



UNIVERSIDADE FEDERAL DA PARAÍBA
CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E DA NATUREZA
DEPARTAMENTO DE QUÍMICA
CURSO DE GRADUAÇÃO EM QUÍMICA BACHARELADO

HEBERTY VIEIRA ALVES

**ESTUDO DA ESTABILIDADE DO POLÍMERO DE COORDENAÇÃO ZIF-67 EM
ÁGUA E SOLVENTES ORGÂNICOS.**

JOÃO PESSOA-PB

2020

HEBERTY VIEIRA ALVES

**ESTUDO DA ESTABILIDADE DO POLÍMERO DE COORDENAÇÃO ZIF-67 EM
ÁGUA E SOLVENTES ORGÂNICOS.**

Monografia de graduação apresentada ao
Centro de Ciências Exatas e da Natureza, da
Universidade Federal da Paraíba, como
requisito parcial para a obtenção do título de
Bacharel em Química.

Orientador: Prof. Dr. Fausthon Fred da Silva

JOÃO PESSOA-PB

2020

Catálogo na publicação
Seção de Catalogação e Classificação

A474e Alves, Heberly Vieira.

Estudo da estabilidade do polímero de coordenação
ZIF-67 em água e solventes orgânicos. / Heberly Vieira
Alves. - João Pessoa, 2020.
30f. : il.

Orientação: Fauston Fred da Silva.
Monografia (Graduação) - UFPB/CCEN.

1. Polímeros de coordenação. 2. ZIF-67. 3. Estabilidade
química. I. da Silva, Fauston Fred. II. Título.

UFPB/CCEN

HEBERTY VIEIRA ALVES

**ESTUDO DA ESTABILIDADE DO POLÍMERO DE COORDENAÇÃO ZIF-67 EM
ÁGUA E SOLVENTES ORGÂNICOS.**

Monografia de graduação apresentada ao Centro de Ciências Exatas e da Natureza, da Universidade Federal da Paraíba, como requisito parcial para a obtenção do título de Bacharel em Química.

RESULTADO: APROVADO NOTA: 8,5

João Pessoa, 06 de abril de 2020.

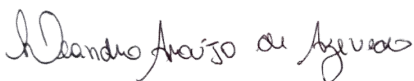
BANCA EXAMINADORA



Prof. Dr. Fauston Fred da Silva (orientador)
UFPB



Prof. Dr^a. Rafaela Bernardo Provazi Pesci (examinadora)
UFPB



Prof. Dr. Leandro Araújo de Azevedo (examinador)
UFPE

Dedico este trabalho, primeiramente, a Deus, por ser essencial em minha vida, à minha avó materna Rosilda da Costa Vieira, à minha mãe Magdalena de Lourdes e ao meu irmão Ernani da Costa Vieira, que foram indispensáveis na minha formação humana.

AGRADECIMENTOS

Agradeço, primeiramente, a Deus, por me dar a vida e as aptidões físicas e mentais para poder me empenhar na graduação.

A minha família, em especial, minha mãe Magdalena de Lourdes e minha avó materna Rosilda da costa Vieira por ser um bom referencial de ser humano para mim, por contribuir na construção do meu caráter e por terem me dado o suporte necessário para que eu pudesse me manter no ensino superior.

Aos meus amigos e colegas, em especial Maria Danyela e Júlia Kauana Costa pelo apoio emocional, solidariedade e amizade prestadas nos momentos mais difíceis e delicados desta jornada acadêmica.

À minha namorada Eullynne Santos pelo seu companheirismo e apoio na reta final deste curso. A todos os professores que me lecionaram um dia, em especial, os que aturam nas minhas séries iniciais, por me ensinar os conhecimentos básicos e ajudar na construção do meu intelecto.

A equipe técnica e terceirizada da UFPB, em especial o nobre amigo João Francisco (Seu João) por garantir, nos bastidores, o bom funcionamento do curso e das aulas.

Ao meu orientador, o professor Doutor Fauston Fred da Silva, por sua paciência e dedicação.

Ao professor Cláudio Gabriel Lima Junior e a colega Annaíres que deu um grande suporte nas análises.

O sucesso nasce do querer, da determinação e persistência em se chegar a um objetivo. Mesmo não atingindo o alvo, quem busca e vence obstáculos, no mínimo, fará coisas admiráveis.

(José Alencar)

RESUMO

A IUPAC (*Internacional Union of Pure and Applied Chemistry*), define um polímero de coordenação como um composto de coordenação que se expande, através de ligações coordenadas, de forma unidimensional, bidimensional ou tridimensional. Dentre estes polímeros de coordenação estão as ZIFs (*zeolitic imidazolate framework*), que vem recebendo grande atenção dos pesquisadores devido as suas características físicas e químicas como alta porosidade, grande área de superfície, baixa densidade, etc. Embora as ZIFs apresentem um amplo espectro de aplicações em química como catalisadores e materiais adsorptivos, a estabilidade química em solução desses materiais ainda é pouco explorada na literatura, limitando o seu potencial em aplicações tecnológicas e processos industriais. Dentro do exposto, este trabalho ressaltando a investigação na estabilidade da ZIF-67 (2-metilimidazolato de cobalto (II)) em água e alguns solventes orgânicos (metanol, etanol, acetato de etila, tetrahidrofurano, acetonitrila e *N,N*-dimetilformamida). Foram também investigadas a estabilidade nesses solventes em função do tempo, usando a espectroscopia de absorção da região do infravermelho como ferramenta análise. Como resultado, podemos constatar a alta estabilidade química da ZIF-67, que manteve a sua estrutura preservada na exposição da grande maioria dos solventes orgânicos, mostrando ineficiente em apenas dois casos (água e tetrahidrofurano), apresentando forte sinal de degradação devido a brusca mudança de coloração. A ZIF-67 também apresentou estabilidade química em função do tempo de exposição do solvente, não apresentando alterações no seu espectro de infravermelho.

Palavras chaves: Polímeros de coordenação, ZIF-67, estabilidade química.

