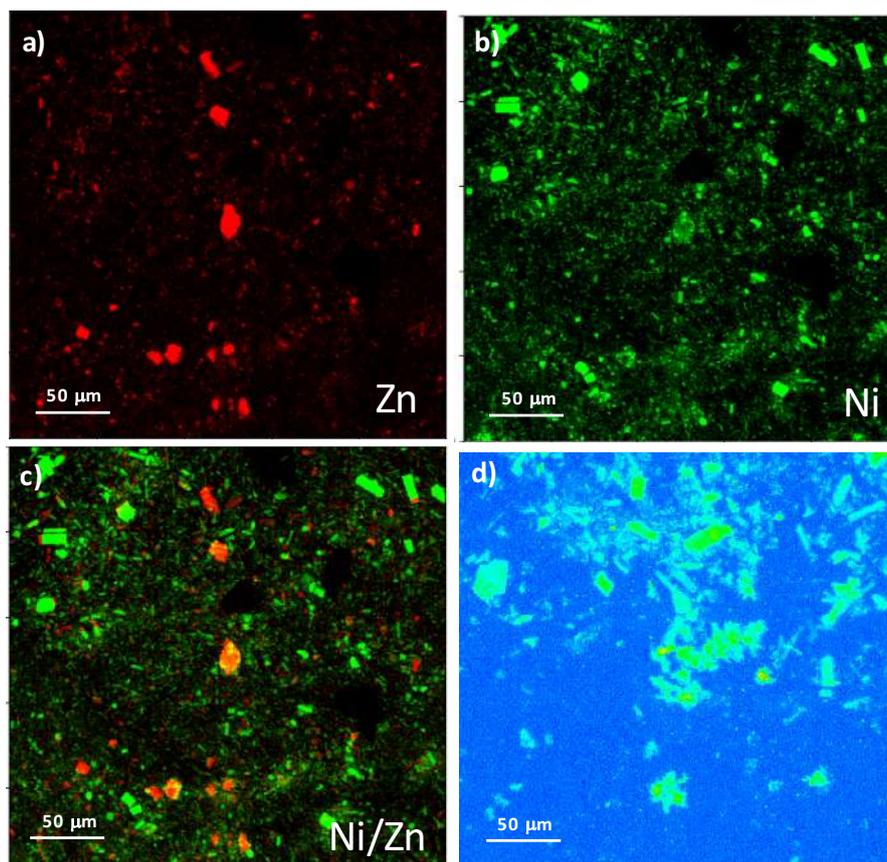
As imagens obtidas (**Figura 49**) apontam que o Ni-Zn-R possui partículas de morfologia irregular, de tamanhos variados. Este resultado está de acordo com a morfologia observada na imagem de MEV do Ni-Zn-R. A distribuição dos metais se mostra heterogênea e randômica, sendo que a maioria dos *clusters* observados na **Figura 49c** são compostos de Ni. As imagens obtidas para o material Ni-Zn-R através da técnica de  $\mu$ -XRF no modo *Flyscan* estão representadas no Anexo 3.

A partir da imagem panorâmica do Zn-Ni-R (**Figura 50**) é possível identificar a presença de partículas retangulares, conforme observado nas imagens de MEV obtidas para o material. A distribuição metálica pode ser descrita pela presença de aglomerados de Zn recobrando as partículas compostas majoritariamente por Ni. As imagens de  $\mu$ -XRF do Zn-Ni-R no modo *Flyscan* estão representadas no Anexo 4.



**Figura 50.** Imagens panorâmicas obtidas por  $\mu$ -XRF para o Zn-Ni-R. a) Zn b) Ni c) Ni/Zn e d) Transmissão (STXM).

A partir da obtenção da imagem panorâmica de  $\mu$ -XRF para o Ni-Zn-A (**Figura 51**) foi possível observar que a maioria das partículas do material apresenta morfologia irregular, porém é possível observar uma série de partículas bem definidas com o formato retangular, tal qual a morfologia observada nas imagens de MEV. A distribuição dos metais pela rede cristalina se mostra heterogênea. A maioria dos *clusters* metálicos identificados na imagem são compostos por Ni, indicando sua presença majoritária. As imagens obtidas no modo *Flyscan* estão demonstradas no Anexo 5.

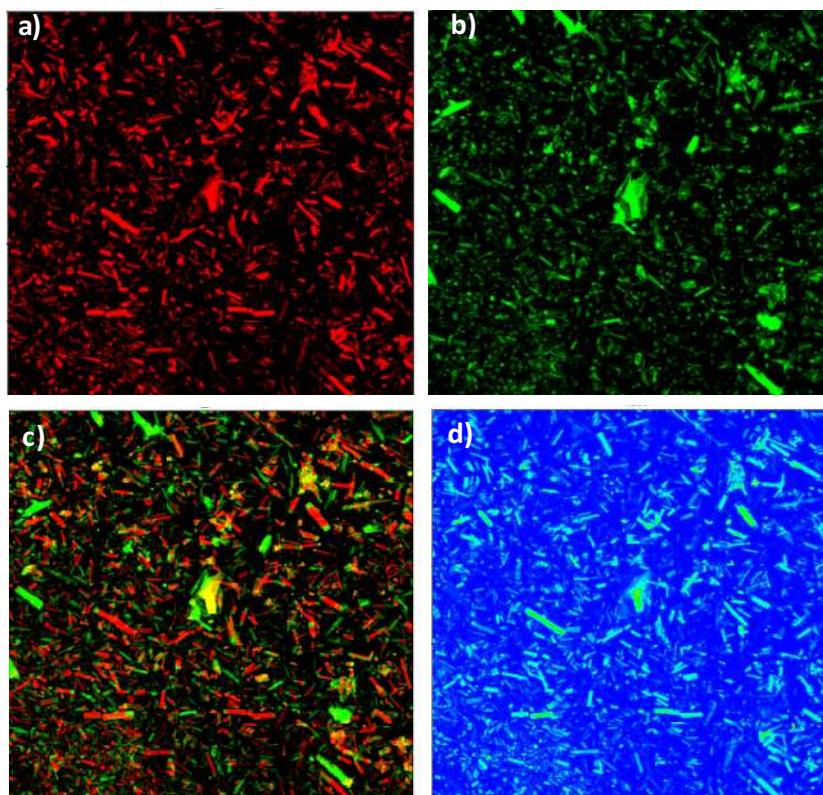


**Figura 51.** Imagens panorâmicas obtidas por  $\mu$ -XRF para o Ni-Zn-A. a) Zn b) Ni c) Ni/Zn e d) Transmissão (STXM).

A **Figura 52** representa as imagens de panorâmicas de  $\mu$ -XRF obtidas para o Zn-Ni-A. De acordo com as imagens, a distribuição dos metais é majoritariamente heterogênea, e se observa aglomerados de Ni nas bordas das partículas compostas por Zn, o que pode resultar da adição de Ni após a formação das partículas de Zn. A morfologia das partículas é retangular, o que está de acordo com os resultados observados na técnica de MEV. As imagens obtidas no modo *Flyscan* estão demonstradas no Anexo 6.

Ao comparar as imagens de  $\mu$ -XRF dos MOFs sintetizados em duas etapas, foi possível observar algumas tendências. As partículas dos materiais em que o Zn foi adicionado primeiro (Zn-Ni-R e Zn-Ni-A) adotaram morfologia retangular bem definida, enquanto nos MOFs nos quais o Ni foi adicionado primeiro (Ni-Zn-R e Ni-Zn-A), as partículas se mostraram com formato majoritariamente irregular. Portanto, conclui-se que a ordem de adição dos metais possui maior influência na morfologia das partículas resultantes do que o método de síntese empregado. A amostra Ni/Zn-MOF-R, à qual os

dois metais foram adicionados simultaneamente também resultou em partículas irregulares, destacando a influência da estratégia utilizada.



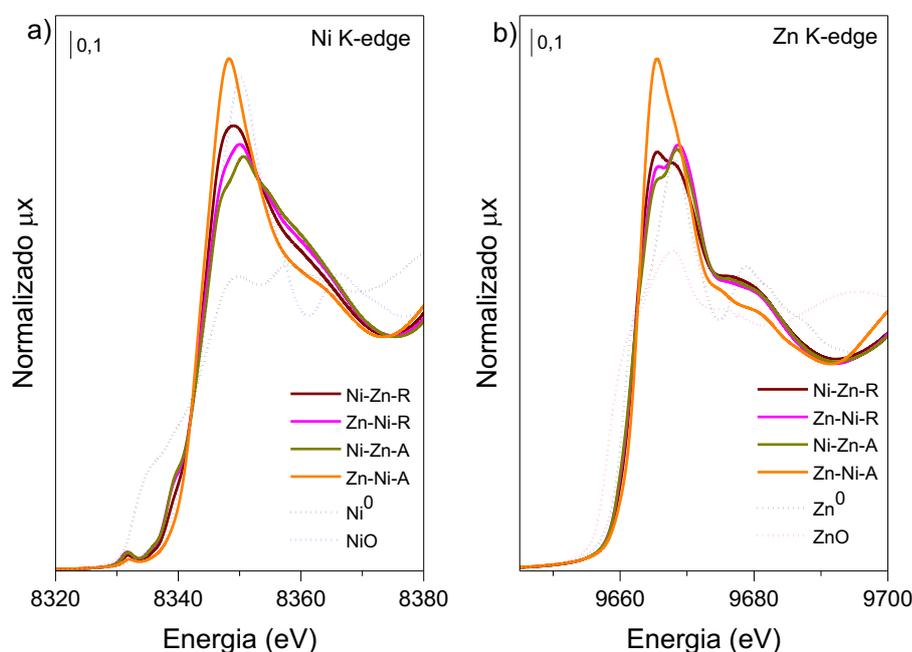
**Figura 52.** Imagens panorâmicas obtidas por  $\mu$ -XRF para o Zn-Ni-A. a) Zn b) Ni c) Ni/Zn e d) Transmissão (STXM).

### 5.3.9. Espectroscopia de Absorção de Raios X (XAS)

Os espectros XANES obtidos para os materiais sintetizados em duas etapas estão representados na **Figura 53**. Da mesma forma que os resultados obtidos para os demais materiais, não foram observadas semelhanças entre os espectros dos padrões metálicos e oxídicos com os espectros dos MOFs, indicando a ausência de tais fases.

Através da comparação dos espectros na borda K do Ni (**Figura 53a**) é possível observar que, apesar de todos apresentarem a borda de absorção na mesma posição do espectro do NiO, característico de  $\text{Ni}^{2+}$ , a forma dos espectros sugere que os MOFs estão em diferentes estágios de decomposição. Diferente dos espectros das primeiras séries de amostras, os espectros aqui apresentam um ombro ao redor de 8340 eV e diferentes intensidades da linha branca, o que sugere a perda dos ligantes, a qual repercutiria nas propriedades eletrônicas do metal e no número de coordenação, os quais tem grandes repercussões no formato dos espectros XANES. Para estudos futuros pretende-se simular

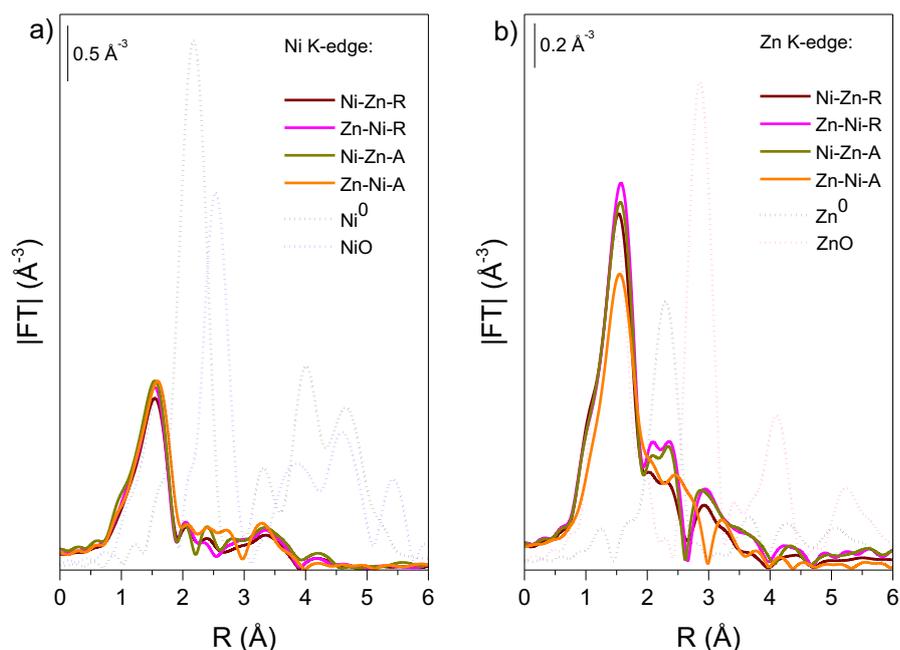
diferentes espectros XANES de *clusters paddle-wheel* defeituosos para observar quais são as tendências no mecanismo de decomposição dos MOFs. O mesmo comportamento se observa para os espectros dos MOFs na borda K do Zn (**Figura 53b**).



