

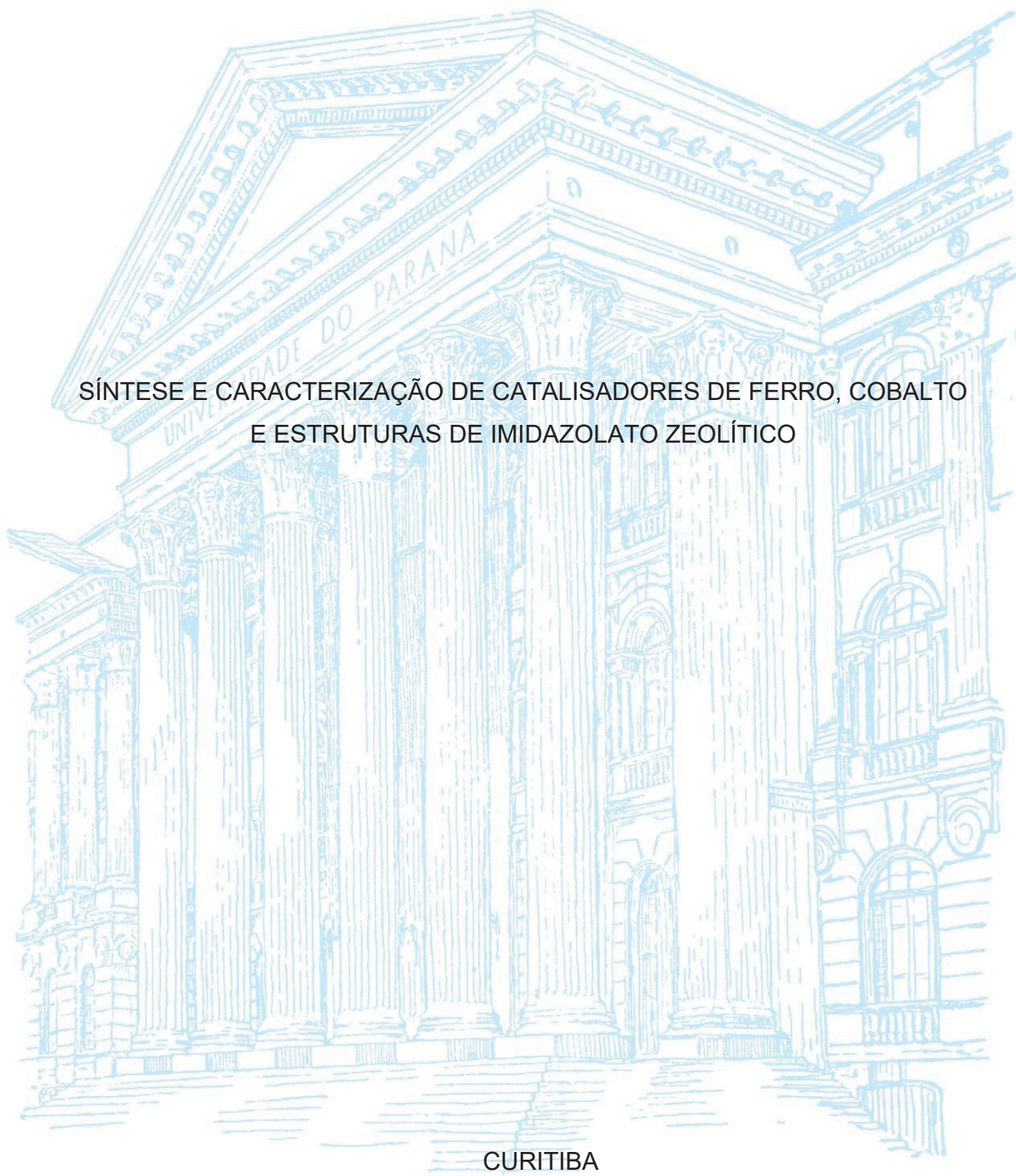
UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ

LUCAS LEOCADIO BATTISTON

SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE CATALISADORES DE FERRO, COBALTO
E ESTRUTURAS DE IMIDAZOLATO ZEOLÍTICO

CURITIBA

2025



LUCAS LEOCADIO BATTISTON

SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE CATALISADORES DE FERRO, COBALTO
E ESTRUTURAS DE IMIDAZOLATO ZEOLÍTICO

Tese apresentada ao curso de Pós-Graduação em Engenharia Química, Setor de Tecnologia, Universidade Federal do Paraná, como requisito à obtenção do título de Doutor em Engenharia Química.

Orientador: Prof. Dr. Cícero Naves de Ávila Neto

Coorientadores: Dra. Kátia Dionísio de Oliveira
Dra. Graciela I. Bolzon de Muniz

CURITIBA

2025

DADOS INTERNACIONAIS DE CATALOGAÇÃO NA PUBLICAÇÃO (CIP)
UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ
SISTEMA DE BIBLIOTECAS – BIBLIOTECA CIÊNCIA E TECNOLOGIA

Battiston, Lucas Leocadio

Síntese e caracterização de catalisadores de ferro, cobalto e estruturas de imidazolato zeolítico. / Lucas Leocadio Battiston. – Curitiba, 2025.

1 recurso on-line : PDF.

Tese – (Doutorado) - Universidade Federal do Paraná, Setor de Tecnologia, Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química.

Orientador: Prof. Dr. Cícero Naves de Ávila Neto

Coorientadora: Dra. Kátia Dionísio de Oliveira

Coorientadora: Dra. Graciela I. Bolzon de Muni

1. Catalisadores bimetálicos. 2. Sustentabilidade. 3. Estrutura de imidazolato zeolítico (ZIF-67). I. Universidade Federal do Paraná. II. Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química. III. Ávila Neto, Cícero Naves de. IV. Oliveira, Kátia Dionísio de. V. Muni, Graciela I. Bolzon de. VI. Título.

Bibliotecária: Roseny Rivelini Morciani CRB-9/1585

TERMO DE APROVAÇÃO

Os membros da Banca Examinadora designada pelo Colegiado do Programa de Pós-Graduação ENGENHARIA QUÍMICA da Universidade Federal do Paraná foram convocados para realizar a arguição da tese de Doutorado de **LUCAS LEOCADIO BATTISTON**, intitulada: **Síntese e Caracterização de Catalisadores de Ferro, Cobalto e Estruturas de Imidazolato Zeolítico**, sob orientação do Prof. Dr. CÍCERO NAVES DE ÁVILA NETO, que após terem inquirido o aluno e realizada a avaliação do trabalho, são de parecer pela sua APROVAÇÃO no rito de defesa.

A outorga do título de doutor está sujeita à homologação pelo colegiado, ao atendimento de todas as indicações e correções solicitadas pela banca e ao pleno atendimento das demandas regimentais do Programa de Pós-Graduação.

CURITIBA, 29 de Maio de 2025.

Assinatura Eletrônica

29/05/2025 13:18:25.0

CÍCERO NAVES DE ÁVILA NETO

Presidente da Banca Examinadora

Assinatura Eletrônica

29/05/2025 16:47:19.0

DIOGO PASCHOALINI VOLANTI

Avaliador Externo (INSTITUTO DE BIOCÊNCIAS, LETRAS E CIÊNCIAS
EXATAS DE SÃO JOSÉ DO RIO PRETO - IBILCE)

Assinatura Eletrônica

29/05/2025 12:42:47.0

HELTON JOSE ALVES

Avaliador Interno (UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ)

Assinatura Eletrônica

04/06/2025 10:39:40.0

BARBARA BIANCA GERBELLI

Avaliador Externo (DIAMOND LIGHT SOURCE)

Assinatura Eletrônica

29/05/2025 16:02:43.0

CRISTIANE BARBIERI RODELLA

Avaliador Externo (LABORATÓRIO NACIONAL DE LUZ SÍNCROTRON)

Dedico esse trabalho à minha amada esposa, Caroline Barino Neufeld Battiston, este projeto floresceu nutrido pelo seu amor e apoio incondicional. Sua presença constante foi o alicerce que me sustentou em cada etapa, e sua compreensão durante as incontáveis horas de ausência tornou esta jornada possível.

AGRADECIMENTOS

Meus mais sinceros agradecimentos se elevam primeiramente a Deus, pela dádiva da vida e pela constante chuva de bênçãos que me acompanham nesta jornada.

À minha família, esteio fundamental que me sustenta e me impulsiona.

À minha amada e querida esposa, Caroline Barino Neufeld Battiston, meu eterno agradecimento pelo apoio incondicional em cada decisão, pelo incentivo constante que me motiva a perseguir meus sonhos com garra e paixão.

Ao meu orientador e amigo, Prof. Dr. Cícero Naves de Ávila Neto, e à minha coorientadora e amiga, Dra. Kátia Dionísio de Oliveira, a minha profunda gratidão por acreditarem no potencial deste trabalho e pelo suporte inestimável durante toda a trajetória do doutorado.

Ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química (PPGEQ UFPR), pela valiosa oportunidade de contribuir para o avanço da pesquisa e pela minha formação acadêmica. Estendo meus agradecimentos aos professores dos Programas de Pós-Graduação em Engenharia Química, Química e Física, pelo conhecimento generosamente compartilhado.

Aos queridos colegas dos Laboratórios de Processos Catalíticos Sustentáveis (ProCatalis), Cinética e Termodinâmica Aplicada (LACTA), Laboratório de Cerâmica da Usina Piloto e Laboratório de Alimentos do PPGEAL, minha gratidão pela amizade e pelo companheirismo que enriqueceram esta jornada.

Aos membros da banca examinadora, meu reconhecimento pela generosidade em dedicar seu tempo e expertise à avaliação deste trabalho.

Agradeço também o acesso e o suporte técnico oferecidos pelo Centro de Microscopia Eletrônica (CME UFPR), pela Central Analítica Multiusuário da Usina Piloto (CAMUP UFPR), pelo Laboratório de Óptica e Instrumentação de Raios X (LORXI UFPR), pelo Laboratório de Infravermelho (LAMIV UFPR), pelo Laboratório Multiusuário de Ressonância Magnética Nuclear (LabRMN UFPR) e pela Central de Análises Multiusuários (CAM UFG).

Um agradecimento especial ao Centro Nacional de Pesquisa em Energia e Materiais CNPEM (Campinas – SP), ao ISIS Neutron and Muon Source (Didcot Oxfordshire – UK) e ao Diamond Light Source (Didcot Oxfordshire – UK) pela

concessão do tempo de feixe, e à Dra. Barbara B. Gerbelli pela valiosa assistência na linha de luz B21.

Finalmente, expresso minha sincera gratidão à Fundação Araucária de Apoio ao Desenvolvimento Científico e Tecnológico do Estado do Paraná (Convênio CV PD&I 002/2021) e ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq, processos 403645/2021-2 e 405723/2022-9) pelo essencial apoio financeiro que viabilizou a realização deste doutorado.

Pequenas causas, grandes efeitos.
(Teoria do Caos)

RESUMO

O presente trabalho investigou a síntese e caracterização de catalisadores bimetálicos (Fe-Co) suportados em γ -Al₂O₃, SiO₂, Zeólita 4A, assim como de estruturas de imidazolato zeolítico (zeolitic imidazolate frameworks, ZIFs), com foco na ZIF-67 e ZIF-8. Para os catalisadores bimetálicos suportados, a influência do suporte e da composição metálica nas propriedades estruturais e texturais foi elucidada por Difração de Raios X (DRX), Microscopia Eletrônica de Varredura com Espectroscopia por Dispersão de Elétrons (MEV-EDS), Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET), Fisissorção de N₂ e Espectroscopia no Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR). A adição de uma mínima percentagem de Fe (2%) foi suficiente para reduzir o diâmetro médio das partículas de óxido de cobalto pela metade. Acima de 2% de Fe, aumentos adicionais do metal não causaram reduções proporcionais no diâmetro médio das partículas. O diâmetro dos poros do suporte desempenhou um papel na etapa de cristalização das partículas de Fe-Co, cujos diâmetros foram semelhantes aos observados para os poros. Contudo, este fenômeno não foi observado para catalisadores monometálicos de Co. O estudo também comparou as propriedades físico-químicas da ZIF-67 e da ZIF-8, revelando diferenças na estabilidade térmica, estrutura cristalina, morfologia, área superficial e ligações químicas. Dados de DRX obtidos *in situ* sob atmosfera de H₂ forneceram informações sobre os mecanismos de redução das ZIFs. Para a ZIF-67, observou-se a formação de carbeto de cobalto (Co₂C) e Co metálico, enquanto que houve potencial formação de cianeto de zinco (Zn(CN)₂) a partir da ZIF-8. Visando a sustentabilidade na produção de ZIF-67, esta pesquisa investigou a síntese do material utilizando diferentes abordagens: em meio alcoólico (metanol) e em meio aquoso. Além disso, um aspecto importante observado foi a possibilidade de reciclar o excesso de ligante orgânico remanescente no licor, permitindo seu reuso em sínteses subsequentes. Para as sínteses em metanol, a reciclagem do licor contendo o ligante orgânico foi bem-sucedida, afetando majoritariamente o tamanho das partículas, que tiveram o diâmetro dobrado a cada reutilização. A síntese aquosa, embora viável e com relativamente alto rendimento, apresentou desafios no controle da morfologia das partículas a partir da primeira reciclagem. Os *insights* gerados por esta pesquisa não apenas aprofundam o entendimento sobre o controle de tamanho de partícula em sistemas catalíticos bimetálicos, mas também abrem caminhos promissores para o desenvolvimento de materiais com funcionalidades aprimoradas e processos de síntese mais sustentáveis, com um vasto potencial para diversas aplicações, como a catálise para novas rotas sintéticas e conversão de CO₂, o armazenamento e separação avançada de gases, o sensoriamento de alta seletividade e a liberação controlada de fármacos.

Palavras-chave: Catalisadores bimetálicos, ZIF-67, Sustentabilidade, Reciclagem, Controle de tamanho de partícula.

ABSTRACT

This study investigated the synthesis and characterization of bimetallic (Fe-Co) catalysts supported on γ -Al₂O₃, SiO₂, and Zeolite 4A, as well as zeolitic imidazolate frameworks (ZIFs), with a focus on ZIF-67 and ZIF-8. For the supported bimetallic catalysts, the influence of the support and metal composition on the structural and textural properties was elucidated by X-ray Diffraction (XRD), Scanning Electron Microscopy with Energy Dispersive Spectroscopy (SEM-EDS), Transmission Electron Microscopy (TEM), N₂ Physisorption, and Fourier Transform Infrared Spectroscopy (FTIR). The addition of a minimal percentage of Fe (2%) was sufficient to reduce the average diameter of cobalt oxide particles by half. Above 2% Fe, additional increases in the metal did not cause proportional reductions in the average particle diameter. The pore diameter of the support played a role in the crystallization step of the Fe-Co particles, whose diameters were like those observed for the pores. However, this phenomenon was not observed for monometallic Co catalysts. The study also compared the physicochemical properties of ZIF-67 and ZIF-8, revealing differences in thermal stability, crystal structure, morphology, surface area, and chemical bonds. In situ XRD data obtained under a H₂ atmosphere provided information about the reduction mechanisms of the ZIFs. For ZIF-67, the formation of cobalt carbide (Co₂C) and metallic Co was observed, while there was potential formation of zinc cyanide (Zn(CN)₂) from ZIF-8. Aiming for sustainability in ZIF-67 production, this research investigated the synthesis of the material using different approaches: in an alcoholic medium (methanol) and in an aqueous medium. Furthermore, an important aspect observed was the possibility of recycling the excess organic ligand remaining in the liquor, allowing its reuse in subsequent syntheses. For syntheses in methanol, the recycling of the liquor containing the organic ligand was successful, mainly affecting the particle size, which doubled in diameter with each reuse. Aqueous synthesis, although viable and with relatively high yield, presented challenges in controlling particle morphology from the first recycling. The insights generated by this research not only deepen the understanding of particle size control in bimetallic catalytic systems but also open promising avenues for the development of materials with enhanced functionalities and more sustainable synthesis processes, with vast potential for diverse applications such as catalysis for new synthetic routes and CO₂ conversion, advanced gas storage and separation, high-selectivity sensing, and controlled drug delivery.

Keywords: Bimetallic Catalysts, ZIF-67, Sustainability, Recycling, Particle Size Control

LISTA DE FIGURAS

FIGURA 1 - MECANISMOS DE HIDROCRAQUEAMENTO E HIDROISOMERIZAÇÃO UTILIZANDO CATALISADORES BIFUNCIONAIS.	28
FIGURA 2 - HIDROGENAÇÃO/HIDRODESOXIGENAÇÃO DE HMF CATALISADA POR CO.....	29
FIGURA 3 - ESQUEMA ESTRUTURAL DA ZEÓLITA DO TIPO LTA.....	31
FIGURA 4 - CLASSIFICAÇÃO IUPAC DE ISOTERMAS DE ADSORÇÃO.....	35
FIGURA 5 - PADRÕES DE DRX DE UMA COLUNA DE CO ₃ O ₄ POROSA E SEU RESPECTIVO PADRÃO (JCPDS 42-1467).....	38
FIGURA 6 - MICROGRAFIAS ELETRÔNICAS DE VARREDURA DOS CRISTAIS DA ZIF-67 E DAS NANOPARTÍCULAS DE CO OBTIDAS APÓS A CALCINAÇÃO DA ZIF-67 A 800 °C.....	42
FIGURA 7 - MICROGRAFIA DE MET DE CATALISADORES RECÉM CALCINADOS: (A) CO/TiO ₂ , (B) CO/SiO ₂ E (C) CO/Al ₂ O ₃	43
FIGURA 8 - MICROGRAFIA DE HRTEM DE UMA LIGA DE FE-CO COM ORIENTAÇÃO NO PLANO (110).....	44
FIGURA 9 - SNAPSHOTS DAS MOLÉCULAS DE CO ₂ EM ZIF-8 A 220 K DURANTE OS ESTÁGIOS DE DESENVOLVIMENTO, PREENCHIMENTO DE POROS E DENSIFICAÇÃO.....	56
FIGURA 10 - SISTEMA DE SÍNTESE DA ZIF-67 ATRAVÉS DO MÉTODO DE AGITAÇÃO EM TEMPERATURA AMBIENTE.	60
FIGURA 11 - TEORIA DE NUCLEAÇÃO COM (A) CENÁRIO DE ENERGIA PARA A NUCLEAÇÃO E (B) CAMINHOS DE NUCLEAÇÃO PARA CNT E NCNT	61
FIGURA 12 - APARATO UTILIZADO NA SÍNTESE DA γ -Al ₂ O ₃	69
FIGURA 13 - APARATO UTILIZADO NA SÍNTESE DOS CATALISADORES DE FE E CO.....	71
FIGURA 14 - PROCESSO SEQUENCIAL DE PREPARO DOS CATALISADORES PELO MÉTODO DE CO-PRECIPITAÇÃO DOS METAIS.....	71
FIGURA 15 - REPRESENTAÇÃO ESQUEMÁTICA DA SÍNTESE DA ZIF-67 COM RECICLAGEM DO LICOR DE IMIDAZOL.	74
FIGURA 16 - PERFIS DE TG DO PRECURSOR DE γ -Al ₂ O ₃ , DA SÍLICA AEROSIL 200 E DA ZEÓLITA 4A.	78

FIGURA 17 - PERFIS DE TG DOS CATALISADORES À BASE DE FE-CO SUPORTADOS EM (A) γ -AL ₂ O ₃ , (B) SÍLICA AEROSIL 200 E (C) ZEÓLITA 4A.....	80
FIGURA 18 - CURVAS DE ADSORÇÃO/DESSORÇÃO DE N ₂ DOS CATALISADORES À BASE DE FE-CO.....	82
FIGURA 19 - MICROGRAFIAS ELETRÔNICAS DE VARREDURA (MEV) DE (A) γ -AL ₂ O ₃ , (B) SÍLICA AEROSIL 200 E (C) ZEÓLITA 4A.....	84
FIGURA 20 - MICROGRAFIAS ELETRÔNICAS DE TRANSMISSÃO (MET) DOS CATALISADORES SUPORTADOS EM γ -AL ₂ O ₃ E DISTRIBUIÇÃO DO DIÂMETRO DAS NANOPARTÍCULAS DE FE-CO. (A–B) 10FE/AL, (C–D) 8FE/AL, (E–F) 5FE/AL, (G–H) 2FE/AL, (I–J) 0FE/AL.....	85
FIGURA 21 - MICROGRAFIAS ELETRÔNICAS DE TRANSMISSÃO (MET) DOS CATALISADORES SUPORTADOS EM SÍLICA AEROSIL 200 E DISTRIBUIÇÃO DO DIÂMETRO DAS NANOPARTÍCULAS DE FE-CO. (A–B) 10FE/SI, (C–D) 8FE/SI, (E–F) 5FE/SI, (G–H) 2FE/SI, (I–J) 0FE/SI.....	86
FIGURA 22 - MICROGRAFIAS ELETRÔNICAS DE TRANSMISSÃO (MET) DOS CATALISADORES SUPORTADOS EM ZEÓLITA 4A E DISTRIBUIÇÃO DO DIÂMETRO DAS NANOPARTÍCULAS DE FE-CO. (A–B) 10FE/Z4A, (C–D) 8FE/Z4A, (E–F) 5FE/Z4A, (G–H) 2FE/Z4A, (I–J) 0FE/Z4A.....	87
FIGURA 23 - DIÂMETRO DE PARTÍCULAS EM RELAÇÃO AO TEOR DE FE PARA CATALISADORES SUPORTADOS EM γ -AL ₂ O ₃ , SÍLICA AEROSIL 200 E ZEÓLITA 4A.....	89
FIGURA 24 - EFEITO DO TEOR DE FE EM CATALISADORES DE CO SUPORTADOS.....	91
FIGURA 25 - PADRÕES DE DRX DOS CATALISADORES DE FE-CO SUPORTADOS.....	92
FIGURA 26 - PADRÕES DE DRX DOS CATALISADORES À BASE DE FE-CO SUPORTADOS EM SIO ₂ CALCINADOS A 700°C. LINHAS DE DRX: (α) CO ₃ O ₄ , (δ) FE ₂ O ₃ E (μ) FE ₃ O ₄	94
FIGURA 27 - ESPECTROS DE FTIR DOS CATALISADORES DE FE-CO E SUPORTES. CATALISADORES SUPORTADOS EM (A–B) γ -AL ₂ O ₃ , (C–D) SÍLICA AEROSIL 200 E (E–F) ZEÓLITA 4A.....	96

FIGURA 28 - COMPORTAMENTO TÉRMICO DAS AMOSTRAS DE (A) ZIF-67 E (B) ZIF-8 EM ATMOSFERA DE N ₂ .	98
FIGURA 29 - INTENSIDADE DA DIFRAÇÃO DE RAIOS X EM RELAÇÃO AO ÂNGULO 2θ DA (A) ZIF-67 (COD N° 7236367); (B) CO ₃ O ₄ (ICSD N° 36256); (C) ZIF-8 (COD N° 2300691); E (D) ZNO (ICSD N° 49811).	100
FIGURA 30 - MICROGRAFIAS DE STEM EM CAMPO CLARO DAS NANOPARTÍCULAS DE (A) ZIF-67; (B) CO ₃ O ₄ ; (C) ZIF-8; E (D) ZNO.	101
FIGURA 31 - MICROGRAFIAS DE STEM E ANÁLISE DE ESPECTROSCOPIA DE ENERGIA DISPERSIVA (EDS) DA ZIF-67 CALCINADA 800 °C.	103
FIGURA 32 - DIFRAÇÃO DE ELÉTRON POR ÁREA SELECIONADA DAS NANOPARTÍCULAS DE (A) CO ₃ O ₄ E (B) ZNO.	105
FIGURA 33 - MICROGRAFIA DE HRTEM DAS NANOPARTÍCULAS DE CO ₃ O ₄ E ZNO.	106
FIGURA 34 - ISOTERMAS DE ADSORÇÃO/DESORÇÃO DE N ₂ E A DISTRIBUIÇÃO DO TAMANHO DE POROS DA (A-E) ZIF-67; (B-F) CO ₃ O ₄ ; (C-G) ZIF-8; E (D-H) ZNO.	108
FIGURA 35 - ESPECTROS DE FTIR DA (A) ZIF-67 E CO ₃ O ₄ ; (B) ZIF-8 E ZNO.	111
FIGURA 36 - DIFRATOGRAMAS DE RAIOS X DAS AMOSTRAS DE (A) ZIF-67 E (B) CO ₃ O ₄ SOB ATMOSFERA REDUTORA (5% H ₂ /HE) EM FUNÇÃO DA TEMPERATURA.	114
Figura 37 - DIFRATOGRAMAS DE RAIOS X DAS AMOSTRAS DE (A) ZIF-8 E (B) ZNO SOB ATMOSFERA REDUTORA (5% H ₂ /HE) EM FUNÇÃO DA TEMPERATURA.	118
FIGURA 38 - MECANISMO DE REAÇÃO PROPOSTO PARA A FORMAÇÃO DE ZN(CN) ₂ ATRAVÉS DA DECOMPOSIÇÃO TÉRMICA DA ZIF-8.	119
FIGURA 39 - RESULTADOS DA AMOSTRA DE ZIF-67 SINTETIZADA EM H ₂ O. (A) CURVA TG E DTG EM ATMOSFERA DE N ₂ . (B) ESPECTRO DE FTIR. (C) DIFRAÇÃO DE RAIOS X. (D) MICROGRAFIA ELETRÔNICA DE VARREDURA.	121
FIGURA 40 - INTENSIDADE DE DIFRAÇÃO DE RAIOS X VERSUS 2θ DAS AMOSTRAS (A) Z1M, (B) Z2M E (C) Z3M.	126

FIGURA 41 - MICROGRAFIAS ELETRÔNICAS DE VARREDURA E DISTRIBUIÇÃO DO DIÂMETRO DE PARTÍCULAS DAS AMOSTRAS Z1M, Z2M E Z3M.	129
FIGURA 42 - ISOTERMAS DE ADSORÇÃO DE N ₂ E DISTRIBUIÇÃO DO DIÂMETRO DOS POROS DA Z1M, Z2M E Z3M.....	130
FIGURA 43 - RESULTADOS DE ESPALHAMENTO DE RAIOS X A BAIXO ÂNGULO E DISTRIBUIÇÃO DO DIÂMETRO DE POROS.	133
FIGURA 44 - ESQUEMA ILUSTRATIVO DA REDUÇÃO DE MICROPOROS COM CADA RECICLAGEM DO LICOR DE IMIDAZOL.	134
FIGURA 45 - REFINAMENTO RIETVELD E DIFRAÇÃO DE RAIOS X DAS AMOSTRAS Z1H, Z2H E Z3H.	138
FIGURA 46 - MICROGRAFIAS ELETRÔNICAS DE VARREDURA E DISTRIBUIÇÃO DO TAMANHO DE PARTÍCULAS DA ZIF-67: (A) Z1H, (B) Z2H E (C) Z3H.	141
FIGURA 47 - COMPORTAMENTO TÉRMICO DAS AMOSTRAS (A) Z1H; (B) Z2H E (C) Z3H, AVALIADO POR ANÁLISE TERMOGRAVIMÉTRICA EM ATMOSFERA DE N ₂	144

LISTA DE TABELAS

TABELA 1 - SUPORTES ÓXIDOS DE ALTOS PONTOS DE FUSÃO COMUMENTE UTILIZADOS.....	26
TABELA 2 - PROCESSOS CATALÍTICOS HETEROGÊNEOS INDUSTRIAIS PROMOVIDOS POR METAIS.	33
TABELA 3 - INFLUÊNCIA NAS CARACTERÍSTICAS DE CATALISADORES SINTETIZADOS POR DIFERENTES MÉTODOS.....	46
TABELA 4 - TAMANHO DAS PARTÍCULAS DE ZIFS EM FUNÇÃO DA RAZÃO METAL/LIGANTE.....	63
TABELA 5 - PROPRIEDADES TEXTURAIS DOS CATALISADORES SUPORTADOS EM γ -AL ₂ O ₃	81
TABELA 6 - PROPRIEDADES TEXTURAIS DOS CATALISADORES SUPORTADOS EM SÍLICA AEROSIL 200.....	81
TABELA 7 - PROPRIEDADES TEXTURAIS DOS CATALISADORES SUPORTADOS EM ZEÓLITA 4A.	82
TABELA 8 - PROPRIEDADES TEXTURAIS DAS AMOSTRAS DE ZIF-67, ZIF-8, CO ₃ O ₄ E ZNO.....	109
TABELA 9 - BANDAS CARACTERÍSTICAS NOS ESPECTROS FTIR DA ZIF-67 E CO ₃ O ₄	112
TABELA 10 - BANDAS CARACTERÍSTICAS NOS ESPECTROS FTIR DA ZIF-8 E ZNO.	113
TABELA 11 - RENDIMENTOS E CARACTERÍSTICAS MORFOLÓGICAS DA ZIF-67 SINTETIZADO.	127
TABELA 12 - PROPRIEDADES MORFOLÓGICAS E TEXTURAIS DA Z1M, Z2M E Z3M.....	132
TABELA 13 - RENDIMENTOS E CARACTERÍSTICAS MORFOLÓGICAS DO ZIF-67 SINTETIZADA COM H ₂ O.	136
TABELA 14 - DADOS DO CRISTAL E REFINAMENTO DE ESTRUTURA PARA AS AMOSTRAS DE ZIF-67 SINTETIZADA COM H ₂ O.....	137

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO	17
1.1 JUSTIFICATIVA	18
1.2 OBJETIVOS	20
1.2.1 Objetivo geral	20
1.2.2 Objetivos específicos.....	21
2 REVISÃO DE LITERATURA	22
2.1 CATÁLISE	22
2.2 CATALISADORES	23
2.2.1 Componentes Ativos	23
2.2.2 Suportes	25
2.2.3 Promotores	31
2.3 TÉCNICAS DE CARACTERIZAÇÃO DE CATALISADORES HETEROGÊNEOS E ESTRUTURAS DE IMIDAZOLATO ZEOLÍTICO	34
2.4 PREPARO DE CATALISADORES HETEROGÊNEOS.....	45
2.4.1 Método por Impregnação	46
2.4.2 Método Sol-gel	47
2.4.3 Método por Precipitação e Co-precipitação.....	47
2.5 PROPRIEDADES E CARACTERÍSTICAS DOS CATALISADORES DE FERRO E COBALTO E SUAS APLICAÇÕES	48
2.5.1 Atividade e Seletividade	49
2.6 ESTRUTURAS METAL-ORGÂNICAS (MOFS).....	53
2.7 ESTRUTURAS ZEOLÍTICAS DE IMIDAZOLATO (ZIFS).....	54
2.7.1 Estrutura de Imidazolato Zeolítico 8 (ZIF-8)	54
2.7.2 Estrutura de Imidazolato Zeolítico 67 (ZIF-67)	58
2.8 MÉTODOS DE SÍNTESE PARA AS ZIFS	60
2.9 AJUSTE DAS PROPRIEDADES DAS ZIFS.....	61
2.9.1 Razão Metal/Ligante	61
2.9.2 Tempo de síntese.....	63
2.9.3 Tipo de Solvente	65
2.10 CONSIDERAÇÕES FINAIS DA REVISÃO DE LITERATURA	66
3 MATERIAIS E MÉTODOS	67
3.1 CONSIDERAÇÕES INICIAIS	67

3.2 SÍNTESE E PREPARAÇÃO DOS SUPORTES	68
3.2.1 Preparação da Zeólita 4A.....	68
3.2.2 Síntese da Gama-Alumina (γ -Al ₂ O ₃)	68
3.2.3 Sílica Aerosil 200.....	70
3.3 PREPARAÇÃO DOS CATALISADORES.....	70
3.3.1 Síntese dos Catalisadores de Ferro e Cobalto Suportados.....	70
3.3.2 Síntese da ZIF-8 com metanol	72
3.3.3 Síntese da ZIF-67 com metanol	72
3.3.4 Síntese da ZIF-67 com água	72
3.3.5 Reciclo do licor imidazólico da ZIF-67	73
3.3.6 Síntese dos Catalisadores Óxidos de Zinco e Cobalto a partir das ZIFs.....	74
3.4 CARACTERIZAÇÃO DOS SUPORTES E CATALISADORES.....	74
3.4.1 Análise Termogravimétrica (ATG).....	74
3.4.2 Difração de Raios X (DRX).....	75
3.4.3 Difração de Raios X <i>in situ</i>	75
3.4.4 Espalhamento de Raios X a Baixo Ângulo (SAXS)	75
3.4.5 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)	76
3.4.6 Microscopia Eletrônica de Transmissão de Alta Resolução (HRTEM).....	76
3.4.7 Fisissorção de Nitrogênio	76
3.4.8 Espectroscopia Vibracional na Região do Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR).....	77
4 APRESENTAÇÃO DOS RESULTADOS	78
4.1 CATALISADORES DE FERRO E COBALTO SUPORTADOS	78
4.2 SÍNTESE DA ZIF-8 E ZIF-67 COM METANOL	98
4.3 SÍNTESE DA ZIF-67 COM ÁGUA	121
4.4 RECICLO DO LICOR IMIDAZÓLICO DA ZIF-67 COM METANOL.....	125
4.5 RECICLO DO LICOR IMIDAZÓLICO DA ZIF-67 COM ÁGUA.....	136
5 CONCLUSÃO E TRABALHOS FUTUROS	146
REFERÊNCIAS.....	148
APÊNDICE 1	184
ANEXO 1.....	206

1 INTRODUÇÃO

A busca por catalisadores otimizados para diversas aplicações industriais tem impulsionado a exploração de materiais com propriedades texturais e morfológicas controladas. Nesse contexto, catalisadores à base de Co-Fe são reconhecidos por sua versatilidade (CORNELL; SCHWERTMANN, 2003; GAO et al., 2023; VASILEV et al., 2022; ZHANG et al., 2022a) e estabelecem uma conexão promissora com as estruturas metal-orgânicas (MOFs), em particular as ZIFs.