ABSTRACT

IUPAC (International Union of Pure and Applied Chemistry), defines a coordination polymer as a coordination compound that expands, through coordinated bonds, in a unidimensional, bidimensional or three-dimensional way. Among these coordination polymers are the ZIFs (zeolitic imidazolate framework), which has received great attention from researchers due to their physical and chemical characteristics such as high porosity, large surface area, low density, etc. Although ZIFs have a wide spectrum of applications in chemistry as catalysts and adsorptive materials, the chemical stability in solution of these materials is still little explored in the literature, limiting their potential in technological applications and industrial processes. Within the above, this work focuses on investigating the stability of ZIF-67 (cobalt (II) 2-methylimidazolate) in water and some organic solvents (methanol, ethanol, ethyl acetate, tetrahydrofuran, acetonitrile and N, N-dimethylformamide). The stability of these solvents as a function of time was also investigated, using infrared absorption spectroscopy as an analysis tool. As a result, we can see the high chemical stability of ZIF-67, which maintained its structure preserved in the exposure of the vast majority of organic solvents, proving inefficient in only two cases (water and tetrahydrofuran), showing a strong sign of degradation due to the sudden change in color. The ZIF-67 also showed chemical stability due to the exposure time of the solvent, with no changes in its infrared spectrum.

Keywords: Coordination polymers, ZIF-67, chemical stability.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 – Ilustração dos polímeros de coordenação uni, bi e tridimensional	12
Figura 2 – Ilustração genérica de uma rede metalorgânicas	13
Figura 3 – Estrutura cúbica e molecular da ZIF-67	14
Figura 4 – Imagem da ZIF-67 obtida na síntese.....	19
Figura 5 – Espectro de absorção na região do infravermelho da zif-67.....	20
Figura 6 – Material formado durante o teste com água.....	20
Figura 7 – Produto formado durante o teste do tetrahydrofurano.....	21
Figura 8 – Espectro de absorção na região do infravermelho da amostra após os estudos de estabilidade em etanol.....	22
Figura 9 – Espectro de absorção na região do infravermelho da amostra após estudos de estabilidade em metanol.....	23
Figura 10 – Espectro de absorção na região do infravermelho da amostra de ZIF-67 após os estudos de estabilidade em 3 dias de exposição à dimetilformamida.....	23
Figura 11 – Espectro de absorção na região do infravermelho da amostra de ZIF-67 após os estudos de estabilidade em 5 dias de exposição à dimetilformamida.....	24
Figura 12 – Espectro de absorção na região do infravermelho da amostra de ZIF-67 após os estudos de estabilidade em 8 dias de exposição à dimetilformamida.....	24
Figura 13 – Espectro de absorção na região do infravermelho da amostra de ZIF-67 após os estudos de estabilidade em relação ao tempo em exposição ao acetato de etila.....	25
Figura 14 – Espectro de absorção na região do infravermelho da amostra de ZIF-67 após os estudos de estabilidade em relação ao tempo em exposição ao acetonitrila.....	25

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO.....	11
2 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA	12
2.1 POLÍMEROS DE COORDENAÇÃO.....	12
2.2 METAL ORGANIC FRAMEWORKS (MOF).....	12
2.3 ZEOLITIC-IMIDAZOLATEFRAMEWORKS (ZIF).....	13
2.4 ESTUDOS DA ESTABILIDADE DAS ZIFS	14
3 OBJETIVOS	16
3.1 GERAL.....	16
3.2 ESPECÍFICOS	16
4 METODOLOGIA	17
4.1 REAGENTES E SOLVENTES.....	17
4.2 PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL	18
4.2.1 Síntese da ZIF-67.....	18
4.2.2 Estudo da estabilidade	18
4.2.3 Análise por espectroscopia de absorção na região do infravermelho.....	18
5. RESULTADOS E DISCUSSÃO	19
5.1 ENSAIOS DE ESTABILIDADE NOS DIFERENTES SOLVENTES.....	20
6. CONSIDERAÇÕES FINAIS	27
REFERÊNCIAS.....	28

1 INTRODUÇÃO

As zeólitas são aluminosilicatos hidratados naturais ou sintéticos de forma TO_4 , onde o "T" é um átomo de silício ou de alumínio. Essa classe representa mais de 150 tipos de estruturas diferentes. Estruturas zeólitas microporosas tem um grande impacto na economia global, por volta de 350 bilhões de dólares. Essa importância econômica se baseia no uso desse tipo de material em rachaduras petroquímicas, troca de íons para amolecimento e purificação de água e na separação de gases. Apesar da grande importância, esses materiais encontram limitações. Uma delas é a necessidade de incorporação de unidades orgânicas e íons de metais de transição em sua estrutura. Pois, dessa forma permite, entre outras aplicações, o uso catalítico desses compostos.¹

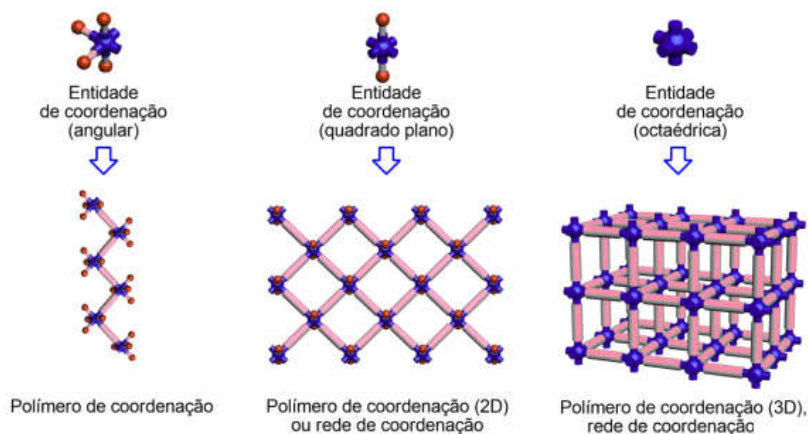
Uma alternativa promissora as zeólitas são as Zeolitic-imidazolate Frameworks (ZIFs). As ZIFs são polímeros de coordenação que possuem estrutura similar as zeólitas e são provenientes da ligação coordenada entre um metal de transição e unidade de imidazolato (im) como ligante. Dessa forma, as ZIFs possuem características estruturais similares, lhe conferindo das zeólitas, até mesmo, das zeólitas modificadas.¹ Embora a ZIF-67 apresentem um amplo espectro de aplicações em química e áreas correlatas (catálise, *drug delivery*, adsorção e separação de gases) a estabilidade química desse material ainda é pouco explorada na literatura, em especial para sistemas em solução. E isso acaba limitando o seu potencial em aplicações tecnológicas e em processos industriais. Dentro desse contexto, visto que muitos desses materiais são aplicados como catalisadores em reações químicas que se processam em fase líquida, investigamos a estabilidade da ZIF-67 em alguns solventes amplamente utilizados na Química Orgânica para compreender melhor seu potencial¹.