**Figura 53.** Espectro XANES do Ni-Zn-R, Zn-Ni-R, Ni-Zn-A e Zn-Ni-A nas bordas K do a) Ni e b) Zn.

Os sinais de EXAFS obtidos para os MOFs (**Figura 54**) possibilitaram a confirmação da ausência de espécies de  $\text{Ni}^0$ ,  $\text{Zn}^0$ , NiO e ZnO, bem como a confirmação da coordenação entre os metais e ligantes componentes dos MOFs.

A **Figura 54** mostra as transformadas de Fourier dos espectros EXAFS na borda K do Ni (a) e Zn (b). É possível observar que, apesar de mudanças importantes nos espectros XANES, a intensidade da contribuição da primeira esfera de coordenação do Ni se mantém muito similar à do NiO. Como EXAFS sonda o *bulk* do material, a informação obtida nos espectros é uma média de todos os átomos do material, mesmo com a perda de ligantes a diminuição dessa contribuição pode não ser significativa. Já para o caso do Zn, ligeiras diferenças em intensidade da primeira esfera de coordenação podem ser observadas, as quais podem ser advindas de materiais com diferentes graus de decomposição.

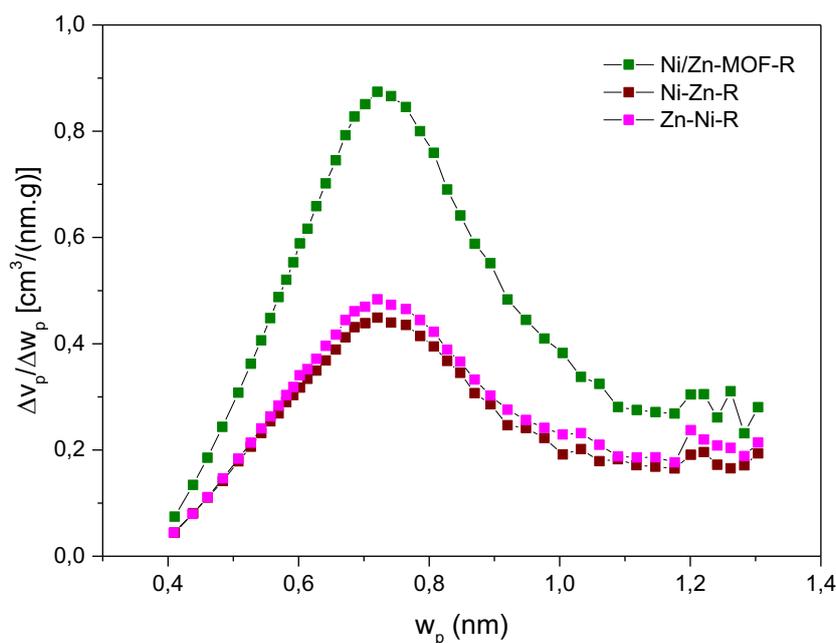


**Figura 54.** Espectro EXAFS do Ni-Zn-R, Zn-Ni-R, Ni-Zn-A e Zn-Ni-A nas bordas K do a) Ni e b) Zn.

#### 5.4. Diâmetro dos poros

As distribuições de tamanho de poros dos materiais sintetizados foram determinadas a partir dos dados de adsorção de CO<sub>2</sub>, tomando os materiais bimetálicos Ni/Zn-MOF-R, Ni-Zn-R e Zn-Ni-R como amostragem. Destaca-se que os cálculos foram realizados assumindo que os poros dos materiais sejam cilíndricos.

De acordo com os resultados representados na **Figura 55**, a maioria dos poros dos materiais amostrados possuem diâmetro de cerca de 0,70 nm. De acordo com Maniam e Stock<sup>10</sup>, o material [Ni<sub>2</sub>(BDC)<sub>2</sub>(DABCO)].(DMF)<sub>4</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>1,5</sub> possui poros de 7 e 4 Å, o que corresponde a 0,7 e 0,4 nm, respectivamente. Assim pode-se concluir que o diâmetro de poros dos materiais sintetizados corresponde ao polímero 3a, relatado por Maniam e Stock.



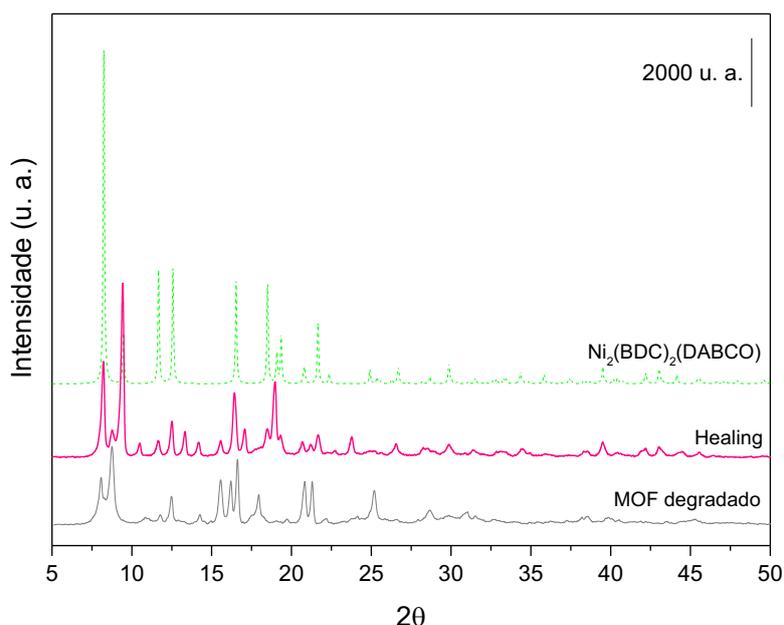
**Figura 55.** Diâmetro de poros dos materiais sintetizados.

Tal valor de distribuição de tamanho de microporo é suficientemente grande para a difusão das moléculas de eteno, EASC e dos oligômeros formados durante a reação de oligomerização. A título de comparação, zeólitas com tamanho de poro pequeno (da ordem dos 4 Å) são utilizadas em processos de separação de olefinas/parafinas lineares.<sup>65</sup>

### 5.5. Processo de cura do Ni-MOF-R

A fim de verificar se o processo de cura do Ni-MOF-R foi bem-sucedido, realizou-se o teste de difração de raios X do material antes e após a realização da cura. De acordo com a **Figura 56**, podemos observar que houve a recuperação da intensidade dos sinais de difração correspondentes ao Ni-MOF-R, após a realização do processo.

Assim, pode-se afirmar que a estratégia de solubilizar o MOF em DMF e submetê-lo as mesmas condições de temperatura e tempo utilizadas na sua síntese inicial resultaram na remontagem, ainda que não completa, da rede cristalina do MOF.



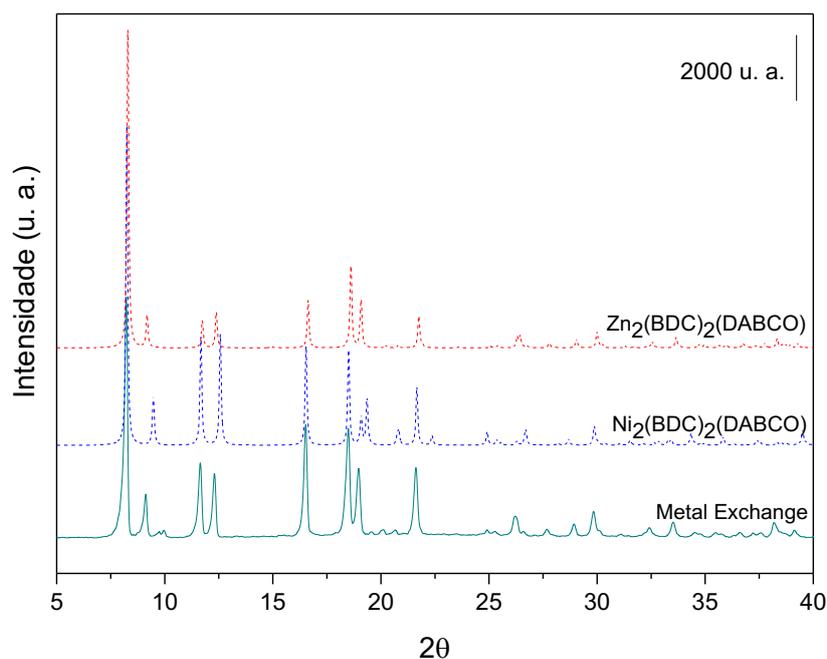
**Figura 56.** DRX do Ni-MOF-R degradado, após o processo de cura e do padrão de referência  $\text{Ni}_2(\text{BDC})_2(\text{DABCO})$ .

Chen et al.<sup>66</sup> relatou que o  $\text{Zn}(\text{bdc})(\text{ted})_{0,5}$  ( $\text{ted} = \text{DABCO}$ ) exposto ao ar pode ser transformado na estrutura bidimensional MOF-2 [ $\text{Zn}(\text{bdc})(\text{H}_2\text{O})$ ] e que o MOF-2 pode ser convertido novamente em  $\text{Zn}(\text{bdc})(\text{ted})_{0,5}$  após adicionar os ligantes ted ao MOF-2 na presença de DMF a  $110^\circ\text{C}$  por 2 dias.

Portanto, apesar da vulnerabilidade dos D-MOFs em relação à umidade e presença de  $\text{H}_2\text{O}$ , a realização do processo de cura se mostra como um método simples e prático, que permite a recuperação da estrutura cristalina do material para aplicações posteriores.

### 5.6. Processo de *metal exchange* (troca metálica)

O processo de troca metálica foi realizado a partir da dispersão do Zn-MOF em uma solução de  $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$  em DMF. De acordo com o difratograma obtido após a realização do procedimento (**Figura 57**), foi possível verificar que a substituição parcial dos átomos de Zn pelos de Ni não interferiu na cristalinidade do MOF, quando comparado aos padrões de referência,  $\text{Ni}_2(\text{BDC})_2(\text{DABCO})$  e  $\text{Zn}_2(\text{BDC})_2(\text{DABCO})$ .<sup>10</sup>



**Figura 57.** DRX do *metal exchange* e dos padrões  $\text{Ni}_2(\text{BDC})_2(\text{DABCO})$  e  $\text{Zn}_2(\text{BDC})_2(\text{DABCO})$ .

A razão molar Ni/Zn utilizada foi de 1:1. No entanto, a partir da análise de absorção atômica da amostra de *metal exchange*, verificou-se que os teores de Ni e Zn são, respectivamente de 0,4 e 11,3% (**Tabela 10**). Portanto, o processo de troca metálica não ocorreu efetivamente. Também cabe ressaltar que o material de partida, Zn-MOF-R continha 20,1% de Zn. Dessa forma, pode-se afirmar que uma parte do metal sofreu lixiviação durante o processo solvotérmico de troca metálica.

De acordo com Chen e colaboradores<sup>45</sup>, a intensidade, velocidade e reversibilidade do processo de troca metálica sofrem influência significativa do número de coordenação e arredores da SBU, do raio atômico e valência dos metais, da rede cristalina do MOF e do solvente empregado. Sendo que a taxa de troca pode ocorrer mais rápido quando se usam solventes com tamanho molecular pequeno e forças de campo de ligante relativamente altas (por exemplo, metanol), e ocorrer lentamente com o emprego de solventes maiores (DMF ou dimetil sulfóxido).

Dessa forma, uma maneira de obter a eficácia do processo de troca metálica seria através do emprego de um tempo de síntese maior do que 24 horas, visto que este período não se mostrou suficiente para obter a troca efetiva entre Zn e Ni.

**Tabela 10.** Propriedades químicas da amostra de *metal exchange*.

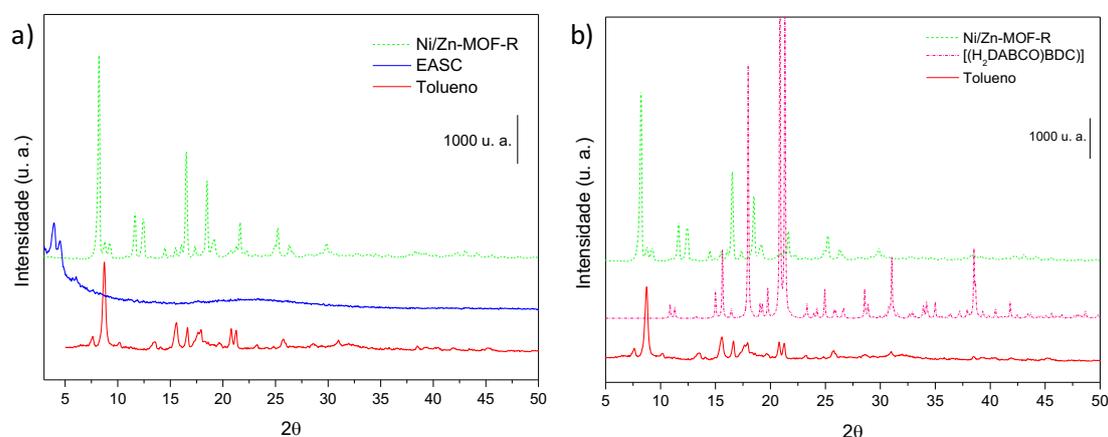
Ni (%)	Zn (%)	C (%)	H (%)	N (%)	C/N
0,4	11,3	43,7	5,5	8,3	6,1

Também foi determinada a composição elementar de C, H e N da amostra (**Tabela 10**). A partir desses dados, foi determinada a razão molar C/N, que corresponde a 6,1. Ao comparar este valor com a razão C/N obtida por Maniam e Stock<sup>10</sup>, que corresponde a 5,9, verifica-se que a estrutura do material de referência foi obtida com sucesso.