A seleção do método de preparo é crucial na síntese de catalisadores de Co/Fe, pois define as características finais do material, influenciadas por fatores como: composição química, tamanho e morfologia das nanopartículas, e a interação com o suporte (JONGH; JONG, 2017). A interação com o suporte, em particular, pode afetar significativamente as propriedades eletrônicas e a morfologia das nanopartículas, especialmente em tamanhos inferiores a 1-2 nm. O tamanho do grão e do poro, a área superficial e a dispersão da fase ativa são determinantes para a atividade e seletividade do catalisador, enquanto as propriedades mecânicas e a estabilidade térmica definem sua durabilidade e aplicabilidade em processos industriais (SCHMAL, 2016).

As estruturas metalorgânicas (MOFs) são uma classe de materiais altamente cristalinos e microporosos. Eles são formados pela combinação de blocos estruturais através de uma série de ligações de coordenação entre íons metálicos inorgânicos e ligantes orgânicos (AHMED et al., 2019). Recentemente, as estruturas de MOFs têm atraído a atenção de pesquisadores devido à sua combinação de características específicas, como estrutura ajustável, tamanho de poros regulável, grande área de superfície, morfologia flexível e excelente capacidade catalítica (GUO et al., 2019).

As estruturas de imidazolato zeolítico (ZIFs), uma subclasse dos materiais metal-orgânicos (MOFs), destacam-se por sua alta área superficial, o que garante sua aplicabilidade em diversas áreas, como catálise, separação de gases e supercapacitores (JIANG et al., 2013; QIAN; SUN; QIN, 2012). Nesses materiais, não apenas o método, mas também as condições de síntese, influenciam as propriedades, possibilitando a otimização das características e desempenho durante as aplicações. As ZIFs combinam os benefícios das zeólitas e dos MOFs (BIBI; PERVAIZ; ALI, 2021), apresentando excepcionais estabilidades térmica e química. Até o momento, mais de 150 estruturas ZIFs foram sintetizadas, tais quais: a ZIF-67 e a ZIF-8 se destacando por suas propriedades texturais e morfológicas específicas, como grandes áreas

superficiais (área > 1700 m² g⁻¹) (DUAN; YU; HU, 2022), alta estabilidade térmica (temperatura de decomposição > 723 K) (YANG et al., 2022) e a flexibilidade de gerar cristais com tamanhos precisos (KONNO et al., 2020).

Em geral, a atividade dos catalisadores em algumas reações é determinada pelas suas características texturais, morfológicas e eletrônicas (GHOLAMI; TIŠLER; RUBÁŠ, 2021). As técnicas de preparação e pré-tratamento desempenham um papel fundamental na otimização dessas propriedades (BUDIMAN et al., 2012), permitindo controlar o tamanho e a forma das nanopartículas (DANISH et al., 2020). No entanto, estipular as características texturais e morfológicas das nanopartículas continua sendo um desafio devido à complexidade do crescimento das nanopartículas (CAMPOS et al., 2015).

O tamanho das partículas exerce uma influência significativa na atividade catalítica de diversas reações. Por exemplo, na síntese de Fischer-Tropsch, a atividade de catalisadores de Co suportados aumenta à medida que o tamanho das partículas diminui, atingindo um máximo em torno de 6 nm (BEZEMER et al., 2006; BORG et al., 2008; RANE et al., 2012). Pequenas partículas de Fe também são mais ativas para a formação de olefinas e hidrocarbonetos leves, incluindo CH₄ (LIU; CHEN; ZHANG, 2015). No entanto, existem reações, como a hidrogenação do benzeno em Pt/SiO₂, que são insensíveis ao tamanho das partículas (CHE; BENNETT, 1989).

As razões para essas diferenças na dependência da atividade catalítica em relação ao tamanho das partículas estão relacionadas aos tipos de sítios catalíticos geometricamente possíveis em partículas com um determinado diâmetro. Por exemplo, a ligação π na quimissorção de CO durante a síntese de Fischer-Tropsch é dissociada em locais de borda escalonada, que não são geometricamente possíveis abaixo de um tamanho de partícula específico (BATTISTON et al., 2023). Além disso, partículas maiores têm uma relação área/volume menor e interagem mais fracamente com o suporte, resultando em maior redutibilidade (ÁVILA-NETO et al., 2013).

1.1 JUSTIFICATIVA

A justificativa para o desenvolvimento deste trabalho parte da premissa de que um estudo sobre a metodologia de síntese e preparo de catalisadores metálicos influenciarão nas propriedades morfológicas e estruturais dos mesmos. Consequentemente as características intrínsecas dos materiais podem favorecer a performance catalítica durante sua aplicação. Além disso, a escolha dos metais, o

método de síntese e o preparo de um catalisador para reações de catálise heterogênea, devem ser realizadas considerando os diversos fatores que possam vir a limitar seu desempenho durante a reação.

A escolha do ferro por exemplo, foi realizada por conta de uma melhor relação custo/benefício, sendo encontrado em maior abundância na natureza. Além disso, resultados publicados na literatura recentemente reportaram que esse metal comprovadamente apresentou uma atividade elevada para um dos processos de produção de hidrogênio, *Water-Gas Shift (WGS)*, processo esse que utiliza monóxido de carbono e água como precursor, podendo o monóxido de carbono ser obtido através da transformação da biomassa residual (GUPTA; KUMAR; MAITY, 2021; TEIMOURI; ABATZOGLOU; DALAI, 2021). Já a escolha do cobalto foi realizada devido à alta dispersão nos suportes e a alta atividade na adsorção de hidrogênio, propriedades fundamentais em reações de hidrogenação. Além disso, catalisadores de cobalto podem ser aplicados na oxidação de hidrocarbonetos, compostos orgânicos voláteis, decomposição de óxido nítrico, produção de biodiesel, etc. (CLOHESSY; KWAPINSKI, 2020; PENG et al., 2022; ZHENG et al., 2024).

Em relação a síntese dos catalisadores de Fe e Co suportados, foi escolhido o método de co-precipitação devido a facilidade e economia que a técnica oferece. Além disso, essa técnica permite controlar as propriedades morfológicas e texturais dos materiais. Esse controle é realizado através da manipulação das variáveis de síntese como temperatura, pH, agitação e tempo de envelhecimento (SCHWARZ; CONTESCU; CONTESCU, 1995).

No que diz respeito à escolha dos suportes aplicados a esses tipos de catalisadores, os mais empregados são alumina, sílica, zeólitas (SILVA, 2018). Isso por que esses materiais promovem determinadas propriedades texturais e morfológicas aos catalisadores, além de poderem ser ativos do ponto de vista reacional, em alguns tipos de reações catalíticas heterogêneas, como por exemplo a isomerização do n-hexano (OLIVEIRA, 2012). Além disso, esses suportes podem aumentar a atividade dos catalisadores devido a interação eletrônica com metal ancorado, além de influenciar no tamanho do cristal, dispersão metálica, e colaborar na transferência de massa dos produtos/reagentes, força mecânica e estabilidade térmica desses materiais (GHOLAMI; TIŠLER; RUBÁŠ, 2021). Sendo assim, a escolha de um suporte adequado promove o contato entre os reagentes e a fase ativa dos catalisadores, bem como a difusão de produtos durante a reação catalítica

heterogênea (CARVALHO, 2014). Neste trabalho, a γ -Al₂O₃, a sílica pirogênica (Aerosil 200) e a zeólita 4A serão utilizadas como suportes.

Em paralelo ao estudo dos catalisadores metálicos, esta pesquisa também investigará estruturas metal-orgânicas (MOFs), em específico as estruturas de imidazolato zeolítico (ZIFs), que representam uma classe de materiais microporosos promissores para varias áreas da ciência como: catálise, separação e armazenamento de gases, sensoriamento, liberação de fármacos, etc. (GUO et al., 2019; NAZIR et al., 2025; PENG et al., 2022; WANG et al., 2024b). A otimização dos métodos de preparo desses materiais pode auxiliar no controle da morfologia, tamanho de cristais e poros, permitindo sua aplicação em diversas áreas, incluindo separação de gases, catálise, armazenamento de energia e liberação controlada de fármacos (SAHU et al., 2025; SANI; KHEZERLOU; MCCLEMENTS, 2024; SHAHSAVARI et al., 2022a). A combinação de propriedades como alta área superficial, estabilidade térmica e química confere às ZIFs vantagens significativas em relação aos materiais microporosos tradicionais, como as zeólitas inorgânicas (KOUSER et al., 2022; SANI; KHEZERLOU; MCCLEMENTS, 2024). Adicionalmente, as ZIFs ainda são utilizadas como templates para formação de óxidos metálicos, como por exemplo Co₃O₄ e ZnO, para aplicações como supercapacitores e sensores de gases (GONG et al., 2022; DROBEK et al., 2016).

Neste contexto, espera-se que esta pesquisa contribua significativamente para o avanço do conhecimento na área de síntese de materiais, fornecendo insights valiosos sobre a síntese, caracterização e aplicação tanto dos catalisadores de Fe e Co, quanto das ZIFs, podendo impulsionar o desenvolvimento de novos materiais com desempenho aprimorado para diversas aplicações industriais e tecnológicas, contribuindo para a sustentabilidade e inovação.

Diante do exposto e das informações apresentadas como justificativa para a realização e o desenvolvimento desse trabalho, os principais objetivos são apresentados a seguir.

1.2 OBJETIVOS

1.2.1 Objetivo geral

Investigar a influência do tipo de suporte (γ -alumina, sílica e zeólita 4A) e da concentração de metais (Fe e Co) na formação de precursores catalíticos, empregando técnicas de caracterização como TGA, DRX, TEM, BET e FTIR, para

identificar as condições que promovem características favoráveis à atividade catalítica;

Comparar as propriedades físico-químicas e estruturais de ZIF-8 e ZIF-67 sintetizadas por diferentes métodos, utilizando TGA, DRX, TEM, BET e FTIR, visando compreender como a rota de síntese impacta a formação dessas estruturas e seu potencial para futuras aplicações.

1.2.2 Objetivos específicos

Avaliar o impacto do teor de Fe e Co na distribuição e aglomeração de nanopartículas metálicas;

Otimizar a síntese da ZIF-67 através da reutilização do licor inicial rico em ligante orgânico, visando não apenas aumentar o rendimento, mas também reduzir os custos do processo e explorar a sustentabilidade da síntese;

Analisar detalhadamente a estrutura cristalina da ZIF-67 (original e sintetizada com licor reciclado) por refinamento Rietveld de difratogramas de raios X, a fim de compreender as implicações estruturais da reciclagem do ligante;

Investigar o comportamento térmico e as transformações de fase das ZIFs (ZIF-8 e ZIF-67) e seus óxidos metálicos correspondentes (ZnO e Co₃O₄) sob atmosfera redutora de H₂, utilizando a técnica de Difração de Raios X *in situ* para monitorar a evolução das fases e a formação de novas espécies.

2 REVISÃO DE LITERATURA

2.1 CATÁLISE

A catálise, um fenômeno fundamental para a vida e a indústria, permeia todos os aspectos de nossa existência. Desde os processos biocatalíticos que nos permitem ler e respirar até a síntese de amônia de Haber-Bosch, que sustenta grande parte da população mundial, a catálise se revela como uma ciência essencial (LEFFERTS; HANEFELD; BITTER, 2017).

Historicamente, a catálise tem sido objeto de estudo e aplicação desde o início do século XIX. Davy, em 1816, utilizou o princípio da catálise na criação da lâmpada de segurança para minas, e Berzelius, em 1835, formalizou o conceito. No entanto, foi apenas no início do século XX, com os experimentos de Mittasch, que a catálise ganhou uma base empírica sólida (CHORKENDORFF; NIEMANTSVERDRIET, 2003).

Avanços na compreensão dos mecanismos catalíticos ocorreram com a introdução da cinética de Langmuir-Hinshelwood na década de 1920. Por décadas, a análise cinética foi o principal método de estudo da catálise (CHORKENDORFF; NIEMANTSVERDRIET, 2003).

Atualmente, a catálise é dividida em três áreas principais: homogênea, heterogênea e biocatálise. Cada uma delas desempenha um papel crucial em diversos setores, desde a produção de combustíveis e produtos químicos até a indústria farmacêutica e a nanotecnologia (LEFFERTS; HANEFELD; BITTER, 2017).

Na catálise homogênea, o catalisador e reagentes compartilham a mesma fase, como em reações líquidas ou gasosas (CHORKENDORFF; NIEMANTSVERDRIET, 2003). No entanto, essa área enfrenta desafios em escala industrial devido a restrições de temperatura e pressão, e à necessidade de separação do catalisador (RICHARDSON, 1989).

Na catálise heterogênea, o catalisador e os reagentes encontram-se em fases distintas, geralmente sólidos interagindo com gases ou líquidos. Essa área domina a indústria química. Apesar da complexidade dos mecanismos e da dificuldade de estudo detalhado das superfícies catalíticas, a praticidade e a eficiência dos catalisadores heterogêneos os tornam indispensáveis em aplicações industriais (RICHARDSON, 1989).

Na catálise enzimática, as enzimas, catalisadores biológicos de natureza proteica (CHORKENDORFF; NIEMANTSVERDRIET, 2003), ocupam um espaço intermediário entre os catalisadores homogêneos e heterogêneos, combinando

características de ambos. O potencial da catálise enzimática para aplicações industriais é vasto, abrangendo setores como alimentos, farmacêuticos e biotecnologia. No entanto, desafios como a instabilidade das enzimas em condições severas e a necessidade de técnicas eficientes de imobilização em substratos ainda precisam ser superados (RICHARDSON, 1989).

O presente estudo delimita seu escopo à catálise heterogênea, com o objetivo de investigar os catalisadores heterogêneos, suas propriedades fundamentais, os métodos de síntese, as principais caracterizações e suas aplicações.

2.2 CATALISADORES

Embora alguns materiais catalíticos sejam compostos de substâncias únicas, a maioria dos catalisadores possui três tipos de componentes facilmente distinguíveis: (1) componentes ativos, (2) um suporte ou transportador e (3) promotores. Os três tipos de componentes serão apresentados nas próximas seções.

2.2.1 Componentes Ativos

A funcionalidade primordial de um catalisador reside em seus componentes ativos, os quais desencadeiam a reação química desejada. A seleção criteriosa desses componentes configura-se como a etapa inaugural no design de um catalisador eficaz (RICHARDSON, 1989). Nesse contexto, um critério central no design de catalisadores é maximizar a dispersão do metal ativo, de modo que a maior reatividade por quantidade de metal carregado no catalisador possa ser alcançada (TEOH, 2021). Além disso, como a catálise é um fenômeno de superfície, é vantajoso aumentar a área superficial das partículas metálicas catalíticas, garantindo maior quantidade de sítios ativos disponíveis para reagir (LEFFERTS; HENSEN; NIEMANTSVERDIET, 2017).

Tipicamente, em catalisadores heterogêneos, os metais estão presentes na forma de nanopartículas, expondo a maior área de sítios ativos possível às moléculas reagentes da fase gasosa ou líquida (NØRSKOV et al., 2008). No entanto, durante as reações, os catalisadores estão sujeitos a transformações de fase e morfológicas, e o entendimento dessa variabilidade dinâmica é uma tarefa complexa (VOGT; WECKHUYSEN, 2022). Além disso, a questão da natureza dos sítios ativos e da dependência da estrutura dos catalisadores heterogêneos tem sido debatida por quase um século (NØRSKOV et al., 2008).

Em 1925, em uma contribuição marcante para a teoria catalítica, o Dr. Hugh Stott Taylor (1890-1974) sugeriu que uma reação química catalisada não é catalisada sobre toda a superfície sólida do catalisador, mas apenas em certos 'sítios ativos' ou centros, os quais podem ser compostos por um átomo ou um conjunto de átomos situados em superfícies defeituosas (PAN et al., 2018). Com base nessa teoria, os sítios ativos podem ser classificados em três categorias principais: sítios ácido-base, sítios redox e sítios metálicos (SCHMAL, 2016).

Sítios Ácido-Base:

Sítios com características ácido-base são essenciais para catalisar reações que envolvem a transferência de prótons ou pares de elétrons. Segundo a teoria de Brønsted-Lowry, um ácido doa prótons, enquanto uma base os aceita. Já a teoria de Lewis define ácidos como aceptores de pares de elétrons e bases como doadores (HATTORI, 2001). Em catalisadores sólidos ácidos, os sítios ácidos de Brønsted (doadores de prótons) e Lewis (aceptores de elétrons) atuam sinergicamente. A formação ou quebra de ligações covalentes é comum nesses processos (VOGT; WECKHUUSEN, 2022). Um exemplo clássico é o craqueamento catalítico do petróleo, onde zeólitas com diferentes sítios ácidos quebram hidrocarbonetos pesados em frações mais leves (FERREIRA et al., 2022).

Sítios Redox:

Sítios redox promovem reações de oxidação-redução, nas quais ocorre a transferência de elétrons entre os reagentes. A mudança no estado de valência do sítio ativo durante o ciclo catalítico é a característica que define esses sítios (VOGT; WECKHUUSEN, 2022). Eles diminuem a barreira de ativação para a transferência de elétrons, aumentando a velocidade da reação (MILLS, 1989). Tanto ligações iônicas quanto covalentes podem ser formadas em sítios redox. Suas aplicações incluem oxidação seletiva para produção de compostos orgânicos oxigenados, isomerização e desidrogenação de alcanos (FERREIRA et al., 2022).

Sítios Metálicos:

Sítios metálicos envolvem a interação de moléculas reagentes (adsorvatos) com a superfície de um metal. A ligação química formada é um híbrido entre ligações covalentes e metálicas. Frequentemente, múltiplos átomos metálicos atuam em

conjunto para estabilizar o estado de transição da reação (VOGT; WECKHUYSSEN, 2022). A estrutura e a morfologia do metal são cruciais para a atividade catalítica. Aspectos como a distância interatômica, defeitos superficiais e a orientação dos planos cristalinos expostos influenciam a adsorção e a reatividade das moléculas. O "efeito de suporte" também é importante, onde o material de suporte interage com o metal e modula suas propriedades catalíticas (BOUDART, 1985; FERREIRA et al., 2022). Reações catalisadas por sítios metálicos incluem hidrogenação, descarboxilação e síntese de Fischer-Tropsch.

Conforme evidenciado, a atividade catalítica depende intrinsecamente da eficácia dos sítios ativos. No entanto, por se tratar de um fenômeno de superfície, a área superficial das partículas metálicas catalíticas desempenha um papel fundamental. Neste contexto, a dispersão dessas partículas em escala nanométrica sobre um suporte pode auxiliar no aumento da densidade de sítios ativos, além de induzir alterações estruturais e eletrônicas, de forma a potencializar o desempenho catalítico (LEFFERTS; HENSEN; NIEMANTSVERDIET, 2017).

2.2.2 Suportes

Conforme mencionado anteriormente, a dispersão da fase ativa em um suporte é uma estratégia eficaz para otimizar o desempenho catalítico. Os suportes desempenham funções cruciais, incluindo a manutenção de alta área superficial da fase ativa (RICHARDSON, 1989) e a facilitação da transferência de massa e calor (LEFFERTS; HENSEN; NIEMANTSVERDIET, 2017). A necessidade de transferência eficiente de calor decorre da natureza exotérmica ou endotérmica das reações catalíticas. Além disso, os suportes devem garantir a estabilidade térmica da fase ativa, prevenindo a sinterização, o que requer um ponto de fusão superior ao do componente ativo (RICHARDSON, 1989). A TABELA 1 lista diversos materiais com altos pontos de fusão utilizados como suportes catalíticos.

A capacidade de manipular as propriedades texturais dos suportes é um fator determinante para o desempenho catalítico (RICHARDSON, 1989). Nesse contexto, suportes sintéticos como alumina (Al_2O_3), sílica (SiO_2) e zeólitas, apresentados na TABELA 1, destacam-se por sua produção em larga escala e propriedades controladas. Esses materiais exibem áreas superficiais elevadas ($100\text{--}300\text{ m}^2\text{ g}^{-1}$) e alta estabilidade, características essenciais para aplicações catalíticas (SCHMAL, 2016).

TABELA 1 - SUPORTES ÓXIDOS DE ALTOS PONTOS DE FUSÃO COMUMENTE UTILIZADOS.

Tipo	Óxido	Ponto de fusão (°C)
Básico	MgO	3073
	CaO	2853
	Ca ₂ SiO ₄	2407
	BaO	2196
	Ca ₃ SiO ₅	2173
Anfótero	ThO ₂	2323
	ZrO ₂	2988
	CeO ₂	2873
	Cr ₂ O ₃	2708
	La ₂ O ₃	2588
	α-Al ₂ O ₃	2318
Neutro	TiO ₂	2113
	MgAl ₂ O ₄	2408
	MgCr ₂ O ₄	2300
	ZnCr ₂ O ₄	2173
	ZnAl ₂ O ₄	2100
	CaSiO ₃	1813
Ácido	γ-Al ₂ O ₃	2318
	SiO ₂	1973
	SiO ₂ – Al ₂ O ₃	1818

FONTE: Richardson (1989).

O óxido de alumínio (Al₂O₃) exibe polimorfismo, apresentando diversas fases, incluindo a estável α-Al₂O₃ e as metaestáveis γ, η, δ, θ, κ e χ-Al₂O₃ (WANG et al., 2008). Dentre estas, a γ-Al₂O₃ destaca-se devido às suas propriedades químicas, morfológicas e texturais, que a tornam aplicável em uma ampla gama de áreas tecnológicas, como indústrias automotivas, petroquímicas e tratamento de água (ROZITA; BRYDSON; SCOTT, 2010; URBONAVICIUS et al., 2020). Diversos métodos de síntese são empregados para a obtenção da γ-Al₂O₃, incluindo sol-gel, hidrólise de alcóxidos de alumínio, decomposição térmica de sulfato de alumínio e precipitação com sais inorgânicos. A escolha do método influencia diretamente as propriedades finais do material, como morfologia e textura (PARIDA et al., 2009; POTDAR et al., 2007; WANG et al., 2008). Dentre os métodos mencionados, a

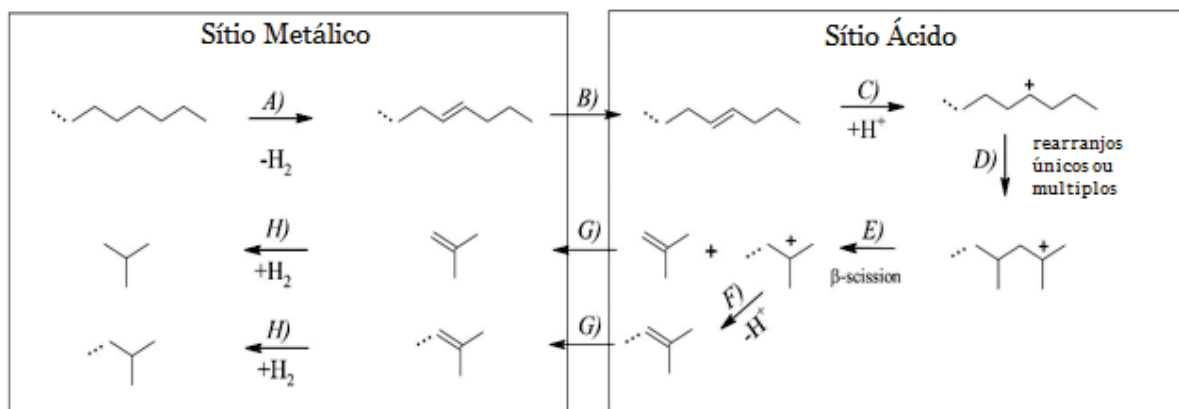
precipitação de sais inorgânicos em fase líquida tem se mostrado uma abordagem eficaz para a síntese do precursor da $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, a γ -boehmita (PARIDA et al., 2009).

A textura e a morfologia da γ -boehmita ($\text{AlO}(\text{OH})$), precursor da $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, juntamente com o método de preparação, determinam as propriedades finais da $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ (URBONAVICIUS et al., 2020). O controle preciso de parâmetros de síntese, como pH e natureza dos reagentes, possibilita a obtenção de um precursor com propriedades controladas e reprodutíveis, como tamanho de partículas, morfologia e distribuição de poros, o que é essencial para aplicações catalíticas (POTDAR et al., 2007). Além disso, a $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ apresenta alta estabilidade térmica e química, morfologia porosa e características ácido-base, que a tornam versátil tanto como catalisador quanto como suporte catalítico (URBONAVICIUS et al., 2020).

Como suporte, a $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ oferece propriedades texturais e estruturais vantajosas, incluindo alta área superficial ($50\text{-}300\text{ m}^2\text{ g}^{-1}$), mesoporosidade ($5\text{-}15\text{ nm}$), volume de poros elevado (aproximadamente $0,6\text{ cm}^3\text{ g}^{-1}$) e estabilidade térmica, além da capacidade de ser moldada em extrudada em pellets mecanicamente estáveis (CHORKENDORFF; NIEMANTSVERDIET, 2003). No entanto, a acidez inerente da $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ pode levar a reações secundárias indesejáveis, como craqueamento, isomerização e formação de coque, resultando em produtos indesejados e desativação do catalisador (RICHARDSON, 1989). Por outro lado, em algumas aplicações, a acidez do suporte pode ser explorada para adicionar dupla funcionalidade à catálise, como em reações de hidroprocessamento.

O hidroprocessamento é um conjunto de processos químicos utilizados na indústria de refino de petróleo para converter hidrocarbonetos pesados em produtos mais leves e valiosos. Nestes processos, catalisadores bifuncionais, com sítios metálicos para hidrogenação/desidrogenação e sítios ácidos de Brønsted para isomerização/craqueamento, são empregados para fracionar hidrocarbonetos de cadeias longas em diesel, nafta, querosene, etc. (LINK; AHAD; DE KLERK, 2021; MA; DALAI, 2021; NEUNER et al., 2021; SILVA, 2018). A otimização da quantidade de sítios ácidos e metálicos é crucial para o desempenho catalítico, pois estes são responsáveis pelo fracionamento de hidrocarbonetos pesados (LINK; AHAD; DE KLERK, 2021; MA; DALAI, 2021), conforme ilustrado na FIGURA 1.

FIGURA 1 - MECANISMOS DE HIDROCRACQUEAMENTO E HIDROISOMERIZAÇÃO UTILIZANDO CATALISADORES BIFUNCIONAIS.



FONTE: Link, Ahad e De Klerk (2021).

O mecanismo de hidroprocessamento apresentado na FIGURA 1 é descrito em sequência reacional nos diferentes sítios. A) Inicialmente ocorre a desidrogenação da parafina no sítio metálico; B) Dessorção do alceno no sítio metálico e difusão para o sítio ácido; C) Protonação do alceno no sítio ácido formando um carbocátion; D) Craqueamento ou ramificação no carbono secundário, formando um carbono terciário; E) Rompimento da ligação C-C no carbocátion (β -cisão) formando carbocátion de cadeia curta e alceno de cadeia curta; F) Desprotonação do carbocátion para formar um alceno; G) Dessorção do alceno do sítio ácido e difusão para o sítio metálico e H) Hidrogenação do alceno no sítio metálico para formar um alcano (CHOI et al., 2022; LINK; AHAD; DE KLERK, 2021; NEUNER et al., 2021).

Além da alumina, a sílica é outro suporte amplamente utilizado devido às suas propriedades texturais. As sílicas pirogênicas, como o Aerosil, são produzidas pela queima de tetraclorosilano ($SiCl_4$) na presença de $O_2/H_2/N_2$. As propriedades dessas sílicas são influenciadas pelas condições de síntese, como temperatura, velocidade e turbulência da chama, e razão de reagentes (GUN'KO et al., 2005).

As sílicas pirogênicas apresentam diversas propriedades vantajosas, incluindo:

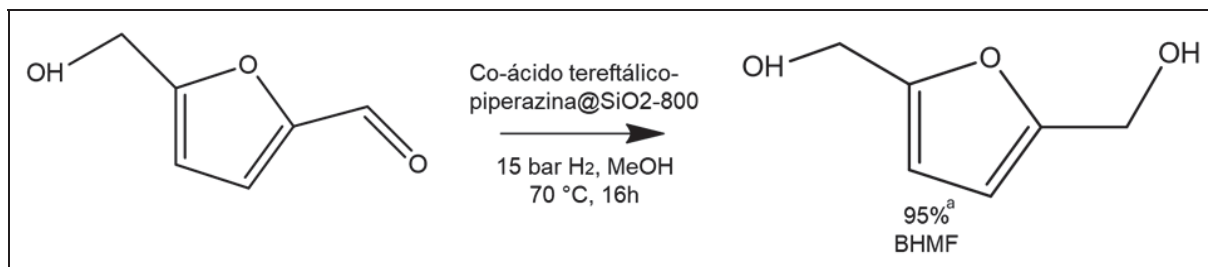
- Rugosidade da forma esférica de nanopartículas não porosas;
- Hierarquia estrutural;
- Baixa densidade volumétrica ($0,02-0,13 \text{ g cm}^{-3}$);
- Menor adsorção de H_2O em relação à sílica gel porosa.

Essas propriedades vantajosas são resultado da estrutura única da sílica pirogênica, que consiste em um pó branco e fino, com diâmetro médio de partículas

variando entre 100-200 nm. Sua estrutura é dominada por unidades Si-O-Si, unidas por ligações siloxanas formadas pelas interações ácido-base entre os grupos silanóis (SiOH) e os grupos dissociados (SiO⁻) (SANTOS et al., 2018). As ligações Si-O dispostas na superfície reagem com a umidade do ar, originando grupos silanóis, o que torna o material altamente hidrofílico (BARTHEL; RÖSCH; WEIS, 2005; SANTOS et al., 2018).

A sílica, em comparação com a alumina, apresenta menor estabilidade térmica, especialmente em ambientes úmidos, onde há tendência à formação de hidróxidos que se decompõem facilmente em óxidos e água quando submetidos a altas temperaturas. Essa característica pode limitar sua aplicação como suporte catalítico em processos operados acima de 300 °C. No entanto, mesmo com essa desvantagem, a sílica pirogênica ainda pode ser utilizada em diversas aplicações como hidrogenações, polimerizações e oxidações. Por exemplo, Chandrashekhara et al. (2022) utilizaram um catalisador heterogêneo de cobalto suportado em sílica (Aerosil OX-50) na hidrogenação de HMF com metanol (FIGURA 2), obtendo alta seletividade para 2,5-bis(hidroximetil)furano (BHMF).

FIGURA 2 - HIDROGENAÇÃO/HIDRODESOXIGENAÇÃO DE HMF CATALISADA POR Co.



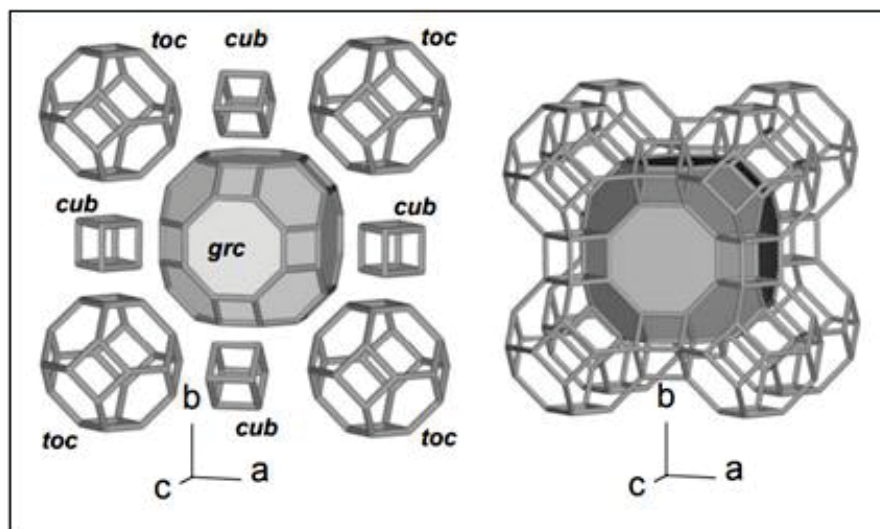
FONTE: Chandrashekhara et al. (2022).