2 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

2.1 POLÍMEROS DE COORDENAÇÃO.

A IUPAC (*Internacional Union Of Pure and Applied Chemistry*) define um polímero de coordenação como um composto de coordenação que se expande através de ligações coordenadas de forma unidimensional, bidimensional ou tridimensional, como está lustrado na Figura 1. Por definição, compostos de coordenação são todos aqueles compostos que possuem um átomo central rodeado por grupos conhecidos como ligantes². Dentro desse grupo se destacam as *Metal-Organic Frameworks*, ou apenas, MOFs³.

Figura 1: Ilustração dos polímeros de coordenação uni, bi e tridimensional



Fonte: MARTINS *et al.*, 2017, p.1321

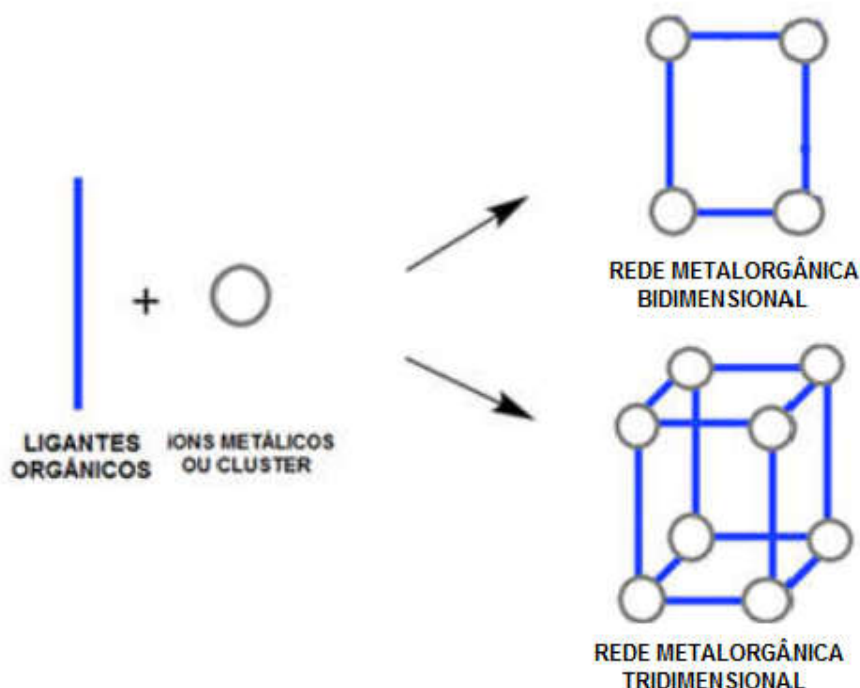
2.2 METAL ORGANIC FRAMEWORKS (MOF)

O termo *Metal-Organic Frameworks* foi utilizado pela primeira vez em 1995, por Yaghi *et al* relacionado a uma estrutura composta, porosa e com cristalinidade bem definida. Na qual foi sintetizada através da coordenação de íons Cu (II) e moléculas de 4,4'-bipiridina⁵.

Metal-Organic Frameworks (MOFs) é uma subclasse dos polímeros de coordenação que possuem estrutura bidimensionais ou tridimensionais.

Na última década, os pesquisadores na área de materiais vêm dando bastante atenção a essa subclasse de polímeros de coordenação⁶. Esse interesse surge, principalmente, por sua vasta área superficial, bom controle de poros e alta resistência térmica⁷.

Figura 2: Ilustração genérica de uma rede metalorgânicas



Fonte: Elaboração própria

A atenção recebida por essa classe de polímeros se deve ao fato de ter uma ampla aplicação. Como, por exemplo, as áreas de catálises, absorção, biossensores, etc⁶. Só na área de catálise, apenas Hupp e colaboradores relataram 27 artigos demonstrando o uso catalítico desses materiais em reações orgânicas.⁸

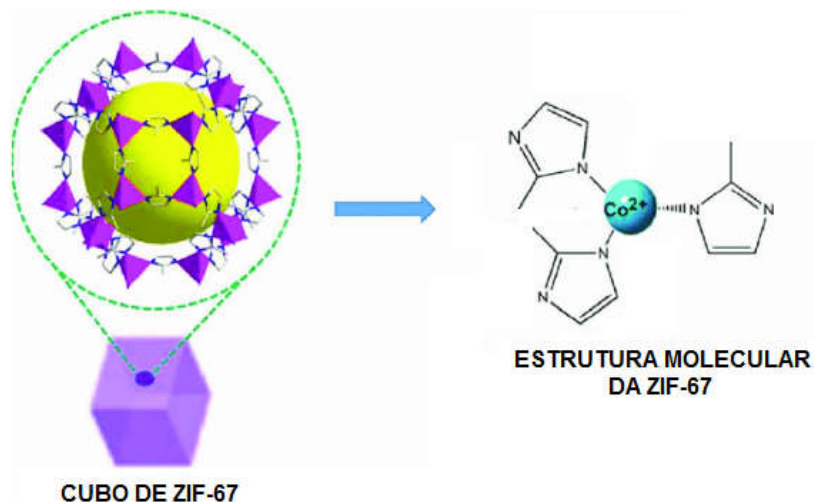
2.3 ZEOLITIC-IMIDAZOLATEFRAMEWORKS (ZIF)

Zeolitic-imidazolateFrameworks (ZIFs) é uma subclasse de MOFs que recebeu uma grande atenção por serem caracterizados por redes metal-orgânicas, como alta porosidade e grande área de superfície, baixa densidade, centros de metal de mudança e adaptáveis.