### 5.7. Estabilidade em tolueno/EASC

Considerando que a estrutura dos MOFs influencia significativamente no seu desempenho frente a aplicações específicas, espera-se que sua estrutura cristalina se mantenha intacta durante e após a sua utilização. Assim, a estabilidade dos MOFs é crucial para aplicações práticas.<sup>67</sup>

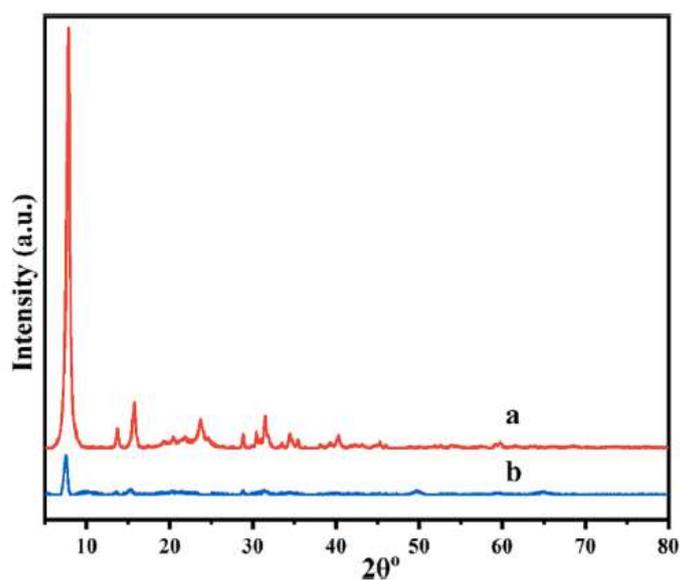
Portanto, a estabilidade do material Ni/Zn-MOF-R ao meio reacional foi avaliada após contato de 1 h com o co-catalisador EASC e o solvente tolueno seco, empregados na reação de oligomerização. De acordo com os difratogramas obtidos (**Figura 58a**), a estrutura se manteve parcialmente intacta após imersão em tolueno, porém observa-se o desaparecimento completo dos sinais correspondentes à rede cristalina do MOF após o contato com EASC, indicando que houve colapso dela. Conseqüentemente, o material se mostrou instável frente as condições empregadas na reação de oligomerização.



**Figura 58.** DRX do a) Ni/Zn-MOF-R após 1 h de contato com EASC e tolueno e b) Demonstração da formação do sal [(H<sub>2</sub>DABCO)(BDC)].

Comparando o difratograma do Ni/Zn-MOF-R após o contato com tolueno com os picos do sal [(H<sub>2</sub>DABCO)(BDC)] (**Figura 58b**), é possível observar a correspondência entre alguns picos, o que demonstra o início da formação desta fase.

De acordo com relatos da literatura, alguns co-catalisadores podem resultar no colapso da estrutura dos MOFs devido ao seu poder alquilante. Wang et al.<sup>68</sup> identificaram através de análise de DRX pós reação, que a estrutura do MOF 1D Ni-MIL-77 foi praticamente destruída por completo após a reação catalítica com o co-catalisador MAO (metil-aluminoxano). Entretanto, após a reação com o co-catalisador Et<sub>2</sub>AlCl (cloreto de dietilalumínio), a estrutura do MOF se mostrou mais estável, sugerindo que o seu mecanismo de interação com o MOF é mais brando (**Figura 59**). Dessa forma, o co-catalisador empregado influencia na estabilidade do MOF no meio reacional.



**Figura 59.** Padrões de DRX do 1D Ni-MIL-77 após reação com os co-catalisadores a) MAO e b) Et<sub>2</sub>AlCl<sub>2</sub>.

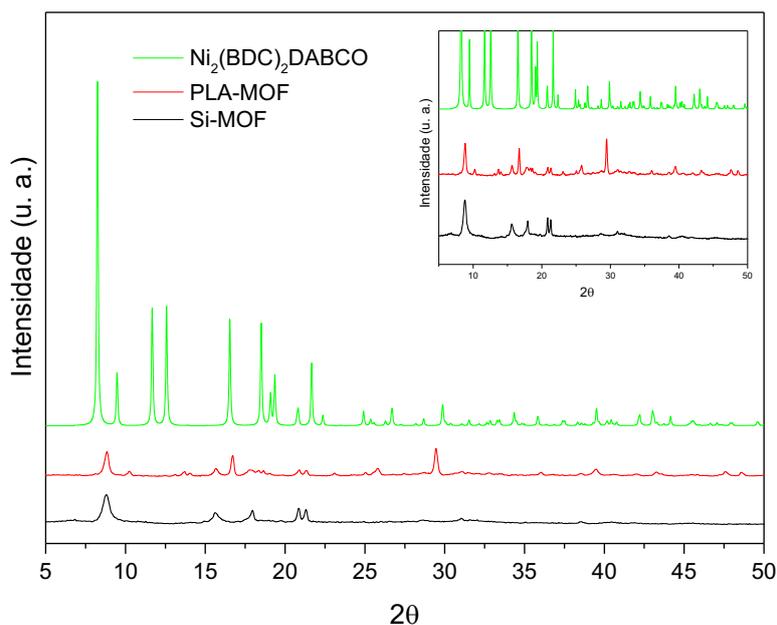
**Fonte:** Wang et al.<sup>68</sup>

## 5.8. Recobrimento com SiO<sub>2</sub> e polímero poliácido láctico (PLA)

A alta sensibilidade dos MOFs à presença de umidade, ou água, pode se tornar um fator limitante para sua aplicação prática, além de dificultar o seu armazenamento em condições não-inertes. Portanto, buscou-se estratégias de aumentar a estabilidade dos MOFs sintetizados.

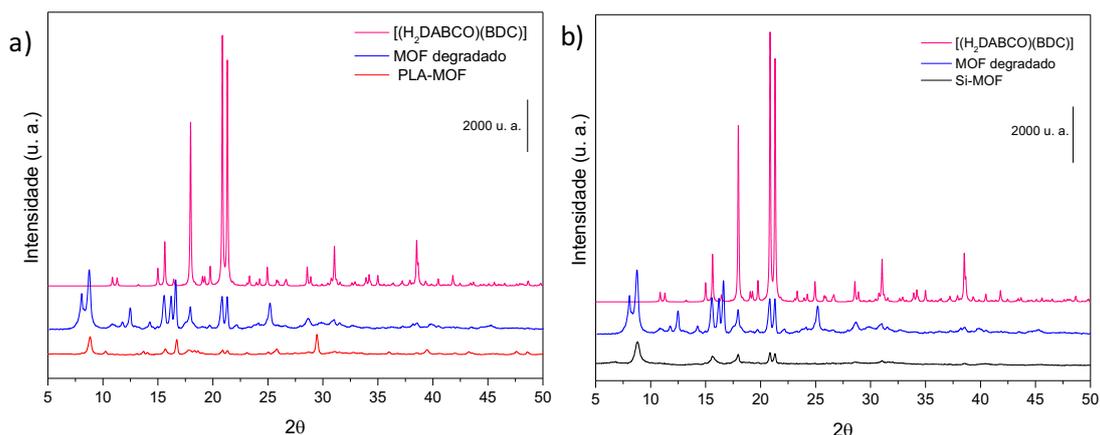
O processo de modificação pós-sintética dos MOFs tem sido empregado a fim de obter o aumento da sua estabilidade. Por exemplo, o recobrimento do MOF com uma camada de um material protetor como a SiO<sub>2</sub>, ou um material polimérico pode reduzir a susceptibilidade de hidrólise das ligações de coordenação dos MOFs, além de aprimorar a sua estabilidade mecânica.<sup>67</sup>

Portanto, realizou-se o processo de recobrimento do Ni-MOF-R com SiO<sub>2</sub>, enquanto o Ni/Zn-MOF-R foi recoberto com o polímero poliácido láctico (PLA). Os materiais foram analisados através da técnica de DRX sete meses após a realização dos processos de recobrimento. Os difratogramas foram comparados ao difratograma do padrão Ni<sub>2</sub>(BDC)<sub>2</sub>(DABCO), a fim de avaliar a integridade da estrutura e eficácia do método de recobrimento. De acordo com os resultados, os picos correspondentes ao MOF perderam intensidade, e alguns desapareceram, indicando que houve mudança de fase (**Figura 60**).



**Figura 60.** Difratogramas do Si-MOF, PLA-MOF e do Ni<sub>2</sub>(BDC)<sub>2</sub>(DABCO).

O difratograma obtido para o Si-MOF e PLA-MOF foram comparados com os sinais obtidos para o Ni-MOF-R degradado, antes da realização do processo de *Healing*, e ao sal formado pelo DABCO e BDC, [(H<sub>2</sub>DABCO)(BDC)]. De acordo com as **Figuras 61a e 61b**, foram obtidas equivalências entre os sinais dos referidos difratogramas, confirmando a presença de uma mistura de fases, que se deve ao processo de degradação da estrutura dos MOFs.



**Figura 61.** DRX do a) PLA-MOF, Ni-MOF-R degradado e [(H<sub>2</sub>DABCO)(BDC)] e b) Si-MOF, Ni-MOF-R degradado e [(H<sub>2</sub>DABCO)(BDC)].

Os materiais PLA-MOF e Si-MOF foram aplicados na reação de oligomerização, nas mesmas condições descritas para os demais materiais, a fim de que os resultados fossem comparáveis. No entanto, ambos os materiais se mostraram inativos nas condições reacionais empregadas.

Uma possível explicação consiste na possibilidade de que a camada de SiO<sub>2</sub> e PLA impediram que o EASC entrasse em contato com os sítios ativos de Ni durante a reação, ou consumindo o EASC adicionado, impedindo o início do ciclo catalítico. Além disso, é possível que o sítio ativo tenha ficado inacessível para o substrato (eteno).

Os co-catalisadores geralmente são adicionados em excesso estequiométrico, na faixa de 50 a 50.000 equivalentes (razão Al/Ni) para que a reação catalítica seja iniciada utilizando Ni-MOFs. Isto pode ser atribuído à pequena fração de grupos alquil-alumínio terminais presentes nestes compostos, além de possíveis efeitos de confinamento, quando as estruturas oligoméricas ou em forma de “gaiola” que compõem o co-catalisador entram nos poros dos MOFs.<sup>69</sup>

Portanto, a partir dos resultados, é possível verificar que o processo de recobrimento dos MOFs não é trivial. É necessário encontrar um equilíbrio entre a espessura, flexibilidade e o caráter hidrofóbico da camada protetora a fim de não inviabilizar a aplicação prática do material resultante.<sup>67</sup>

Conforme demonstrado pela técnica de DRX, o recobrimento tanto com Si, quanto PLA não foi suficientemente eficaz na proteção da estrutura do MOF, visto que houve decomposição após o tempo de armazenamento. Consequentemente, o estado de degradação do MOF pode ter influenciado na ausência de atividade do material. Cabe

ressaltar que são necessários estudos adicionais para avaliar os efeitos do recobrimento dos MOFs com Si e PLA frente à ação catalítica dos materiais, bem como o aprimoramento das técnicas de recobrimento empregadas.

### 5.9. Reações de oligomerização

A fim de determinar as diferenças na performance catalítica dos materiais sintetizados, eles foram aplicados como precursores catalíticos na reação de oligomerização do eteno. A fim de obter comparações plausíveis, foram empregadas condições reacionais idênticas para todas as amostras, sendo que estas condições foram previamente estudadas para o material monometálico  $\text{Ni}_2(\text{BDC})_2\text{DABCO}^9$ . Assim, as reações foram conduzidas por 30 min, com temperatura inicial ajustada em 10 °C, sob 15 bar de eteno, na razão Al/Ni = 50 e contendo 20  $\mu\text{mol}$  de Ni do precursor catalítico.