Além de suas aplicações como suportes catalíticos, a sílica e a alumina demonstram versatilidade ao serem utilizadas como matérias-primas na síntese de zeólitas, materiais de grande importância na catálise e em outras áreas. As zeólitas são aluminossilicatos cristalinos que apresentam razões Si/Al variáveis, o que influencia diretamente suas propriedades, como a acidez e a hidrofobicidade. Essa variação na razão Si/Al resulta em diferentes tamanhos de poros, como por exemplo, os microporos presentes na zeólita ZSM-5 (SCHMAL, 2016), amplamente utilizada em processos de craqueamento e isomerização de hidrocarbonetos.

Atualmente, mais de 150 estruturas zeolíticas sintéticas são conhecidas, expandindo significativamente as possibilidades de aplicação desses materiais. Embora as zeólitas também ocorram naturalmente em forma de minerais, as sintéticas ganharam popularidade desde sua introdução na década de 1940, impulsionadas pela capacidade de controlar suas propriedades durante a síntese (LOIOLA et al., 2012; UGAL; HASSAN; ALI, 2010). Essa popularidade se reflete em sua ampla utilização em diversas aplicações industriais, incluindo adsorção de gases e vapores, secagem de gases e líquidos, catálise e refino de petróleo (MOREIRA et al., 2018; UGAL; HASSAN; ALI, 2010). As propriedades excepcionais das zeólitas, como a elevada área superficial específica, capacidade de adsorção, estabilidade térmica e acidez interna ajustável pela razão Si:Al, as tornam indispensáveis em muitos processos industriais (GOLBAD; KHOSHNOUD; ABU-ZAHRA, 2017; MOREIRA et al., 2018).

Dentre as diversas estruturas zeolíticas, destacam-se as do tipo LTA, conhecidas como zeólitas A ou *Linde Type A*. Na literatura, as zeólitas do tipo A são classificadas em três grades principais: 3A, 4A e 5A. Embora compartilhem a mesma fórmula geral, elas se diferenciam pelo tipo de cátion presente em sua estrutura (UGAL; HASSAN; ALI, 2010). A zeólita A é geralmente sintetizada na forma de Na^+ , representada pela fórmula $\text{Na}_{12}\text{Al}_{12}\text{Si}_{12}\text{O}_{48} \cdot 27\text{H}_2\text{O}$, e possui uma estrutura tridimensional complexa. Essa estrutura é composta por gaiolas de sodalita ("SOD"), interconectadas por unidades de construção secundárias ("D6R") formadas por seis átomos de oxigênio e seis átomos de silício. Essas unidades criam uma cavidade maior, conhecida como gaiola alfa ou α -cage, conforme ilustrado na FIGURA 3.

FIGURA 3 - ESQUEMA ESTRUTURAL DA ZEÓLITA DO TIPO LTA.



FONTE: Fischer e Baur (2006).

De acordo com a literatura, essa estrutura é bem representada pelo grupo espacial $Fm-3c$ com parâmetro de rede $a = 24,61 \text{ \AA}$, constituída por oito unidades da composição mencionada anteriormente (GREÑ et al., 2010). A zeólita A exibe alta cristalinidade e diâmetro de poro variável, dependendo do cátion utilizado na construção estrutural. Por exemplo, a presença de Ca^{2+} resulta em um diâmetro de poro de $5 \text{ \AA}$, enquanto K^+ leva a um diâmetro de poro de $3 \text{ \AA}$ (UGAL; HASSAN; ALI, 2010), características que podem ser fundamentais durante sua aplicação.

A zeólita do tipo LTA, com suas características estruturais e propriedades únicas, exemplifica a importância da escolha do suporte adequado para aplicações catalíticas. No entanto, a otimização do desempenho catalítico muitas vezes requer a adição de outros componentes, conhecidos como promotores.

Nesta seção, foi apresentada a relevância dos suportes catalíticos e os três tipos de suportes comumente utilizados (alumina, sílica e zeólita). Adicionalmente, vimos que a escolha do suporte adequado é crucial para garantir a dispersão dos sítios ativos, a estabilidade térmica e a área superficial do catalisador. A seguir, será apresentada uma breve explicação sobre os promotores e suas vantagens na catálise heterogênea.

2.2.3 Promotores

Promotores são componentes adicionados, geralmente em pequenas quantidades, para otimizar o desempenho de catalisadores heterogêneos, resultando

em melhorias na atividade, seletividade ou tempo de vida, além de garantir a integridade estrutural da superfície catalítica (HUTCHINGS, 2001). Os mecanismos de ação dos promotores são diversos, abrangendo desde alterações na área superficial e exposição dos sítios ativos até modificações estruturais da superfície, influenciadas por efeitos eletrônicos e geométricos (THOMSON, 1987).

Um exemplo comum da utilização de promotores é na inibição da formação de coque, um problema frequente em reações catalíticas. O coqueamento ocorre devido ao craqueamento de hidrocarbonetos em sítios ácidos de Brønsted, seguido pela polimerização catalisada por ácido, resultando na formação de espécies $(CH_x)_n$ que bloqueiam os poros e desativam os sítios ativos, reduzindo a eficiência do catalisador (RICHARDSON, 1989). Outros exemplos de aplicações de promotores em processos catalíticos industriais podem ser encontrados na TABELA 2.

A promoção do componente ativo pode ser classificada em três categorias principais: textural, estrutural ou eletrônica (RICHARDSON, 1989). A promoção textural, como mencionado na seção anterior, refere-se ao papel dos suportes na dispersão do componente ativo e na prevenção da sinterização. Já os promotores estruturais e eletrônicos atuam modificando a estrutura cristalina e as propriedades eletrônicas dos metais, respectivamente (MA; ZAERA, 2014).

A complexidade da interação entre promotores e componentes ativos é um aspecto central da catálise heterogênea, frequentemente revelando nuances que desafiam as expectativas iniciais. A influência de um promotor pode variar significativamente dependendo do componente ativo específico utilizado, demonstrando a necessidade de uma análise detalhada em cada sistema catalítico (MALLAT; BAIKER, 2000). Para ilustrar a complexidade dessas interações, podemos examinar o caso da síntese de amônia, onde a compreensão do papel da alumina e do potássio evoluiu ao longo do tempo.

Inicialmente, acreditava-se que a alumina atuava principalmente na prevenção da sinterização do ferro durante a redução, enquanto o potássio era visto como um veneno para os sítios ácidos gerados pela alumina (STRONGIN; SOMORJAI, 1991). No entanto, estudos mais recentes revelaram que a alumina desempenha um papel mais ativo, promovendo o ferro através da estabilização de planos de superfície [111], que exibem uma atividade catalítica muito superior em comparação com outros planos (SCHLÖGL, 2008). Adicionalmente, o potássio contribui para a catálise como um modificador eletrônico, doando elétrons no estado

ionizado e fortalecendo a ligação π do nitrogênio, o que facilita a dissociação da molécula de nitrogênio e acelera a reação (ERTL, 1980).

TABELA 2 - PROCESSOS CATALÍTICOS HETEROGÊNEOS INDUSTRIAIS PROMOVIDOS POR METAIS.

Processo	Ano	Principal Aplicação	Esquema Reacional	Catalisador Utilizado
Oxidação de SO ₂ para ácido sulfúrico	1875	Químicos, processos metalúrgicos	$\text{SO}_2 + 1/2\text{O}_2 \rightarrow \text{SO}_3$	Pt em amianto, MgO ₂ ou SiO ₂
Metanol para formaldeído	1890	Resina de adesivos	$\text{CH}_3\text{OH} + 1/2\text{O}_2 \rightarrow \text{HCHO} + \text{H}_2\text{O}$	Ag
Hidrogenação de olefinas	1902	Refino de óleo	$\text{C}_2\text{H}_4 + \text{H}_2 \rightarrow \text{C}_2\text{H}_6$	Ni, Pt
Hidrogenação de gorduras comestíveis e óleos	1900	Produção alimentícia	Ácidos graxos insaturados $\rightarrow$ ácidos graxos parcialmente saturados	Ni/suporte
Metanação	1900	Combustíveis	$\text{CO} + 3\text{H}_2 \rightarrow \text{CH}_4 + \text{H}_2\text{O}$	Ni/Al ₂ O ₃
Síntese de amônia (Haber)	1913	Fertilizantes	$\text{N}_2 + 3\text{H}_2 \rightarrow 2 \text{NH}_3$	Fe com Al ₂ O ₃ , K ₂ O, CaO ou MgO
Oxidação de amônia (Ostwald)	1906	Produção de ácido nítrico	$4\text{NH}_3 + 5\text{O}_2 \rightarrow 4\text{NO} + 6\text{H}_2\text{O}$	90% Pt – 10% Rh
Síntese de Fischer-Tropsch	1938	Combustíveis	$\text{CO} + \text{H}_2 \rightarrow \text{parafinas}$	Fe e Co com promotores no suporte
Reforma a vapor	1926	Gás de síntese	$\text{C}_n\text{H}_m + n\text{H}_2\text{O} \rightarrow n\text{CO} + [n + (m/2)]\text{H}_2$	Ni/suporte promovido por K ₂ O
Etileno para óxido de etileno	1937	Antifreeze	$\text{C}_2\text{H}_4 + 1/2\text{O}_2 \rightarrow (\text{CH}_2)_2\text{O}$	Ag/ α -Al ₂ O ₃ , promovido por Cl e Cs
Síntese de cianeto de hidrogênio	1930	Químicos	$\text{CH}_4 + \text{NH}_3 + 3/2\text{O}_2 \rightarrow \text{HCN} + 3\text{H}_2\text{O}$	90% Pt – 10% Rh
Reforma catalítica	1940	Combustíveis	$n\text{-C}_6\text{H}_{14} \rightarrow i\text{-C}_6\text{H}_{14}$	Pt, Pt-Re ou Pt-Sn em Al ₂ O ₃ acidificada ou zeólita
Benzeno para ciclohexano	1940	Produção de Nylon	$\text{C}_6\text{H}_6 + 3\text{H}_2 \rightarrow \text{C}_6\text{H}_{12}$	Ni, Pt ou Pd
Síntese de acetato vinílico	1968	Produção de polímeros	$\text{C}_2\text{H}_4 + \text{CH}_3\text{COOH} + 1/2\text{O}_2 \rightarrow \text{CH}_3\text{COOCH}=\text{CH}_2 + \text{H}_2\text{O}$	Pd em SiO ₂ ou α -Al ₂ O ₃
Catálise automotiva de três vias	1970	Controle da poluição	$\text{CO} + \text{H.C.} + \text{NO}_x + \text{O}_2 \rightarrow \text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O} + \text{N}_2$	Pt, Pd, Rh em suporte monolítico (metais, cerâmicas, polímeros)

FONTE: Adaptado de Ma e Zaera (2014).

A otimização do desempenho de catalisadores, seja através da utilização de suportes adequados ou da adição de promotores, requer um profundo entendimento das propriedades físico-químicas dos materiais catalíticos. Para isso, diversas técnicas de caracterização são empregadas, permitindo a análise da estrutura, composição, morfologia e propriedades eletrônicas dos catalisadores. A seguir, exploraremos algumas das técnicas de caracterização utilizadas na catálise heterogênea, destacando suas aplicações e informações que podem ser obtidas.

2.3 TÉCNICAS DE CARACTERIZAÇÃO DE CATALISADORES HETEROGÊNEOS E ESTRUTURAS DE IMIDAZOLATO ZEOLÍTICO.

A caracterização é fundamental no estudo da catálise, pois permite desvendar a natureza dos materiais em nível molecular. Diversas técnicas, como espectroscopia, microscopia, difração e métodos baseados em adsorção/dessorção ou reações em massa (redução, oxidação), fornecem ferramentas para investigar a estrutura, morfologia e propriedades físico-químicas essenciais dos catalisadores (RICHARDSON, 1989). Isso inclui a identificação de sítios ativos, suas interações e a relação com os reagentes (HAENSEL; HAENSEL, 1989).

Embora a variedade de técnicas de caracterização de sólidos seja vasta, a seleção adequada é crucial para o estudo de novos materiais. A interpretação precisa dos resultados exige conhecimento prévio das técnicas e suas aplicações (HABER; BLOCK; DELMON, 1995). Portanto, esta seção se concentrará nos métodos de caracterização específicos utilizados neste trabalho.

- I. Fisissorção de N₂;
- II. Difração de raios X (DRX);
- III. Espalhamento de raios X a baixo ângulo (SAXS)
- IV. Microscopias eletrônicas;
- V. Análise termogravimétrica (ATG);
- VI. Espectroscopia no infravermelho por transformada de fourier (FTIR).

I) Fisissorção de N₂

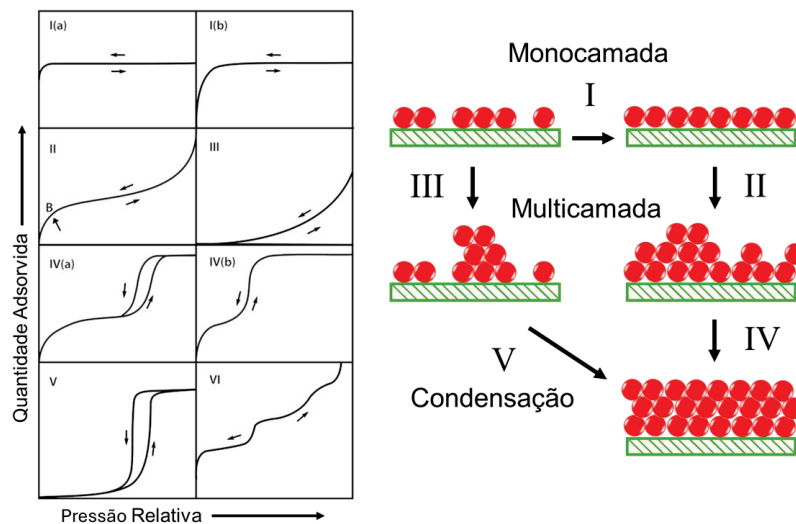
A caracterização dos materiais por adsorção física de N₂ é fundamental para determinar área superficial e estrutura de poros, propriedades-chave para o desempenho catalítico (CHORKENDORFF; NIEMANTSVERDRIET, 2003).

A área superficial é quantificada pelo método BET (BRUNAUER; EMMETT; TELLER, 1938), que se baseia na teoria de adsorção multicamadas, estendendo o modelo de Langmuir. Este método relaciona o volume de gás adsorvido (V) em função da pressão relativa (P/P₀), conforme a EQUAÇÃO 1:

$$\frac{P}{V(P_0 - P)} = \left(\frac{C - 1}{V_m \cdot C} \right) \cdot \frac{P}{P_0} + \frac{1}{V_m \cdot C} \quad (1)$$

Onde, V_m é o volume de gás adsorvido na monocamada e C é a constante de BET. Os dados coletados são apresentados na forma de isotermas de BET conforme mostra a FIGURA 4.

FIGURA 4 - CLASSIFICAÇÃO IUPAC DE ISOTERMAS DE ADSORÇÃO.



FONTE: Adaptado de Abebe, Murthy e Amare (2018); e Thommes et al. (2015).

As isotermas de fisissorção são ferramentas essenciais na caracterização de materiais porosos, fornecendo informações valiosas sobre a estrutura e as interações entre o adsorvato e o adsorvente. As isotermas são classificadas em seis tipos principais (THOMMES et al., 2015).

❖ Isoterma do Tipo I:

- Caracterizada por um platô de saturação, indica a presença predominante de microporos.

- A adsorção ocorre principalmente no interior desses microporos, levando a um preenchimento completo ou parcial em baixas pressões relativas (MUL et al., 2017; THOMMES et al., 2015).
- Subtipos I(a) e I(b) distinguem materiais com microporos estreitos (< 1 nm) e aqueles com uma distribuição de tamanhos de poros mais ampla, incluindo mesoporos estreitos ($< 2,5$ nm) (THOMMES et al., 2015).

❖ **Isoterma do Tipo II:**

- Típica de materiais não porosos ou macroporosos, onde a adsorção multicamada ocorre sem restrições.
- O ponto B na isoterma indica o início da formação da multicamada (CHORKENDORFF; NIEMANTSVERDRIET, 2003; MUL et al., 2017; SCHMAL, 2016).

❖ **Isoterma do Tipo III:**

- Reflete interações fracas entre adsorvato e adsorvente, resultando na formação de aglomerados de moléculas adsorvidas em superfícies não porosas ou macroporosas (THOMMES et al., 2015).

❖ **Isoterma do Tipo IV:**

- Comumente observada em materiais mesoporosos, como peneiras moleculares mesoporosas.
- A condensação capilar nos mesoporos leva à histerese na curva de dessorção, com o gás saindo dos poros em pressões mais baixas do que na adsorção (CHORKENDORFF; NIEMANTSVERDRIET, 2003; MUL et al., 2017; SCHMAL, 2016).
- O subtipo IV(a) especifica a presença da histerese.

❖ **Isoterma do Tipo V:**

- Combina características das isotermas dos tipos III e IV, com interações fracas adsorvato-adsorvente e condensação nos poros para pressões relativas mais altas (THOMMES et al., 2015).

❖ Isoterma do Tipo VI:

- Representa a adsorção camada por camada em superfícies altamente uniformes, indicando a formação de multicamadas graduais (MUL et al., 2017; THOMMES et al., 2015).

Além da área superficial, a fisissorção de N₂ permite determinar a distribuição de volume e diâmetro de poros através do método BJH (BARRETT; JOYNER; HALENDA, 1951). Este método correlaciona variáveis como raio de Kelvin, espessura da camada adsorvida, raio dos poros, pressão relativa e volume de gás adsorvido para caracterizar a porosidade do material.

A combinação das técnicas BET e BJH fornece um conjunto completo de informações sobre as características texturais do material, permitindo estimar sua aplicação em diversos processos industriais, como adsorventes, pigmentos e polímeros (BARDESTANI; PATIENCE; KALIAGUINE, 2019).

II) Difração de Raios X (DRX)

A difração de raios X (DRX) é uma técnica analítica fundamental na caracterização de materiais, especialmente para o acompanhamento de alterações em suas estruturas cristalinas (AUSTERMANN et al., 1987). A técnica explora a interação da radiação eletromagnética com a matéria, utilizando raios X, que são definidos como radiação eletromagnética com comprimento de onda inferior a 10 nm e energia superior a 100 eV (MUL et al., 2017). O fenômeno da DRX baseia-se no espalhamento elástico de fótons de raios X por átomos em uma rede cristalina periódica. Quando raios X monocromáticos incidem sobre a amostra, os padrões de difração resultantes revelam a disposição dos planos cristalinos. A interferência construtiva dos raios X monocromáticos espalhados, em fase, permite determinar os espaçamentos de rede (d-spacing) característicos de um composto, através da relação de Bragg (EQUAÇÃO 2) e da medição dos ângulos 2θ (CHORKENDORFF; NIEMANTSVERDIET, 2003).

$$n\lambda = 2d\sin\theta \quad (2)$$

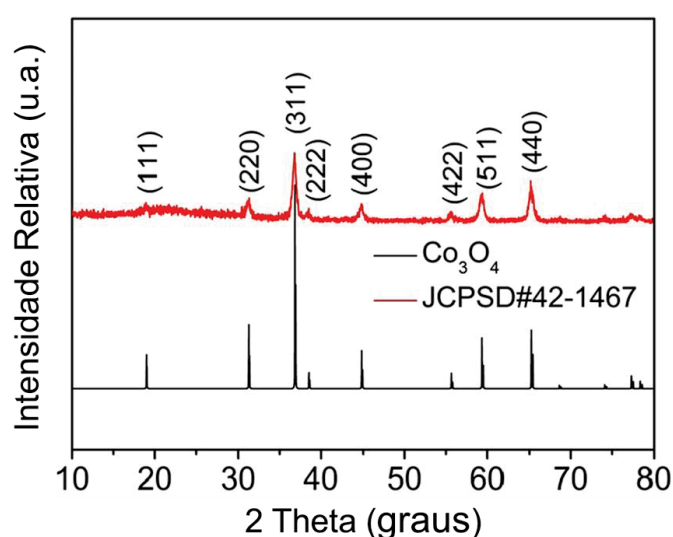
Onde:

- λ é o comprimento de onda dos raios X;

- d é a distância entre dois planos de rede;
- θ é o ângulo entre os raios X incidentes e a normal ao plano de rede refletor;
- n é um número inteiro chamado de ordem de reflexão.

Na difração de raios X, cada estrutura cristalina gera um padrão de difração único, permitindo a identificação de compostos específicos, conforme ilustrado na FIGURA 5 (RICHARDSON, 1989).

FIGURA 5 - PADRÕES DE DRX DE UMA COLUNA DE Co_3O_4 POROSA E SEU RESPECTIVO PADRÃO (JCPDS 42-1467).



FONTE: Sun et al. (2021).

Uma das grandes vantagens do uso de raios X é seu poder de penetração, permitindo o estudo de catalisadores sob condições realistas em reatores *in situ* especialmente projetados. Isso possibilita o monitoramento de reações de estado sólido, como redução, oxidação e sulfetação, que desempenham um papel na ativação de catalisadores. O uso de radiação síncrotron como fonte para DRX oferece excelentes oportunidades, pois os tempos de coleta para difratogramas tornam-se consideravelmente mais curtos (CHORKENDORFF; NIEMANTSVERDRIET, 2003).

Método de Rietveld

Desenvolvido em 1969 pelo aclamado cristalógrafo holandês Hugo Rietveld, o método de Rietveld revolucionou a análise de difração de pó. Ele modela um padrão de difração com base em informações estruturais de fases previamente identificadas,

utilizando um algoritmo de mínimos quadrados. Esse processo refina um perfil de linha teórico (derivado de uma estrutura cristalina conhecida ou hipotética) até que se ajuste perfeitamente ao perfil medido (KERESTEDJIAN, 2021).

Inicialmente, a sobreposição de picos e a orientação aleatória dos cristalitos em amostras policristalinas causavam perda de dados, pois o método original usava apenas intensidades integradas. Contudo, a evolução do método permitiu o uso das intensidades do perfil do pico no refinamento (RIETVELD, 1969), superando essa limitação e maximizando a extração de informações do difratograma de pó. Graças a isso, a determinação da estrutura de materiais em pó atinge hoje uma precisão comparável à das técnicas de difração de monocristais (KERESTEDJIAN, 2021).

A análise de Rietveld é realizada por softwares específicos que processam dados cristalográficos (SCHMAL, 2016). Entre os programas gratuitos para uso não comercial, destacam-se o Fullprof (RODRÍGUEZ-CARVAJAL, 1993) e o GSAS II (TOBY; VON DREELE, 2013).

Determinação do Tamanho de Cristalitos

A determinação do tamanho dos cristalitos é outra aplicação importante da difração de raios X. Através da equação de Scherrer (EQUAÇÃO 3), é possível correlacionar o tamanho do cristal (L) com a largura do pico a meia altura (β), a posição do pico de difração (θ) e o comprimento de onda (λ) (CHORKENDORFF; NIEMANTSVERDIET, 2003).

$$L = \frac{K\lambda}{\beta \cos \theta} \quad (3)$$

Onde K é uma constante de Scherrer.

III) Espalhamento de raios X a baixo ângulo (SAXS)

A análise de SAXS é uma técnica poderosa para caracterizar catalisadores e materiais desordenados (RENOUPREZ, 1994). O método de espalhamento a baixo ângulo (SAXS) fornece informações sobre a textura de sólidos (e.g. tamanho e distribuição de poros) em escalas de 10-1000 Å (HUQ; CHEN, 2013). Adicionalmente, a técnica permite determinar características da estrutura dispersa de sólidos, como defeitos em monocristais, limites de lacuna de miscibilidade e processos de separação

de fase em ligas, dimensões de grãos ou poros em pós e materiais porosos, domínios magnéticos em ferromagnéticos e muitos outros (FEIGIN; SVERGUN, 1987).

Em alguns casos, os experimentos de SAXS podem se beneficiar utilizando a radiação síncrotron, oferecendo vantagens significativas sobre tubos de raios X, como comprimento de onda ajustável, alta intensidade e baixa divergência, permitindo o espalhamento anômalo para análise da vizinhança de elementos específicos (RENOUPREZ, 1994).

Wang et al., (2021a) demonstrou a aplicação da análise SAXS na investigação do tamanho e distribuição de poros da ZIF-67. Nesse trabalho, o diâmetro experimental de 11,8 Å, obtido por SAXS, apresentou excelente concordância com o diâmetro teórico de 11,6 Å, fornecendo forte suporte ao modelo utilizado pelos autores. No entanto, a consideração de um fator de forma cilíndrico para os poros não se mostrou ideal para descrever os dados. Outra limitação observada foi a incapacidade de detectar poros menores (3,4 Å), uma vez que a faixa de Q necessária para sua análise excedeu os limites do equipamento SAXS utilizado.

No trabalho de revisão publicado por Xing et al., (2024), os autores apresentam diversos avanços na utilização da técnica de SAXS na caracterização de MOFs. Dentre as possíveis aplicações, os autores mencionam a nucleação e crescimento dos MOFs, permitindo revelar mecanismos de formação desses materiais. Adicionalmente, eles reforçam a possibilidade de investigação da estrutura e distribuição dos poros, bem como propriedades fractais e estabilidade estrutural. Exaltando a variedade de possibilidades que podem ser exploradas através da técnica.

IV) Microscopia Eletrônica

A microscopia eletrônica desempenha um papel fundamental na caracterização de catalisadores heterogêneos e ZIFs, sendo uma ferramenta essencial para determinar o tamanho e a forma das partículas (CHORKENDORFF; NIEMANTSVERDIET, 2003). Explorando a natureza ondulatória dos elétrons, essa técnica gera imagens de alta resolução por meio de feixes de elétrons (SCHMAL, 2016).

Existem diversas técnicas de microscopia eletrônica, dentre elas, as mais comumente utilizadas são a microscopia eletrônica de varredura (MEV) e microscopia eletrônica de transmissão (MET). As técnicas de MEV e MET diferem

principalmente na forma como o feixe de elétrons interage com a amostra, resultando em diferentes capacidades de resolução e aplicações.

Assim, na técnica de MEV, a resolução atinge até 10 nm (convencional) e 1-2 nm (alta resolução), permitindo a visualização detalhada da superfície dos materiais. Já na técnica de MET, a resolução alcança cerca de 1 nm (convencional) e 0,1-0,05 nm (alta resolução), possibilitando a análise da estrutura interna dos materiais em escala nanométrica. A distinção básica entre essas técnicas reside no controle e intensidade do feixe de elétrons pela coluna óptico-eletrônica, definindo o tipo de análise (varredura ou transmissão) e a informação obtida (SCHMAL, 2016).

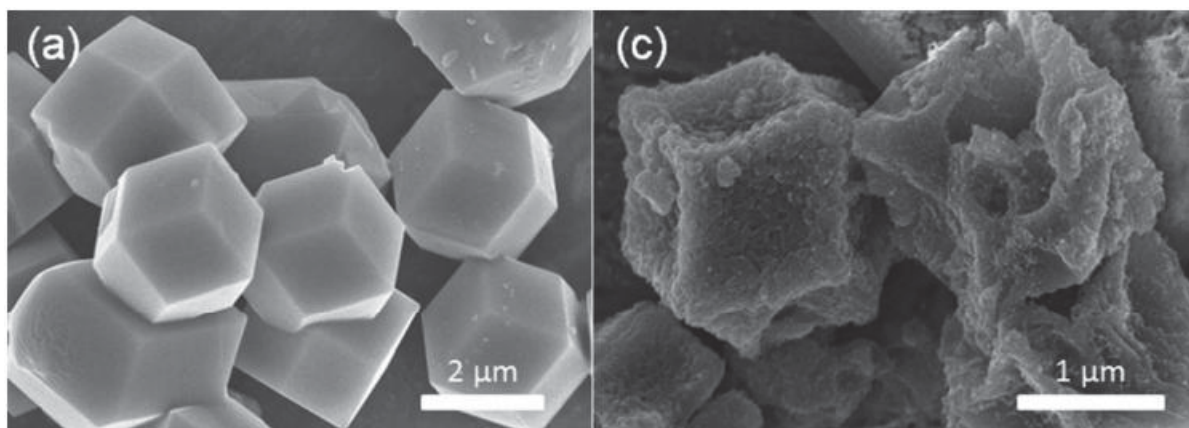
Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

A microscopia eletrônica de varredura (MEV) é uma técnica amplamente utilizada para a caracterização morfológica de materiais, permitindo a análise da topografia superficial e a estimativa da distribuição do tamanho de partículas (HABER; BLOCK; DELMON, 1995).

A técnica consiste em direcionar um feixe de elétrons de baixa energia (5-50 eV) sobre a superfície da amostra, promovendo a emissão de elétrons secundários e retroespalhados. A detecção desses elétrons, em função da posição do feixe primário, permite a reconstrução da imagem da superfície da amostra (CHORKENDORFF; NIEMANTSVERDIET, 2003; RICHARDSON, 1989). Devido à baixa energia desses elétrons, a técnica é altamente sensível à superfície, fornecendo informações sobre a morfologia das camadas mais externas da amostra (MUL et al., 2017).

Para ilustrar a capacidade da análise de MEV em revelar detalhes da estrutura superficial dos materiais, a FIGURA 6 apresenta duas micrografias de uma amostra de ZIF-67 antes e após a calcinação a 800 °C.

FIGURA 6 - MICROGRAFIAS ELETRÔNICAS DE VARREDURA DOS CRISTAIS DA ZIF-67 E DAS NANOPARTÍCULAS DE Co OBTIDAS APÓS A CALCINAÇÃO DA ZIF-67 A 800 °C.



FONTE: Torad et al. (2014).

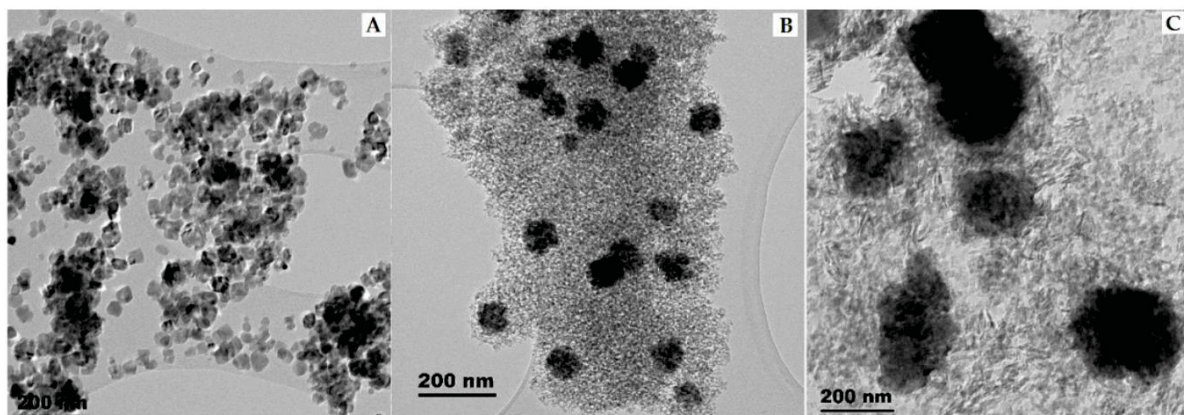
A análise comparativa das micrografias eletrônicas de varredura possibilitou aos autores identificar que o tratamento térmico resultou na formação de nanopartículas de Co, com preservação da morfologia original da ZIF-67. Embora o tamanho das partículas não tenha sido quantificado, as micrografias de MEV fornecem dados que permitiriam essa análise.

Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET)

Na microscopia eletrônica de transmissão (MET), feixes de elétrons de alta energia (100 kV ou mais) são direcionados através de amostras ultrafinas, permitindo a visualização da estrutura interna dos materiais (RICHARDSON, 1989). Os elétrons que atravessam a amostra são espalhados e, em seguida, ampliados por um sistema de lentes eletromagnéticas, composto pelas lentes objetiva, intermediária e projetora, que focalizam os elétrons transmitidos para formar uma imagem ampliada em um detector, como um dispositivo de carga acoplada (CCD) (MUL et al., 2017).