Como os ZIFs também contam com uma alta estabilidade térmica e química das zeólitas. Sua estrutura é formada por átomos de zinco (Zn) ou cobalto (Co) ligados a átomos de nitrogênio através de íons imidazolatos (Im) ou reproduzidos de forma funcional. Com a obtenção poros de ajuste ajustável⁹. Como a estrutura das ZIFs tem várias semelhanças com zeólitas¹⁰. Como subclasses ZIF 8 e ZIF 67 recebem bastante atenção devido à sua gama de aplicações, como por exemplo: armazenamento de gás, catálise e seleção de gás, entre outras^{11,12}. A estrutura da ZIF-67 é a $\text{Co}^{2+}(\text{mim})_2$ (mim = 2-metilimidazol). Essa estrutura é

análoga a da ZIF-8, diferindo apenas no metal ligante, que neste caso é o cobalto para ZIF-67 e zinco para a ZIF-8. Assim como mostrada na figura 2.¹³

Figura 3: Estrutura cúbica e molecular da ZIF-67



Fonte: WANG *et al.*, 2017, p 265

As MOFs são atraentes na catálise, porque podem atuar como catalisadores bifuncionais ativos, tanto para reações que exigem sítios básicos e ácidos. Esse catalisador tem vantagem em relação aos catalisadores bifuncionais já reportados na literatura, como óxidos mistos $\text{ZrO}_2\text{-CeO}_2$, tais como área superficial elevada (até $6000 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$) e controle do caráter ácido-básico dos sítios (Brønsted ou Lewis).¹⁴

Durante um estudo realizado por Thanh Truong e colaboradores, a ZIF - 67 se mostrou um catalisador eficiente na reação de ciclização de 2-aminobenzocetonas e derivados de benzilamina para formar produtos de quinazolina¹⁵. Outro trabalho que demonstra a eficiência da ZIF-67 é o realizado por Bibimaryam Mousavi e seu grupo. Nesse estudo, a ZIF era utilizada como catalisador da reação de ciclo-adição de dióxido de carbono em epóxidos para fornecer carbonatos cíclicos¹⁶.

2.4 ESTUDOS DA ESTABILIDADE DAS ZIFs

Os estudos de estabilidade das ZIF frente a diferentes solventes são de suma importância, pois assim podemos compreender quais as melhores condições para utilizarmos esses materiais e compreender as suas limitações¹. Huan Wang e seus colaboradores estudaram como alguns ânions interferiam na estabilidade da ZIF- 8 em soluções aquosas. Durante os experimentos foi observado a preservação da estrutura em soluções aquosas de

íons cloreto (Cl^-), sulfato (SO_4^{2-}), nitrato (NO_3^-), carbonato (CO_3^{2-}) e Fosfato (PO_4^{3-}). No entanto, quando submetido aos íons bicarbonato houve o colapso da estrutura¹⁷. Outro grupo que investigou a estabilidade foi o de KyoSung Park. No trabalho foi investigado a estabilidade térmica e química de 12 ZIFs, mais especificamente da ZIF-1 a ZIF-12. Uma das conclusões obtida foi o fato da ZIF-8 e ZIF-11 se mostrarem as mais resistentes nos testes térmicos e químicos¹.

3. OBJETIVOS

3.1 GERAL

Estudar a estabilidade química do 2 2-metilimidazolado de cobalto (zif-67) em função do tempo de exposição em água e solventes orgânicos com diferentes polaridades.

3.2 ESPECÍFICOS

- Sintetizar a ZIF-67 em solução metanólica à temperatura e pressão ambiente, bem como caracterizar a mesma via espectroscopia de absorção na região do infravermelho;
- Estudar a estabilidade química da ZIF-67 em água, durante diferentes tempos de exposição em solução (três, cinco e oito dias);
- Estudar a estabilidade química da ZIF-67 em etanol, metanol, durante diferentes tempos de exposição (três, cinco e oito dias);
- Estudar a estabilidade química da ZIF-67 em N,N-dimetilformamida, acetato de etila, tetrahidrofurano e acetonitrila, durante diferentes tempos de exposição (três, cinco e oito dias);
- Monitorar a manutenção ou não da estrutura cristalina da ZIF-67 nos diferentes solventes e tempos de exposição via espectroscopia de absorção no infravermelho.

4. METODOLOGIA

4.1 REAGENTES E SOLVENTES

Observação: os solventes não receberam tratamento prévio. Todavia, a água foi deionizada utilizando o equipamento Milli-Q advantage A 10.

Tabela 1: Reagentes e solventes utilizados nos experimentos.

Fórmula	Substâncias	Procedência	Pureza
$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$	Etanol	Sigma-Aldrich	99,5% - 99,9%
CH_3OH	Metanol	Casa do laboratório	99,9%
$\text{C}_4\text{H}_6\text{N}_2$	2-metil-imidazol	Sigma-Aldrich	99,9%
$\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	Nitrato de cobalto hexahidratado	Sigma-Aldrich	99,9%
$\text{C}_4\text{H}_8\text{O}_2$	Acetato de Etila	Sigma-Aldrich	99,9%
CH_3CN	Acetonitrila	Sigma-Aldrich	99,9%
$\text{C}_4\text{H}_8\text{O}$	Tetrahidrofurano	Sigma-Aldrich	99,9%
$\text{C}_3\text{H}_7\text{NO}$	N,N-dimetilfomamida	Sigma-Aldrich	99,9%

Fonte: Elaboração própria

4.2 PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

4.2.1 Síntese da ZIF-67

A síntese foi realizada em duas soluções: Para a preparação da solução 1, pesamos 0,359 g de $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (1,23 mmol) e dissolvemos em 37,5 mL de metanol. Para a preparação da solução 2, pesamos 0,811 g de $\text{C}_4\text{H}_6\text{N}_2$ (9,89 mmol) e dissolvemos 37,5 mL de metanol. Em seguida, as soluções foram misturadas em um único recipiente fechado e colocadas sob agitação magnética durante 24 horas à 25°C. Posteriormente, a solução final foi colocada em 2 tubos Falcon de 50 mL cada e centrifugada. A suspensão reduzida foi posta em centrifugação durante 15 minutos a uma velocidade de 3400 rpm. Após a centrifugação, o precipitado foi posto para evaporação na temperatura ambiente por três dias (72 horas).

4.2.2 Estudo da estabilidade

O procedimento para todos os solventes (água, metanol, etanol, acetato de Etila, Etanol, Tetraidrofurano, Dimetilformalmida e acetonitrila) foi:

Foi adicionado 15 mg ZIF-67 em 10 mL do solvente em 3 tubos de ensaio de 21 mL, ficaram imersos durante três, cinco e oito dias. Após o prazo estabelecido para cada amostra, foi retirado o excedente de solvente e o material resultante foi colocado em temperatura ambiente para volatilizar o solvente residual após a secagem. A estabilidade do material foi analisada via espectroscopia de absorção na região do infravermelho.

4.2.3 Análise por espectroscopia de absorção na região do infravermelho

Os espectros de infravermelho dos materiais foram registrados no Laboratório de Combustíveis e Materiais (LACOM), no Departamento de Química da Universidade Federal da Paraíba (UFPB) e sua obtenção foi a partir do uso de um espectrofotômetro FTIR, Shimadzu modelo IR Prestige-21. A técnica empregada foi o uso de pastilhas de KBr com 1% de amostra e a faixa de varredura dos espectros foi de 4000 a 400 cm^{-1} .