Os resultados obtidos estão descritos na **Tabela 11**. De acordo com os resultados, em geral, os MOFs bimetálicos (Ni/Zn) obtiveram atividades catalíticas superiores aos materiais monometálicos (Ni-MOF-R e Ni-MOF-A), indicando a existência de possíveis efeitos sinérgicos entre o Ni e o Zn, que podem resultar no aprimoramento das propriedades físico-químicas dos materiais, refletindo na estabilidade do mesmo no meio reacional. Uma maior dispersão dos sítios de Ni nas partículas dos MOFs diminuiria os caminhos difusionais do eteno e do co-catalisador ao *core* da partícula, facilitando o início do ciclo catalítico. Outra explicação cabível seria o fato de o Zn ser mais eletronegativo que o Ni, puxando a densidade eletrônica quando os dois metais se encontram no mesmo *cluster* do tipo *paddle-wheel*, o que modularia positivamente as propriedades eletrônicas do Ni.

Como já esperado, o Zn-MOF-R não se mostrou ativo na reação de oligomerização do eteno nas condições reacionais empregadas, confirmando que a espécie ativa é o Ni. O mesmo resultado foi encontrado por Metzger<sup>3</sup> para o MOF Ni-MFU-4l, cujo análogo contendo SBUs de Zn foi inativo na reação de dimerização do eteno.

Também foi realizado um teste controle (branco) sem adição de EASC. Não foi obtida atividade catalítica neste teste, indicando que o mecanismo de oligomerização destes materiais envolve a geração da espécie ativa pelo composto alquialumínio, como esperado.

**Tabela 11.** Resultados dos testes catalíticos dos MOFs.

Reação	MOF	TOF (h <sup>-1</sup> )	S-C <sub>4</sub> (%)	S-α-C <sub>4</sub> (%)	S-C <sub>6</sub> (%)
1	Ni-MOF-R	85 x 10 <sup>3</sup>	97	58	3
2	Ni/Zn-MOF-R	135 x 10 <sup>3</sup>	92	36	8
3	Zn-MOF-R	-	-	-	-
4	Ni-MOF-A	97 x 10 <sup>3</sup>	27	40	9
5	Ni/Zn-MOF-A	4 x 10 <sup>3</sup>	99,99	98	0,006
6	Ni-Zn-R	143 x 10 <sup>3</sup>	93	37	8
7	Zn-Ni-R	118 x 10 <sup>3</sup>	74	45	7
8	Ni-Zn-A	130 x 10 <sup>3</sup>	93	41	8
9	Zn-Ni-A	130 x 10 <sup>3</sup>	91	38	10
<b>Branco</b>	<b>Sem EASC*</b>	-	-	-	-

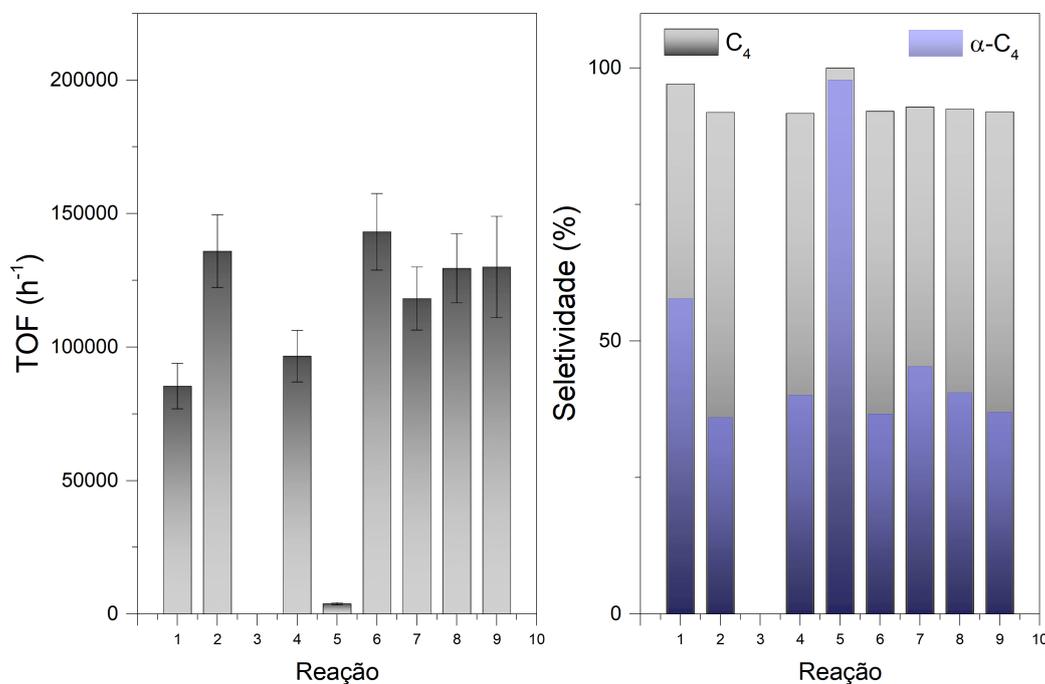
\*Teste branco: reação realizada com o precursor catalítico Ni-MOF-R, sem adição de EASC.

Condições reacionais: Precursor catalítico = 20 μmol de Ni; Co-catalisador = EASC; Razão Al/Ni = 50; Solvente = 60 mL de tolueno; Temperatura = 10 °C; Tempo = 30 min; Pressão de eteno = 15 bar.

O material Ni/Zn-MOF-A apresentou baixa atividade (TOF = 4 x 10<sup>3</sup> h<sup>-1</sup>) comparado aos demais materiais, o que pode ser justificado por um possível estado de degradação do MOF no momento da utilização, como foi o caso das amostras Si-MOF e PLA-MOF. Os demais materiais obtiveram TOFs significativos, se mostrando aptos para a reação de oligomerização. No entanto, apesar da baixa atividade obtida pelo Ni/Zn-MOF-A, este material obteve a maior seletividade em relação aos oligômeros α-C<sub>4</sub>, correspondente a 98% de seletividade. Isso pode ser explicado pela diminuição da ocorrência de reações de isomerização que são favorecidas quando o precursor catalítico é muito ativo. Quando a atividade é muito elevada pode faltar eteno dissolvido em quantidade suficiente para manter a reação de oligomerização. Combinado a isso, a elevada quantidade de buteno-1 formado aumenta a probabilidade de reinserção deste ao centro catalítico podendo ocorrer a reação paralela de isomerização.

Da mesma forma, foi observada uma tendência em relação ao aumento da atividade catalítica acompanhada de uma redução na seletividade para produtos C<sub>4</sub>, e consequentemente, α-butenos. Por exemplo, ao obter um aumento do TOF de 85 x 10<sup>3</sup> h<sup>-1</sup> com o Ni-MOF-R, para 135 x 10<sup>3</sup> h<sup>-1</sup> com o Ni/Zn-MOF-R, ocorre também uma redução da seletividade para 1-butenos (α-C<sub>4</sub>), de 58 para 36%, conforme explicado acima.

A **Figura 62** demonstra o gráfico obtido a partir das atividades dos materiais testados, representadas em TOF ( $\text{h}^{-1}$ ) e as respectivas seletividades para oligômeros  $\text{C}_4$  e  $\alpha\text{-C}_4$ , que são de maior interesse neste trabalho.



**Figura 62.** Atividades (TOF ( $\text{h}^{-1}$ )) e seletividades ( $\text{C}_4$  e  $\alpha\text{-C}_4$ ) dos MOFs.

A reação de oligomerização é exotérmica, logo uma maior atividade resulta no aumento da temperatura no reator. Esse aumento de temperatura resulta na redução da solubilidade do eteno no solvente, o que provoca maior isomerização, resultando em perda da seletividade para  $\alpha\text{-C}_4$ .<sup>3</sup> O comportamento dos MOFs em relação à temperatura se caracterizou por um aumento progressivo após a adição do fluxo de eteno, até um pico de temperatura, que variou em torno de 45 a 80 °C.

É possível afirmar que a morfologia das partículas não influenciou na atividade catalítica, nem na seletividade dos MOFs, pois de acordo com as imagens de  $\mu\text{-XRF}$  destacadas anteriormente, o material que obteve a maior atividade catalítica Ni-Zn-R apresenta partículas de formato irregular e os metais se distribuem de forma randômica pela sua estrutura. Atividades e seletividades similares foram obtidas pelo Zn-Ni-A, cujas partículas apresentam formato retangular bem definido. Enquanto isso, a atividade obtida pelo Zn-Ni-R, que apresenta aglomerados de Zn ao redor do Ni foi menor ( $118 \times 10^3 \text{ h}^{-1}$ ) comparada aos demais materiais bimetálicos.

Cabe destacar que a integridade da estrutura 3D dos MOFs, bem como a porosidade mostrou influência na atividade catalítica, considerando que o Ni/Zn-MOF-A, cujas análises de caracterização indicaram o colapso da estrutura apresentou baixa atividade catalítica.

#### 5.9.1. Teste de reciclo

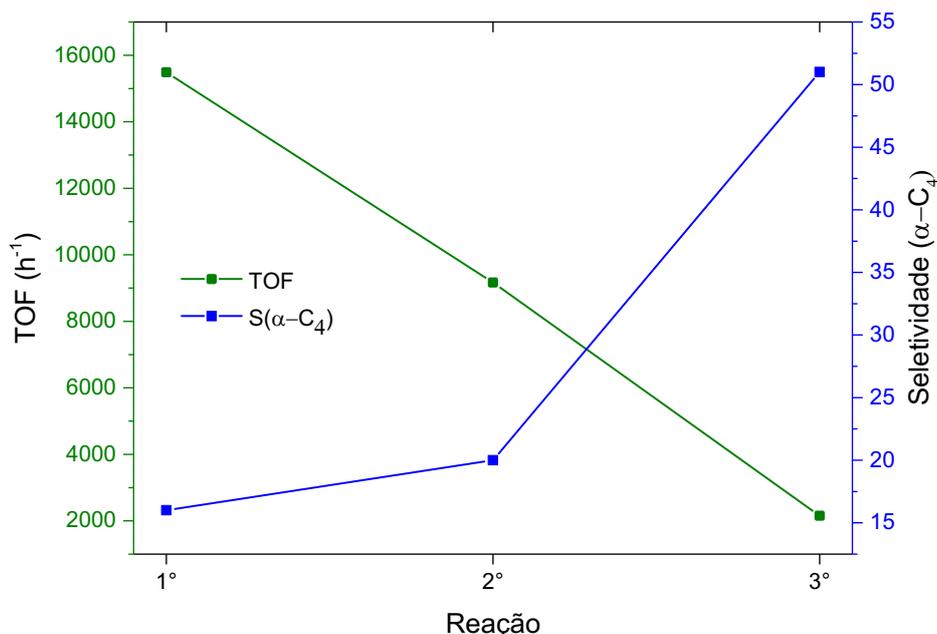
O material que obteve o melhor resultado catalítico, o MOF bimetálico Ni/Zn-R foi escolhido para a realização do teste de reciclo a fim de avaliar a possibilidade de reutilização do material. Os resultados de atividade (TOF) e seletividade para oligômeros C<sub>4</sub> e C<sub>6</sub> obtidos no teste de reciclo estão representados na **Tabela 12**. De acordo com os resultados, o material pôde ser utilizado por até 2 ciclos sucessivos de oligomerização. Porém, no terceiro ciclo se observou uma redução drástica da sua atividade.

**Tabela 12.** Resultados do teste de reciclo do Ni/Zn-R.

Reação	TOF (h <sup>-1</sup> )	S-C <sub>4</sub> (%)	S $\alpha$ -C <sub>4</sub> (%)	S-C <sub>6</sub> (%)
1	15 x 10 <sup>3</sup>	91	16	9
2	9 x 10 <sup>3</sup>	95	20	5
3	2 x 10 <sup>3</sup>	97	51	3

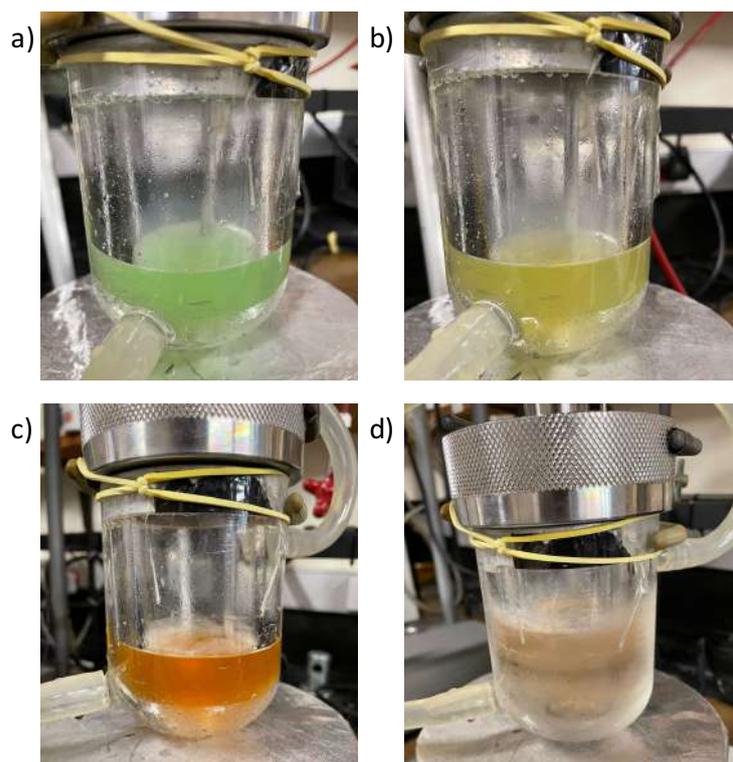
Foi plotado um gráfico relacionando as atividades (TOF) e as seletividades para oligômeros  $\alpha$ -C<sub>4</sub>, obtidas para o Ni/Zn-R no decorrer das 3 reações de reciclo (**Figura 63**). Pode-se observar que a queda na atividade catalítica do material ocorreu de forma linear. Sendo que partindo da primeira para a segunda reação, houve uma queda de aproximadamente 40% no TOF, já na terceira reação observou-se uma queda de 90% em relação à primeira. Portanto, não foram realizados reciclos posteriores.