Apesar de ser uma das técnicas mais utilizadas na caracterização de catalisadores heterogêneos suportados, a aplicação da MET apresenta um desafio: a detecção das partículas suportadas depende do contraste suficiente entre as partículas e o suporte. Por exemplo, em catalisadores bem dispersos, onde o contraste é limitado, a visualização das partículas pode ser dificultada (CHORKENDORFF; NIEMANTSVERDIET, 2003). A FIGURA 7 mostra um exemplo de micrografias eletrônicas de transmissão de três diferentes catalisadores suportados.

FIGURA 7 - MICROGRAFIA DE MET DE CATALISADORES RECÉM CALCINADOS: (A) Co/TiO₂, (B) Co/SiO₂ E (C) Co/Al₂O₃.



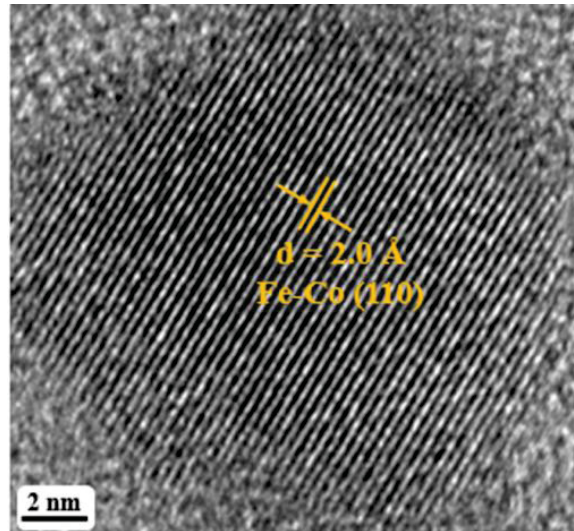
FONTE: Shiba et al. (2021).

Nas micrografias, os autores puderam observar tanto as partículas de Co₃O₄ (regiões escuras) quanto dos suportes (regiões claras). Além disso, a imagem revelou que no catalisador suportado por TiO₂ (FIGURA 7A), as partículas de cobalto apresentavam-se em maior dispersão em comparação aos outros suportes. Segundo os autores, isso pode ter relação com o tamanho das partículas, que podem ser medidas utilizando softwares de imagens, como por exemplo o ImageJ®.

Microscopia Eletrônica de Transmissão de Alta Resolução (HRTEM)

A microscopia eletrônica de transmissão de alta resolução (HRTEM) é uma ferramenta poderosa para a obtenção de informações estruturais detalhadas de catalisadores heterogêneos. Através da análise do contraste de fase entre os feixes de elétrons incidente e difratado, a técnica permite visualizar a estrutura atômica dos materiais, alcançando resolução espacial de até 0,5 Å (MUL et al., 2017). A FIGURA 8 apresenta uma micrografia de HRTEM, ilustrando a estrutura cristalina de nanopartículas de uma liga Fe-Co.

FIGURA 8 - MICROGRAFIA DE HRTEM DE UMA LIGA DE Fe-Co COM ORIENTAÇÃO NO PLANO (110).



FONTE: Xu et al. (2016).

A análise das imagens de microscopia eletrônica de transmissão de alta resolução (HRTEM) permitiu aos autores determinar a distância interplanar (*d-spacing*) da estrutura monocristalina da liga Fe-Co, correspondente ao plano cristalográfico (110). A imagem específica analisada revelou um grão com orientação em um único plano. No entanto, é importante ressaltar que amostras policristalinas, com cristais orientados em múltiplos planos, são frequentemente observadas em micrografias de HRTEM.

V) Análise Termogravimétrica (ATG)

A análise termogravimétrica (ATG) também é uma ferramenta essencial na caracterização dos materiais, permitindo o estudo de mudanças estruturais e químicas em função da temperatura (AUROUX, 1994). A técnica consiste em medir a variação da massa da amostra durante uma rampa de aquecimento controlada, que pode ultrapassar 1000 °C. A ATG é particularmente útil para investigar processos como a redução e oxidação de óxidos catalíticos.

VI) Espectroscopia Vibracional na Região do Infravermelho com Transformada de Fourier (Fourier Transform Infrared Spectroscopy – FTIR)

A espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier (FTIR) é utilizada na caracterização de materiais, fornecendo informações essenciais sobre sua estrutura (COUDURIER; LEFEBVRE, 1994). A técnica baseia-se na excitação

vibracional de moléculas, em vez de excitação eletrônica (MUL et al., 2017). A molécula é excitada do estado fundamental vibracional para o primeiro estado excitado, com a energia da transição relacionada à constante de força da ligação molecular e à massa reduzida da molécula diatômica. Os modos vibracionais, como estiramento e flexão, podem ser simétricos ou antissimétricos (MUL et al., 2017). A região do infravermelho ($12.800\text{--}10\text{ cm}^{-1}$ ou $0,108\text{--}1000\text{ }\mu\text{m}$) é dividida em infravermelho próximo ($12.800\text{--}4000\text{ cm}^{-1}$), médio ($4000\text{--}200\text{ cm}^{-1}$) e distante ($200\text{--}10\text{ cm}^{-1}$) (SCHMAL, 2016), sendo a região do infravermelho médio a mais utilizada para caracterização de catalisadores heterogêneos suportados.

A aplicação mais comum da FTIR em catálise é a identificação de espécies adsorvidas e o estudo da quimissorção na superfície do catalisador (CHORKENDORFF; NIEMANTSVERDRIET, 2003) e a interpretação dos resultados envolve a identificação de grupos funcionais na região de $4000\text{--}1200\text{ cm}^{-1}$ e a análise da região de impressão digital ($1200\text{--}600\text{ cm}^{-1}$), fornecendo informações sobre o composto analisado (SCHMAL, 2016).

2.4 PREPARO DE CATALISADORES HETEROGÊNEOS

A preparação de catalisadores exige um conhecimento aprofundado dos princípios da química, físico-química e engenharia de processos (SCHMAL, 2016). A seleção do método de preparo é crucial, pois define as características finais do catalisador, influenciadas por fatores como composição química, tamanho e morfologia das nanopartículas, e a interação com o suporte (LEFFERTS; HENSEN; NIEMANTSVERDRIET, 2017). A interação com o suporte, em particular, pode afetar significativamente as propriedades eletrônicas e a morfologia das nanopartículas, especialmente em tamanhos inferiores a 1-2 nm. O tamanho do grão e do poro, a área superficial e a dispersão da fase ativa são determinantes para a atividade e seletividade do catalisador, enquanto as propriedades mecânicas e a estabilidade térmica definem sua durabilidade e aplicabilidade em processos industriais (SCHMAL, 2016).

Existem diferentes métodos de síntese de catalisadores heterogêneos como método coloidal, deposição por vapor químico, deposição por precipitação, adsorção iônica, troca iônica, sol-gel, impregnação e precipitação (JONGH; JONG, 2017; RICHARDSON, 1989). A TABELA 3 lista alguns dos processos com suas principais vantagens e desafios.

TABELA 3 - INFLUÊNCIA NAS CARACTERÍSTICAS DE CATALISADORES SINTETIZADOS POR DIFERENTES MÉTODOS.

Método de Preparo	Carregamento da Fase Ativa	Dispersão da Fase Ativa	Vantagem	Desafios
Síntese coloidal	Baixa-média	Média	Controle do tamanho e forma	Ancoragem no suporte
Deposição por vapor químico	Baixa	Monocamada	Controle da monocamada	Necessidade de equipamento especial
Adsorção iônica	Baixa	Alta	Dispersão atômica	Gradientes sobre o suporte
Deposição por precipitação	Alta	Média-alta	Reprodutibilidade	Aplicabilidade limitada
Co-precipitação	Muito alta	Média	Cargas muito altas	Ativação catalítica
Impregnação	Alta	Média	Amplamente aplicável	Reprodutibilidade limitada

FONTE: De Jongh e De Jong (2017).

Dentre os métodos de síntese de catalisadores heterogêneos mencionados anteriormente, os seguintes se destacam pela sua ampla aplicação e versatilidade: (i) impregnação, ideal para depositar metais nobres em suportes de alta área superficial; (ii) sol-gel, que permite o controle preciso da estrutura e composição do catalisador; (iii) coprecipitação, adequada para a síntese de óxidos mistos com alta homogeneidade.

2.4.1 Método por Impregnação

Também conhecida como "umidade incipiente", a impregnação é o método de deposição mais simples e direto (JONGH; JONG, 2017; RICHARDSON, 1989). O objetivo é preencher os poros com uma solução de sal metálico de concentração suficiente para fornecer a carga correta (RICHARDSON, 1989; SCHMAL, 2016).

Dois métodos principais de impregnação são distinguidos, a impregnação úmida, em que é usada uma quantidade excessiva de solução, e impregnação por umidade incipiente ou impregnação a seco, porque o material impregnado mantém um caráter seco em escala macroscópica (MUNNIK; DE JONGH; DE JONG, 2015).

Esse método basicamente consiste no preparo de uma solução metálica com uma concentração específica para atingir um determinado teor em um suporte, e então realiza-se a impregnação, variando tempo, temperatura e pH, para adsorver a fase ativa, de modo que, após secagem e calcinação, o metal esteja fixado e estável (SCHMAL, 2016).

Conforme mostrado na TABELA 3, a vantagem do método de impregnação está na ampla aplicabilidade, sendo um método simples e econômico, uma vez que utiliza água como solvente. No entanto, as desvantagens estão relacionadas a baixa atividade, dificuldade no controle da dispersão do componente ativo, maior agregação e maior distribuição no tamanho das partículas (PARK et al., 2014).

2.4.2 Método Sol-gel

A técnica sol-gel, amplamente empregada na síntese de pós, filmes, fibras, monólitos e outros materiais de engenharia, baseia-se em um processo químico preciso (SCHMAL, 2016). Inicialmente, a solução coloidal de nanopartículas (1-1000 nm) é formado por hidrólise e condensação de precursores como alcóxidos metálicos ou sais inorgânicos. A agregação subsequente leva à formação de um gel tridimensional, que aprisiona o solvente, conferindo características únicas ao material (KO, 1999).

A facilidade de controle da síntese é a principal vantagem da técnica sol-gel, permitindo: i) alta pureza dos catalisadores; ii) controle preciso de propriedades texturais (distribuição de poros e área superficial); iii) homogeneidade composicional; iv) síntese em baixas temperaturas; e v) incorporação de múltiplos componentes em uma única etapa (KO, 1999). Contudo, o método apresenta desvantagens, como o alto custo de precursores, o longo tempo de síntese e a formação de aglomerados, que podem afetar a homogeneidade do produto final (ULLATTIL; PERIYAT, 2017).

2.4.3 Método por Precipitação e Co-precipitação

O método de preparação de catalisadores e suportes por precipitação ou coprecipitação é amplamente reconhecido como o mais importante e aplicado entre as diversas técnicas disponíveis (SCHÜTH; UNGER, 1999). A coprecipitação, definida pela IUPAC, é um processo no qual um composto normalmente solúvel em solução se integra a um componente principal, resultando na formação de um precipitado único (SCHÜTH; UNGER, 1999). Esse precipitado é composto por uma mistura de

elementos do suporte e do componente ativo, que, após tratamento térmico, origina nanopartículas dispostas sobre ou entre as partículas do suporte (JONGH; JONG, 2017). A precipitação, um processo químico fundamental, pode ser realizada de diversas maneiras, cada uma com características e impactos distintos no produto final. Os métodos mais comuns incluem: a adição do agente precipitante à solução precursora, onde o agente é despejado na solução contendo o sal precursor já presente no recipiente de precipitação; a adição da solução precursora à solução do agente precipitante, que é colocada no recipiente, com a solução precursora sendo adicionada lentamente; e a co-precipitação, na qual ambos os reagentes são adicionados simultaneamente, visando manter o pH da solução constante (SCHÜTH; UNGER, 1999). Este último método, embora mais desafiador, oferece um controle mais preciso sobre as características do precipitado. A variação do pH durante a precipitação é um fator crítico, pois pode levar à formação de diferentes precipitados e afetar a taxa de crescimento e agregação das partículas. Métodos que envolvem a adição de ácido à base, ou vice-versa, tendem a induzir grandes mudanças no pH, resultando em produtos com características variáveis. Além do pH, a taxa de agitação e a forma como os reagentes são adicionados também exercem influência significativa nas propriedades do precipitado. A co-precipitação, com a adição gota a gota dos reagentes e agitação constante, é frequentemente preferida para garantir um pH estável e um produto final mais homogêneo (JONGH; JONG, 2017).

2.5 PROPRIEDADES E CARACTERÍSTICAS DOS CATALISADORES DE FERRO E COBALTO E SUAS APLICAÇÕES

Como explorado até aqui, a catálise se revela um fenômeno fundamental, intrinsecamente ligado à vida e à indústria, permeando diversas facetas da nossa existência. Desde o século XIX, essa área do conhecimento tem sido objeto de estudo e aplicação contínua, desdobrando-se em três principais vertentes: homogênea, heterogênea e biocatálise.

No âmbito da catálise heterogênea, os catalisadores podem apresentar composições variadas, desde substâncias únicas até sistemas complexos constituídos por um componente ativo e um suporte, ou por um componente ativo e um promotor. O componente ativo, frequentemente um metal na forma de nanopartículas, é estrategicamente configurado para maximizar a exposição de sítios ativos às moléculas reagentes, sejam elas em fase gasosa ou líquida. A dispersão

dessas nanopartículas sobre um suporte não apenas incrementa a densidade de sítios ativos, mas também induz alterações estruturais e eletrônicas, influenciando diretamente o desempenho catalítico.

O comportamento desses catalisadores é minuciosamente investigado por meio de técnicas de caracterização avançadas, como fisissorção de N₂, difração de raios X, microscopias eletrônicas, análise termogravimétrica e espectroscopia no infravermelho. Essas ferramentas nos permitem desvendar as nuances das propriedades dos catalisadores heterogêneos.

Nesta seção, dedicaremos nossa atenção ao aprofundamento das propriedades dos catalisadores e à análise de como as diferentes configurações obtidas durante o preparo do catalisador podem impactar essas propriedades e em suas aplicações

2.5.1 Atividade e Seletividade

Na catálise heterogênea, a estrutura atômica superficial desempenha um papel crucial na determinação da atividade catalítica (PAN, 2021). A presença de sítios ativos na superfície do catalisador, conforme descrito por Taylor, (1925) é fundamental para a atividade catalítica.

A atividade catalítica é influenciada por diversos fatores, incluindo efeitos eletrônicos e geométricos (VOGT; WECKHUYSEN, 2022). Os efeitos eletrônicos, decorrentes da interação entre átomos metálicos superficiais e moléculas reagentes (NØRSKOV et al., 2008), modulam a atividade catalítica. A otimização da força dessas interações é crucial para evitar baixa performance, pois interações muito fortes podem levar à adsorção excessiva de reagentes, reduzindo a eficiência da catálise (PAN et al., 2018). Em metais de transição, o centro da banda d indica a capacidade de formação de ligações com adsorvatos, afetando a atividade catalítica (NØRSKOV et al., 2008). Ligações fracas impedem a adsorção, enquanto ligações fortes podem desativar o sítio ativo (PAN et al., 2018). Além disso, os efeitos eletrônicos não se limitam apenas as interações com o componente ativo, eles também se estendem à vizinhança desses sítios (VOGT; WECKHUYSEN, 2022).

Outro fator, como o efeito geométrico também desempenha papel importante na atividade catalítica. Em geral, os efeitos geométricos referem-se à disposição espacial dos átomos na superfície do catalisador, que pode influenciar a acessibilidade dos sítios ativos e a orientação das moléculas reagentes.

Partindo deste ponto, a otimização do desempenho catalítico pode ser alcançada por meio da modulação dos efeitos eletrônicos em catalisadores, através de modificações na estrutura do suporte ou na composição do catalisador. (LIU; QIN; ZHENG, 2021; LU; ZOU; FANG, 2021; SÁPI et al., 2021). Neste contexto, em uma revisão abrangente sobre a reação de Fischer-Tropsch (FTS), Ghogia et al., (2021) destacaram a influência crítica dos efeitos eletrônicos na atividade catalítica. Especificamente, em catalisadores de cobalto suportados por SiO_2 , Al_2O_3 ou TiO_2 , a formação de espécies inativas, como CoAl_2O_4 , resultante de interações metal-suporte de alta energia, leva à rápida desativação do catalisador. Por outro lado, interações relativamente fracas entre o cobalto e o suporte (e.g. Co/SiO_2), podem dificultar a redução do óxido de cobalto à fase metálica ativa (MACHELI et al., 2021). Contudo, estudos recentes demonstram que fases oxidadas de cobalto em sílica (i.e., CoSi_2O_4) podem ser exploradas em reações de hidrogenação, promovendo um aumento na seletividade de espécies R-CH_x em parafinas (SHIBA et al., 2021a; WANG et al., 2022). Este resultado sugere que, em determinadas situações, a presença de fases oxidadas de cobalto pode ser benéfica, contrariando a visão geral de que apenas o cobalto metálico é ativo.

Para ilustrar ainda mais a complexidade dos efeitos eletrônicos, Macheli et al., (2021) demonstraram que a modificação do óxido de cobalto (Co_3O_4) com sílica resulta em um aumento significativo da frequência de turnover (TOF) na reação de Fischer-Tropsch (FTS), em comparação com o óxido puro. No entanto, a introdução do suporte de sílica promoveu um aumento na temperatura de redução das nanopartículas de cobalto em aproximadamente 200 K (700-870 K). Essa alteração na redutibilidade do material influencia diretamente a ativação dos sítios catalíticos, impactando a atividade catalítica (ZHANG et al., 2008).

Adicionalmente, em um estudo explorando a decomposição da amônia (NH_3), Zhang et al., (2008) investigaram catalisadores de Fe-Co suportados em nanotubos de carbono (CNTs), visando otimizar a dispersão metálica e a interação metal-suporte, em comparação com suportes óxidos tradicionais. A introdução do cobalto (Co) em catalisadores de ferro (Fe) resultou em uma sinergia bimetálica, demonstrando desempenho superior em relação aos catalisadores monometálicos. A análise revelou que a transferência de elétrons do Co para o Fe, devido à maior densidade eletrônica da banda d do Co, promoveu modificações eletrônicas na superfície do catalisador. Essas modificações facilitaram a adsorção e dessorção das moléculas reagentes,

resultando em uma redução da barreira de ativação de 147 kJ mol^{-1} para 105 kJ mol^{-1} . Adicionalmente, a sinergia Fe-Co conferiu maior estabilidade química ao catalisador bimetalico, demonstrando uma redução significativa na desativação (i.e. formação de carbeto metálico) em comparação com os catalisadores monometálicos.

Conforme demonstrado nos exemplos anteriores, a performance catalítica de catalisadores heterogêneos é fortemente influenciada pela interação entre reagentes, intermediários e produtos com a superfície, modulada pelos efeitos eletrônicos dos metais (WANG et al., 2021c). No entanto, os efeitos geométricos também desempenham um papel crucial. Em catalisadores metálicos, por exemplo, a variação no tamanho das partículas expõe diferentes planos cristalográficos (VOGT; WECKHUUSEN, 2022), afetando a seletividade da reação (MA; DALAI, 2021).

Em uma revisão abrangente, Ma e Dalai, (2021) analisaram diversos catalisadores heterogêneos, com foco na influência do tamanho das partículas na performance catalítica. Os autores destacaram que essa influência está diretamente relacionada ao conceito de sensibilidade estrutural, proposto inicialmente por Boudart, (1969). Boudart (1924 - 2012) demonstrou experimentalmente que a seletividade de um catalisador pode variar significativamente em função dos planos cristalográficos expostos, um fenômeno conhecido como sensibilidade estrutural. Exemplos clássicos de reações com sensibilidade estrutural incluem a síntese de amônia, isomerização de alcanos, hidrogenólise, hidrogenação de olefinas e deidrociclicização de n-heptano a tolueno (SOMORJAI; CARRAZZA, 1986). Nessas reações, a estrutura do centro ativo, incluindo o tamanho das partículas, a fase ativa e os planos cristalográficos expostos, exerce uma forte influência na atividade catalítica (SUO et al., 2022).

Estudos recentes (FLORES et al., 2019; GORKY et al., 2021; JURCA et al., 2022; PENG et al., 2022; SANTAYA et al., 2023; ZHANG et al., 2022b) têm consistentemente demonstrado a influência significativa do tamanho das partículas na atividade de catalisadores heterogêneos. Em um estudo específico, Gorky et al., (2021) observaram que o catalisador Ni/SiO₂-SOG, com tamanho médio de partículas de 5,6 nm, apresentou uma atividade catalítica duas vezes maior em comparação com o Ni/SiO₂-IWI, com tamanho médio de partículas de 13,5 nm. Os autores atribuíram esse aumento de atividade à maior dispersão das nanopartículas no catalisador Ni/SiO₂-SOG. Adicionalmente, a redução no tamanho das partículas e o aumento na dispersão da fase ativa resultaram em uma diminuição de intensidade nos picos de difração correspondentes aos planos cristalográficos (111), (200) e (220) do níquel

metálico. Considerando que a reação estudada exibe sensibilidade estrutural, a exposição de planos cristalográficos específicos da fase ativa torna-se um fator crucial no desempenho catalítico, influenciando diretamente os mecanismos reacionais envolvidos.

Em um estudo computacional, Chen et al., (2003) empregaram a teoria do funcional da densidade (DFT) para investigar a energia superficial de estruturas metálicas de Pd e Pt, tanto em seus estados puros quanto em ligas com Zn. Os cálculos, realizados para diferentes planos cristalográficos, revelaram que a adição de Zn à liga PdZn induziu deslocamentos verticais dos átomos de Pd1 e Zn1 na camada superficial, resultando em uma significativa modulação da topografia superficial e uma diminuição na energia de relaxamento da liga, indicando maior estabilidade estrutural.

Em um estudo detalhado, Guo et al., (2022) investigaram a influência da adição de potássio (K) e cobalto (Co) ao catalisador ZnFe_2O_4 , resultando no catalisador denominado KZFe-Co, para a reação de hidrogenação de CO_2 . Os resultados da temperatura programada de redução (TPR- H_2) revelaram uma diminuição na temperatura de ativação para os catalisadores KZFe-2,5Co e KZFe-5,0Co, indicando uma maior facilidade de redução do óxido de ferro. No entanto, o excesso de cobalto (KZFe-10Co e KZFe-20Co) resultou em um efeito oposto, possivelmente por conta dos efeitos eletrônicos. Além disso, a inserção de cobalto promoveu a transição do ferro do estado Fe^{3+} para Fe^{2+} , uma fase mais ativa na hidrogenação de CO_2 . Finalmente, a presença de cobalto contribuiu para a melhora na reação de deslocamento gás-água reversa (RWGS), devido à sua capacidade de formar espécies intermediárias oxigenadas.

Em suma, a atividade catalítica em sistemas heterogêneos é um fenômeno complexo, intrinsecamente ligado à estrutura superficial do catalisador e modulado por uma variedade de fatores, incluindo efeitos eletrônicos e geométricos. A otimização do desempenho catalítico requer uma compreensão profunda dessas interações, como ilustrado pelos estudos de caso apresentados. A modulação precisa dos efeitos eletrônicos, por meio da variação do tamanho das partículas, da composição da liga e da adição de promotores, emerge como uma estratégia chave para ajustar a atividade e a seletividade catalítica. No entanto, a complexidade inerente a esses sistemas exige uma exploração contínua de novos materiais e metodologias de síntese. A busca por catalisadores mais eficientes e seletivos, capazes de operar em condições mais brandas, impulsiona a investigação de novas abordagens, como a

catálise suportada por átomos únicos, que promete revolucionar o campo da catálise heterogênea.

2.6 ESTRUTURAS METAL-ORGÂNICAS (MOFS)

As estruturas metal-orgânicas (MOFs), também conhecidas como polímeros de coordenação porosos (PCPs), representam uma classe de materiais cristalinos com potencial revolucionário em diversas aplicações, devido à sua estrutura única e propriedades ajustáveis (BON; SENKOVSKA; KASKEL, 2019).

O termo "estrutura metal-orgânica" (MOF) foi cunhado por Omar Yaghi em 1995 para descrever sólidos porosos cristalinos formados por redes contínuas de cátions ou clusters metálicos multivalentes e ligantes orgânicos com pelo menos duas posições de coordenação (TEOH, 2021). No entanto, o estudo e desenvolvimento de polímeros de coordenação, que englobam as MOFs, remontam à década de 1990, com contribuições significativas de pesquisadores como Susumu Kitagawa, que explorou a síntese de polímeros de coordenação à base de cobre e prata (BON; SENKOVSKA; KASKEL, 2019).

Essa classe de materiais tem atraído crescente interesse devido às suas características excepcionais, como alta área superficial, porosidade controlada e estabilidades química e térmica (BIBI; PERVAIZ; ALI, 2021). Desde a síntese pioneira das primeiras estruturas metal-orgânicas (MOFs) na década de 1990, a pesquisa nesse campo floresceu, resultando na produção de milhares de MOFs em escala laboratorial. Em 2023, o Cambridge Structural Database (CSD) catalogou mais de 100.000 estruturas de MOF distintas, evidenciando a vasta diversidade e o crescente interesse científico (GLASBY et al., 2023).

As MOFs representam uma classe de materiais com características análogas às zeólitas, porém com uma flexibilidade estrutural significativamente maior devido à variedade de blocos de construção orgânicos e inorgânicos. Essa versatilidade permite o design de MOFs com propriedades sob medida para diversas aplicações, incluindo síntese orgânica, conversão de biomassa, fotocatálise e eletrocatalise, entre outras (TEOH, 2021).

Os avanços recentes na química das MOFs culminaram na descoberta das estruturas de imidazolato zeolítico (ZIFs), uma subcategoria que combina as propriedades estruturais desejáveis das MOFs e das zeólitas (BUTT, 2023; DUAN; YU; HU, 2022). Até o presente momento, mais de 150 estruturas de ZIFs foram

sintetizadas, demonstrando notável estabilidade térmica e química, impulsionadas por sua estrutura microporosa, extensas áreas de superfície e porosidade ajustável (NAZIR et al., 2025; ZHONG; LIU; ZHANG, 2018).

As seções subsequentes deste documento se dedicarão à análise detalhada das estruturas de imidazolato zeolítico (ZIFs), explorando seus métodos de síntese e as principais características que definem suas propriedades.

2.7 ESTRUTURAS ZEOLÍTICAS DE IMIDAZOLATO (ZIFS)

As estruturas de imidazolato zeolítico (ZIFs) representam uma subcategoria notável das MOFs, amplamente estudadas desde sua introdução por Omar Yaghi em 2006 (HADI; KARIMI-SABET; DASTBAZ, 2020). Sua relevância reside na similaridade estrutural com as zeólitas, onde íons ou clusters metálicos e ligantes orgânicos se organizam de forma análoga ao silício e oxigênio (VENNA; JASINSKI; CARREON, 2010). Especificamente, nas ZIFs, os centros metálicos coordenam-se tetraedricamente com átomos de nitrogênio em posições 1,3 do ligante imidazolato, resultando em uma arquitetura do tipo sodalita (SOD) (BUTT, 2023). A formação de um ângulo de 145° no centro M–Im–M, comparável ao ângulo Si–O–Si em zeólitas, confere a essas estruturas propriedades únicas (DUAN; YU; HU, 2022). Atualmente, mais de 150 estruturas ZIFs foram sintetizadas, demonstrando propriedades morfológicas e estruturais notáveis, como alta cristalinidade, área superficial e porosidade controlada (NAZIR et al., 2025; PAN et al., 2011; ZHONG; LIU; ZHANG, 2018). Além disso, a estabilidade térmica e química das ZIFs, impulsionada por seus poros hidrofóbicos e fortes ligações metal-imidazolato, as tornam candidatas promissoras para aplicações em catálise, armazenamento de gases, adsorção, entre outras (CAO et al., 2021; ZHONG; LIU; ZHANG, 2018). Entre a vasta gama de ZIFs sintetizadas, este trabalho se concentrará em duas estruturas de particular importância: ZIF-8 e ZIF-67.

2.7.1 Estrutura de Imidazolato Zeolítico 8 (ZIF-8)

A estrutura de imidazolato zeolítico 8 (ZIF-8) destaca-se na literatura, com mais de 70% das citações, devido à sua topologia sodalita e à coordenação tetraédrica do cátion zinco com quatro átomos de nitrogênio de ligantes imidazol (DU et al., 2013; JAMES; LIN, 2017; PAN et al., 2011; SALIBA et al., 2018).

Suas aplicações recentes abrangem diversas áreas, incluindo sensores (LI et al., 2024b), adsorção de gases (KLOMKLIANG et al., 2024), biomedicina (SHEIK et al., 2024), eletrocatalise (SONG et al., 2024), entre outras (CHEN et al., 2024; SAHU et al., 2025).

A baixa condutividade da ZIF-8 pura exige sua combinação com outros componentes para aplicações eficazes em sensores. Contudo, suas propriedades intrínsecas, como alta porosidade e estabilidade térmica e química, a qualificam como um material promissor para essa finalidade (TIAN et al., 2016).

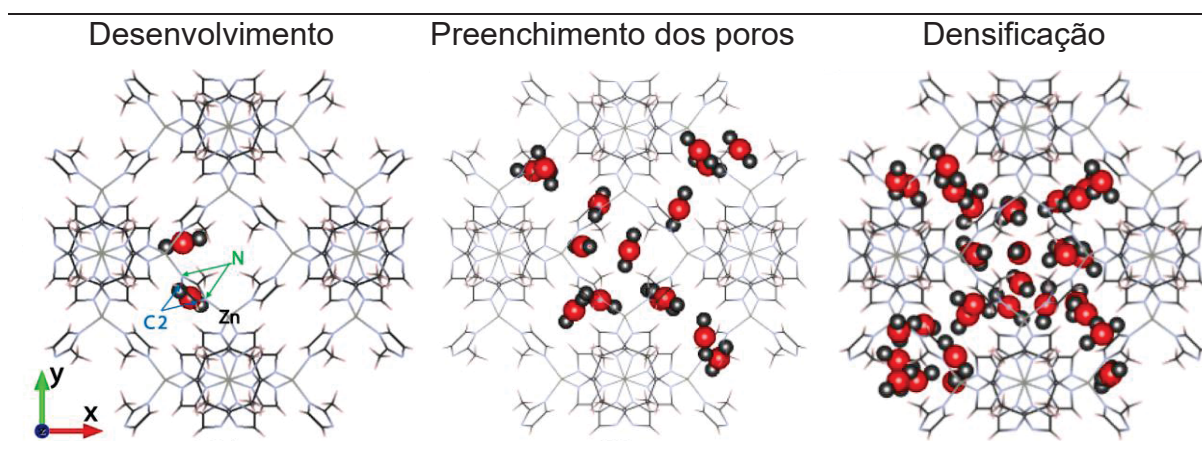
Para ilustrar a versatilidade da ZIF-8 em diversas aplicações, diversos estudos foram feitos, como os de Drobek et al., (2016) e Tian et al., (2016), que exploraram o uso da ZIF-8 em sensores eletroquímicos. Drobek et al., (2016) desenvolveram um sensor eletroquímico baseado em eletrodos interdigitados (IDE) para detectar C_6H_6 , C_7H_8 e H_2 . A superfície do sensor foi modificada com uma membrana núcleo-casca de $ZnO@ZIF-8$ (ZnO como núcleo e ZIF-8 como casca). Os resultados demonstraram que a membrana impediu a detecção de C_7H_8 e C_6H_6 , bloqueando seu acesso ao ZnO . Em contraste, o H_2 , devido ao seu menor tamanho molecular, penetrou a membrana e foi detectado, embora a taxa de detecção fosse limitada pela difusão do gás através da membrana. Tian et al., (2016) aplicaram a mesma estratégia para detectar compostos orgânicos voláteis (formaldeído, etanol, amônia, acetona, tolueno e metanol), obtendo alta seletividade para detecção de formaldeído com o sensor $ZnO@ZIF-8$.

Nos estudos de adsorção de gases, a ZIF-8 geralmente é empregada para adsorção de CO_2 , CH_4 e N_2 (CHAOUIKI; CHAFIQ; KO, 2024; KLOMKLIANG et al., 2024) de forma a investigar o potencial da ZIF em tecnologias envolvendo captura e armazenamento de carbono (CCS).

No estudo de Klomkliang et al., (2024), a ZIF-8 foi utilizada para investigar a adsorção de CO_2 e os mecanismos envolvidos nesse processo. A análise das isotermas de adsorção de CO_2 revelou três estágios distintos: o estágio inicial de desenvolvimento, o estágio intermediário de preenchimento dos poros e o estágio final de densificação, conforme mostra a FIGURA 9.