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Como resultado da síntese obtivemos um material em forma de pó de coloração violeta, assim como apresentado na figura 3. A quantidade obtida foi de 0,134 g da ZIF-67 (~0,6 mmol).

Figura 4: Imagem da ZIF-67 obtida na síntese.



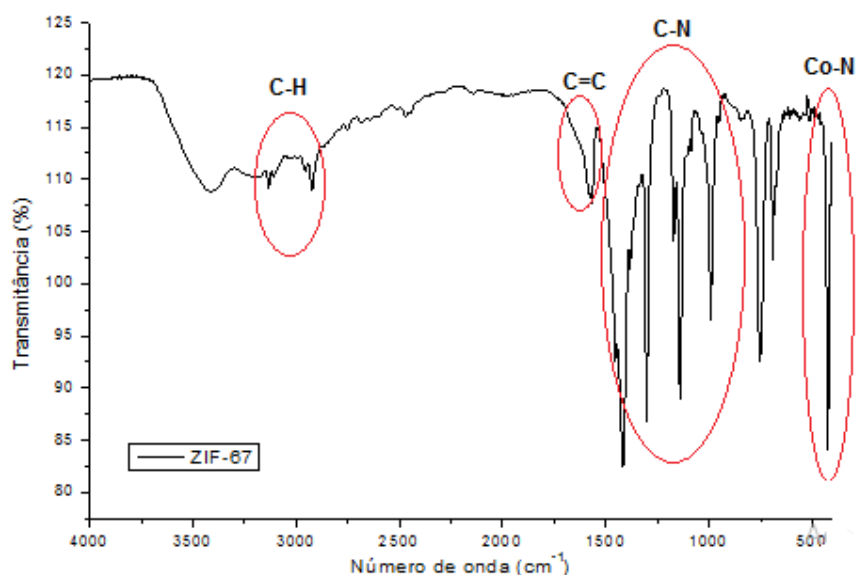
Fonte: Elaboração própria

Utilizando o método de espectroscopia de infravermelho, observamos os grupos funcionais presentes na estrutura da ZIF-67. A Figuras 5 mostra o espectro de infravermelho do composto em questão. Foi observado um pico em 3450 cm^{-1} referente a umidade presente no KBr. O espectro mostra, também, duas bandas a 3150 e 2920 cm^{-1} referentes ao estriamento para o C-H aromático. O pico em torno de 1600 cm^{-1} está relacionado ao alongamento C=C.

Os picos encontrados entre 1100 até 1400 cm^{-1} representam as bandas de adsorção C-N. A banda de estriamento do Co-N é observada em torno de 431 cm^{-1} . Todos os sinais encontrados estão de acordo com os reportados anteriormente na literatura¹⁸, nos dando indícios da obtenção da ZIF-67. No entanto, para podermos afirmar o sucesso da síntese seria necessário a caracterização através de técnicas como a difração de raio-X (DRX) ou

microscopia eletrônica de varredura (MEV).

Figura 5: Espectro de absorção na região do infravermelho da zif-67.



Fonte: Elaboração própria

5.1 ENSAIOS DE ESTABILIDADE NOS DIFERENTES SOLVENTES

Nos testes com água, podemos observar forte indício de degradação, a mudança brusca de cor, de cor violeta intenso (**Figura 4**) para uma coloração preta, como mostra a **Figura 6**. No teste com o tetrahidrofurano, a ZIF-67 demonstrou um comportamento análogo ao apresentado pela água, ou seja, sofrendo uma mudança brusca na coloração, como podemos observar na **Figura 7**.

Figura 6: Material formado durante o teste com água



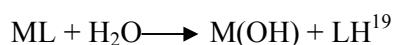
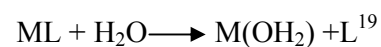
Fonte: Elaboração própria

Figura 7: Produto formado durante o teste do tetrahidrofurano.



Fonte: Elaboração própria

Algumas MOFs se mostram bastante sensíveis a exposição a moléculas de água. As MOF-5, MOF-508 e MOF-177 são exemplos de redes metalorgânicas que sofrem colapso estrutural quando expostas a água. A partir de estudos experimentais e computacionais, os pesquisadores concluíram que o mecanismo de degradação destas estruturas pode ocorrer através do ataque direto da água ou através do ataque do OH^- proveniente da dissociação iônica da água, como apresentado, respectivamente, nas equações químicas a seguir:¹⁹



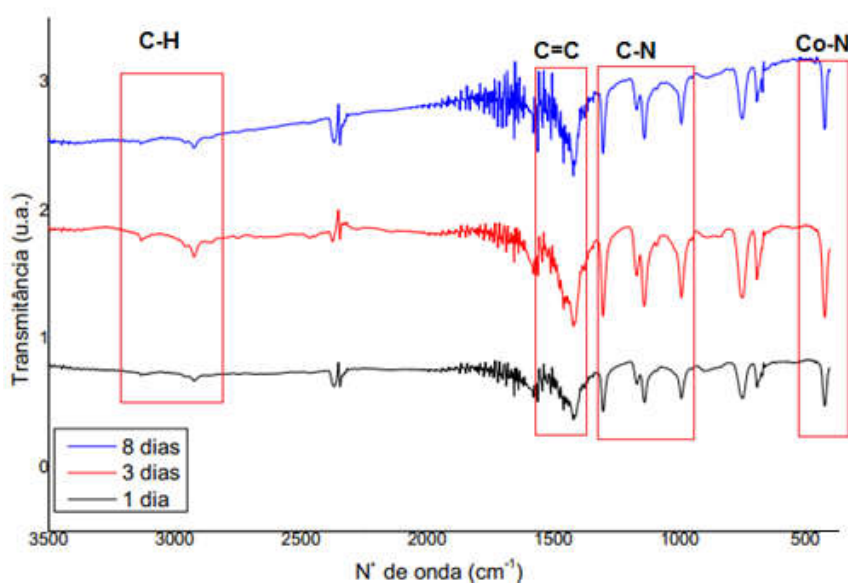
Baseado na literatura e na mudança brusca no aspecto visual da ZIF-67 após o estudo em água sugere que ocorreu o colapso estrutural. No entanto, carece de mais análises para confirmação dessa hipótese.