Enquanto isso, observou-se que a redução da atividade catalítica do primeiro até o terceiro ciclo, resultou no aumento significativo da seletividade para  $\alpha$ -C<sub>4</sub> (**Figura 63**), que passou de apenas 16% na primeira reação para 51% na terceira reação, o que pode ser explicado pela diminuição da atividade, fato já comentado acima.



**Figura 63.** Relação entre atividade (TOF) e seletividade para  $\alpha$ -C<sub>4</sub> no decorrer das reações de reciclo do Ni/Zn-R.

A **Figura 64** exibe as mudanças de coloração do meio reacional observadas após a adição do co-catalisador EASC na primeira reação do teste de reciclo. De acordo com as imagens, inicialmente a suspensão de MOF e tolueno apresentava coloração verde, característica do MOF. Após 1 min a partir da adição do co-catalisador observa-se o aparecimento de uma solução de coloração levemente amarelada, que indica o início da interação entre o precursor catalítico (MOF) e o EASC. Após 4 min de reação, a mistura reacional se torna alaranjada, e por fim se torna ligeiramente marrom após 30 min de reação. Além disso, pode-se observar que o MOF contido no fundo do reator apresenta coloração preta, o que pode indicar a formação de Ni<sup>0</sup> ou NiO. A **Figura 65** mostra o sólido preto resultante dos testes de reciclo.



**Figura 64.** Coloração do meio reacional de acordo com o decorrer da reação a) imediatamente após a adição do EASC, b) 1 min após a adição do EASC, c) 4 min após a adição do EASC e c) 30 min após a adição do EASC.



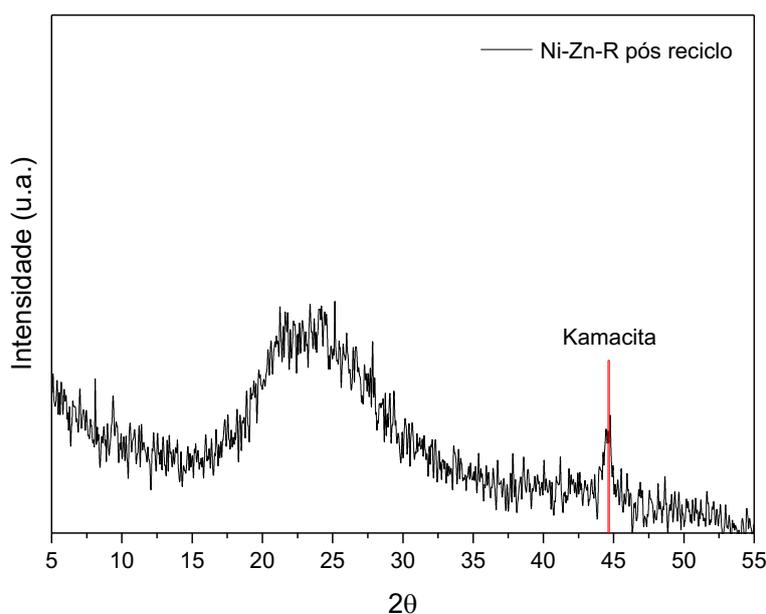
**Figura 65.** MOF Ni-Zn-R após as 3 reações de reciclo.

Na segunda reação de reciclo, observou-se oscilações na temperatura reacional, onde a temperatura atingiu um pico de 35 °C, reduziu para 30 °C, e em seguida voltou a aumentar até 42 °C. Este comportamento indica que a presença de Ni<sup>0</sup> ou NiO pode ter

bloqueado os sítios ativos, dificultando a ativação dos mesmos pelo EASC, que foi facilitada a partir da agitação mecânica do material no decorrer da reação 2.

Wang et al.<sup>68</sup> obtiveram dificuldades para reciclar o catalisador 1D Ni-MIL-77 após a reação de dimerização do eteno, pois após a reação o catalisador estava coberto de produtos de hidrólise do alquilalumínio, MAO. Supõe-se que este mecanismo de hidrólise possa ter ocorrido com o EASC, contribuindo para a redução da atividade do precursor catalítico no decorrer dos testes de reciclo.

A amostra de MOF recolhida após a realização do teste de reciclo foi analisada a partir da técnica de DRX a fim de avaliar a integridade da estrutura cristalina do material após a realização dos reciclos (**Figura 66**). De acordo com o difratograma obtido, houve amorfização completa do material após a reação de oligomerização, indicando o colapso da sua estrutura. Além disso, o DRX do sólido resultante dos reciclos apresentou uma reflexão característica de níquel metálico, ao comparar com o padrão de difração de um mineral que contém Ni metálico (kamacita), confirmando a hipótese levantada sobre a formação de Ni<sup>0</sup>. Nosso grupo já havia observado a formação de NiO por XANES após reações de oligomerização com o MOF Ni<sub>2</sub>(BDC)<sub>2</sub>DABCO.<sup>9</sup> Com esses resultados em vista, especula-se que a formação de NiO observada anteriormente deve-se à oxidação do Ni<sup>0</sup> devido as condições de armazenamento e transporte da amostra até o sincrotron onde as análises de XAS foram realizadas.



**Figura 66.** DRX do Ni-Zn-R após o teste de reciclo.

Cabe ressaltar que devido ao reator utilizado nos testes de reciclo, empregou-se condições reacionais diferentes dos testes catalíticos para avaliar a reciclabilidade do Ni-Zn-R. Como já mencionado, as condições reacionais, como temperatura, pressão de eteno, Al/Ni, carga de Ni, influenciam fortemente a seletividade e atividade na reação de oligomerização.

Os testes de reciclo foram realizados sob baixa pressão de eteno (5 bar). De acordo com Metzger<sup>3</sup>, a redução da pressão de eteno reduz drasticamente a atividade catalítica para oligomerização, o que justifica a menor atividade do Ni/Zn-R comparada aos testes anteriores realizados sob 15 bar de eteno. Assim, os resultados não são comparáveis aos testes catalíticos apresentados previamente.

## 6. CONCLUSÕES

Este trabalho de mestrado envolveu a síntese de redes metalorgânicas do tipo  $Ni_2Zn_x(BDC)_2(DABCO).(DMF)_x(H_2O)_x$ , contendo SBUs com geometria *paddle-wheel*, para aplicação como precursores catalíticos na reação de oligomerização do eteno. Os materiais sintetizados foram previamente caracterizados mediante uma série de técnicas que permitiram a determinação das suas propriedades estruturais, químicas e texturais.

A técnica de DRX permitiu a confirmação da obtenção da rede cristalina 3D correspondente ao material desejado, a partir de diferentes estratégias sintéticas, sob refluxo (sob agitação) e em autoclave (em modo estático). Entretanto, os MOFs bimetálicos sintetizados em 2 etapas em autoclave apresentaram alguns sinais de difração deslocados para menores valores de  $2\theta$ , além da ausência de alguns sinais, o que pode ser justificado pelas diferentes morfologias e tamanho de partícula obtidos para o Zn-Ni-A e Ni-Zn-A em relação aos demais MOFs.

A estabilidade térmica dos MOFs foi determinada através da técnica de TGA, que indicou a influência da adição do Zn no aumento da estabilidade térmica dos MOFs. Os materiais apresentaram estabilidade térmica até cerca de 400 °C, se mostrando aptos para aplicações em reações catalíticas.

A partir dos dados de XAS, foram obtidos os espectros de XANES e EXAFS dos materiais sintetizados. Os perfis dos espectros dos MOFs se mostraram distintos dos padrões oxidicos e metálicos, indicando a ausência destas espécies em quantidades expressivas. A técnica de XANES permitiu determinar a presença de Ni no estado de

oxidação  $2^+$ , pois os materiais apresentaram sua borda de absorção em regiões de maior energia em relação ao padrão de  $Ni^0$ , porém similar ao NiO, cujo estado de oxidação é  $2^+$ .

A técnica de MEV exibiu a presença de partículas retangulares para a maioria dos MOFs. O mapeamento elementar dos materiais através de MEV-EDS mostrou a distribuição homogênea do Ni e Zn na superfície dos MOFs. Contudo, a técnica de  $\mu$ -XRF permitiu avaliar a distribuição dos metais Ni e Zn na estrutura *bulk* dos MOFs, indicando que alguns materiais apresentam distribuição heterogênea dos metais.

A técnica de Absorção Atômica permitiu concluir que ocorreram taxas de cristalização distintas para o Ni e Zn nos diferentes MOFs. Portanto, não foram alcançadas razões equimolares de Ni e Zn nos MOFs bimetálicos. Porém não foram observadas tendências em relação aos métodos de síntese empregados, nem em relação à ordem de adição do Ni e do Zn.

Apesar do sucesso na obtenção das estruturas cristalinas desejadas, os MOFs Ni-MOF-R, Ni/Zn-MOF-R e Zn-MOF-R foram submetidos a análises de DRX periódicas, que indicaram o colapso gradual da sua estrutura de acordo com o tempo de armazenamento. Buscas na literatura confirmaram a sensibilidade dos M-DMOFs à presença de água ou umidade, que resulta na perda dos ligantes orgânicos e consequente degradação da estrutura cristalina.

A ocorrência da degradação dos materiais foi constatada através de outras técnicas de caracterização como adsorção de  $N_2$  e  $CO_2$ , MEV, Raman e XAS. Dessa forma, a instabilidade hidrolítica dos MOFs interferiu na análise efetiva das suas propriedades texturais e estruturais.

Apesar da susceptibilidade dos M-DMOFs à hidrólise, foi comprovado através de DRX que o processo de *healing* é capaz de reorganizar os blocos de construção, devolvendo parcialmente a sua cristalinidade.

Considerando a instabilidade hidrolítica dos materiais, foram empregadas técnicas de recobrimento dos MOFs com Si e com o polímero PLA. No entanto, análises de DRX realizadas sete meses após a execução dos procedimentos, sugeriram mudanças de fase, que foram associadas à presença do sal  $[(H_2DABCO)(BDC)]$ , indicando a ineficácia dos processos de recobrimento dos MOFs.

Os MOFs monometálicos (Ni ou Zn) e bimetálicos (Ni/Zn) sintetizados foram empregados como precursores catalíticos heterogêneos na oligomerização do eteno, utilizando EASC como co-catalisador. Os resultados mostraram maiores atividades catalíticas para os MOFs bimetálicos comparados aos monometálicos, sendo que o Ni-

Zn-R, obteve o maior TOF ( $143 \times 10^3 \text{ h}^{-1}$ ). No entanto, o acréscimo de atividade dos materiais foi acompanhado de um decréscimo na seletividade para oligômeros  $\alpha\text{-C}_4$ , o que pode ser atribuído à ocorrência de reações de isomerização. A menor atividade (TOF =  $4 \times 10^3 \text{ h}^{-1}$ ) foi obtida pelo Ni/Zn-MOF-A, com seletividade de 98% para  $\alpha\text{-C}_4$ . A baixa atividade do Ni/Zn-MOF-A pode ser atribuída ao colapso da sua rede cristalina, observado nas análises de Raman e adsorção de  $\text{N}_2$  e  $\text{CO}_2$ .

Os testes de estabilidade do Ni/Zn-MOF-R ao meio reacional revelaram que sua estrutura colapsou parcialmente após o contato com tolueno seco e foi totalmente amorfizada na presença de EASC. Relatos similares foram encontrados na literatura, confirmando que a escolha do co-catalisador pode afetar a integridade do MOF pós oligomerização.

O material bimetálico que obteve a maior atividade catalítica, Ni-Zn-R foi submetido a testes de reciclo, que comprovaram a possibilidade de reuso do material por até 2 reações consecutivas. Após as reações, o sólido resultante foi submetido à análise de DRX, que indicou a formação de Ni metálico, confirmando a instabilidade do MOF no meio reacional.

Os resultados obtidos nesta dissertação contribuem positivamente no estudo da síntese e caracterização de MOFs para a aplicação em reações de oligomerização do eteno. Os resultados indicaram que a adição do Zn, obtendo MOFs bimetálicos contribui para a otimização da atividade catalítica comparado aos materiais monometálicos. Contudo, salienta-se que estudos adicionais devem ser empregados no estudo da influência do Zn nas propriedades do material.