No estágio inicial, os autores observaram que o calor isostérico total permaneceu constante, indicando a ausência de interações significativas entre as moléculas de CO_2 adsorvidas.

FIGURA 9 - SNAPSHOTS DAS MOLÉCULAS DE CO₂ EM ZIF-8 A 220 K DURANTE OS ESTÁGIOS DE DESENVOLVIMENTO, PREENCHIMENTO DE POROS E DENSIFICAÇÃO.



FONTE: Klomkliang et al. (2024).

As interações iniciais entre o CO₂ e a estrutura da ZIF-8 ocorreram predominantemente no átomo de carbono do tipo C2, localizado nas janelas hexagonais, devido à configuração favorável dessas janelas. No estágio intermediário, o calor isostérico associado às interações fluido-fluido (CO₂-CO₂) aumentou, enquanto o calor isostérico das interações fluido-sólido (CO₂-ZIF-8) diminuiu ligeiramente. As contribuições para o calor isostérico foram observadas nos sítios C2 e Zn da estrutura da ZIF-8, refletindo a adsorção do CO₂ nesses locais. No estágio final de densificação, ocorreu uma redução no calor isostérico, consequência da saturação dos poros da ZIF-8. As contribuições atômicas das interações com os átomos C2 e H2 diminuíram consideravelmente, resultado da mudança na orientação das moléculas de CO₂ para acomodar o aumento da carga dentro da estrutura (KLOMKLIANG et al., 2024).

Chaouiki, Chafiq e Ko, (2024) realizaram um estudo semelhante, investigando a adsorção de CO₂ em ZIF-8 incorporado em três líquidos iônicos (ILs) distintos. Seus resultados demonstraram que a incorporação do MOF nos ILs resultou em um aumento substancial na capacidade de adsorção de CO₂, em comparação com os ILs isolados. Esse aumento foi atribuído à melhoria no processo de transferência de elétrons promovida pela ZIF-8, amplificando o caráter doador-aceitador dos compósitos. Adicionalmente, os autores observaram que a incorporação da ZIF-8 nos ILs proporcionou a criação de mais sítios iônicos, o que facilitou interações preferenciais do tipo intermolecular, π - π e ácido-base.

A versatilidade da ZIF-8 como precursor para materiais funcionais à base de carbono também tem sido investigada na literatura (YANG et al., 2017; ZHANG et al.,

2024a, 2019). A síntese desses materiais envolve o tratamento térmico da ZIF-8 em atmosferas controladas (N_2 , H_2 ou oxidante), com a escolha da atmosfera ditando as propriedades finais do material para aplicações específicas (SONG et al., 2024; XIAN et al., 2023).

Em um estudo exemplar, Xia et al., (2024) sintetizaram catalisadores Zn-NC através da carbonização da ZIF-8 em atmosfera de argônio (Ar). O resultado foi um material com morfologia rômica dodecaédrica, área superficial de $693,4 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ e diâmetro de poros de 1,12 nm. A subsequente dopagem com platina (Pt) via impregnação úmida, seguida de rotaevaporação, gerou o catalisador Zn-NC-PtZn. Este catalisador demonstrou atividade mássica de $0,557 \text{ mA g}_{Pt}^{-1}$ na reação de redução de oxigênio (ORR), superando em 2,4 vezes o catalisador comercial 20%Pt/C ($0,228 \text{ mA g}_{Pt}^{-1}$). Tal desempenho foi atribuído à incorporação do zinco (Zn) na estrutura da Pt, alterando sua estrutura eletrônica e facilitando a interação com intermediários de oxigênio. Em outras palavras, a introdução de zinco otimizou as propriedades eletrônicas da platina, impulsionando a cinética da ORR.

Paralelamente, Zhang et al., (2024) investigaram a ZIF-8 como precursor para baterias de íon-lítio, calcinando-a em atmosfera oxidante para obter nanopartículas de ZnO suportadas em carbono. Este material apresentou características notáveis: área superficial de $760 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$, volume de poros de $0,61 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$ e diâmetro médio de poros de 3,9 nm. O eletrodo compósito resultante (ZnO@Carbono) superou o ZnO comercial em diversas propriedades como: i) estabilidade de ciclagem: mantendo a capacidade de carga/descarga sem degradação significativa; ii) condutividade eletrônica: facilitando o transporte de elétrons durante a ciclagem; iii) integridade mecânica: reduzindo a pulverização do eletrodo; e iv) reversibilidade: garantindo reações de carga/descarga eficientes.

Em resumo, os resultados e exemplos apresentados evidenciam o vasto potencial da ZIF-8, tanto em sua forma original quanto como precursor de partida para obtenção de outros materiais (Zn@C, Zn-NC, ZnO, etc.), impulsionando o avanço tecnológico em diversas áreas. Sua estrutura única, alta porosidade e estabilidade térmica e química a tornam um material multifuncional, abrindo um leque de possibilidades para o desenvolvimento de soluções inovadoras em sensores, adsorção de gases, eletrocatalise, baterias de íon-lítio e outras aplicações.

2.7.2 Estrutura de Imidazolato Zeolítico 67 (ZIF-67)

A ZIF-67, outra subclasse de MOFs, tem atraído crescente atenção devido à sua versatilidade em diversas aplicações. Similar à ZIF-8, a ZIF-67 destaca-se por suas propriedades texturais e morfológicas excepcionais, incluindo alta área superficial, superior a $1700 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ (DUAN; YU; HU, 2022), estabilidade térmica, suportando até 723 K (YANG et al., 2022), e a capacidade de formar cristais com tamanhos precisos (KONNO et al., 2020). Sua estrutura cristalina cúbica, com arestas de células unitárias de 16,9589 Å (BIBI; PERVAIZ; ALI, 2021), espelha a topologia da gaiola sodalita encontrada em zeólitas tradicionais, caracterizada pelo ângulo de ligação Co-Im-Co semelhante ao Si-O-Si, de aproximadamente 145° (ISAEVA; PAPATHANASIOU; KUSTOV, 2020).

Esse composto demonstra um leque diversificado de aplicações em engenharia, demonstrando potencial em áreas como adsorção de compostos orgânicos voláteis (DUAN et al., 2018), eletrocatalise (WANG et al., 2016b), separação de gases (ANDRES-GARCIA et al., 2019) e catálise (BUTOVA et al., 2016; KUKKAR et al., 2021; ZHONG; LIU; ZHANG, 2018). Adicionalmente, a ZIF-67 serve como intermediário na síntese de nanopartículas de cobalto suportadas em matriz carbônica. Exemplos notáveis incluem a produção de nanopartículas de Co suportadas em nanocubos de carbono dopados com nitrogênio para ânodos de baterias de íon-lítio (WANG et al., 2019), a utilização de Co_3O_4 como catalisador na oxidação de tolueno (CHEN et al., 2020) e a síntese de heteroestruturas ocas de $\text{Co}_3\text{S}_4@\text{NiO}$ para supercapacitores (HOU et al., 2020).

Wang et al., (2019) sintetizaram a ZIF-67 via método de agitação em temperatura ambiente e a calcinaram em diferentes temperaturas (600-800 °C) sob atmosfera inerte (Ar), resultando em nanopartículas de cobalto dispersas em nanocubos de carbono. O material foi aplicado na produção de eletrodos para baterias de íon-lítio, e os testes eletroquímicos revelaram que a alta área superficial das nanopartículas melhorou significativamente o processo de transferência e armazenamento reversível de lítio. Além de demonstrar excelente estabilidade estrutural e alta condutividade, características essenciais para um ânodo promissor em baterias de íon-lítio.

No estudo conduzido por Chen et al., (2020), a utilização de nanopartículas de Co_3O_4 derivadas da ZIF-67 foi investigada na reação de oxidação de tolueno, variando concentrações e condições operacionais. O catalisador de Co_3O_4 foi

sintetizado por calcinação da ZIF-67 em diferentes temperaturas (350-500 °C), com taxa de aquecimento de 15 °C min⁻¹ e atmosfera oxidante. A formação do óxido foi confirmada por difração de raios X (DRX) e espectroscopia de fotoelétrons de raios X (XPS). O desempenho catalítico foi avaliado em uma reação modelo, utilizando concentrações de tolueno de 1000 a 2000 ppm, temperaturas de 200 a 260 °C e velocidade espacial horária do gás (GHSV) de 60000 a 120000 h⁻¹. Os resultados demonstraram que os catalisadores calcinados em temperaturas mais baixas (300-400 °C) apresentaram maiores conversões. Esse resultado pode ser atribuído à preservação da estrutura da ZIF-67, uma vez que temperaturas mais elevadas tendem a causar o colapso estrutural devido ao estresse térmico, resultando em uma redução significativa da área superficial do material. Em relação à concentração de tolueno, observou-se que concentrações mais altas exigiram temperaturas reacionais mais elevadas, com uma variação de aproximadamente 15 °C entre a menor (1000 ppm - 238 °C) e a maior concentração (2000 ppm - 253 °C). Para a variável GHSV, a conversão (1000 ppm de tolueno) atingiu um máximo a 240 °C. Abaixo dessa temperatura, a redução do GHSV resultou em maiores conversões (22%, 20% e 27% para 60000 h⁻¹). No entanto, a adsorção de moléculas de água nos sítios ativos do catalisador foi identificada como um fator limitante para a atividade catalítica.

No estudo conduzido por Wang et al., (2018), a atividade fotocatalítica da ZIF-67 na redução de CO₂ foi investigada, explorando diferentes morfologias: rômica dodecaédrica (ZIF-67_1), cúbica (ZIF-67_2) e em forma de folha (ZIF-67_3). A caracterização revelou uma redução na área superficial em relação à morfologia, seguindo a ordem: ZIF-67_1 (1698 m² g⁻¹) > ZIF-67_2 (835 m² g⁻¹) > ZIF-67_3 (16 m² g⁻¹). Contudo, os testes de adsorção de CO₂ a 100 kPa demonstraram um comportamento oposto, com ZIF-67_3 apresentando a maior capacidade de adsorção (1,16 mmol g⁻¹), superando ZIF-67_1 (1,11 mmol g⁻¹) e ZIF-67_2 (0,81 mmol g⁻¹). Essa discrepância pode ser atribuída à flexibilidade das cavidades em forma de almofada presentes na ZIF-67_3, que permite que as moléculas de CO₂ penetrem e interajam com os átomos de hidrogênio dos ligantes orgânicos, otimizando a adsorção.

As aplicações mencionadas anteriormente frequentemente exigem um controle preciso da distribuição do tamanho dos cristais. As estratégias para manipular a morfologia e o tamanho dos cristais de ZIF-67 envolvem o uso de diferentes tipos e concentrações de precursores e solventes, bem como o ajuste da temperatura, método e tempo de síntese.

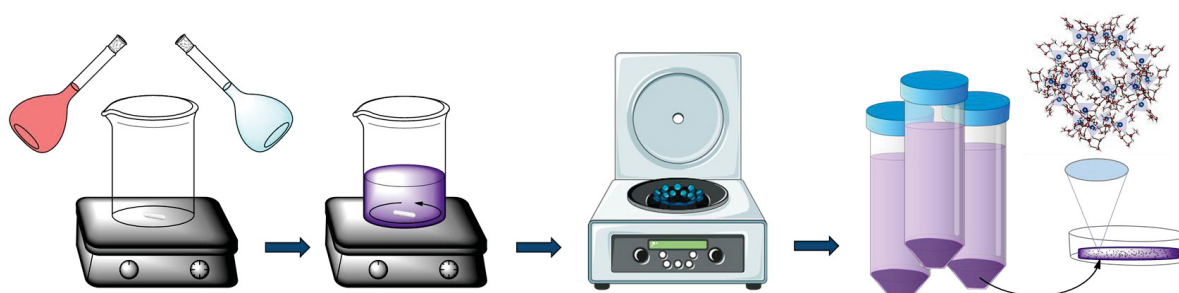
Nesse contexto, a seção a seguir será dedicada a revisão dos métodos de síntese e as condições operacionais utilizadas para obtenção das ZIFs.

2.8 MÉTODOS DE SÍNTESE PARA AS ZIFS

Diversos métodos de síntese de ZIFs estão disponíveis, cada um com suas particularidades: i) o método solvotérmico, que utiliza solventes orgânicos e aquecimento; ii) o sonoquímico, que emprega ultrassom para a formação da estrutura MOF; iii) o método assistido por micro-ondas, que aplica radiação térmica; iv) o mecanoquímico, baseado em força mecânica para ligações químicas; e v) a síntese por agitação à temperatura ambiente, que se beneficia da agitação da mistura reacional (BUTOVA et al., 2016).

Dentre esses, a síntese por agitação à temperatura ambiente destaca-se pela simplicidade e menor impacto ambiental (FIGURA 10).

FIGURA 10 - SISTEMA DE SÍNTESE DA ZIF-67 ATRAVÉS DO MÉTODO DE AGITAÇÃO EM TEMPERATURA AMBIENTE.



FONTE: O autor (2025).

Este método, que consiste na mistura e agitação de soluções contendo o precursor metálico e o ligante orgânico (KUKKAR et al., 2021), tem sido alvo de otimizações para aprimorar as propriedades das ZIFs. Estudos como os de Cravillon et al., (2009), Pan et al., (2011) e Qian, Sun e Qin, (2012) demonstram a influência da razão entre reagentes no rendimento e características do material. Embora diversas técnicas tenham demonstrado resultados promissores na otimização das ZIFs (HUNTER-SELLARS et al., 2021; SCHEJN et al., 2014; ZHONG; LIU; ZHANG, 2018), ainda há espaço para aprimorar as propriedades desses materiais para aplicações específicas. A escolha criteriosa do método de síntese, da razão entre reagentes, do solvente e do tempo de reação é fundamental para a otimização das propriedades das

ZIFs. Neste contexto, a seção a seguir apresentará abordagens de síntese que visam modificar as propriedades das ZIFs, otimizando seu desempenho em diversas aplicações.

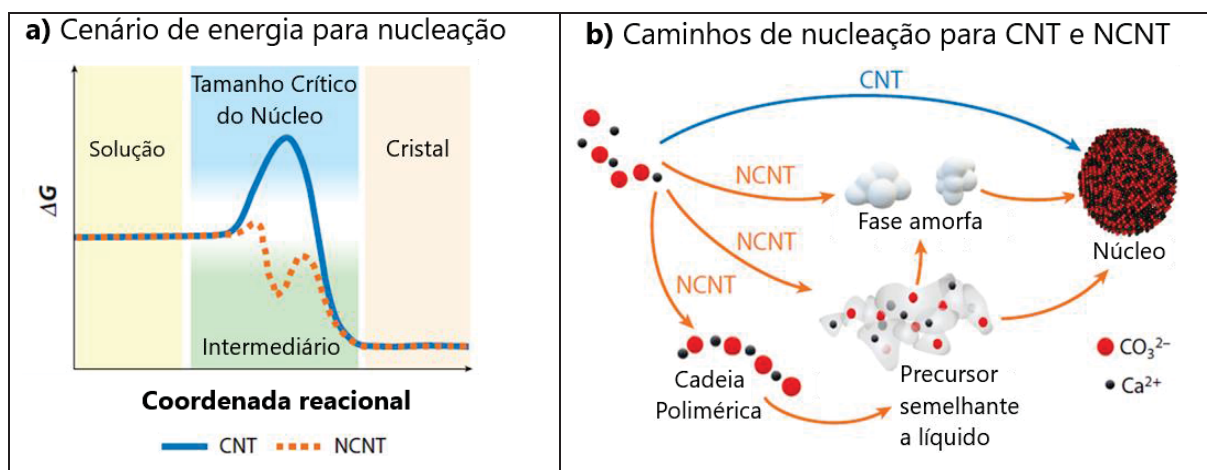
2.9 AJUSTE DAS PROPRIEDADES DAS ZIFS

A complexa interação entre os parâmetros de síntese e as propriedades dos cristais das ZIFs é crucial para o desenvolvimento de materiais de alto desempenho. Nesta seção, exploramos como variáveis como a razão metal-ligante, sal metálico precursor, o tempo de reação e a escolha do solvente influenciam a estrutura e a morfologia das ZIFs, moldando suas características finais.

2.9.1 Razão Metal/Ligante

Durante a síntese das ZIFs, a razão entre o precursor metálico e o 2-metilimidazol é um parâmetro crucial que influencia diretamente a morfologia e o tamanho das partículas resultantes (CAO et al., 2021). Essa razão, assim como a fonte precursora dos íons metálicos, determina a taxa de coordenação, afetando a velocidade de nucleação e crescimento dos cristais. A nucleação, etapa fundamental nesse processo, pode ocorrer de forma primária (em solução inicialmente livre de partículas) ou secundária (na presença de cristais matrizes), conforme descrito por McGinty et al., (2020). Durante a nucleação primária, a estabilização e o crescimento dos núcleos ocorrem quando a energia livre de nucleação (ΔG) atinge um máximo, de acordo com a teoria clássica de nucleação (CNT) (ilustrado na FIGURA 11).

FIGURA 11 - TEORIA DE NUCLEAÇÃO COM (A) CENÁRIO DE ENERGIA PARA A NUCLEAÇÃO E (B) CAMINHOS DE NUCLEAÇÃO PARA CNT E NCNT



FONTE: Adaptado de Jun et al. (2022).

A FIGURA 11 apresenta um exemplo clássico da etapa de nucleação de partículas de carbonato de cálcio. Analogamente, ao representar a nucleação das ZIFs, podemos substituir os ânions carbonato (CO_3^{2-}) pelo ligante orgânico desprotonado (mim^-) e os cátions cálcio (Ca^{2+}) pelo íon metálico precursor (i.e., Zn^{2+} para ZIF-8 e Co^{2+} para ZIF-67). Segundo Feng e Carreon, (2015), a etapa de nucleação inicial pode levar apenas alguns segundos (e.g., aproximadamente 80 s); após esse período, as partículas de ZIF-67 iniciam o crescimento. Nessa etapa, é possível observar uma alteração na turbidez do meio reacional, reportada em algumas literaturas como efeito Tyndall (BUSTAMANTE; FERNÁNDEZ; ZAMARO, 2014). Finalmente, a terceira etapa é marcada pela fase estacionária ou estágio de estabilização (FENG; CARREON, 2015). Nessa etapa, a fase metaestável ou clusters intermediários ($[\text{Zn}(\text{mim})_x(\text{Hmim})_y(\text{S})_z]^{(2-x)+}$) são consumidos ao longo do tempo, melhorando a cristalinidade da ZIF-67 (FENG; CARREON, 2015; VENNA; JASINSKI; CARREON, 2010; YEUNG et al., 2019).

Todas essas etapas são fundamentais para obter materiais bem estruturados e morfologicamente bem formados. No entanto, as duas etapas iniciais direcionam as propriedades texturais das ZIFs. Por exemplo, durante a etapa de nucleação, uma alta supersaturação do meio com o ligante orgânico 2-metilimidazol ($\text{Hmim} \gg \text{Co}^{2+}$) tende a promover uma maior taxa de formação de núcleos ($r_N > r_C$), resultando em partículas menores. Em contrapartida, em concentrações menores do ligante orgânico, a nucleação será conduzida de forma lenta, pois a dissociação dos íons do Hmim será menor e menos íons mim^- estarão disponíveis para nuclear, portanto, a taxa de crescimento será maior do que a taxa de nucleação ($r_N < r_C$). Consequentemente, ao final do período reacional, as partículas de ZIF apresentarão tamanhos maiores do que as geradas usando excesso do ligante orgânico.

Em geral, a formação dessas espécies precursoras é um processo de equilíbrio dinâmico e a variação na razão metal/ligante desloca esse equilíbrio, direcionando as modificações texturais das ZIFs. A TABELA 4 apresenta dados de diversos estudos da literatura que evidenciam a influência da razão $\text{M}^{2+}:\text{Hmim}$ no tamanho das partículas de ZIFs.

TABELA 4 - TAMANHO DAS PARTÍCULAS DE ZIFS EM FUNÇÃO DA RAZÃO METAL/LIGANTE.

Amostra	Razão M^{2+} :Hmim (molar)	Tamanho de partículas (μm)	Referência
ZIF-8	1:100	0,25	(KIDA et al., 2013)
	1:80	0,30	
	1:60	0,49	
	1:40	1,91	
ZIF-8	1:70	0,07	(ŞAHIN; TOPUZ; KALIPÇILAR, 2018)
ZIF-8	1:8	0,04	(CRAVILLON et al., 2009)
ZIF-8	1:8	0,19	(SCHEJN et al., 2014)
ZIF-8	1:70	0,08	(PAN et al., 2011)
	1:200	0,05	
ZIF-8	1:8	0,09	(LOLOEI; KALIAGUINE; RODRIGUE, 2022)
ZIF-67	1:8	0,30	
ZIF-67	1:2	3,00	(AI; LI; CUI, 2017)
	1:8	0,20	
ZIF-67	1:16	0,18	(SANKAR et al., 2021)
ZIF-67	1:58	0,23	(QIAN; SUN; QIN, 2012)
ZIF-67	1:5	0,30	(DUAN et al., 2018)
ZIF-67	1:5	0,20	(ANDRES-GARCIA et al., 2019)
ZIF-67	1:5	0,45	(LIU et al., 2018)
ZIF-67	1:8	0,75	(ETHIRAJ; PALLA; REINSCH, 2020)
ZIF-67	1:4	0,60	(GUO et al., 2017)
ZIF-67	1:6	0,25	(WANG et al., 2018a)
ZIF-67	1:5	0,50	(GUO et al., 2019)

FONTE: O autor (2025).

2.9.2 Tempo de síntese

Além da razão metal/ligante, a investigação do tempo de síntese na estabilidade estrutural de ZIFs é crucial para otimizar processos, controlar a síntese de nanomateriais e elucidar o mecanismo de cristalização. Segundo Nazir et al., (2025), a síntese das ZIFs pode variar de horas a dias. Adicionalmente, Butt, (2023) reforça que períodos reacionais muito longos podem promover a cristalinidade e a área superficial do material; porém, outras propriedades como a estabilidade térmica não são afetadas. Algumas literaturas investigaram o tamanho das partículas de ZIF em função do tempo de síntese (CAO et al., 2021; FENG; CARREON, 2015; YU et al., 2015). No trabalho de Cao et al., (2021), os autores variaram o tempo de síntese entre 5 e 60 min. Segundo eles, ao final da reação as partículas não apresentaram aumento

significativo, constatando que ao final dos 5 min, a coordenação dos íons metálicos e do ligante orgânico estava completa. No entanto, algumas literaturas sugerem o oposto. Por exemplo, Feng e Carreon, (2015) observaram um aumento no tamanho das partículas no decorrer do tempo, chegando a uma diferença de aproximadamente 130 nm entre 20 e 1400 min de síntese. Além disso, os autores reportam que o maior tempo reacional conduziu a um maior grau de facetamento, ou seja, a evolução do tempo de reação promoveu bordas e cantos mais definidos e bem formados. Yu et al., (2015) observaram um aumento no tamanho das partículas das ZIFs elevando o tempo de 24h (~1 µm) para 7 dias (2~5 µm). Em ambos os trabalhos, os autores reportam o aumento das partículas pelo fenômeno conhecido como amadurecimento de Ostwald, onde a força motriz está diretamente ligada à redução da energia superficial do sistema.

Algumas literaturas utilizam o modelo cinético de Avrami (EQUAÇÃO 4) para correlacionar o crescimento das partículas com o tempo de síntese (AVRAMI, 1941; FENG; CARREON, 2015).

$$y = 1 - \exp^{-kt^n} \quad (4)$$

Onde y é a cristalinidade relativa, k é a constante de escala, t é o tempo de síntese e n é a constante de Avrami.

Nesse caso, a cristalinidade relativa (y) pode ser calculada relacionando a área do pico de maior intensidade, correspondente ao plano (011) conforme a EQUAÇÃO 5, enquanto a constante de escala pode ser calculada pela EQUAÇÃO 6:

$$y = \frac{A_{(011)_{t1}}}{A_{(011)_{t2}}} \quad (5)$$

$$k = (2\pi N_v g^3)/6 \quad (6)$$

Onde N_v é a taxa de nucleação (assumindo N_v constante) e g é a taxa de crescimento. Portanto, relacionando essas variáveis e assumindo algumas hipóteses (i.e. a nucleação inicia em sítios específicos e as partículas são consideradas esféricas) (FENG; CARREON, 2015), é possível observar a cristalinidade relativa das partículas em função do tempo.

2.9.3 Tipo de Solvente

Em relação ao tipo de solvente, a síntese das ZIFs é geralmente realizada na presença de metanol ou água, embora existam relatos do uso de outros solventes, como N,N-dimetilformamida (DMF), dimetilsulfóxido (DMSO) e etanol. O uso de água tem uma prerrogativa ambiental e econômica. Qian, Sun e Qin, (2012) sintetizaram ZIF-67 via método hidrotérmico, utilizando água como solvente e um excesso estequiométrico de ligante orgânico ($\text{Co}^{2+}:\text{Hmim}:\text{H}_2\text{O} = 1:58:1100$). Eles obtiveram partículas com um diâmetro variando entre 78 e 385 nm. Os autores também investigaram o impacto da diluição da solução original e descobriram que partículas maiores (689 nm, 2,7 μm e 5,2 μm) foram formadas à medida que essa solução se tornava mais diluída (0,5, 2 e 4 vezes), sugerindo que a diluição dos reagentes retarda a nucleação e acelera o crescimento cristalino.

Em outra abordagem, Wang et al., (2018b) sintetizaram ZIF-67 usando nitrato de cobalto, 2-metilimidazol e uma mistura de metanol/água como solventes. A proporção metanol/água determinou a morfologia das partículas de ZIF-67, com formas rômbricas dodecaédricas em metanol puro e morfologias de fruta-do-dragão e folha em 50%/50% metanol/água e água pura, respectivamente.

A influência do solvente na morfologia das ZIFs, observada nos estudos anteriores com água e misturas metanol/água, é corroborada por uma investigação mais abrangente sobre diversos solventes realizada por Ghorbani, Ghahramaninezhad e Shahrak, (2020). Os autores investigaram a síntese de ZIFs em diversos solventes (água, acetona, amônia, dimetilformamida (DMF), etanol e líquido iônico) e seus resultados indicaram que o aumento no momento dipolar do solvente favorece a cristalinidade das partículas de ZIF, um efeito atribuído à maior miscibilidade dos ligantes orgânicos em solventes mais polares. Adicionalmente, eles observaram que as partículas de ZIF sintetizadas em acetona apresentavam maior cristalinidade, área superficial e volume de poros em relação aos outros solventes, culminando em um melhor desempenho durante a adsorção de CO_2 .

Em geral, a escolha do solvente é de extrema importância para a síntese das ZIFs, impactando significativamente a morfologia e as propriedades texturais dos materiais obtidos. Embora diversos solventes orgânicos demonstrem eficácia na síntese de ZIFs, o metanol e, principalmente, a água emergem como opções de grande importância. O metanol possibilita o controle da morfologia das ZIFs, como

demonstrado na obtenção de diferentes formatos de partículas de ZIF-67 em função da proporção metanol/água. Adicionalmente, a água se destaca por sua inerente vantagem ambiental e econômica, representando uma alternativa mais sustentável para a produção desses materiais. As pesquisas que utilizam água como solvente demonstram a viabilidade de obter ZIFs com diferentes tamanhos de partículas, ajustando parâmetros como a diluição dos reagentes. Dessa forma, a consideração do metanol e da água como solventes na síntese de ZIFs não apenas oferece rotas sintéticas eficientes e com potencial de controle de propriedades, mas também alinha o desenvolvimento desses materiais com princípios de sustentabilidade e viabilidade econômica, fatores cruciais para sua aplicação em larga escala.

2.10 CONSIDERAÇÕES FINAIS DA REVISÃO DE LITERATURA

Em síntese, esta revisão bibliográfica delineou a intrincada paisagem da catálise heterogênea, desde seus fundamentos históricos e a natureza dos sítios ativos até as complexidades dos suportes e promotores, com especial atenção aos catalisadores de ferro e cobalto e à versatilidade crescente das Estruturas Metal-Orgânicas (MOFs), com destaque para as ZIFs de cobalto (ZIF-67) e zinco (ZIF-8). Apesar dos avanços significativos, a otimização dos parâmetros de síntese para o controle preciso das propriedades texturais e morfológicas, ainda representa um desafio na obtenção de materiais com desempenho catalítico superior. É nesse contexto que o presente trabalho se insere, buscando investigar de forma aprofundada a influência dos parâmetros de síntese tanto dos catalisadores quanto das ZIFs, com o objetivo de desenvolver materiais inovadores com propriedades ajustadas e potencial superior em processos de interesse. As próximas seções detalharão a metodologia empregada para alcançar esses objetivos, apresentando o planejamento experimental e as técnicas de caracterização utilizadas para desvendar as propriedades desses materiais.

3 MATERIAIS E MÉTODOS

Nesta seção, serão apresentados os métodos de síntese e as caracterizações dos materiais (suportes, catalisadores e ZIFs). Os reagentes utilizados na síntese estão listados na TABELA A1 do APÊNDICE 1 deste trabalho.

3.1 CONSIDERAÇÕES INICIAIS

A etapa inicial consistiu em um extenso levantamento bibliográfico com o objetivo de identificar os principais materiais de suporte e metais utilizados em catálise heterogênea. Além disso, foram levantados dados sobre metodologias experimentais para a obtenção desses catalisadores, bem como técnicas de caracterização empregadas na identificação de suas propriedades morfológicas e estruturais (AL-ALAWY; AL-ABODI; KADHIM, 2018; AUSTERMANN et al., 1987; CAMPANATI; FORNASARI; VACCARI, 2003; EGIEBOR; COOPER; WOJCIECHOWSKI, 1985; ESHRAGHI et al., 2020; GHOGIA et al., 2021; KHASSIN et al., 2001; SEDIGHI; FEYZI; JOSHAGHANI, 2015; SONAL; PANT; UPADHYAYULA, 2017; TIHAY et al., 1999; YAO; WANG; LUO, 2017, entre outros).

A partir desse levantamento, definiu-se a utilização de zeólita 4A, sílica Aerosil 200 e γ -alumina (γ -Al₂O₃) como materiais de suporte para os metais Fe e Co, cuja escolha é justificada detalhadamente neste trabalho.

No que se refere aos métodos de preparação de catalisadores (impregnação, troca iônica, precipitação e co-precipitação) (SCHWARZ; CONTESCU; CONTESCU, 1995), optou-se pelas técnicas de precipitação e co-precipitação, consideradas vantajosas em termos de facilidade, economia e controle das propriedades morfológicas e texturais por meio da manipulação das variáveis de síntese (temperatura, pH, agitação e tempo de envelhecimento) (SCHWARZ; CONTESCU; CONTESCU, 1995).

De forma análoga à seleção de suportes e métodos para os catalisadores heterogêneos, para as ZIFs (ZIF-8 e 67) também realizou-se um levantamento bibliográfico sobre os métodos de síntese e as condições operacionais relevantes (AHMED et al., 2019; ALDOGHACHI et al., 2024; BARSIWAL et al., 2022; BUSTAMANTE; FERNÁNDEZ; ZAMARO, 2014; CHEN et al., 2020; DEACON et al., 2022; KESER DEMIR et al., 2014; ŞAHIN; TOPUZ; KALIPÇILAR, 2018; ZHANG et al., 2021a). Entre os métodos disponíveis (solvotérmico, microondas assistido, mecanoquímico, sonoquímico, eletroquímico e agitação a temperatura ambiente),

selecionou-se o método de agitação à temperatura ambiente, devido à sua simplicidade, dispensando aparatos especiais, e à facilidade no controle das condições operacionais, como agitação, velocidade de mistura de reagentes e temperatura, o que contribui para o sucesso da síntese inicial e dos ciclos subsequentes.