O comportamento, no aspecto visual, da ZIF-67 no estudo com tetrahidrofurano se mostrar análogo ao com a água nos permite levantar algumas hipóteses. A primeira hipótese é que o THF promoveu um ataque ao ligante e colapsando a estrutura. A segunda é que o efeito de interação do material com o solvente pode ter gerado essa coloração e por último é que houvesse presença de umidade no THF, visto que o solvente não sofreu nenhum tipo de preparação prévia, e as moléculas de água possam ter promovido essa alteração. Foi utilizado como parâmetro a realização de teste que durassem três dias, cinco e oito.

Apesar dessa proposta, usando a água e o THF como solvente observou-se, já no primeiro dia do teste, uma mudança total do aspecto visual do analito em questão, conforme pôde ser visto nas **Figuras 6 e 7**.

Na Figura 8, podemos observar os resultados da espectroscopia de infravermelho da ZIF-67 após os estudos em etanol nos seguintes tempos três dias, cinco dias e oito dias respectivamente. As bandas apresentadas estão de acordo com a literatura, sugerindo que o material se manteve estável durante todo o estudo de exposição ao etanol.

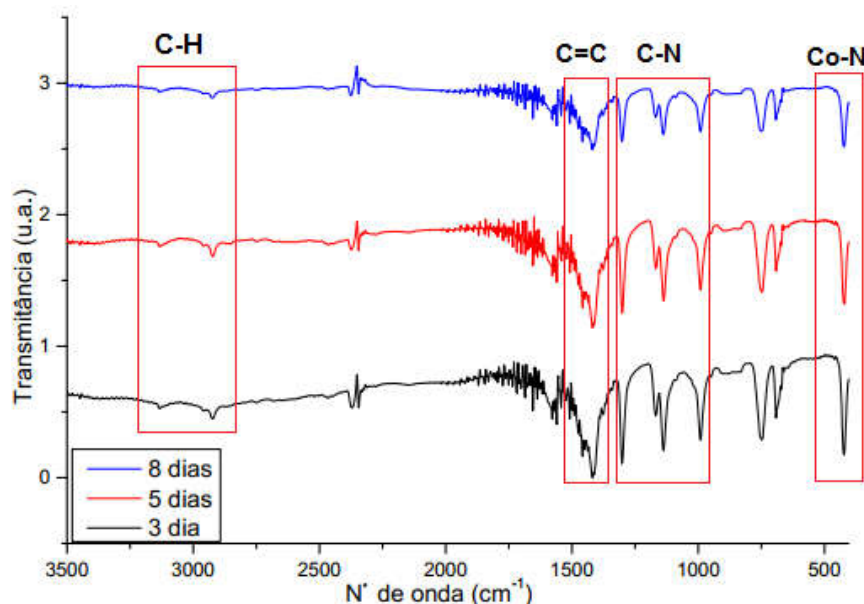
Figura 8: Espectro de absorção na região do infravermelho da amostra após os estudos de estabilidade em etanol



Fonte: Elaboração própria

Na **Figura 9**, apresentamos o espectro de absorção na região do infravermelho da amostra de ZIF-67 após a exposição ao metanol ao longo do tempo de monitoramento. Houve conservação da coloração original do sólido bem como não foram observadas mudanças nos sinais referentes a estrutura da ZIF-67. Também não houve surgimento ou deslocamento de bandas no espectro. Isto sugere a preservação química do material. Isto é um indício da alta estabilidade desta ZIF-67 nesse solvente, ao longo do tempo.

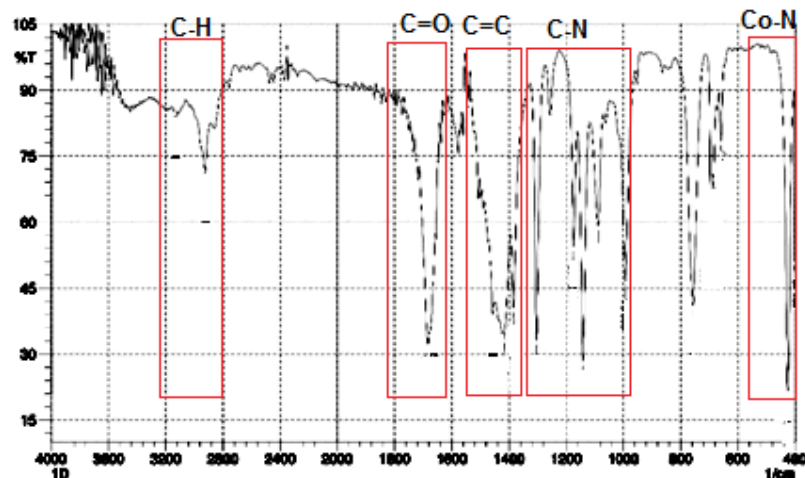
Figura 9: Espectro de absorção na região do infravermelho da amostra após estudos de estabilidade em metanol



Fonte: Elaboração própria

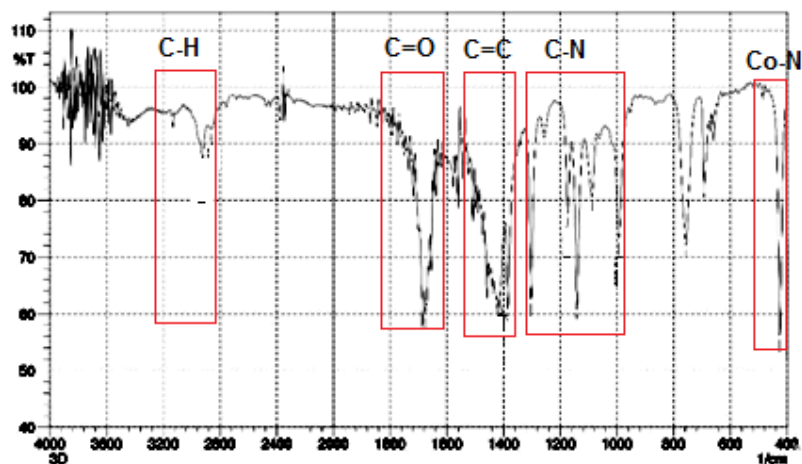
Para os experimentos realizados em DMF (Figuras 10-12), resultados similares aos de metanol foram encontrados, isto é, houve conservação da estrutura química da ZIF-67 ao longo do tempo de estudo. O intenso sinal encontrado em torno de 1680 cm^{-1} em todos os espectros refere-se ao estiramento C=O do DMF residual na amostra. Houve ainda o aparecimento de uma banda em torno de 3300 cm^{-1} possivelmente relacionado com umidade residual, uma vez que o DMF não foi seco antes dos ensaios.