## 7. REFERÊNCIAS

- (1) Anastas, P.; Eghbali, N. Green Chemistry: Principles and Practice. *Chem. Soc. Rev.* **2010**, 39 (1), 301-312.
- (2) Hagen, J. *Industrial Catalysis*; Wiley-VHC Verlag GmbH & Co. KGaA: Germany, 2006.
- (3) Metzger, E. D. The Selective Oligomerization of Ethylene with Metal-Organic Frameworks, Massachusetts Institute of Technology, Boston, USA.
- (4) Oliver Dennis Jan. Heterogeneous Catalytic Oligomerization of Ethylene. Tese de doutorado, University of Washington, 2017.
- (5) Gonzalez, M. I.; Oktawiec, J.; Long, J. R. Ethylene Oligomerization in Metal-Organic Frameworks Bearing Nickel( II ) 2,2'-Bipyridine Complexes. *Faraday Discuss.* **2017**, 201, 351–367. <https://doi.org/10.1039/C7FD00061H>.
- (6) Arrozi, U. S. F.; Bon, V.; Kutzscher, C.; Senkovska, I.; Kaskel, S. Towards Highly Active and Stable Nickel-Based Metal-Organic Frameworks as Ethylene Oligomerization Catalysts. *Dalton Trans.* **2019**, 48 (10), 3415–3421. <https://doi.org/10.1039/C8DT03866J>.
- (7) Finiels, A.; Fajula, F.; Hulea, V. Nickel-Based Solid Catalysts for Ethylene Oligomerization – a Review. *Catal. Sci. Technol.* **2014**, 4 (8), 2412–2426. <https://doi.org/10.1039/C4CY00305E>.
- (8) Wang, X.; Wu, D.; Zhang, J.; Gao, X.; Ma, Q.; Fan, S.; Zhao, T.-S. Highly Selective Conversion of CO<sub>2</sub> to Light Olefins via Fischer-Tropsch Synthesis over Stable Layered K-Fe-Ti Catalysts. *Applied Catalysis A: General* **2019**, 573, 32–40. <https://doi.org/10.1016/j.apcata.2019.01.005>.
- (9) Variani, Y. M. Síntese e caracterização de complexos de níquel heterogeneizados e materiais metal-orgânicos de Níquel (Ni-MOFs): aplicação em reações catalíticas de oligomerização do eteno, 2021.
- (10) Maniam, P.; Stock, N. Investigation of Porous Ni-Based Metal-Organic Frameworks Containing Paddle-Wheel Type Inorganic Building Units via High-Throughput Methods. *Inorganic Chemistry* **2011**, 13.

- (11) Nicholas, C. P. Applications of Light Olefin Oligomerization to the Production of Fuels and Chemicals. *Applied Catalysis A: General* **2017**, *543*, 82–97. <https://doi.org/10.1016/j.apcata.2017.06.011>.
- (12) Golub', F. S.; Bolotov, V. A.; Parmon, V. N. Modern Trends in the Processing of Linear Alpha Olefins into Technologically Important Products: Part I. *Catal. Ind.* **2021**, *13* (2), 168–186. <https://doi.org/10.1134/S2070050421020069>.
- (13) Greiner, E. O. C.; Inoguchi, Y. Linear Alpha-Olefins. **2010**, 78.
- (14) Olivier-Bourbigou, H.; Breuil, P. A. R.; Magna, L.; Michel, T.; Espada Pastor, M. F.; Delcroix, D. Nickel Catalyzed Olefin Oligomerization and Dimerization. *Chem. Rev.* **2020**, *120* (15), 7919–7983. <https://doi.org/10.1021/acs.chemrev.0c00076>.
- (15) Shin, D. Y.; Yoon, J. H.; Baik, H.; Lee, S. J. A Way to Avoid Polymeric Side Products during the Liquid-Phase Ethylene Oligomerization with SBA-15 Supported (Bpy)Ni(II)Cl<sub>2</sub> Heterogeneous Catalyst. *Applied Catalysis A: General* **2020**, *590*, 117363. <https://doi.org/10.1016/j.apcata.2019.117363>.
- (16) Bekmukhamedov, G. E.; Sukhov, A. V.; Kuchkaev, A. M.; Kuchkaev, A. M.; Khayarov, K. R.; Dobrynin, A. B.; Babaev, V. M.; Yakhvarov, D. G. Catalytic Performance of Nickel(II) Complexes Bearing 1,10-Phenanthroline Based Ligands in Homogeneous Ethylene Oligomerization. *Polyhedron* **2022**, *223*, 115978. <https://doi.org/10.1016/j.poly.2022.115978>.
- (17) Gafurov, Z. N.; Zueva, E. M.; Bekmukhamedov, G. E.; Kagilev, A. A.; Kantuykov, A. O.; Mikhailov, I. K.; Khayarov, K. R.; Petrova, M. M.; Dovzhenko, A. P.; Rossin, A.; Giambastiani, G.; Yakhvarov, D. G. Benzothiazole- vs. Pyrazole-Based Unsymmetrical (PCN) Pincer Complexes of Nickel(II) as Homogeneous Catalysts in Ethylene Oligomerization. *Journal of Organometallic Chemistry* **2021**, *949*, 121951. <https://doi.org/10.1016/j.jorganchem.2021.121951>.
- (18) Henry, R.; Komurcu, M.; Ganjkhanlou, Y.; Brogaard, R. Y.; Lu, L.; Jens, K.-J.; Berlier, G.; Olsbye, U. Ethene Oligomerization on Nickel Microporous and Mesoporous-Supported Catalysts: Investigation of the Active Sites. *Catalysis Today* **2018**, *299*, 154–163. <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2017.04.029>.
- (19) Martínez, A.; Arribas, M. A.; Concepción, P.; Moussa, S. New Bifunctional Ni–H-Beta Catalysts for the Heterogeneous Oligomerization of Ethylene.

*Applied Catalysis A: General* **2013**, *467*, 509–518.  
<https://doi.org/10.1016/j.apcata.2013.08.021>.

(20) Rossetto, E.; Caovilla, M.; Thiele, D.; de Souza, R. F.; Bernardo-Gusmão, K. Ethylene Oligomerization Using Nickel- $\beta$ -Diimine Hybrid Xerogels Produced by the Sol–Gel Process. *Applied Catalysis A: General* **2013**, *454*, 152–159.  
<https://doi.org/10.1016/j.apcata.2012.09.024>.

(21) de Souza, M. O.; Rodrigues, L. R.; Gauvin, R. M.; de Souza, R. F.; Pastore, H. O.; Gengembre, L.; Ruiz, J. A. C.; Gallo, J. M. R.; Milanesi, T. S.; Milani, M. A. Support Effect in Ethylene Oligomerization Mediated by Heterogenized Nickel Catalysts. *Catalysis Communications* **2010**, *11* (7), 597–600.  
<https://doi.org/10.1016/j.catcom.2010.01.002>.

(22) Olivier-Bourbigou, H.; Breuil, P. A. R.; Magna, L.; Michel, T.; Espada Pastor, M. F.; Delcroix, D. Nickel Catalyzed Olefin Oligomerization and Dimerization. *Chem. Rev.* **2020**, *120* (15), 7919–7983. <https://doi.org/10.1021/acs.chemrev.0c00076>.

(23) Keim, W. Oligomerization of Ethylene to  $\alpha$ -Olefins: Discovery and Development of the Shell Higher Olefin Process (SHOP). *Angew. Chem. Int. Ed.* **2013**, *52* (48), 12492–12496. <https://doi.org/10.1002/anie.201305308>.

(24) Metzger, E. D.; Brozek, C. K.; Comito, R. J.; Dincă, M. Selective Dimerization of Ethylene to 1-Butene with a Porous Catalyst. *ACS Cent. Sci.* **2016**, *2* (3), 148–153. <https://doi.org/10.1021/acscentsci.6b00012>.

(25) Sanati, M.; Hörnell, C.; Järäs, S. G. The Oligomerization of Alkenes by Heterogeneous Catalysts. In *Catalysis*; Spivey, J. J., Ed.; Royal Society of Chemistry: Cambridge, 2007; Vol. 14, pp 236–288. <https://doi.org/10.1039/9781847553263-00236>.

(26) Cláudia N. Wyrvalski, Michèle O. de Souza e Roberto F. de Souza. Oligomerização de Propeno Catalisada por Complexos Dicatiônicos de Níquel: Efeito de Co-catalizadores do Tipo Alquilalumínio. *Química Nova* **1996**, *19*.

(27) Nicola, B. P. Complexos de níquel com ligante  $\beta$ -diimina heterogeneizados em argilas quimicamente modificadas: aplicação em reações de oligomerização de eteno. Dissertação de Mestrado, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2020.

- (28) Agirrezabal-Telleria, I.; Luz, I.; Ortuño, M. A.; Oregui-Bengoechea, M.; Gandarias, I.; López, N.; Lail, M. A.; Soukri, M. Gas Reactions under Intrapore Condensation Regime within Tailored Metal–Organic Framework Catalysts. *Nat Commun* **2019**, *10* (1), 2076. <https://doi.org/10.1038/s41467-019-10013-6>.
- (29) Rice, A. M.; Leith, G. A.; Ejegbavwo, O. A.; Dolgoplova, E. A.; Shustova, N. B. Heterometallic Metal–Organic Frameworks (MOFs): The Advent of Improving the Energy Landscape. *ACS Energy Lett.* **2019**, *4* (8), 1938–1946. <https://doi.org/10.1021/acsenerylett.9b00874>.
- (30) Zhou, W.; Tang, Y.; Zhang, X.; Zhang, S.; Xue, H.; Pang, H. MOF Derived Metal Oxide Composites and Their Applications in Energy Storage. *Coordination Chemistry Reviews* **2023**, *477*, 214949. <https://doi.org/10.1016/j.ccr.2022.214949>.
- (31) Gulati, S.; Vijayan, S.; Mansi, Kumar, S.; Harikumar, B.; Trivedi, M.; Varma, R. S. Recent Advances in the Application of Metal-Organic Frameworks (MOFs)-Based Nanocatalysts for Direct Conversion of Carbon Dioxide (CO<sub>2</sub>) to Value-Added Chemicals. *Coordination Chemistry Reviews* **2023**, *474*, 214853. <https://doi.org/10.1016/j.ccr.2022.214853>.
- (32) Ihsanullah, I. Applications of MOFs as Adsorbents in Water Purification: Progress, Challenges and Outlook. *Current Opinion in Environmental Science & Health* **2022**, *26*, 100335. <https://doi.org/10.1016/j.coesh.2022.100335>.
- (33) Barthwal, S.; Jeon, Y.; Lim, S.-H. Superhydrophobic Sponge Decorated with Hydrophobic MOF-5 Nanocoating for Efficient Oil-Water Separation and Antibacterial Applications. *Sustainable Materials and Technologies* **2022**, *33*, e00492. <https://doi.org/10.1016/j.susmat.2022.e00492>.
- (34) Ahmed, I.; Mondol, Md. M. H.; Jung, M.; Lee, G. H.; Jhung, S. H. MOFs with Bridging or Terminal Hydroxo Ligands: Applications in Adsorption, Catalysis, and Functionalization. *Coordination Chemistry Reviews* **2023**, *475*, 214912. <https://doi.org/10.1016/j.ccr.2022.214912>.
- (35) Xiao, L.; Wang, Z.; Guan, J. 2D MOFs and Their Derivatives for Electrocatalytic Applications: Recent Advances and New Challenges. *Coordination Chemistry Reviews* **2022**, *472*, 214777. <https://doi.org/10.1016/j.ccr.2022.214777>.