3.2 SÍNTESE E PREPARAÇÃO DOS SUPORTES

3.2.1 Preparação da Zeólita 4A

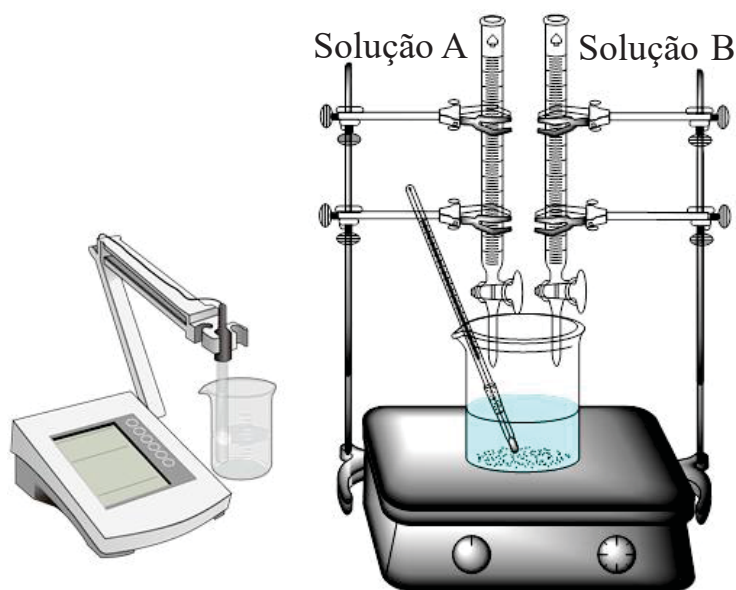
A zeólita 4A (Diatom, 79,5%) utilizada nesse trabalho foi obtida de forma comercial. No entanto, o material passou pelo processo de redução de pH. Para isso, foram realizadas lavagens consecutivas com água deionizada. O objetivo era aproximar o pH do produto comercial ao PCZ dos hidróxidos metálicos (ver ANEXO I). Após alcançar o pH de aproximadamente 8,6, a Z4A foi caracterizada por difração de raios X (DRX) e análise termogravimétrica (ATG).

3.2.2 Síntese da Gama-Alumina (γ -Al₂O₃)

A síntese da γ -Al₂O₃ foi realizada com base em métodos reportados anteriormente na literatura (PARIDA et al., 2009; POTDAR et al., 2007). Inicialmente, pesaram-se 36,83 g de Al(NO₃)₃·9H₂O (Vetec, 98%) em uma placa de Petri. Essa massa foi transferida para um béquer de 500 mL e adicionaram-se 400 mL de água deionizada. A solução homogênea resultante foi denominada Solução A.

Em outra placa de Petri, pesaram-se 21,24 g de Na₂CO₃ (Nuclear, 99%) e transferiram-se para um béquer de 500 mL. Adicionaram-se 400 mL de água deionizada, agitando-se até formar uma solução homogênea (Solução B).

Após o preparo das soluções A e B, um sistema de precipitação foi montado conforme ilustrado na FIGURA 12.

FIGURA 12 - APARATO UTILIZADO NA SÍNTESE DA γ - Al_2O_3 .

FONTE: O autor (2025).

Com base no sistema apresentado, um béquer de 2.000 mL com 200 mL de água deionizada foi colocado sobre a chapa aquecedora com agitação (≈ 600 rpm). Ao lado da chapa, dois suportes universais com buretas de 50 mL contendo as soluções A e B foram posicionados.

A chapa foi aquecida até $70\text{ }^{\circ}\text{C}$, controlada por termômetro convencional. Ao atingir a temperatura, iniciou-se o gotejamento lento das soluções A e B, mantendo o pH entre 7,5 e 8,5 (medido por pHmetro mPA-210). As buretas foram reabastecidas até o consumo total das soluções (400 mL cada).

A suspensão foi mantida a $70\text{ }^{\circ}\text{C}$ com agitação por 3 h (envelhecimento), garantindo nucleação e crescimento dos cristais (PARIDA et al., 2009; POTDAR et al., 2007). Após esse período, a solução foi filtrada a vácuo em funil de Büchner com papel filtro de $8\text{ }\mu\text{m}$, lavada com 2.000 mL de água deionizada quente, 200 mL de etanol e 200 mL de acetona para remover íons Na^+ .

O sólido obtido foi seco em estufa a $40\text{ }^{\circ}\text{C}$ por 24 h. O material seco, precursor da γ - Al_2O_3 , foi analisado por DRX e ATG para determinar a fase obtida e a condição de calcinação ideal. Com base nos resultados dessas análises, a calcinação foi feita a $550\text{ }^{\circ}\text{C}$ por 5 horas ($2\text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$), resultando na formação da γ - Al_2O_3 .

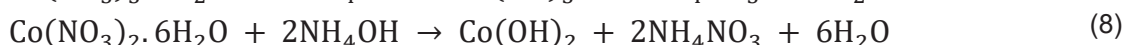
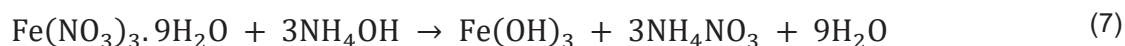
3.2.3 Sílica Aerosil 200

Neste trabalho, a sílica utilizada para a síntese e preparo dos catalisadores foi a sílica comercial Aerosil 200 da marca Exodo. Nenhum pré-tratamento foi realizado experimentalmente com este material, que foi submetido apenas a análises de DRX e ATG.

3.3 PREPARAÇÃO DOS CATALISADORES

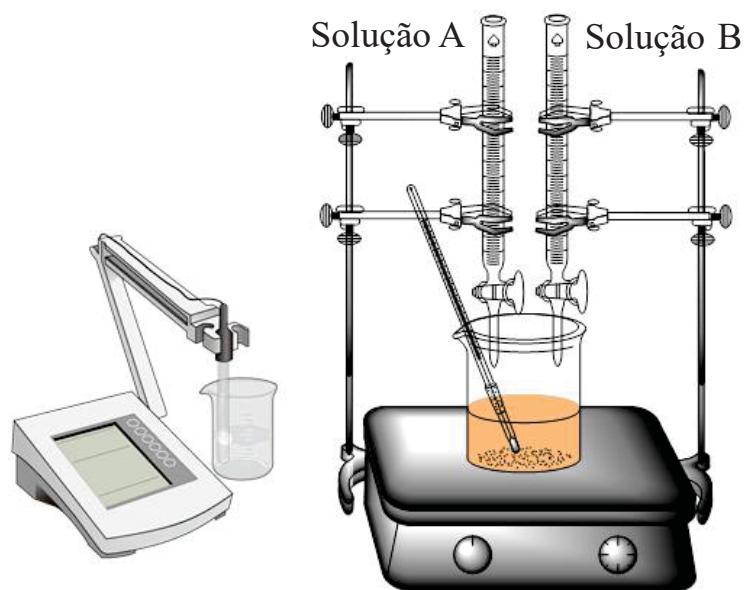
3.3.1 Síntese dos Catalisadores de Ferro e Cobalto Suportados

As soluções dos sais de Fe e Co foram preparadas de acordo com cálculos estequiométricos (EQUAÇÕES 7 e 8), cujas percentagens mássicas estão detalhadas na TABELA A2 do APÊNDICE 1. Os suportes escolhidos foram γ -Al₂O₃, SiO₂ (Aerosil 200) e zeólita 4A.



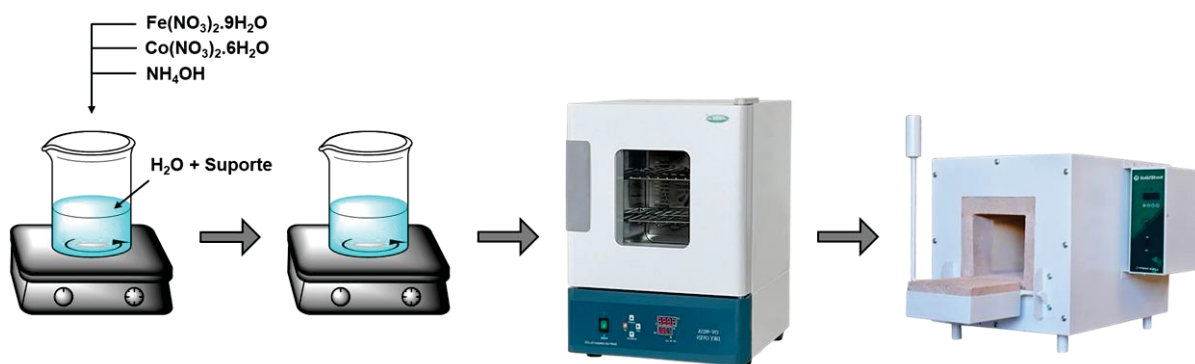
Os metais foram ancorados nas superfícies dos suportes por precipitação e coprecipitação, utilizando um aparato similar ao da FIGURA 13. A carga metálica total (Fe + Co) foi de 10%, distribuída da seguinte forma: (i) 10% Fe, 0% Co; (ii) 8% Fe, 2% Co; (iii) 5% Fe, 5% Co; (iv) 2% Fe, 8% Co; e (v) 0% Fe, 10% Co. O processo sequencial da síntese dos catalisadores por co-precipitação é mostrado na FIGURA 14.

FIGURA 13 - APARATO UTILIZADO NA SÍNTESE DOS CATALISADORES DE Fe E Co.



FONTE: O autor (2025).

FIGURA 14 - PROCESSO SEQUENCIAL DE PREPARO DOS CATALISADORES PELO MÉTODO DE CO-PRECIPITAÇÃO DOS METAIS.



FONTE: O autor (2025).

Os sais foram pesados e dissolvidos em balão volumétrico de 50 mL com 10 mL de água deionizada, completando-se o volume e homogeneizando a solução. O suporte foi adicionado a um béquer de 1.000 mL com 200 mL de água deionizada, aquecendo-se a suspensão a 60 °C. Iniciou-se o gotejamento das soluções de nitratos e NH_4OH (28%), mantendo o pH em 8,1 ($\pm 0,1$). Após o consumo total das soluções dos nitratos, a suspensão foi mantida sob agitação por 2 horas (envelhecimento), ajustando o pH com NH_4OH (28%). A solução foi então seca em estufa a 70 °C por 24 h e calcinada a 400 °C a uma taxa de 2 °C min^{-1} ($\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ e zeólita 4A) ou 300 °C a

uma taxa de $2\text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$ (sílica Aerosil 200) por 6 h. As amostras resultantes foram analisadas por DRX e ATG.

3.3.2 Síntese da ZIF-8 com metanol

A síntese da ZIF-8 foi realizada com base em trabalhos reportados na literatura (CRAVILLON et al., 2009; ZHANG et al., 2024a). Inicialmente, em um béquer de 200 mL dissolveu-se 1 mol de $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (Vetec, 98%) em 90 mL de metanol (solução A). Em seguida, em outro béquer de 200 mL dissolveram-se 8 mols de 2-metilimidazol em 90 mL de metanol (solução B). A reação foi iniciada pela rápida adição da solução B sobre a solução A. O sistema reacional foi mantido sob agitação constante durante 6 h em temperatura ambiente ($20 \pm 3\text{ }^{\circ}\text{C}$). Após o período reacional, a solução foi centrifugada a 4000 rpm durante 10 min resultando em um precipitado de coloração branca. Esse precipitado foi lavado três vezes com metanol e seco a $60\text{ }^{\circ}\text{C}$ por 24 h, resultando em um pó fino de coloração branca, denominado ZIF-8.

3.3.3 Síntese da ZIF-67 com metanol

A síntese da ZIF-67 seguiu o mesmo procedimento descrito na seção 3.3.2 baseando-se em trabalhos reportados na literatura (PARKASH, 2021; TUAN; LIN, 2018). Em um béquer de 200 mL dissolveu-se 1 mol de $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (Vetec, 98%) (solução A). Em seguida, em outro béquer de 200 mL dissolveram-se 8 mols de 2-metilimidazol em 90 mL de metanol (solução B). A reação foi iniciada pela rápida adição da solução B sobre a solução A. O sistema reacional foi mantido sob agitação constante durante 6 h em temperatura ambiente ($20 \pm 3\text{ }^{\circ}\text{C}$). Após o período reacional, a solução foi centrifugada a 4000 rpm durante 10 min resultando na separação das fases (precipitado e sobrenadante). O sobrenadante foi reservado e o precipitado foi lavado três vezes com metanol e seco a $60\text{ }^{\circ}\text{C}$ por 24 h, resultando em um pó fino de coloração roxa, denominado ZIF-67. O mesmo procedimento de síntese foi realizado utilizando razão $\text{Co}^{2+}:\text{Hmim}$ de 1:26 visando aumentar o rendimento do material. O sólido resultante da etapa de secagem foi denominado Z1M.

3.3.4 Síntese da ZIF-67 com água

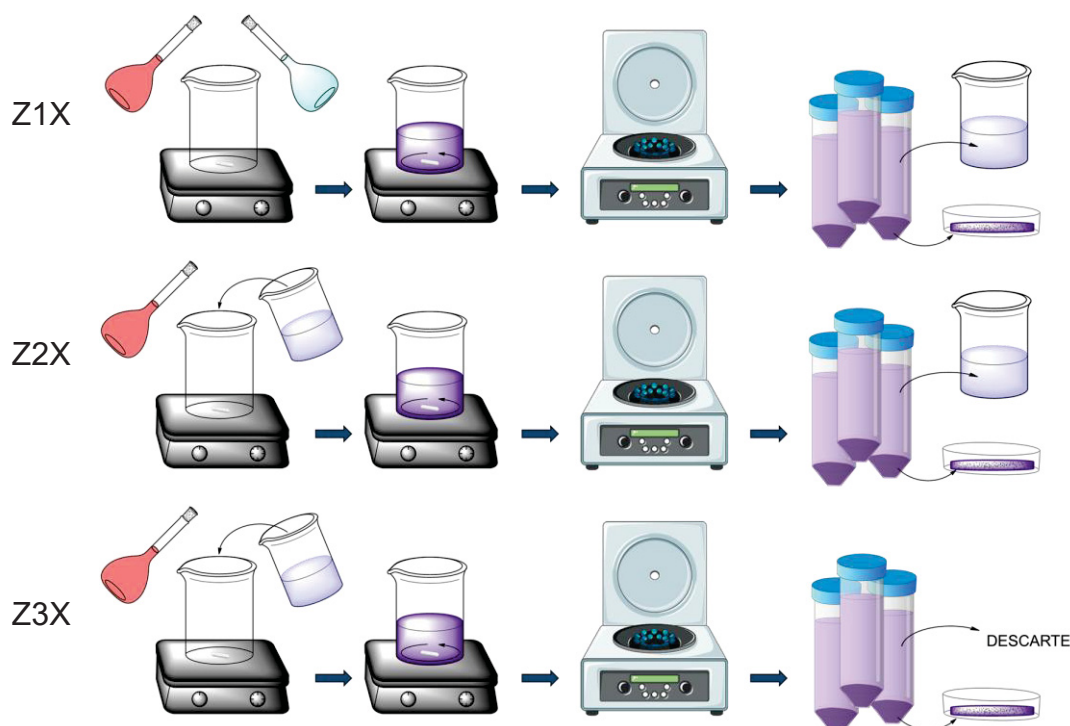
A síntese da ZIF-67 em água deionizada foi similar ao procedimento anterior, no entanto foi utilizado água ao invés de metanol, melhorando a sustentabilidade do processo (QIAN; SUN; QIN, 2012). Dessa forma, 1 mol de $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (solução

A) e 26 mols de 2-metilimidazol (solução B) foram dissolvidos em 90 mL de água deionizada. A reação foi iniciada adicionando rapidamente a solução B sobre a solução A, mantendo o sistema sob agitação magnética constante e temperatura ambiente (20 ± 3 °C) por 6 h. A fase sólida (precipitado) foi separada da fase líquida (sobrenadante) por centrifugação (4000 rpm por 10 min). O sobrenadante foi reservado e o precipitado foi lavado três vezes com água deionizada antes da secagem a 60 °C por 24 h. O pó fino de coloração roxa obtido ao final da secagem foi chamado de Z1H.

3.3.5 Reciclo do licor imidazólico da ZIF-67

A síntese de ZIF-67 foi realizada em três etapas conforme mostra a FIGURA 15, explorando a reciclagem do licor de síntese. A segunda síntese (Z2X) utilizou o licor remanescente da primeira síntese (Z1X), enquanto a terceira síntese (Z3X) empregou o licor da segunda. A cada etapa de reciclagem (Z2X e Z3X), foi adicionado 1 mol de $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ dissolvido em 50 mL de solvente, podendo ser metanol ou água, a depender do licor reciclado. As soluções foram mantidas sob agitação contínua à temperatura ambiente, por 24 h para Z2X e 48 h para Z3X. A nomenclatura adotada reflete o processo: 'Z' indica ZIF-67, os números 1, 2 e 3 representam a etapa de reciclagem do licor, e 'X' designa o solvente utilizado, sendo 'M' para metanol e 'H' para água.

FIGURA 15 - REPRESENTAÇÃO ESQUEMÁTICA DA SÍNTESE DA ZIF-67 COM RECICLAGEM DO LICOR DE IMIDAZOL.



FONTE: O autor (2025).

3.3.6 Síntese dos Catalisadores Óxidos de Zinco e Cobalto a partir das ZIFs

A síntese das nanopartículas de Co_3O_4 e ZnO foi realizada através da calcinação controlada da ZIF-67 e ZIF-8, respectivamente. As amostras previamente secas em estufa a $60\text{ }^\circ\text{C}$ por 24 h foram transferidas para forno tipo mufla, onde foram aquecidas a $800\text{ }^\circ\text{C}$ ($2\text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$) sob atmosfera oxidante por 6 h. Após o resfriamento à temperatura ambiente, os materiais foram transformados em pós: preto de Co_3O_4 (ZIF-67) e branco de ZnO (ZIF-8).

3.4 CARACTERIZAÇÃO DOS SUPORTES E CATALISADORES

Esta seção apresenta uma síntese das técnicas de caracterização utilizadas, detalhando as condições operacionais e o preparo das amostras.

3.4.1 Análise Termogravimétrica (ATG)

As análises termogravimétricas (ATG) foram realizadas na Central Analítica Multiusuária das Usinas Piloto (CAMUP) da Universidade Federal do Paraná (UFPR). Utilizando um analisador térmico Perkin Elmer TGA 4000. As amostras ($\approx 5\text{ mg}$) foram

colocadas dentro de um porta-amostras de cerâmica e aquecidas de 30 a 1000 °C com uma taxa de aquecimento de 10 °C min⁻¹ em atmosfera de N₂ (50 mL min⁻¹).

3.4.2 Difração de Raios X (DRX)

As análises de difração de raios X (DRX) foram realizadas no Laboratório de Ótica de Raios X e Instrumentação da Universidade Federal do Paraná (LORXI-UFPR) utilizando um difratômetro Shimadzu XRD7000 usando radiação Cu K α (λ = 1,54056 Å) com um monocromador de grafite pirolítico (200), voltagem de 40 kV, 20 mA, com taxa de varredura de 2° min⁻¹. Os refinamentos dos difratogramas utilizando o método Rietveld foram realizados através do software FullProf (RODRÍGUEZ-CARVAJAL, 1993), com o modelo de função de pico pseudo-Voigt Thompson-Cox-Hastings (THOMPSON; COX; HASTINGS, 1987).

3.4.3 Difração de Raios X *in situ*

A difração de raios X *in situ* com resolução espacial foi realizada na linha de luz Paineira do Laboratório Nacional de Luz Síncrotron (LNLS), no Centro Nacional de Pesquisa em Energia e Materiais (CNPEM), em Campinas, Brasil. As amostras foram preparadas em tubos capilares de quartzo com diâmetro de 0,8 mm (FIGURA A11) e analisadas utilizando-se um feixe de raios X com comprimento de onda (λ) de 0,486132 Å, colimado para incidir no centro da amostra dentro do tubo de quartzo. As reflexões foram coletadas por um detector PIMEGA 450D de aquisição rápida. Durante as análises, as amostras foram expostas a um fluxo de gás redutor (5% H₂/He) e aquecidas progressivamente.

3.4.4 Espalhamento de Raios X a Baixo Ângulo (SAXS)

A análise de espalhamento de raios X a baixo ângulo (SAXS) foi realizada na linha de luz B21 do Diamond (Didcot, Reino Unido) (COWIESON et al., 2020). As amostras foram carregadas no suporte de amostras multifuncional, especificamente projetado para medir amostras altamente viscosas e sólidos na B21. Para cada amostra, foram coletadas um total de 10 aquisições, sendo que cada aquisição foi de 1s de exposição; em seguida, a média foi calculada para aumentar a estatística dos dados. A linha de luz B21 operou com uma distância fixa entre o detector e a amostra de 3,9 m e um comprimento de onda (λ) de 0,9464 Å. A coleta de imagens foi facilitada usando um detector Pilatus 2M. As tarefas subsequentes de processamento de dados,

incluindo subtração de fundo e média radial, foram realizadas usando o software ScÅtter, dedicado para a linha de luz.

3.4.5 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

As micrografias eletrônicas de varredura foram capturadas usando um microscópio TESCAN VEGA3 no Centro de Microscopia Eletrônica (CME) da Universidade Federal do Paraná em Curitiba, Brasil. As amostras foram colocadas em um substrato de cobre usando fita de carbono. Posteriormente, as amostras foram revestidas por pulverização com ouro por 60 segundos a uma corrente de 40 mA. Os elétrons secundários foram detectados das amostras revestidas com ouro usando uma tensão de aceleração de 15 keV. A distribuição do diâmetro das partículas foi medida com precisão usando o software ImageJ®. O número de partículas utilizados para determinação do desvio padrão é apresentado nos histogramas juntamente com as imagens de MEV.

3.4.6 Microscopia Eletrônica de Transmissão de Alta Resolução (HRTEM)

As micrografias eletrônicas de transmissão (HRTEM) e micrografias eletrônicas de transmissão por varredura (STEM) foram obtidas no Laboratório de Caracterização Estrutural (LCE) da Universidade Federal de São Carlos (São Carlos, Brasil), utilizando um microscópio FEI Tecnai G2 F20 com filamento FEG. As amostras foram dispersas em acetona, tratadas em banho ultrassônico por 20 min e depositadas em uma grade de cobre fixada em um filme de carbono. Antes da análise, a grade permaneceu isolada em um dessecador para evitar contaminação.

3.4.7 Fisissorção de Nitrogênio

As propriedades texturais foram determinadas por fisissorção de N₂ usando um instrumento Micromeritics ASAP 2020. A análise foi realizada na Central de Análise Multiusuário do Instituto de Química da Universidade Federal de Goiás. As amostras foram previamente desgaseificadas sob vácuo a -196,15 °C por 12 h. A área superficial específica (SSA) foi calculada pelo método BET (BRUNAUER; EMMETT; TELLER, 1938). O volume médio de poros (V_{poros}) e o diâmetro médio de poros (d_{poros}) foram estimados através das isotermas de dessorção usando o método BJH (BARRETT; JOYNER; HALENDA, 1951) e o método t-plot (DE BOER, 1965), respectivamente.

3.4.8 Espectroscopia Vibracional na Região do Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR)

As análises de Espectroscopia de Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR) foram realizadas no Laboratório Multiusuário de Espectroscopia no Infravermelho da Universidade Federal do Paraná (LAMIV-UFPR) utilizando um espectrômetro Bruker ALPHA II. As amostras (≈ 1 mg) foram analisadas em pastilhas de KBr na faixa de número de onda de $4000\text{--}400\text{ cm}^{-1}$.

4 APRESENTAÇÃO DOS RESULTADOS

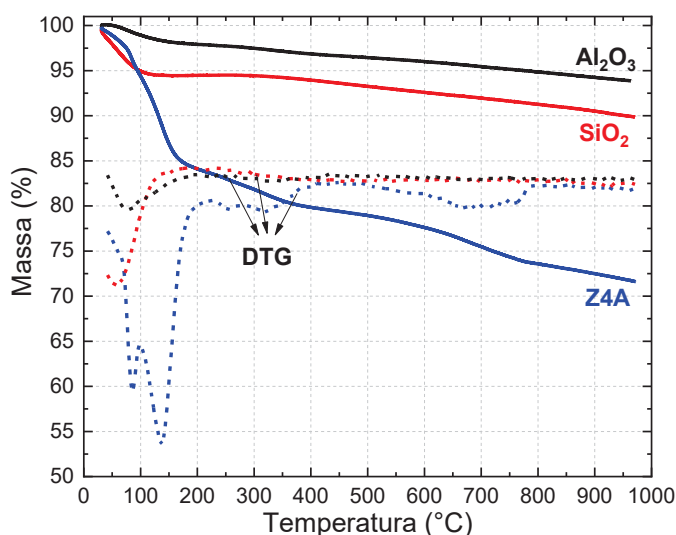
Os resultados deste estudo serão apresentados e discutidos nesta seção, seguindo a seguinte ordem: catalisadores de ferro e cobalto suportados, ZIF-8 e 67, catalisadores óxidos de cobalto e zinco, ZIF-67 em meio aquoso e, por fim, a reciclagem do licor de imidazolato da ZIF-67. Os resultados apresentados a seguir referentes aos catalisadores de Fe e Co suportados e também à reciclagem do licor de imidazolato da ZIF-67 foram publicados previamente na revista internacional *Chemistry of Nanomaterials for Energy, Biology and More* (ChemNanoMat), da editora Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA.

4.1 CATALISADORES DE FERRO E COBALTO SUPORTADOS

Conforme mencionada anteriormente, os catalisadores de ferro e cobalto foram suportados em três tipos de materiais, a saber: zeólita 4A, sílica Aerosil 200 e γ - Al_2O_3 .

A FIGURA 16 apresenta os perfis de termogravimetria (TG) para a zeólita 4A, sílica Aerosil 200 e o precursor de γ - Al_2O_3 permitindo a análise da estabilidade térmica e das transformações de fase dos materiais. As análises foram realizadas com taxa de aquecimento de $10\text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$.

FIGURA 16 - PERFIS DE TG DO PRECURSOR DE γ - Al_2O_3 , DA SÍLICA AEROSIL 200 E DA ZEÓLITA 4A.



FONTE: Battiston et al. (2023).

Para o precursor de γ - Al_2O_3 (boemita), a primeira perda de massa observada em aproximadamente $80\text{ }^\circ\text{C}$ está associada à remoção de água, acetona e etanol

presentes nos interstícios do material. A segunda perda de massa, entre 250 e 430 °C, está relacionada à desidroxilação da boehmita e a transformação em $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, o que está de acordo com Potdar et al., (2007). No entanto, a curva DTG não mostra claramente essa transformação em torno de 450 °C, conforme relatado por López-Juárez et al., (2018). Essa discrepância pode ser devido a taxa de aquecimento utilizada pelos autores durante o ensaio termogravimétrico. A ausência do terceiro evento térmico, relacionado à transformação de $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ para $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ ($T > 900$ °C), sugere que a fase $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ permanece estável na faixa de temperatura analisada.

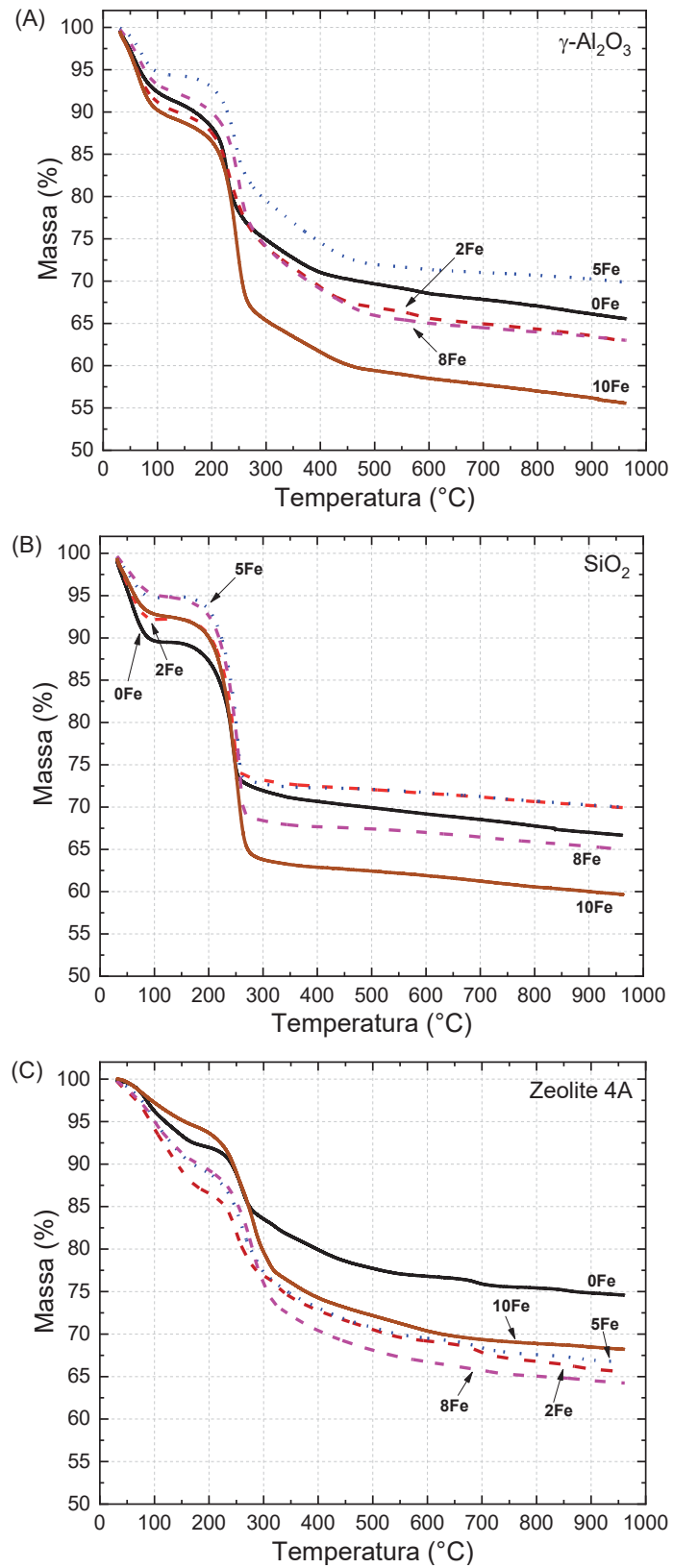
No caso da zeólita 4A, as perdas de massa observadas em 80, 140 e 300 °C são atribuídas à remoção de diferentes tipos de água presentes na estrutura da zeólita (ARROYO-MARTÍNEZ et al., 2018; MOREIRA et al., 2018). Acima de 800 °C, a zeólita 4A apresenta picos que indicam sua desestruturação. Esse processo leva à formação de aluminossilicatos amorfos, os quais, por sua vez, recristalizam-se em uma nova fase cristalina (MOREIRA et al., 2018). Para a sílica Aerosil 200, o perfil de TG mostra uma única perda de massa entre 40 e 120 °C, correspondente à remoção de água adsorvida na superfície da sílica (VERMA; SINGH; VERMA, 2016).

A FIGURA 17 mostra os perfis de TG de catalisadores à base de Fe-Co suportados em (A) $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, (B) sílica Aerosil 200 e (C) zeólita 4A.

As análises de termogravimetria (TG) dos catalisadores suportados em $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, SiO_2 e zeólita 4A revelaram dois eventos térmicos de perda de massa. O primeiro evento, observado na faixa de temperatura abaixo de 150 °C, está associado à remoção de água adsorvida, resultando em uma perda de massa entre 8 e 10%. O segundo evento, que ocorre entre 200 e 300 °C, é atribuído à decomposição de nitratos e à desidroxilação de hidróxidos de Fe e Co, com a consequente formação de seus respectivos óxidos (MALDONADO et al., 2014).

Observou-se que a temperatura final do segundo evento aumenta proporcionalmente ao teor de Fe, um fenômeno consistente em todos os suportes. A FIGURA A10 do APÊNDICE 1 ilustra essa tendência. Esse comportamento pode ser explicado pelo aumento do teor de goethita ($\text{FeO}(\text{OH})$) com o aumento do teor de Fe, o que prolonga o tempo necessário para a oxidação completa a hematita ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$) e magnetita ($\text{FeO}.\text{Fe}_2\text{O}_3$) (ELMASRY; GABER; KHATER, 1998).

FIGURA 17 - PERFIS DE TG DOS CATALISADORES À BASE DE Fe-Co SUPORTADOS EM (A) γ - Al_2O_3 , (B) SÍLICA AEROSIL 200 E (C) ZEÓLITA 4A.



FONTE: Battiston et al. (2023).

As propriedades texturais dos catalisadores Fe-Co são apresentadas nas TABELAS 5–7. As áreas superficiais (BET) foram determinadas a partir das isotermas de adsorção de nitrogênio mostradas na FIGURA 18. As distribuições de volume e tamanho de poros foram calculadas utilizando o método BJH na curva de dessorção.

TABELA 5 - PROPRIEDADES TEXTURAIS DOS CATALISADORES SUPORTADOS EM γ -Al₂O₃.