Figura 10: Espectro de absorção na região do infravermelho da amostra de ZIF-67 após os estudos de estabilidade em 3 dias de exposição à dimetilformamida



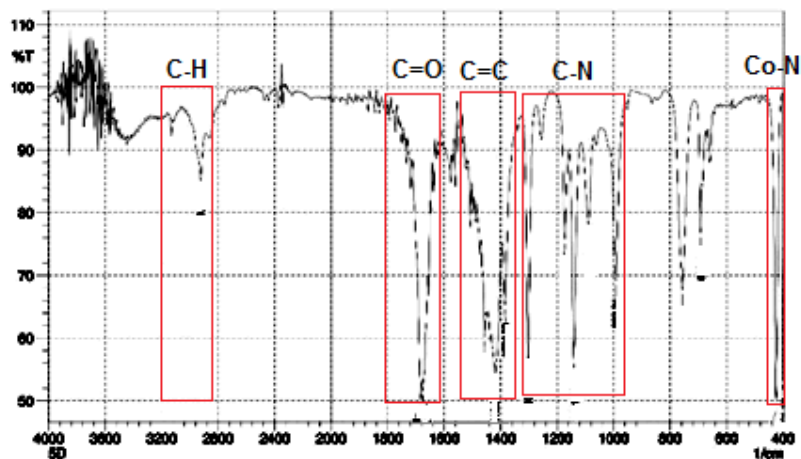
Fonte: Elaboração própria

Figura 11: Espectro de absorção na região do infravermelho da amostra de ZIF-67 após os estudos de estabilidade em 5 dias de exposição à dimetilformamida.



Fonte: Elaboração própria

Figura 12: Espectro de absorção na região do infravermelho da amostra de ZIF-67 após os estudos de estabilidade em 8 dias de exposição à dimetilformamida.

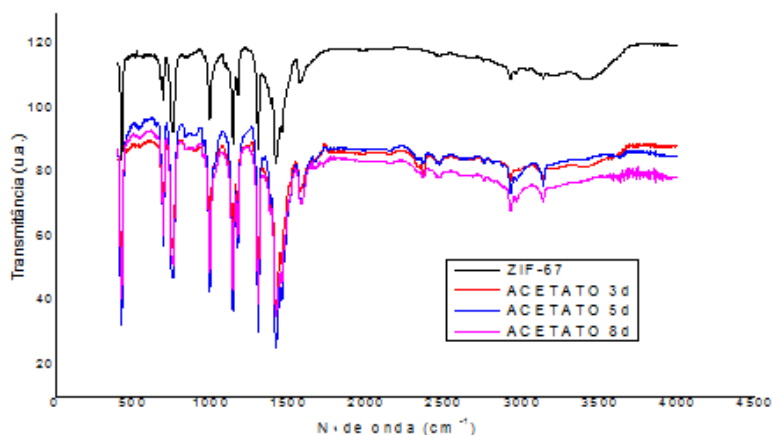


Fonte: Elaboração própria

Na **Figura 13** podemos observar o espectro de absorção na região do infravermelho da amostra de ZIF-67 após os estudos de estabilidade em relação ao tempo em exposição ao acetato de etila. Novamente, o comportamento similar ao experimento em metanol, com conservação a coloração ao longo do tempo e manutenção das bandas absorção da região do infravermelho. O sinal adicional de baixa intensidade observado em torno de 1700 cm^{-1} em todos os espectros deve-se ao estiramento do grupo carbonila do solvente, provavelmente da secagem incompleta da amostra.

A menor intensidade é relacionada com um número menor de moléculas adsorvidas quando comparados com o espectro do material imerso em DMF. Outros sinais adicionais de fraca intensidade referentes ao solvente também foram encontrados entre 500-1000 cm^{-1} .

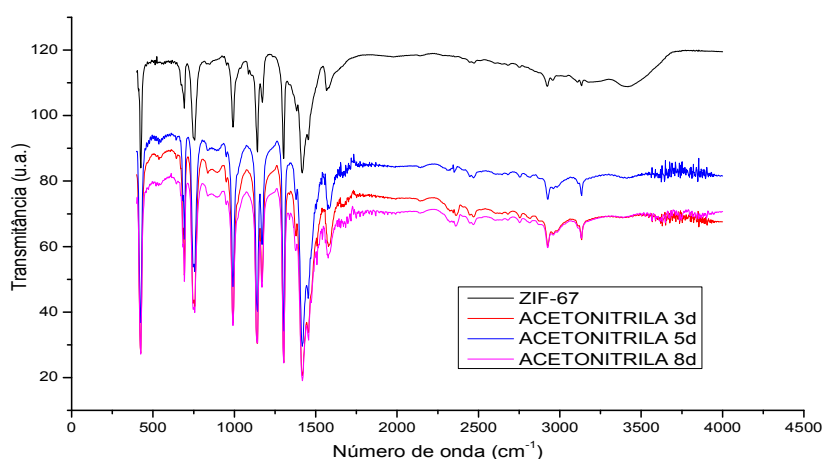
Figura 13: Espectro de absorção na região do infravermelho da amostra de ZIF-67 após os estudos de estabilidade em relação ao tempo em exposição ao acetato de etila.



Fonte: Elaboração própria

O experimento foi repetido com a ZIF-67 imersa em acetonitrila e o espectro da infravermelho da amostra após o estudo estão na **Figura 14**.

Figura 14: Espectro de absorção na região do infravermelho da amostra de ZIF-67 após os estudos de estabilidade em relação ao tempo em exposição ao acetonitrila..



Fonte: Elaboração própria.

Resultados idênticos aos de DMF e acetato de etila foram encontrados, novamente com a conservação da coloração durante o experimento e não alteração das bandas vibracionais,

sendo um forte indício da estabilidade química neste solvente. Também foram observadas bandas adicionais de baixa intensidade, provenientes do resíduo do solvente na amostra.

6 CONSIDERAÇÕES FINAIS

Nesse trabalho foram investigadas a estabilidade química e temporal da ZIF-67 em água e solventes orgânicos. Os experimentos indicaram que esta ZIF não é estável em água e THF em nenhum dos tempos estudados. No entanto, precisando de uma análise utilizando técnicas como DRX ou MEV para a confirmação das suspeitas. A manutenção do aspecto visual e das bandas características da ZIF-67 nos espectros de absorção na região do infravermelho sugerem a preservação da ZIF-67 nos estudos com etanol, metanol, dimetilformamida, acetato de etila e acetonitrila. Analogamente aos experimentos com água e tetrahydrofurano, para confirmação dos indícios se faz necessário maiores análises. A partir dos resultados obtidos neste trabalho podemos concluir que a ZIF-67 pode ser aplicada como catalisadores de reações orgânicas que usem estes solventes estudados, onde a estrutura do polímero de coordenação foi conservada.