- (36) Ding, M.; Liu, W.; Gref, R. Nanoscale MOFs: From Synthesis to Drug Delivery and Theranostics Applications. *Advanced Drug Delivery Reviews* **2022**, *190*, 114496. <https://doi.org/10.1016/j.addr.2022.114496>.
- (37) Zeng, Y.; Xu, G.; Kong, X.; Ye, G.; Guo, J.; Lu, C.; Nezamzadeh-Ejhieh, A.; Shahnawaz Khan, M.; Liu, J.; Peng, Y. Recent Advances of the Core–Shell MOFs in Tumour Therapy. *International Journal of Pharmaceutics* **2022**, *627*, 122228. <https://doi.org/10.1016/j.ijpharm.2022.122228>.
- (38) Canivet, J.; Aguado, S.; Schuurman, Y.; Farrusseng, D. MOF-Supported Selective Ethylene Dimerization Single-Site Catalysts through One-Pot Postsynthetic Modification. *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, *135* (11), 4195–4198. <https://doi.org/10.1021/ja312120x>.
- (39) Liu, B.; Jie, S.; Bu, Z.; Li, B.-G. Postsynthetic Modification of Mixed-Linker Metal–Organic Frameworks for Ethylene Oligomerization. *RSC Adv.* **2014**, *4* (107), 62343–62346. <https://doi.org/10.1039/C4RA10605A>.
- (40) Tan, K.; Nijem, N.; Canepa, P.; Gong, Q.; Li, J.; Thonhauser, T.; Chabal, Y. J. Stability and Hydrolyzation of Metal Organic Frameworks with Paddle-Wheel SBUs upon Hydration. *Chem. Mater.* **2012**, *24* (16), 3153–3167. <https://doi.org/10.1021/cm301427w>.
- (41) Cadman, L. K.; Bristow, J. K.; Stubbs, N. E.; Tiana, D.; Mahon, M. F.; Walsh, A.; Burrows, A. D. Compositional Control of Pore Geometry in Multivariate Metal–Organic Frameworks: An Experimental and Computational Study. *Dalton Trans.* **2016**, *45* (10), 4316–4326. <https://doi.org/10.1039/C5DT04045K>.
- (42) *CSD Entry: EZOFUV*. CSD The Cambridge Structure Database. <https://www.ccdc.cam.ac.uk/structures/Search?Ccdcid=802892&DatabaseToSearch=Published> (accessed 2022-12-24).
- (43) Skupinska, Jadwiga. Oligomerization of  $\alpha$ -Olefins to Higher Oligomers. *Chem. Rev.* **1991**, *91* (4), 613–648. <https://doi.org/10.1021/cr00004a007>.
- (44) Dhakshinamoorthy, A.; Asiri, A. M.; Garcia, H. Mixed-Metal or Mixed-Linker Metal Organic Frameworks as Heterogeneous Catalysts. *Catal. Sci. Technol.* **2016**, *6* (14), 5238–5261. <https://doi.org/10.1039/C6CY00695G>.

(45) Chen, L.; Wang, H.-F.; Li, C.; Xu, Q. Bimetallic Metal–Organic Frameworks and Their Derivatives. *Chem. Sci.* **2020**, *11* (21), 5369–5403. <https://doi.org/10.1039/D0SC01432J>.

(46) Fu, Y.; Xu, L.; Shen, H.; Yang, H.; Zhang, F.; Zhu, W.; Fan, M. Tunable Catalytic Properties of Multi-Metal–Organic Frameworks for Aerobic Styrene Oxidation. *Chemical Engineering Journal* **2016**, *299*, 135–141. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2016.04.102>.

(47) Giménez-Marqués, M.; Santiago-Portillo, A.; Navalón, S.; Álvaro, M.; Briois, V.; Nouar, F.; Garcia, H.; Serre, C. Exploring the Catalytic Performance of a Series of Bimetallic MIL-100(Fe, Ni) MOFs. *J. Mater. Chem. A* **2019**, *7* (35), 20285–20292. <https://doi.org/10.1039/C9TA01948K>.

(48) Abednatanzi, S.; Gohari Derakhshandeh, P.; Depauw, H.; Coudert, F.-X.; Vrielinck, H.; Van Der Voort, P.; Leus, K. Mixed-Metal Metal–Organic Frameworks. *Chem. Soc. Rev.* **2019**, *48* (9), 2535–2565. <https://doi.org/10.1039/C8CS00337H>.

(49) Liu, Q.; Cong, H.; Deng, H. Deciphering the Spatial Arrangement of Metals and Correlation to Reactivity in Multivariate Metal–Organic Frameworks. *J. Am. Chem. Soc.* **2016**, *138* (42), 13822–13825. <https://doi.org/10.1021/jacs.6b08724>.

(50) Li, Z.; Zeng, H. C. Armored MOFs: Enforcing Soft Microporous MOF Nanocrystals with Hard Mesoporous Silica. *J. Am. Chem. Soc.* **2014**, *136* (15), 5631–5639. <https://doi.org/10.1021/ja409675j>.

(51) Ebnesajjad, S. Surface and Material Characterization Techniques. In *Handbook of Adhesives and Surface Preparation*; Elsevier, 2011; pp 31–48. <https://doi.org/10.1016/B978-1-4377-4461-3.10004-5>.

(52) Rouquerol, J.; Llewellyn, P.; Rouquerol, F. Is the Bet Equation Applicable to Microporous Adsorbents? In *Studies in Surface Science and Catalysis*; Elsevier, 2007; Vol. 160, pp 49–56. [https://doi.org/10.1016/S0167-2991\(07\)80008-5](https://doi.org/10.1016/S0167-2991(07)80008-5).

(53) S. Lowell, Joan E. Shields, Martin A. Thomas, Matthias Thommes. *Characterization of Porous Solids and Powders: Surface Area, Pore Size and Density*; Springer, 2004.

(54) Saito, A.; Foley, H. C. Curvature and Parametric Sensitivity in Models for

Adsorption in Micropores. *AIChE J.* **1991**, *37* (3), 429–436. <https://doi.org/10.1002/aic.690370312>.

(55) Lopes, C. W. Characterization of Metallic Species on Porous Materials by in Situ XAS. Doctoral thesis, Universitat Politècnica de València, Valencia (Spain), 2018.

(56) Dybtsev, D. N.; Chun, H.; Kim, K. Rigid and Flexible: A Highly Porous Metal–Organic Framework with Unusual Guest-Dependent Dynamic Behavior. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2004**, *43* (38), 5033–5036. <https://doi.org/10.1002/anie.200460712>.

(57) Kozlova, S. G.; Mirzaeva, I. V.; Ryzhikov, M. R. DABCO Molecule in the  $M_2(C_8H_4O_4)_2 \cdot C_6H_{12}N_2$  (M = Co, Ni, Cu, Zn) Metal-Organic Frameworks. *Coordination Chemistry Reviews* **2018**, *376*, 62–74. <https://doi.org/10.1016/j.ccr.2018.07.008>.

(58) Thommes, M.; Kaneko, K.; Neimark, A. V.; Olivier, J. P.; Rodriguez-Reinoso, F.; Rouquerol, J.; Sing, K. S. W. Physisorption of Gases, with Special Reference to the Evaluation of Surface Area and Pore Size Distribution (IUPAC Technical Report). *Pure and Applied Chemistry* **2015**, *87* (9–10), 1051–1069. <https://doi.org/10.1515/pac-2014-1117>.

(59) Dybtsev, D. N.; Chun, H.; Kim, K. Rigid and Flexible: A Highly Porous Metal–Organic Framework with Unusual Guest-Dependent Dynamic Behavior. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2004**, *43* (38), 5033–5036. <https://doi.org/10.1002/anie.200460712>.

(60) Nouar, F.; Devic, T.; Chevreau, H.; Guillou, N.; Gibson, E.; Clet, G.; Daturi, M.; Vimont, A.; Grenèche, J. M.; Breeze, M. I.; Walton, R. I.; Llewellyn, P. L.; Serre, C. Tuning the Breathing Behaviour of MIL-53 by Cation Mixing. *Chem. Commun.* **2012**, *48* (82), 10237. <https://doi.org/10.1039/c2cc35348b>.

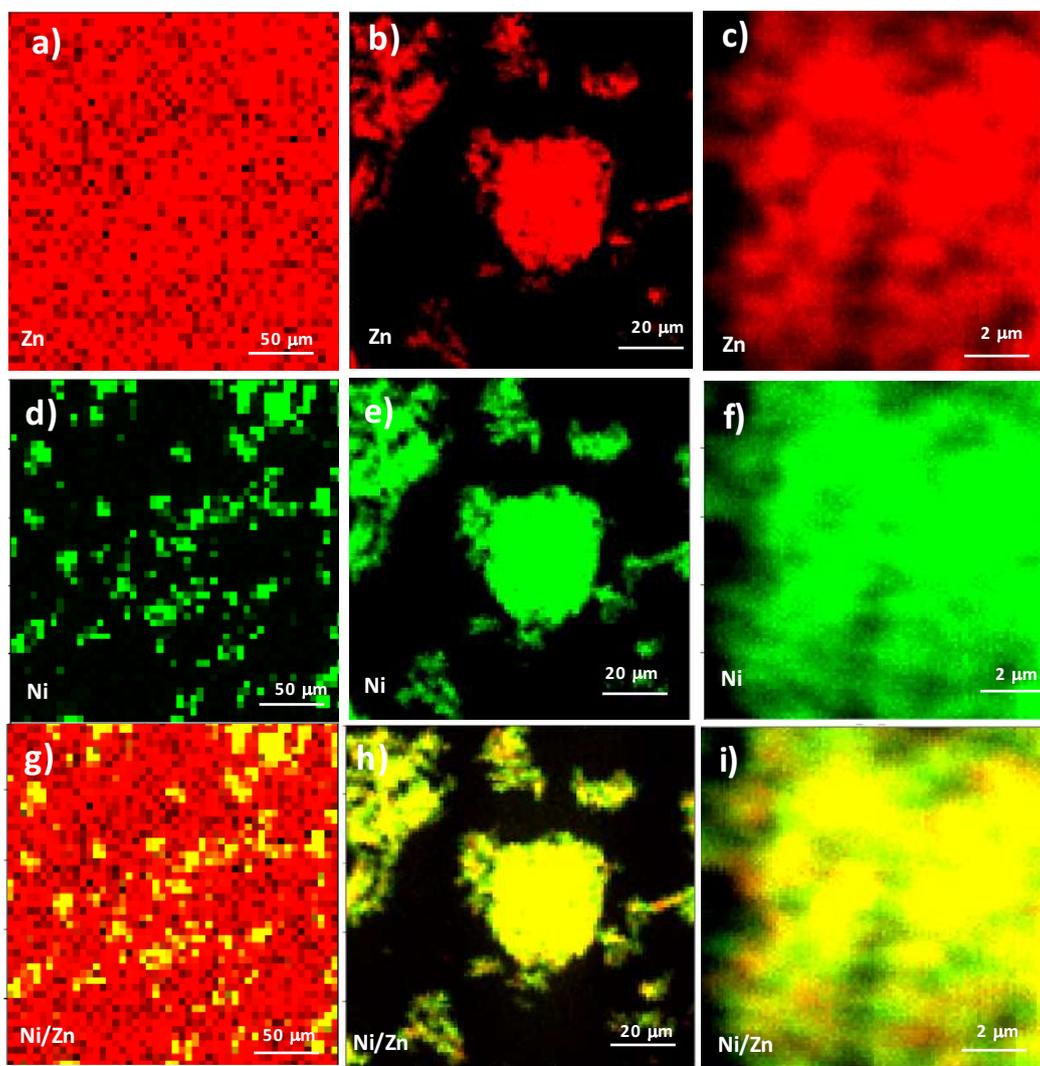
(61) Feng, W.; Wen, Z. Hierarchical Ni-Zn-BTC with Enhanced Pseudocapacitance Effect Enabling Superior Lithium-Ion Storage. *Materials Letters* **2021**, *294*, 129801. <https://doi.org/10.1016/j.matlet.2021.129801>.

(62) Kim, H.; Kwon, J.; Choi, S. Y.; Ahn, Y. G. Method Development for the Quantitative Determination of Short Chain Fatty Acids in Microbial Samples by Solid Phase Extraction and Gas Chromatography with Flame Ionization Detection. *J Anal Sci Technol* **2019**, *10* (1), 28. <https://doi.org/10.1186/s40543-019-0184-2>.