Amostra	Teor de Fe (%m)	Teor de Co (%m)	Diâmetro de Partícula (MET) (nm)		S _{BET} (m ² .g ⁻¹)	V _{poro} ^b (cm ³ .g ⁻¹)	d _{poro} ^b (nm)
10Fe/Al	10	0	7 ± 1		218	0,42	6,5
8Fe/Al	8	2	9 ± 1 ^a	19 ± 4 ^a			
5Fe/Al	5	5	7 ± 1		207	0,38	6,4
2Fe/Al	2	8	8 ± 1				
0Fe/Al	0	10	15 ± 1		197	0,42	7,3

FONTE: Battiston et al. (2023).

^aCom base nas duas distribuições de diâmetro de partículas da Figura 20D. ^bEstimado usando o método BJH com o ramo de dessorção da isoterma em poros com diâmetros entre 17 e 3000 Å.

TABELA 6 - PROPRIEDADES TEXTURAIS DOS CATALISADORES SUPORTADOS EM SÍLICA AEROSIL 200.

Amostra	Teor de Fe (%m)	Teor de Co (%m)	Diâmetro de Partícula (MET) (nm)		S _{BET} (m ² .g ⁻¹)	V _{poro} ^b (cm ³ .g ⁻¹)	d _{poro} ^b (nm)
10Fe/Si	10	0	8 ± 1		193	0,67	13,7
8Fe/Si	8	2	7 ± 1				
5Fe/Si	5	5	8 ± 1 ^a	16 ± 2 ^a	202	0,68	23,1
2Fe/Si	2	8	7 ± 2				
0Fe/Si	0	10	17 ± 2		176	0,72	13,7

FONTE: Battiston et al. (2023).

^aCom base nas duas distribuições de diâmetro de partículas da Figura 21F. ^bEstimado usando o método BJH com o ramo de dessorção da isoterma em poros com diâmetros entre 17 e 3000 Å.

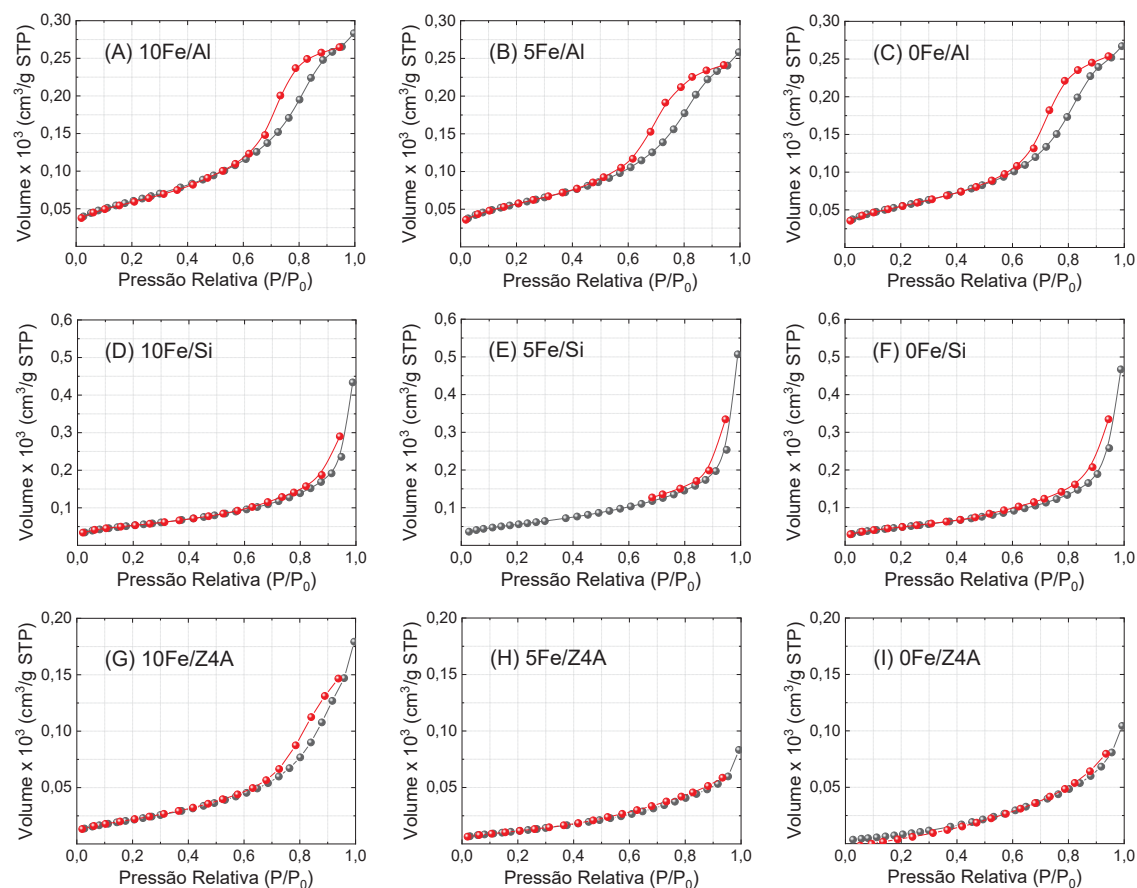
Os catalisadores suportados em γ -Al₂O₃ exibem isotermas de adsorção do tipo IV (Figuras 18A–C), características de materiais mesoporosos com condensação capilar na faixa de pressão relativa (P/P_0) entre 0,47 e 0,94. A histerese do tipo H1, observada nesses materiais, é típica de estruturas com poros cilíndricos (AYINLA et al., 2019), indicando uma distribuição estreita de mesoporos, de acordo com a IUPAC. O aumento do teor de Fe resultou em um aumento da área superficial (S_{BET}), sem alterar significativamente o volume de poros (TABELA 5).

TABELA 7 - PROPRIEDADES TEXTURAIS DOS CATALISADORES SUPORTADOS EM ZEÓLITA 4A.

Amostra	Teor de Fe (%m)	Teor de Co (%m)	Diâmetro de Partícula (MET) (nm)		S _{BET} (m ² .g ⁻¹)	V _{poro} ^b (cm ³ .g ⁻¹)	d _{poro} ^b (nm)
10Fe/Z4A	10	0	8 ± 1		79	0,23	8,4
8Fe/Z4A	8	2	7 ± 1				
5Fe/Z4A	5	5	9 ± 1		43	0,13	8,3
2Fe/Z4A	2	8	7 ± 2				
0Fe/Z4A	0	10	8 ± 2 ^a	16 ± 1 ^a	35	0,16	7,9

FONTE: Battiston et al. (2023).

^aCom base nas duas distribuições de diâmetro de partículas da Figura 22J. ^bEstimado usando o método BJH com o ramo de dessorção da isoterma em poros com diâmetros entre 17 e 3000 Å.

FIGURA 18 - CURVAS DE ADSORÇÃO/DESORÇÃO DE N₂ DOS CATALISADORES À BASE DE FE-CO.

FONTE: Battiston et al. (2023).

As isotermas de adsorção dos catalisadores suportados em sílica Aerosil 200 são do tipo II (Figuras 18D–F), o que indica adsorção mono e multicamada em uma superfície não porosa (ROUQUEROL; ROUQUEROL; SING, 1999). O início gradual da seção intermediária ($P/P_0 \approx 0,02$) corresponde ao preenchimento da monocamada

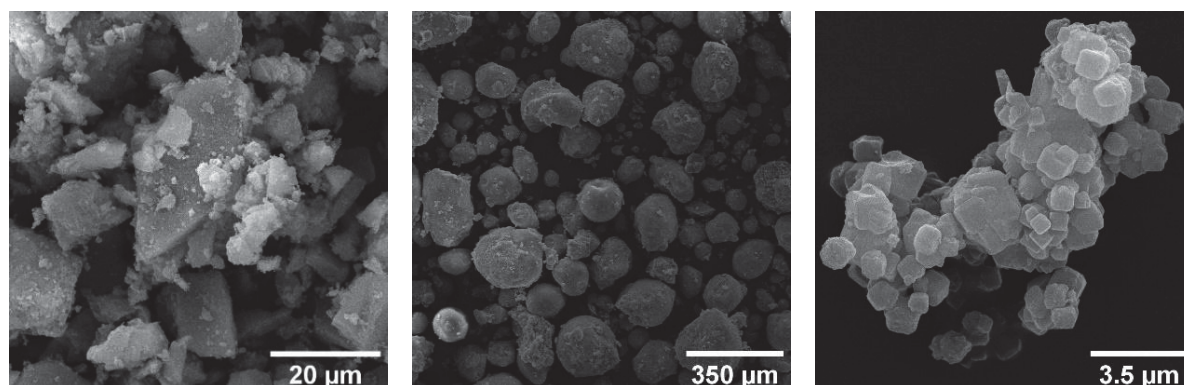
e ao início da adsorção multicamada. A condensação capilar é observada na faixa de pressão relativa entre 0,5 e 0,98. A histerese do tipo H3, caracterizada por uma lacuna estreita e íngreme entre os ramos de adsorção/dessorção, sugere a presença de agregados de partículas não rígidas ou macroporos não preenchidos completamente (THOMMES et al., 2015). De acordo com a TABELA 6, o aumento do teor de Fe resultou em um aumento da área superficial (S_{BET}) e uma redução do volume de poros. Esse comportamento pode ser atribuído à ocupação das cavidades do suporte pelas pequenas partículas de Fe no catalisador 10Fe/Si, resultando em uma diminuição do volume de poros.

As isotermas de adsorção de nitrogênio dos catalisadores suportados em zeólita 4A, obtidas a 77K, apresentam características do tipo II, com histerese do tipo H3 (Figuras 18G–I), indicando a presença de estruturas mesoporosas. A histerese do tipo H3, de acordo com a classificação IUPAC, sugere a presença de agregados de partículas não rígidas ou macroporos. Devido ao tamanho limitado dos poros da zeólita 4A, a penetração de N_2 a 77 K é restrita, o que dificulta a detecção precisa do volume de microporos pelo método BJH, conforme destacado por Rouquerol, Rouquerol e Sing, (1999).

A condensação capilar nos catalisadores 0Fe/Z4A e 10Fe/Z4A ocorre em faixas de pressão relativa semelhantes, iniciando-se em 0,67 e estendendo-se até aproximadamente 0,99. A principal diferença entre esses dois catalisadores reside na largura dos ramos de adsorção e dessorção. Em contraste, o catalisador 5Fe/Z4A exhibe condensação capilar em uma faixa de pressão relativa mais ampla, entre 0,47 e 0,99, com um ramo de dessorção mais tênue em comparação com os catalisadores 0Fe/Z4A e 10Fe/Z4A. Essa diferença sugere variações na distribuição e tamanho dos mesoporos entre os catalisadores. Informações mais específicas sobre o tamanho médio dos mesoporos poderiam complementar esta análise.

A FIGURA 19 mostra as micrografias eletrônicas de varredura (MEV) de (A) $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, (B) sílica Aerosil 200 e (C) zeólita 4A. Os resultados de EDS de todos os suportes são encontrados no APÊNDICE 1 (FIGURA A6).

FIGURA 19 - MICROGRAFIAS ELETRÔNICAS DE VARREDURA (MEV) DE (A) γ - Al_2O_3 , (B) SÍLICA AEROSIL 200 E (C) ZEÓLITA 4A.

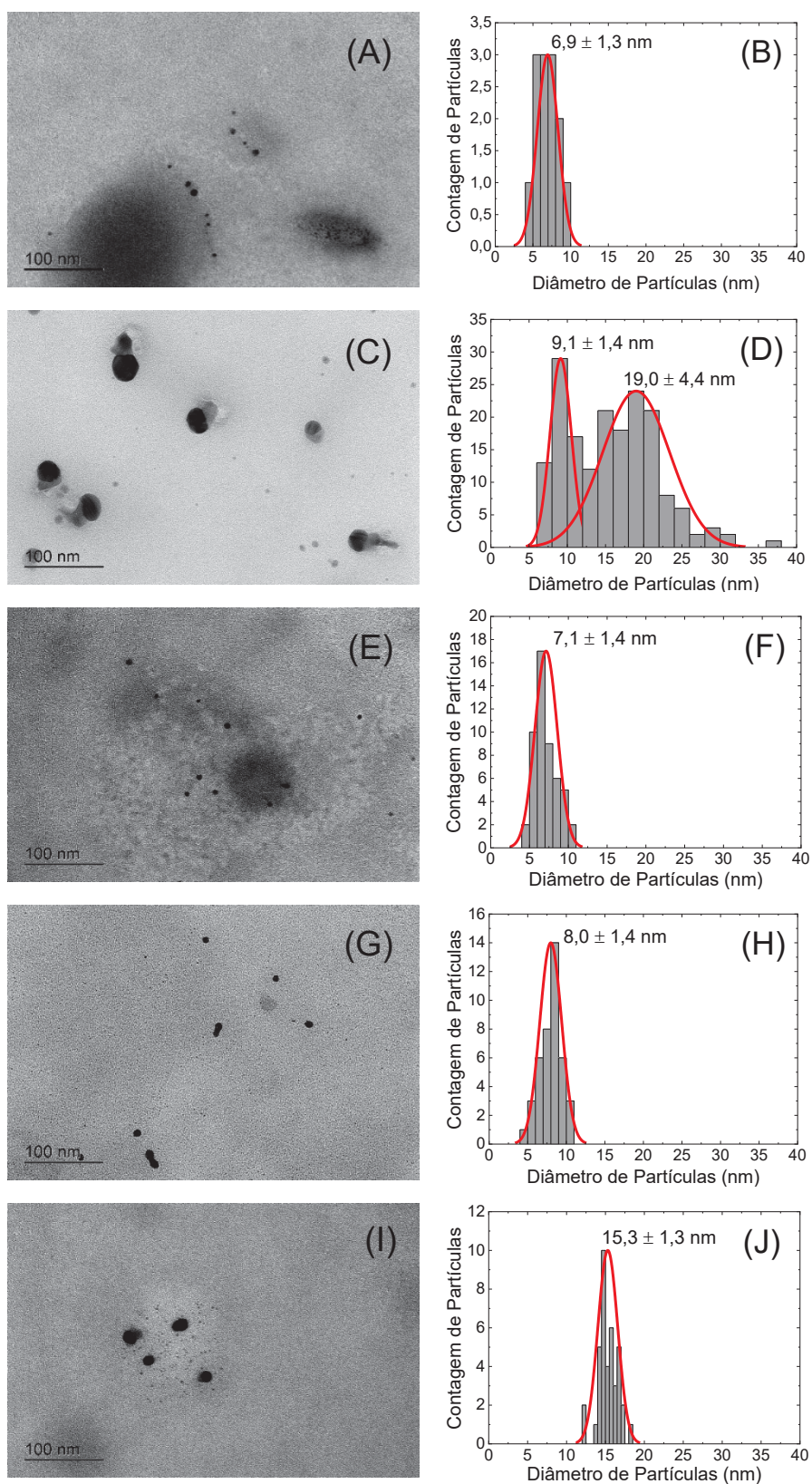


FONTE: Battiston et al. (2023).

A micrografia de γ - Al_2O_3 indica forte aglomeração de partículas com diferentes tamanhos e formas mal definidas, o que está em acordo com outros trabalhos (PARIDA et al., 2009; POTDAR et al., 2007). O espectro de EDS indica uma razão molar Al/O igual a 0,6, um valor próximo à estequiometria do óxido. A micrografia MEV da sílica Aerosil 200 mostra que o material tem morfologia esférica, corroborando também com dados da literatura (VERMA; SINGH; VERMA, 2016). Quanto à zeólita 4A, o material tem cristais cúbicos bem definidos, o que também é relatado por vários autores (ARROYO-MARTÍNEZ et al., 2018; LOIOLA et al., 2012; MOREIRA et al., 2018; ZHANG; TANG; JIANG, 2013). O espectro de EDS mostra uma razão molar Si/Al de aproximadamente 0,84, um valor próximo ao relatado por Arroyo-Martínez et al., (2018) e para a zeólita LTA (CHANDRASEKHAR, 1996; YOUSSEF et al., 2015).

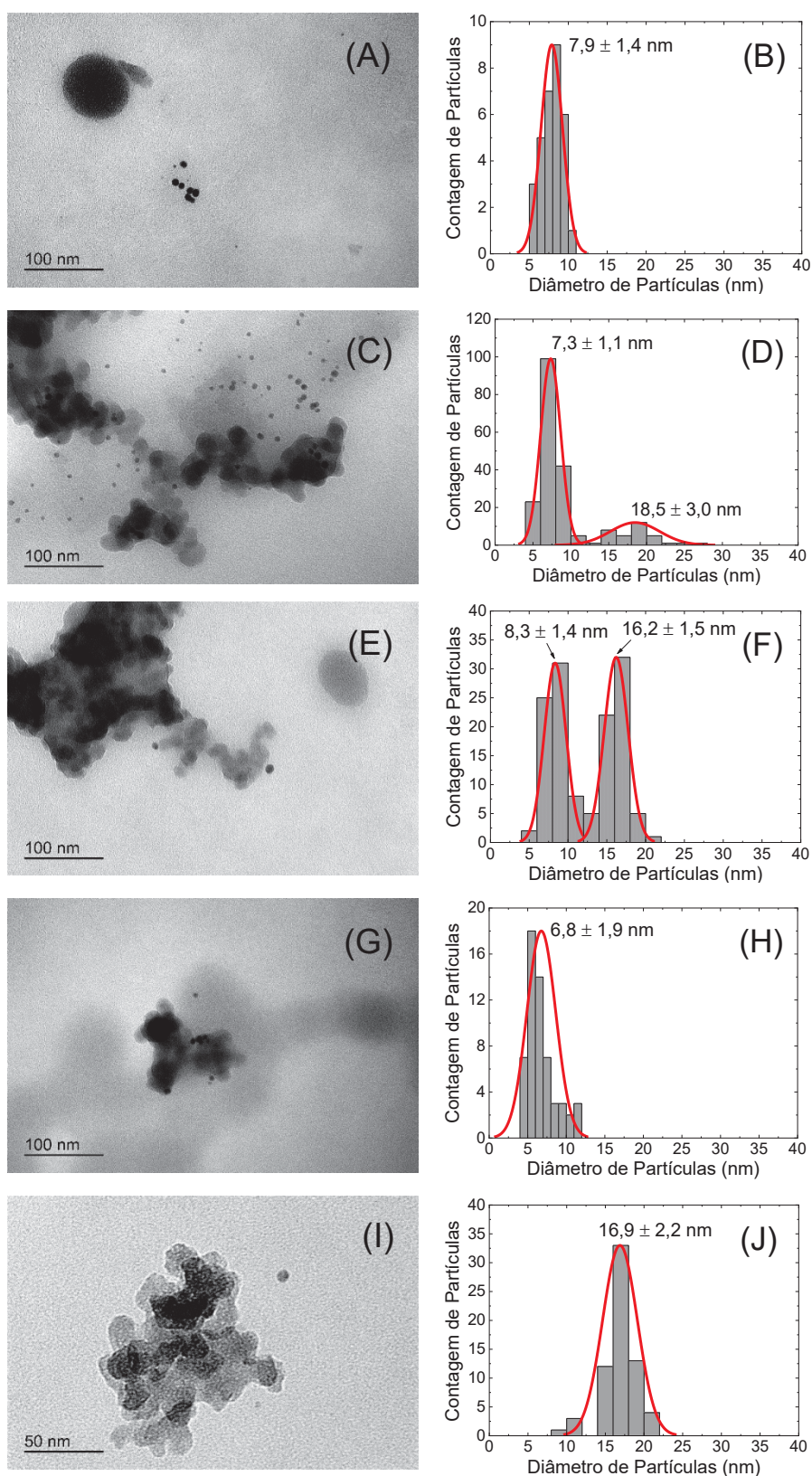
As FIGURAS 20–22 apresentam as micrografias eletrônicas de transmissão (MET) dos catalisadores suportados em γ - Al_2O_3 , sílica Aerosil 200 e zeólita 4A com diferentes cargas de Fe. Os histogramas à direita das figuras mostram as distribuições do diâmetro das partículas para aquele catalisador específico. As distribuições do diâmetro de partículas foram construídas a partir de micrografias de MET obtidas em 3 regiões distintas de cada amostra de catalisador (FIGURA A3-5 do APÊNDICE 1).

FIGURA 20 - MICROGRAFIAS ELETRÔNICAS DE TRANSMISSÃO (MET) DOS CATALISADORES SUPOSTADOS EM γ - Al_2O_3 E DISTRIBUIÇÃO DO DIÂMETRO DAS NANOPARTÍCULAS DE Fe-Co. (A-B) 10Fe/Al, (C-D) 8Fe/Al, (E-F) 5Fe/Al, (G-H) 2Fe/Al, (I-J) 0Fe/Al.



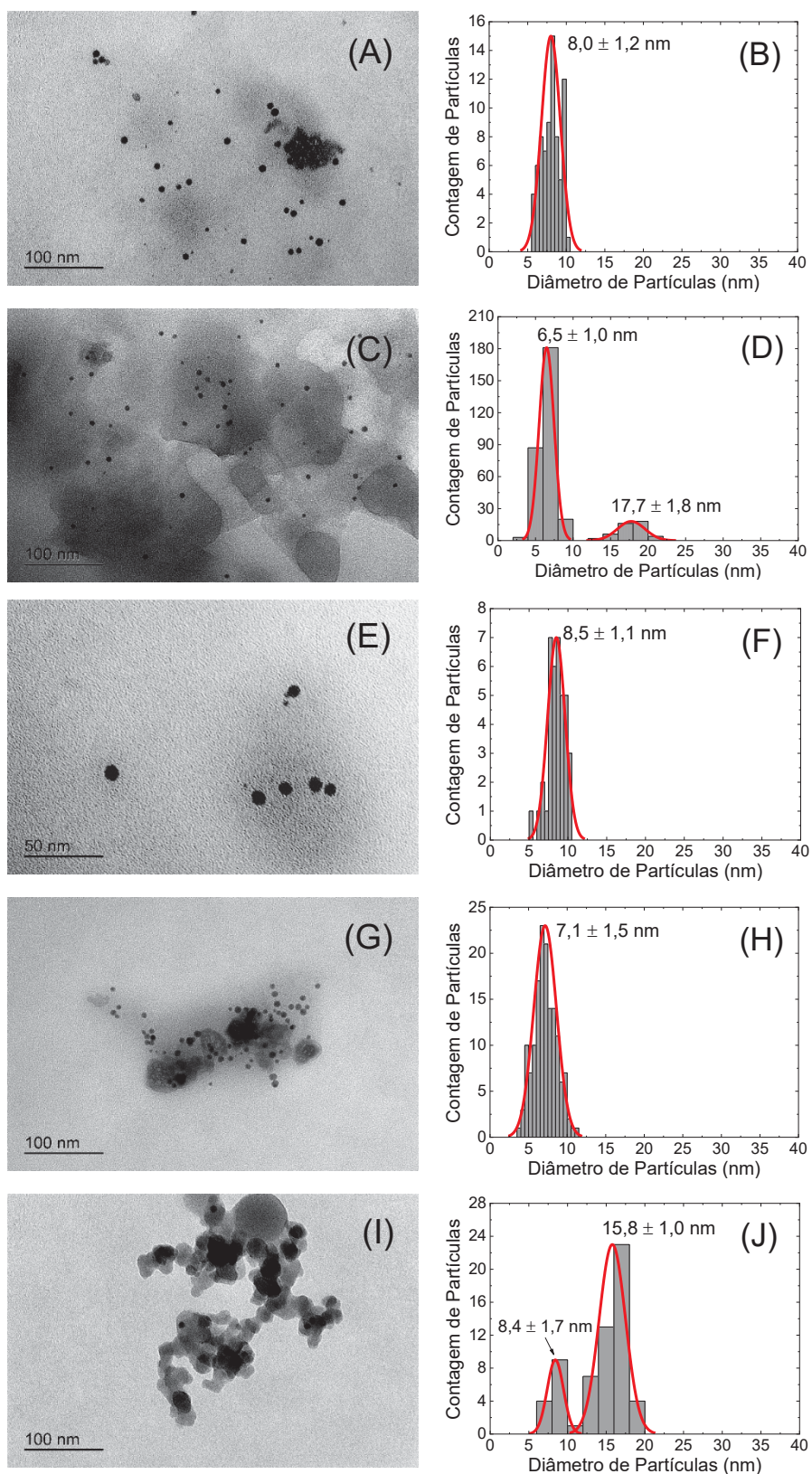
FONTE: Battiston et al. (2023).

FIGURA 21 - MICROGRAFIAS ELETRÔNICAS DE TRANSMISSÃO (MET) DOS CATALISADORES SUPTADOS EM SÍLICA AEROSIL 200 E DISTRIBUIÇÃO DO DIÂMETRO DAS NANOPARTÍCULAS DE Fe-Co. (A-B) 10Fe/Si, (C-D) 8Fe/Si, (E-F) 5Fe/Si, (G-H) 2Fe/Si, (I-J) 0Fe/Si.



FONTE: Battiston et al. (2023).

FIGURA 22 - MICROGRAFIAS ELETRÔNICAS DE TRANSMISSÃO (MET) DOS CATALISADORES SUPTADOS EM ZEÓLITA 4A E DISTRIBUIÇÃO DO DIÂMETRO DAS NANOPARTÍCULAS DE Fe-Co. (A-B) 10Fe/Z4A, (C-D) 8Fe/Z4A, (E-F) 5Fe/Z4A, (G-H) 2Fe/Z4A, (I-J) 0Fe/Z4A.



FONTE: Battiston et al. (2023).

Os catalisadores suportados em γ - Al_2O_3 têm partículas com diâmetro médio menor que 10 nm (FIGURA 20). As exceções são os catalisadores 8Fe/Al e 0Fe/Al. O catalisador 8Fe/Al tem duas distribuições distintas: em uma delas, as partículas apresentam diâmetro médio de 9 nm (± 1 nm), enquanto na outra o diâmetro varia em torno de 19 nm (± 4 nm). O desvio padrão desta última distribuição é bastante expressivo, pois existem algumas partículas com diâmetros próximos a 40 nm. Quanto ao catalisador 0Fe/Al, o diâmetro médio é de aproximadamente 15 nm (± 1 nm).

Os diâmetros médios das partículas suportadas em sílica Aerosil 200 são inferiores a 8 nm (FIGURA 21), exceto para os catalisadores 5Fe/Si e 0Fe/Si. O catalisador 5Fe/Si demonstra duas distribuições de diâmetro de partículas: uma com diâmetro médio de 8 nm (± 1 nm) e outra com diâmetro médio de 16 nm (± 2 nm). Por outro lado, o catalisador 0Fe/Si mostra apenas uma distribuição com diâmetro médio de 17 nm (± 2 nm). Comparadas às micrografias de MET dos catalisadores suportados em γ - Al_2O_3 (Figura 20), as partículas de catalisadores suportados em sílica parecem estar mais aglomeradas. Partículas maiores formam aglomerados, e partículas menores aparecem bem dispersas sobre o porta-amostras.

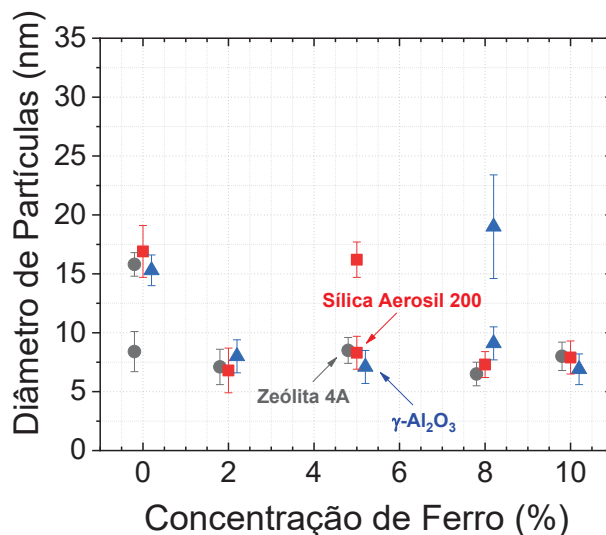
As partículas metálicas dos catalisadores suportados em zeólita 4A estão muito bem dispersas, com diâmetros médios variando entre 6,5 e 17,7 nm (Figura 22). As distribuições de diâmetro têm um pequeno desvio padrão, variando entre 1,0 e 1,8 nm. O catalisador 8Fe/Z4A tem duas distribuições: uma com diâmetro médio de 7 nm (± 1 nm), cujas partículas são mostradas na Figura 22C, e outra com diâmetro médio de 18 nm (± 2 nm). As partículas desta última distribuição podem ser vistas no APÊNDICE 1 (FIGURA A5). O catalisador 0Fe/Z4A também apresenta duas distribuições, embora a com diâmetro médio de 16 nm (± 1 nm) seja visivelmente mais representativa do que a menor, com diâmetro médio de 8 nm (± 2 nm).

A presença de partículas bimetálicas em todos os catalisadores foi confirmada por mapeamento elementar (EDS), que apontou razões metálicas Fe/Co (m/m) de aproximadamente 1,0/1,0 (SiO_2), 1,1/1,0 (Z4A) e 1,2/1,0 (γ - Al_2O_3) (FIGURAS A7–A9 do APÊNDICE 1).

A FIGURA 23 mostra um gráfico que relaciona o diâmetro médio das partículas com o teor de ferro de cada catalisador. O gráfico mostra todas as distribuições visualizadas nas FIGURAS 20–22, incluindo as distribuições duplas dos catalisadores 8Fe/Al (FIGURA 20D), 5Fe/Si (FIGURA 21F) e 0Fe/Z4A (FIGURA 22J). A distribuição do diâmetro médio de 18 nm do catalisador 8Fe/Z4A não está plotada no gráfico, pois

a contagem de partículas é muito menor do que a da distribuição de 6 nm (ver FIGURA 22D).

FIGURA 23 - DIÂMETRO DE PARTÍCULAS EM RELAÇÃO AO TEOR DE Fe PARA CATALISADORES SUPORTADOS EM γ - Al_2O_3 , SÍLICA AEROSIL 200 E ZEÓLITA 4A.



FONTE: Battiston et al. (2023).

O diâmetro médio das partículas dos catalisadores com 0% de Fe varia em torno de 16 nm. A adição de 2% de Fe (e a consequente diminuição de Co de 10% para 8%) diminui consideravelmente o diâmetro médio das partículas para aproximadamente 7 nm. Adições sucessivas de Fe não causam diminuições proporcionais nas partículas metálicas, que permanecem com um diâmetro médio próximo aos dos catalisadores com 2% de Fe.

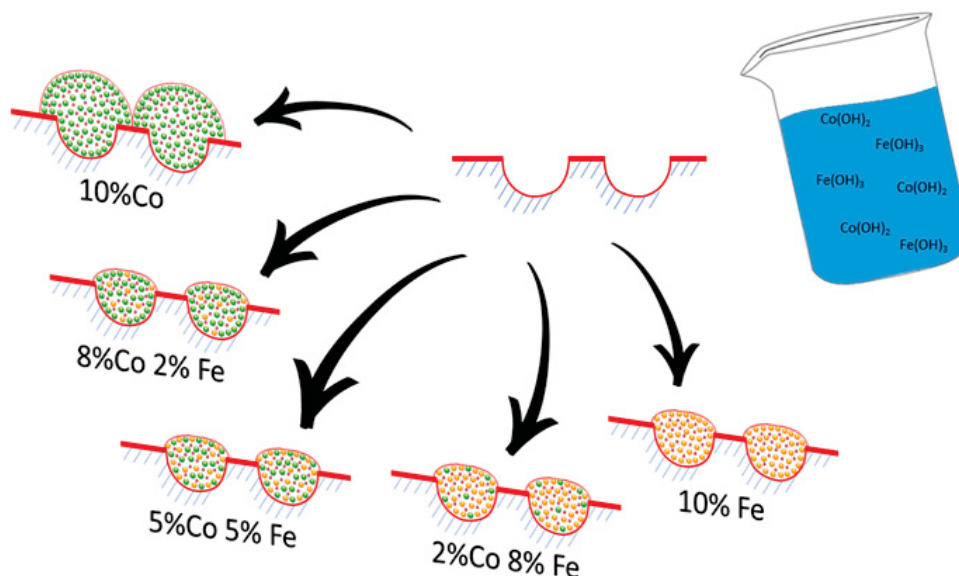
Os diâmetros médios das partículas observados em MET para catalisadores bimetalícos e monometalícos de Fe parecem se correlacionar com o diâmetro dos poros dos suportes. Este fato é evidente para os catalisadores suportados em γ - Al_2O_3 e zeólita 4A. Por exemplo, em catalisadores suportados em γ - Al_2O_3 (TABELA 5), os diâmetros médios das partículas e dos poros são, respectivamente, 7 e 7 nm (10Fe/Al), e 7 e 6 nm (5Fe/Al). Por outro lado, o tamanho médio das partículas do catalisador monometalíco de Co (15 nm) não se correlaciona com seu diâmetro médio dos poros (7 nm). Um fato semelhante ocorre em catalisadores suportados em zeólita 4A (TABELA 7). Neste caso, os diâmetros médios das partículas e dos poros são, respectivamente, 8 e 8 nm para o catalisador 10Fe/Z4A, e 9 e 8 nm para o catalisador 5Fe/Z4A. Da mesma forma, o tamanho médio das partículas do catalisador

monometálico de Co, que possui duas distribuições (8 e 16 nm), não se correlaciona com seu diâmetro médio dos poros (8 nm).