Por fim, em trabalhos futuros, pretendemos aumentar a gama de solvente e submeter as amostras a outros tipos de análises como, por exemplo, a difração de raios-X para melhor investigação de alterações estruturais.

REFERÊNCIAS

1. PARK, K.S.; ZHENG N.; CÔTÉ, A.P.; CHOI, J.Y.; HUANG, R.; URIBE-ROMO, F.J.; CHAE, H.K.; O'KEEFFE, M.; YAGHI, O.M. *Exceptional chemical and thermal stability of zeolitic imidazolate frameworks*. **Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America**, v. 103, p. 10186–10191, 2006.
2. BATTEN, S. R.; CHAMPNESS, N. R.; CHEN, X-M.; GARCIA-MARTINEZ, J.; KITAGAWA, S.; ÖHRSTRÖM, L.; O'KEEFFE, M.; SUH, M. P.; REEDIJK, J. *Terminology of metal–organic frameworks and coordination polymers (IUPAC Recommendations 2013)*. **Pure and Applied Chemistry**, v. 85, n. 8, p. 1715–1724, 2013.
3. HORIKE, S.; DINCĂ, M.; TAMAKI, K.; LONG, J. R. *Size-Selective Lewis acid Catalysis in a Microporous Metal-Organic Framework with Exposed Mn^{2+} Coordination Sites*. **Journal of the American Chemical Society**, v. 130, n. 18, p. 5854-5855, 2008.
4. MARTINS, V.; RONCONI, C. M.; *Redes de Coordenação: Planejamento, Síntese, Tipologia e Propriedades Fotofísicas*. **Revista Virtual de Química**, v. 9, n. 3, p. 1318-1341, 2017.
5. YAGHI, O. M.; LI, Hailian. *Hydrothermal Synthesis of a Metal-Organic Framework Containing Large Rectangular Channels*. **Journal of the American Chemical Society**, v. 11, n. 41, p. 10401-10402, 1995.
6. ROWSELL, J. L. C.; YAGHI, O. M. *Metal-organic frameworks: a new class of porous materials*. **Microporous and Mesoporous Materials**, V. 73, n. 1–2, p. 3-14, 2004.
7. ZHU, Q-L.; XU, Q. *Metal-organic framework composites*. **Chemical Society Review**, 43, p. 5468–5512, 2014.
8. SILVA, F. F.da. *Ligantes Não Convencionais como Precursores de Novos Complexos e Redes de Coordenação*. Tese (Doutorado em Química) Universidade Federal de Pernambuco, Recife, 2014.

9. WANG, C.; WANG, H.; LUO, R.; LIU, C.; LI, J.; SUN, X.; SHEN, J.; HAN, W.; WANG, L. *Metal-organic framework one-dimensional fibers as efficient catalysts for activating peroxymonosulfate*. **Chemical Engineering Journal**, v. 330, p. 262-271, 2017.

10. RAHUL B, ANH P, BO W, CAROLYN K, HIROYASU F, MICHAEL O'K, OMAR MY. *High-Throughput Synthesis of Zeolitic Imidazolate Frameworks and Application to CO₂ Capture*. **Science**, v. 319: p.939-943, 2008.

11. HUANG, X-C.; LIN, Y-Y.; ZHANG, J-P.; CHEN, X-M. *Ligand-Directed Strategy for Zeolite-Type Metal-Organic Frameworks: Zinc(II) Imidazolates with Unusual Zeolitic Topologies*. **Angewand te Chemie** (International ed. in English), v. 45, p. 1557–1559, 2006.

12. PHAN, A.; DOONAN, C. J.; URIBE-ROMO, F. J.; KNOBLER, C. B.; O'KEEFFE, M.; YAGHI, O. M. *Synthesis, Structure, and Carbon Dioxide Capture Properties of Zeolitic Imidazolate Frameworks*. **Accounts of Chemical Research**, v. 43, n.1, 58–67, 2010.

13. PHAN, A.; DOONAN, C. J.; URIBE-ROMO, F. J.; KNOBLER, C. B.; O'KEEFFE, M.; YAGHI, O. M. *Synthesis, Structure, and Carbon Dioxide Capture Properties of Zeolitic Imidazolate Frameworks*. **Accounts of Chemical Research**, v. 43, n.1, 58–67, 2010.

14. LIU, S.; MA, J.; GUAN, L.; LI, J.; WEI, W.; SUN, Y. *Mesoporous CaO-ZrO₂ nano-oxides: a novel solid base with high activity and stability*. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 117, p. 466-471, 2009.

15. TRUONG, T.; HOANG, T. M.; NGUYEN, C. K.; HUYNH, Q. T. N.; PHAN, N. T. S. *Expanding applications of zeolite imidazolate frameworks in catalysis: synthesis of quinazolines using ZIF-67 as an efficient heterogeneous catalyst*. **RSC Advances**, v. 5, p. 24769-24776, 2015.

16. MOUSAVI, B.; CHAEMCHUEN, S.; MOOSAVI, B.; LUO, Z.; GHOLAMPOUR, N.; VERPOORT, F. *Zeolitic imidazole framework-67 as an efficient heterogeneous catalyst for the conversion of CO₂ to cyclic carbonates*. **New Journal of Chemistry**, v. 40, p. 5170-5176, 2016.

17. HUAN, W.; MEIPENG, J.; ZENGLU, Q.; YONGFENG, L.; RUIPING, L.; JIUHUI, Q.; XIWANG, Z. *Specific anion effects on the stability of zeolitic imidazolate framework-8 in aqueous solution*. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 259, p. 171-177, 2018.
18. AMARANTE, S.F.; RAMOS, A.L.D.; FREIRE, M.A.; MENDES, D.T.S.L. *Síntese e caracterização de redes metalorgânicas, ZIF-8 e ZIF- 67*. **Scientia Plena**, v. 12 p.1-9, 2016.
19. KOROTCENKOV, G. *Handbook of humidity measurement: Sensing Materials and technologies*. **CRC Press**;1.ed. Flórida. 2020.