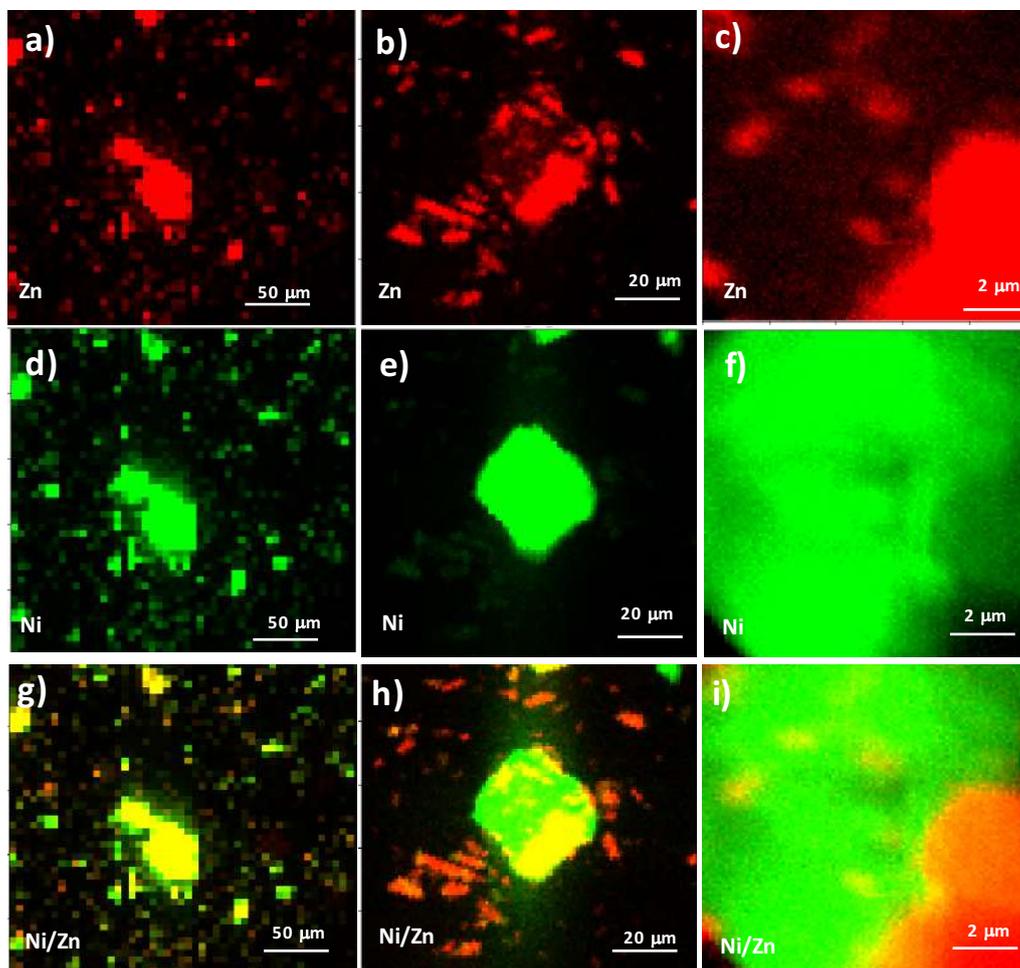
- (63) Alzamy, A.; Bakiro, M.; Hussein Ahmed, S.; Siddig, L. A.; Nguyen, H. L. Linear  $\alpha$ -Olefin Oligomerization and Polymerization Catalyzed by Metal-Organic Frameworks. *Coordination Chemistry Reviews* **2022**, *462*, 214522. <https://doi.org/10.1016/j.ccr.2022.214522>.
- (64) Holzwarth, U.; Gibson, N. The Scherrer Equation versus the “Debye-Scherrer Equation.” *Nature Nanotech* **2011**, *6* (9), 534–534. <https://doi.org/10.1038/nnano.2011.145>.
- (65) Hu, P.; Yao, S.; Li, D.; Zheng, G.; He, D.; Zhu, Q.; Li, Y.; Ueda, W.; Zhang, Z. Separation of C4 Olefins and Paraffins on Vanadotungstates-Based Zeolitic Octahedral Metal Oxides at High Temperature. *Chemical Engineering Journal* **2023**, *452*, 139315. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2022.139315>.
- (66) Chen, Z.; Xiang, S.; Zhao, D.; Chen, B. Reversible Two-Dimensional–Three Dimensional Framework Transformation within a Prototype Metal–Organic Framework. *Crystal Growth & Design* **2009**, *9* (12), 5293–5296. <https://doi.org/10.1021/cg900797y>.
- (67) Mouchaham, G.; Wang, S.; Serre, C. The Stability of Metal-Organic Frameworks. In *Metal-Organic Frameworks*; García, H., Navalón, S., Eds.; Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA: Weinheim, Germany, 2018; pp 1–28. <https://doi.org/10.1002/9783527809097.ch1>.
- (68) Wang, C.; Li, G.; Guo, H. Heterogeneous Dimerization of Ethylene by Coordinatively Unsaturated Metal Sites in Two Forms of Ni-MIL-77. *Molecular Catalysis* **2022**, *524*, 112340. <https://doi.org/10.1016/j.mcat.2022.112340>.
- (69) Ravi Joshi; Arunima Saxena; Rajamani Gounder. Mechanistic Insights into Alkene Chain Growth Reactions Catalyzed by Nickel Active Sites on Ordered Microporous and Mesoporous Supports. *Catal. Sci. Technol.* **2020**, *10*, 7101–7123.

## ANEXOS

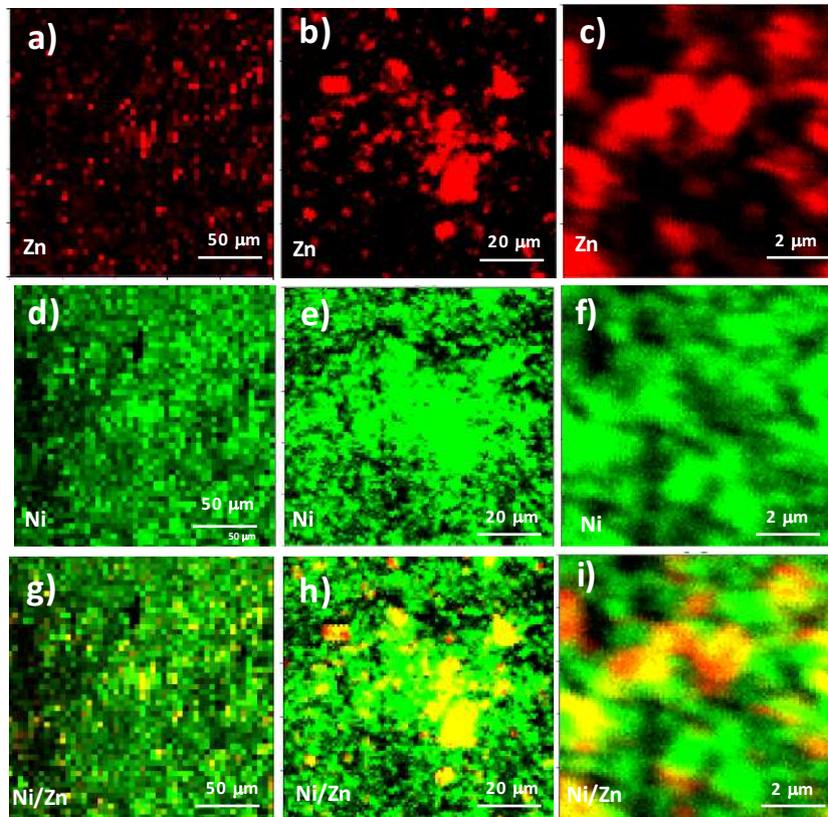
Anexo 1 – Imagens de  $\mu$ -XRF obtidas no modo *Flyscan* para o Ni/Zn-MOF-R nas dimensões a) d) g) 250 x 250  $\mu\text{m}$  b) e) h) 50 x 50  $\mu\text{m}$  e c) f) i) 10 x 10  $\mu\text{m}$ .



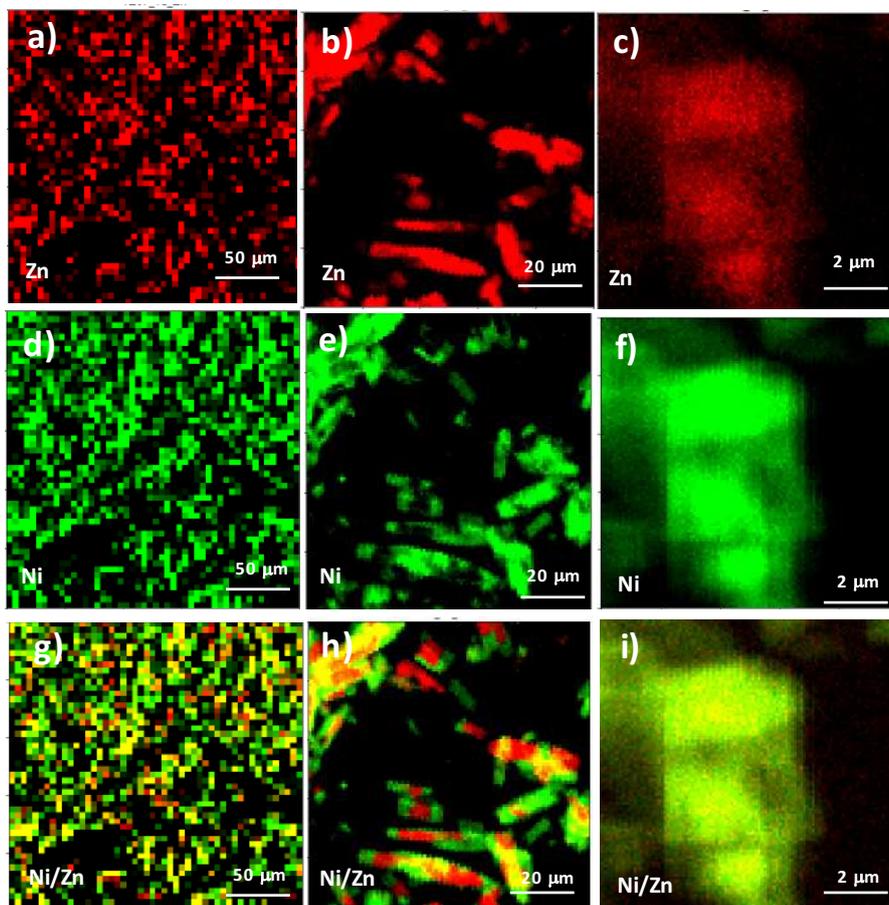
Anexo 2 – Imagens de  $\mu$ -XRF obtidas no modo *Flyscan* para o Ni/Zn-MOF-A nas dimensões a) d) g) 250 x 250  $\mu\text{m}$  b) e) h) 50 x 50  $\mu\text{m}$  e c) f) i) 10 x 10  $\mu\text{m}$ .



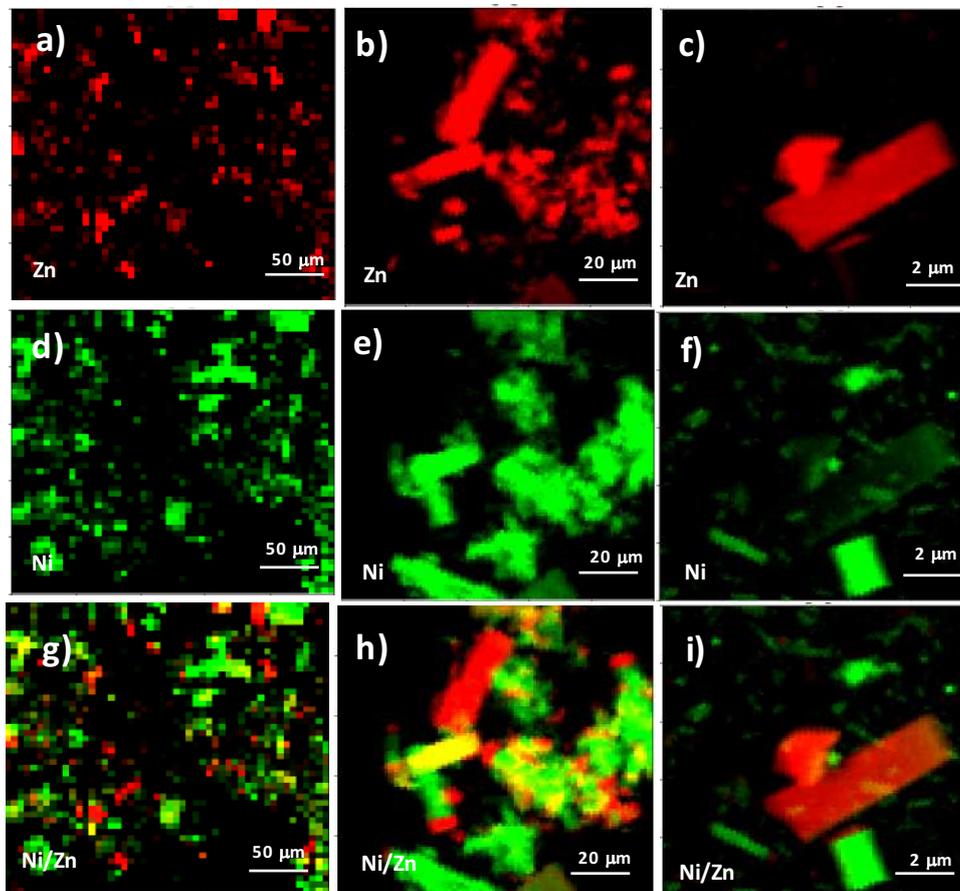
Anexo 3 – Imagens de  $\mu$ -XRF obtidas no modo *Flyscan* para o Ni/Zn-R nas dimensões a) d) g) 250 x 250  $\mu\text{m}$  b) e) h) 50 x 50  $\mu\text{m}$  e c) f) i) 10 x 10  $\mu\text{m}$ .



Anexo 4 - Imagens de  $\mu$ -XRF obtidas no modo *Flyscan* para o Zn/Ni-R nas dimensões a) d) g) 250 x 250  $\mu\text{m}$  b) e) h) 50 x 50  $\mu\text{m}$  e c) f) i) 10 x 10  $\mu\text{m}$ .



Anexo 5 - Imagens de  $\mu$ -XRF obtidas no modo *Flyscan* para o Ni/Zn-A nas dimensões a) d) g) 250 x 250  $\mu\text{m}$  b) e) h) 50 x 50  $\mu\text{m}$  e c) f) i) 10 x 10  $\mu\text{m}$ .



Anexo 6 - Imagens de  $\mu$ -XRF obtidas no modo *Flyscan* para o Zn/Ni-A nas dimensões a) d) g) 250 x 250  $\mu\text{m}$  b) e) h) 50 x 50  $\mu\text{m}$  e c) f) i) 10 x 10  $\mu\text{m}$ .