As grandes partículas observadas nos catalisadores monometálicos de Co devem ser uma consequência da cristalização de Co_3O_4 fora dos poros do suporte. Aparentemente, o ferro desempenha o papel de diminuir o tamanho das partículas. Isso deve ser uma consequência da menor eletronegatividade do ferro (1,83) em comparação com o cobalto (1,88), o que aumenta a densidade eletrônica do Co com a introdução de ferro, mesmo em pequena quantidade (XU et al., 2020). Assim, durante a etapa de calcinação, a concentração mínima de $\text{Fe}(\text{OH})_2$ na superfície interna dos poros seria suficiente para diminuir a densidade eletrônica do Co e impedir uma interação mais forte com a superfície oxidada do suporte. Este fato diminuiria o crescimento excessivo das partículas fora da superfície interna dos poros. Como resultado, a calcinação gera ligas metálicas com a estrutura cristalina mais estável do átomo hospedeiro, que no caso de catalisadores bimetálicos ricos em Co é a estrutura espinélio. Nos catalisadores bimetálicos mais ricos em Fe, são geradas partículas com a estrutura cristalina de Fe mais estável (hematita), no estado de oxidação 3+.

Outra explicação para a diminuição do tamanho das partículas devido à adição de Fe diz respeito ao efeito da segregação superficial. A introdução de átomos de Fe pode ter comprimido a estrutura cristalina de Co_3O_4 , resultando em maior deformação energética dos átomos de Fe em comparação com o Co. Como resultado, a curva de energia aumentou abruptamente e criou uma força motriz que direcionou os átomos de Fe para a superfície (GUCZI, 2005). Além disso, tanto os átomos de Fe quanto os de Co podem ter sido influenciados pelo efeito Kirkendall (PEGIOS et al., 2018), causando um deslocamento mais eficaz do Fe para a superfície em comparação com o Co (SONG et al., 2020). Finalmente, pode ter havido uma mudança na dispersão do Co causada pela adição de Fe. Mesmo após a adição de uma pequena quantidade de Fe, ambos os átomos podem ter sofrido mobilidade prejudicada para a superfície devido à formação de fases de óxidos mistos. Como resultado, as partículas de óxido Fe_2O_3 e Co_3O_4 formadas durante a calcinação foram menores (GUCZI, 2005), conforme apresentado na FIGURA 24.

FIGURA 24 - EFEITO DO TEOR DE Fe EM CATALISADORES DE Co SUPOSTADOS.

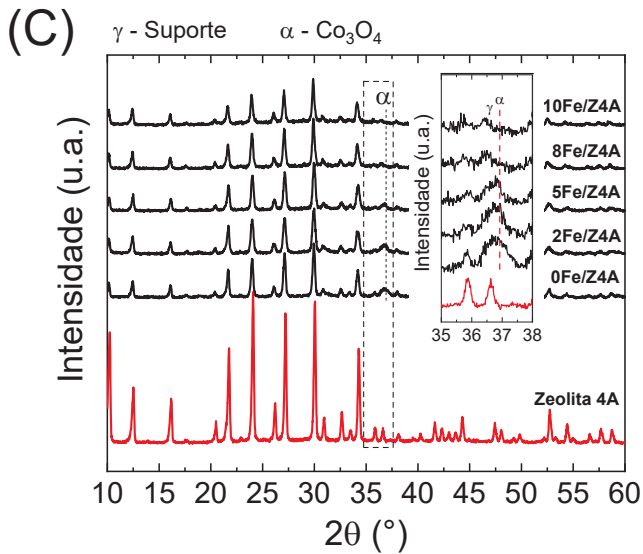
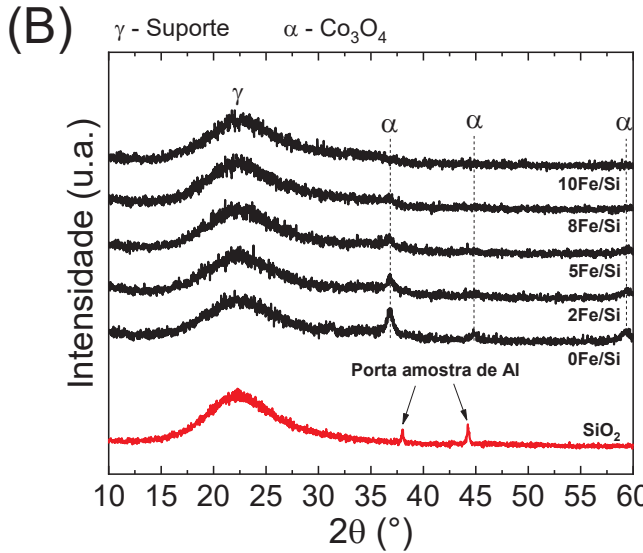
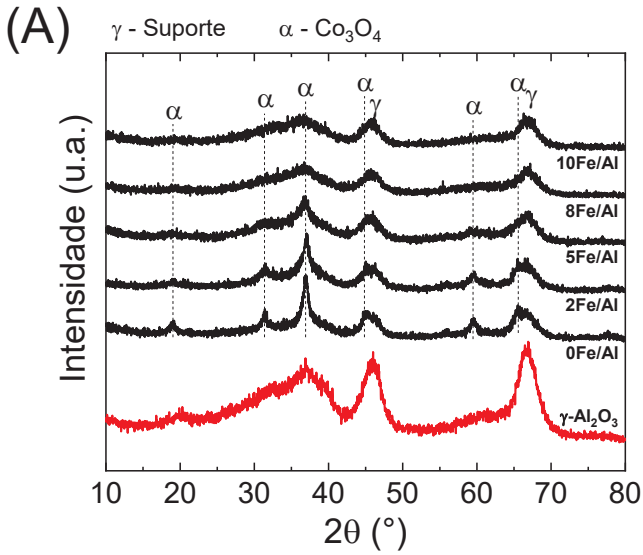


FONTE: Battiston et al. (2023).

A Figura 25 mostra os padrões de DRX dos catalisadores à base de Fe-Co suportados em (A) γ - Al_2O_3 , (B) sílica Aerosil 200 e (C) zeólita 4A. Os padrões de DRX na parte inferior das Figuras 25A, 25B e 25C referem-se aos respectivos suportes.

No caso da Figura 25A, o suporte é o produto da calcinação da boemita a 550 °C (2 °C min⁻¹) por 5 h em atmosfera oxidante. O padrão de DRX da boemita (antes da calcinação) é mostrado na FIGURA A1 do APÊNDICE 1. O padrão de DRX do produto da calcinação da boemita apresenta linhas de difração próximas a 20,2°, 32,5°, 36,9°, 39,8°, 45,8°, 60,8° e 66,8°, características de γ - Al_2O_3 (ALVAREZ et al., 2017; PARIDA et al., 2009; POTDAR et al., 2007). O padrão de DRX da FIGURA 25B mostra a natureza amorfa da sílica Aerosil 200, conforme também relatado na literatura (AMBIKE; MAHADIK; PARADKAR, 2005; EL-GIZAWY et al., 2015). As duas linhas de difração próximas a 38° e 45° são contribuições da difração do feixe de raios X no porta-amostras de Al. O padrão de DRX da zeólita 4A calcinada a 400 °C (10 °C min⁻¹) por 6 h em atmosfera oxidante é mostrado na Figura 25C. A FIGURA A2 do APÊNDICE 1 mostra o padrão de DRX da zeólita não calcinada. O padrão de DRX da zeólita 4A calcinada apresenta fases cristalinas bem definidas com linhas de difração características da estrutura zeolítica, conforme também observado em outros locais (ARROYO-MARTÍNEZ et al., 2018; LOIOLA et al., 2012).

FIGURA 25 - PADRÕES DE DRX DOS CATALISADORES DE Fe-Co SUPORTADOS.



FONTE: Battiston et al. (2023).

O diâmetro médio aparente dos cristais da Z4A calculado pela equação de Scherrer foi de 35 nm (TABELA A3). Não foi possível estimar o diâmetro médio aparente do cristal de $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ e sílica Aerosil 200 pela aplicação da equação de Scherrer. Este último por ser um material amorfo e o primeiro por apresentar picos de difração muito largos.

Os padrões de DRX dos catalisadores à base de Fe-Co suportados mostram características semelhantes, independentemente do suporte. Os picos localizados em aproximadamente $18,8^\circ$, $30,9^\circ$, $36,6^\circ$, $44,7^\circ$, $58,7^\circ$ e $64,8^\circ$ representam o óxido de cobalto na estrutura da rede cristalina espinélio, Co_3O_4 (LIU; PREWITT, 1990). Na estrutura espinélio, os ânions de oxigênio adotam um arranjo cúbico de empacotamento compacto (ccp), e os íons Co^{2+} e Co^{3+} ocupam orifícios tetraédricos e octaédricos na estrutura ccp, respectivamente (ÁVILA-NETO et al., 2013). Para todos os suportes, as linhas de difração características de Co_3O_4 tendem a perder intensidade e se tornam cada vez mais largas à medida que o teor de Co diminui de 10% (0Fe/suporte) para 0% (10Fe/suporte). Este fato sugere que o tamanho do cristalito de Co_3O_4 diminui com o aumento do teor de Fe.

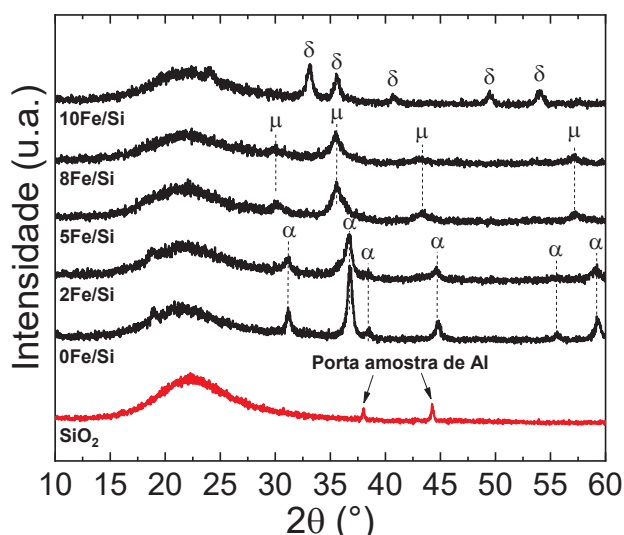
Linhas de difração características de óxidos de Fe não são observadas, mesmo em catalisadores contendo 10% de Fe (10Fe/suporte). Este é um fato geral que se aplica a todos os suportes. O fenômeno é frequentemente atribuído a uma limitação da técnica em distinguir fases amorfas de fases nanocristalinas de óxido de ferro, especialmente quando as partículas suportadas possuem um diâmetro aparente inferior a aproximadamente 5 nm (MACHALA; ZBORIL; GEDANKEN, 2007). A ausência de detecção, no entanto, pode estar ligada à qualidade do ordenamento atômico e periodicidade estrutural das nanopartículas de ferro. Isso ocorre porque a diminuição da cristalinidade, seja pela presença de defeitos, tamanhos de nanocristalitos extremamente reduzidos ou desordem atômica inerente, resulta no alargamento e na redução da intensidade dos picos de difração (ZIMMERLI et al., 2025). Em materiais completamente amorfos, a ausência de coerência estrutural de longo alcance leva ao desaparecimento completo dos picos de Bragg, manifestando-se apenas como um fundo difuso no difratograma (GU; BURGESS, 2014). Portanto, a ausência de picos nítidos para os óxidos de ferro sugere fortemente a predominância de uma fase amorfa ou nanocristalina com dimensões abaixo do limite de detecção da DRX para estas espécies. De acordo com Cao et al., (1997), partículas amorfas

são encontradas aglomeradas e têm formas semelhantes a esponjas, o que não foi observado nas micrografias MET deste trabalho. Os autores também mencionam que, quando envolvidas em uma atmosfera oxidante, a cristalização das partículas amorfas ocorre acima de 300 °C.

Torres Galvis et al., (2012) sintetizaram catalisadores à base de Fe suportados em nanofibras de carbono com teor de Fe variando entre 1% e 20%. Eles notaram que o diâmetro dos cristalitos de Fe_2O_3 , observados tanto por MET quanto por DRX, era diretamente proporcional ao teor de Fe. As micrografias de MET dos catalisadores impregnados com 10 e 20% em peso de Fe mostraram cristalitos de Fe_2O_3 de 5,5 e 8,6 nm, respectivamente. Por outro lado, catalisadores impregnados com teores de Fe iguais ou inferiores a 5% em peso apresentaram cristalitos de Fe_2O_3 com diâmetro igual ou inferior a 4 nm. Neste trabalho, nenhuma linha de DRX características de Fe_2O_3 foi observada para as concentrações de 8 e 10% de Fe.

Levando em consideração os dados mencionados anteriormente (CAO et al., 1997; MACHALA; ZBORIL; GEDANKEN, 2007; TORRES GALVIS et al., 2012), as partículas neste trabalho não parecem ser amorfas, uma vez que foram calcinadas a temperaturas acima de 300 °C, em atmosfera oxidante, e não têm formas semelhantes a esponjas. Para mostrar o crescimento de partículas metálicas, os catalisadores suportados em sílica foram calcinados a 700 °C e subsequentemente caracterizados por DRX. Os padrões de difração de raios X dessas amostras são mostrados na FIGURA 26.

FIGURA 26 - PADRÕES DE DRX DOS CATALISADORES À BASE DE Fe-Co SUPORTADOS EM SiO_2 CALCINADOS A 700°C. LINHAS DE DRX: (α) Co_3O_4 , (δ) Fe_2O_3 E (μ) Fe_3O_4 .



FONTE: Battiston et al. (2023).

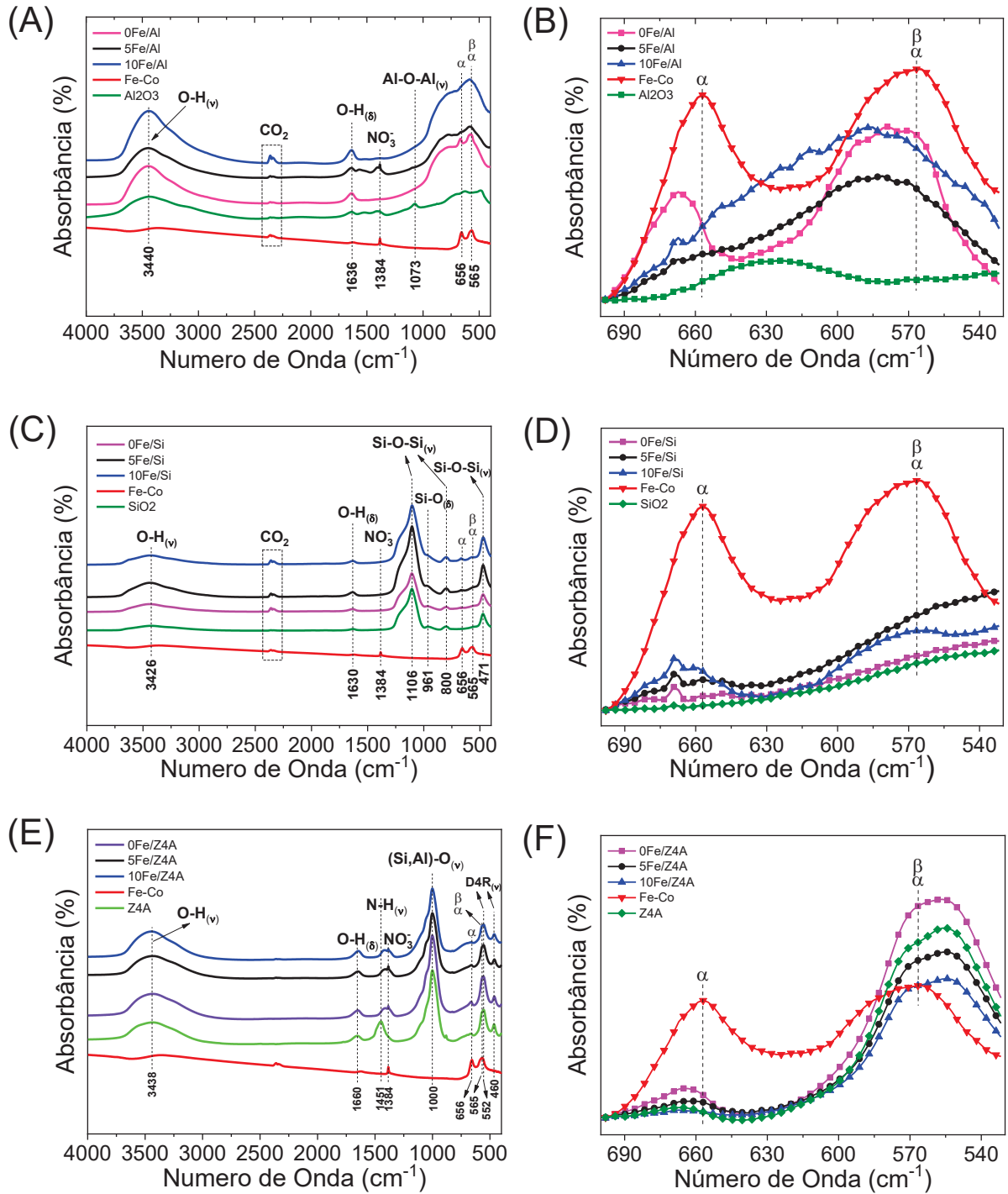
A calcinação de catalisadores suportados em SiO_2 a 700°C gerou linhas de difração de óxidos de Fe e Co que não eram evidentes em catalisadores calcinados a 300°C (ver Figura 25B). Os picos identificados pela letra grega δ são característicos de Fe_2O_3 (GÖKHAN ÜNLÜ et al., 2019), e ocorrem apenas no catalisador monometálico 10Fe/Si. Os picos identificados pela letra grega α são característicos da fase espinélio Co_3O_4 (QUAST et al., 2021), e ocorrem no catalisador monometálico de Co (0Fe/Si), mas também no catalisador com 2% de Fe (2Fe/Si). Neste último, é provável que os átomos de Fe estejam substituindo os átomos de Co na rede espinélio, formando uma estrutura do tipo CoFe_2O_4 . A cristalização de magnetita (Fe_3O_4) ocorre em catalisadores bimetálicos de composição intermediária (5Fe/Si e 8Fe/Si) e são representados pela letra grega μ . Machala, Zboril e Gedanken, (2007) investigaram a cristalização de partículas de Fe suportadas em SiO_2 em função da temperatura de calcinação (150 - 1100°C). Eles relataram o aparecimento de picos de difração referentes a óxidos de Fe em temperaturas acima de 700°C , o que corrobora os índices de difração vistos na Figura 26.

A FIGURA 27 apresenta os espectros de FTIR dos catalisadores Fe-Co suportados em (A–B) $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, (C–D) sílica Aerosil 200 e (E–F) zeólita 4A. A figura também mostra os espectros de FTIR dos respectivos suportes e um catalisador Fe-Co Bulk (linhas vermelhas).

Para todos os catalisadores, a banda entre 2290 e 2450 cm^{-1} refere-se a moléculas de CO_2 na fase gasosa, provavelmente causada pela purga incompleta do instrumento (GONZÁLEZ-GAITANO; ISASI, 2001; GRONBORG; GILES; GARRETT-ROE, 2022). A banda em 1384 cm^{-1} refere-se a vibrações de estiramento de íons nitrato de $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$ e $\text{Fe}(\text{NO}_3)_2$ (GÜNZLER; GREMLICH, 2002; XU et al., 2015). As bandas próximas a 656 cm^{-1} e 565 cm^{-1} são atribuídas ao estiramento das ligações Fe-O e Co-O, confirmando a formação dos óxidos de Fe_2O_3 e Co_3O_4 (CORNELL; SCHWERTMANN, 2003; MAKHLOUF et al., 2013; OZER et al., 2020). Em catalisadores suportados, as bandas de óxido metálico aparecem ligeiramente deslocadas para um número de onda mais alto. Uma possível justificativa é o efeito indutivo. Neste efeito, a interação dos óxidos metálicos com os suportes (M-O-(Si/Al)) tende a deslocar a nuvem eletrônica em direção aos elementos com maior eletronegatividade (Al/Si). Para compensar o deslocamento da nuvem eletrônica, o

átomo de oxigênio desloca elétrons do metal em direção a si mesmo, refletindo na alteração do número de onda no espectro de FTIR (BENCAID et al., 2025).

FIGURA 27 - ESPECTROS DE FTIR DOS CATALISADORES DE Fe-Co E SUPORTES. CATALISADORES SUPTADOS EM (A-B) γ - Al_2O_3 , (C-D) SÍLICA AEROSIL 200 E (E-F) ZEÓLITA 4A.



FONTE: Battiston et al. (2023).

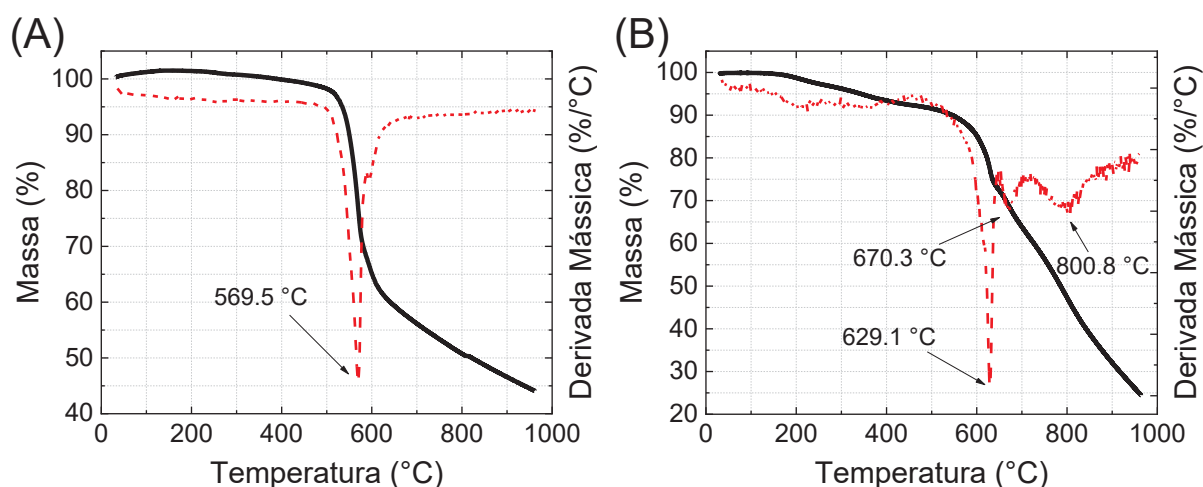
No espectro de FTIR de $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ (FIGURA 27A), as bandas em 3440 e 1636 cm^{-1} são características do estiramento e flexão da ligação O-H da água adsorvida. A banda em 1073 cm^{-1} refere-se ao estiramento simétrico da ligação Al-O-Al. No espectro de FTIR da sílica Aerosil 200 (FIGURA 27C), as bandas em 3426 e 1630 cm^{-1} são características do estiramento e flexão da ligação O-H da água adsorvida. As bandas em 1106 e 800 cm^{-1} referem-se ao estiramento assimétrico e simétrico da ligação Si-O-Si. As bandas em 961 e 471 cm^{-1} correspondem respectivamente à flexão da ligação Si-OH e Si-O-Si (DUBEY; RAJESH; MORE, 2015; NETO, 2012). Para a zeólita 4A (FIGURA 25E), as bandas em 3438 e 1660 cm^{-1} referem-se ao estiramento e flexão da ligação O-H da água adsorvida (MOREIRA et al., 2018; PARIDA et al., 2009; POTDAR et al., 2007). A banda em 1451 cm^{-1} refere-se ao modo de flexão da ligação N-H dos íons NH_4^+ de NH_4OH (KHANDAY et al., 2014; SHOPSKA et al., 2013). A banda em 1000 cm^{-1} refere-se ao estiramento assimétrico da ligação (Si,Al)-O, enquanto as bandas em 552 e 460 cm^{-1} correspondem a vibrações de ligações internas e externas dos anéis duplos D4R (ARROYO-MARTÍNEZ et al., 2018; LOIOLA et al., 2012; MOREIRA et al., 2018; ZHANG et al., 2013).

Em suma, este estudo forneceu informações valiosas sobre a síntese e caracterização de catalisadores Fe-Co suportados em $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, sílica Aerosil 200 e zeólita 4A, com o objetivo de investigar a influência da composição e do suporte nas propriedades estruturais e texturais dos materiais. Tendo as micrografias eletrônicas de transmissão mostrado que a adição de Fe, mesmo em pequenas quantidades, pode contribuir para o controle do tamanho das partículas metálicas, com uma notável diminuição do diâmetro médio das partículas, sugerindo uma estratégia promissora para controlar a dispersão dos sítios ativos, confirmada também pelas análises de DRX e FTIR.

4.2 SÍNTESE DA ZIF-8 E ZIF-67 COM METANOL

As análises termogravimétricas (TG) e derivadas termogravimétricas (DTG) (FIGURA 28) revelam perfis de decomposição distintos para ZIF-67 e ZIF-8, fornecendo informações valiosas sobre sua estabilidade térmica e mecanismos de degradação.

FIGURA 28 - COMPORTAMENTO TÉRMICO DAS AMOSTRAS DE (A) ZIF-67 E (B) ZIF-8 EM ATMOSFERA DE N₂.



FONTE: O autor (2025).

A FIGURA 28A demonstra que a ZIF-67 exibe uma perda de massa significativa entre 550 e 600 °C. Essa perda de massa é característica da decomposição térmica da ZIF-67, resultante da desestruturação da sua rede cristalina (FRANK et al., 2023; SALIBA et al., 2018). De acordo com Wu et al., (2019), o mecanismo de decomposição da ZIF-67 se inicia com o rompimento das ligações Co-N, seguido pela decomposição dos anéis imidazólicos e a consequente liberação de produtos gasosos, como CO_x e NO_x.

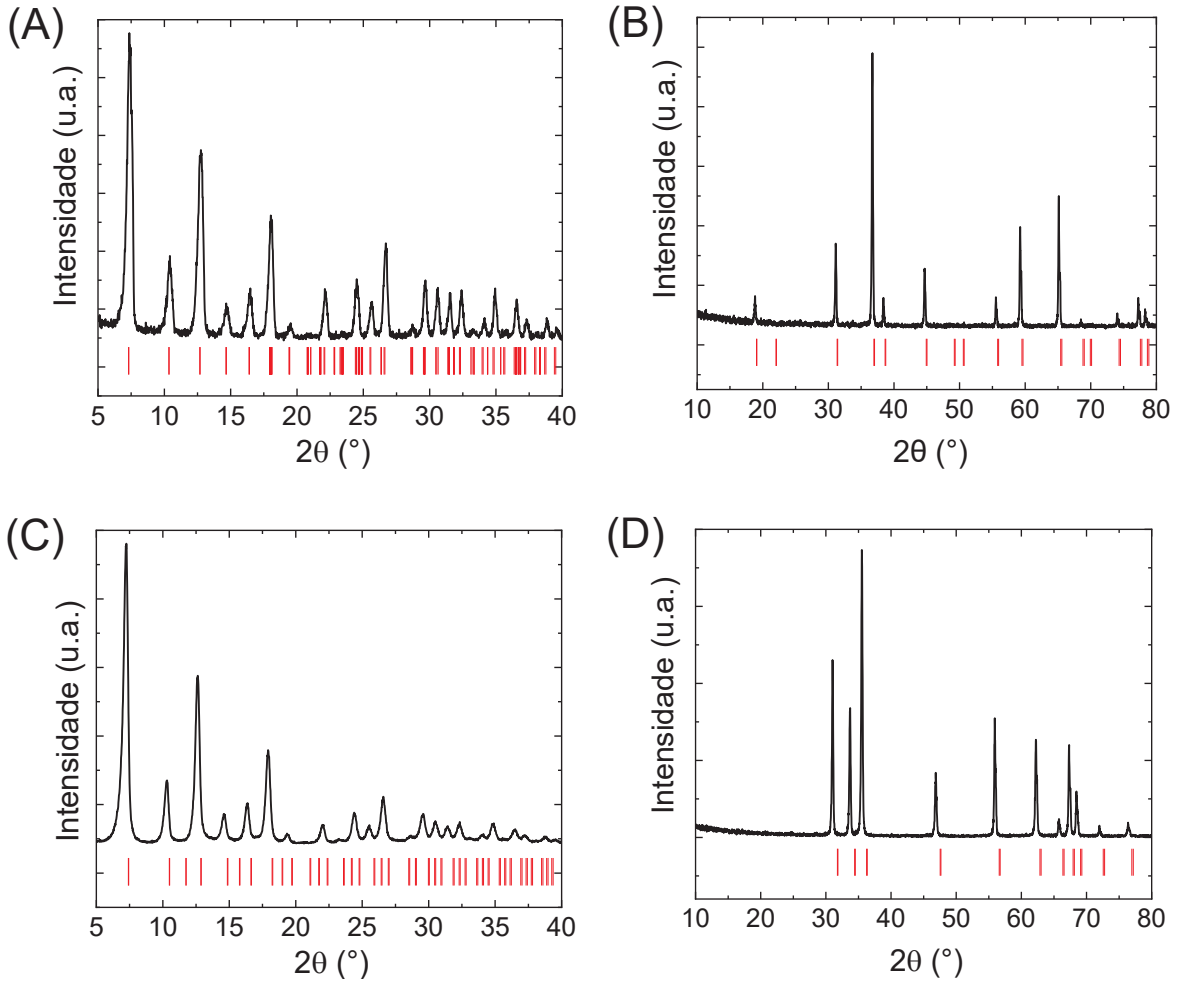
A FIGURA 28B revela um perfil de decomposição mais complexo para a ZIF-8, com perdas de massa em diferentes faixas de temperatura. A maior perda de massa é observada entre 600 e 630 °C, atribuída à desestruturação da ZIF-8 com a decomposição dos anéis imidazólicos. Essa faixa de temperatura está de acordo com a literatura (AHMAD et al., 2021; HADI; KARIMI-SABET; DASTBAZ, 2020), que reporta o início da instabilidade térmica da ZIF-8 acima de 520 °C, associando a perda de massa à decomposição das ligações das moléculas orgânicas (imidazol) (AHMAD et al., 2021).

Outras perdas de massa são observadas em 670 e 800 °C, respectivamente. Esses eventos podem estar associados à eliminação de fragmentos de moléculas orgânicas, como NO_x, CO_x e H₂O (ZHANG et al., 2024a). Adicionalmente, a decomposição dos anéis imidazólicos pode levar à eliminação de HCN (WANG et al., 2021b; ZHU et al., 2022), através da reação $C_3H_4N_2 \rightarrow C_2H_3N + CHN$ (ZHU et al., 2022).

As análises de TG e DTG revelam comportamentos de decomposição térmica distintos para ZIF-67 e ZIF-8, evidenciando a influência da natureza do átomo metálico na estabilidade térmica desses materiais. A ZIF-67 exibe uma perda de massa mais concentrada em uma faixa de temperatura específica, indicando um processo de decomposição mais definido. Por outro lado, a ZIF-8 apresenta um perfil de decomposição mais complexo, com perdas de massa em diferentes temperaturas, sugerindo múltiplos estágios de decomposição. Essa diferença de comportamento pode ser justificada pela camada eletrônica mais externa dos átomos metálicos. Na ZIF-67, o cobalto ($3d^7 4s^2$) apresenta ligações insaturadas com os átomos de nitrogênio, tornando a estrutura mais susceptível à decomposição térmica. Já na ZIF-8, o zinco ($3d^{10} 4s^2$) forma ligações de coordenação Zn-N saturadas, conferindo maior estabilidade térmica à estrutura (WU et al., 2019).

Os difratogramas de raios X (DRX) (FIGURA 29) confirmam a formação das fases cristalinas de ZIF-67, ZIF-8, Co₃O₄ e ZnO, revelando informações sobre suas estruturas e fases.

FIGURA 29 - INTENSIDADE DA DIFRAÇÃO DE RAIOS X EM RELAÇÃO AO ÂNGULO 2θ DA (A) ZIF-67 (COD N° 7236367); (B) Co_3O_4 (ICSD N° 36256); (C) ZIF-8 (COD N° 2300691); E (D) ZnO (ICSD N° 49811).



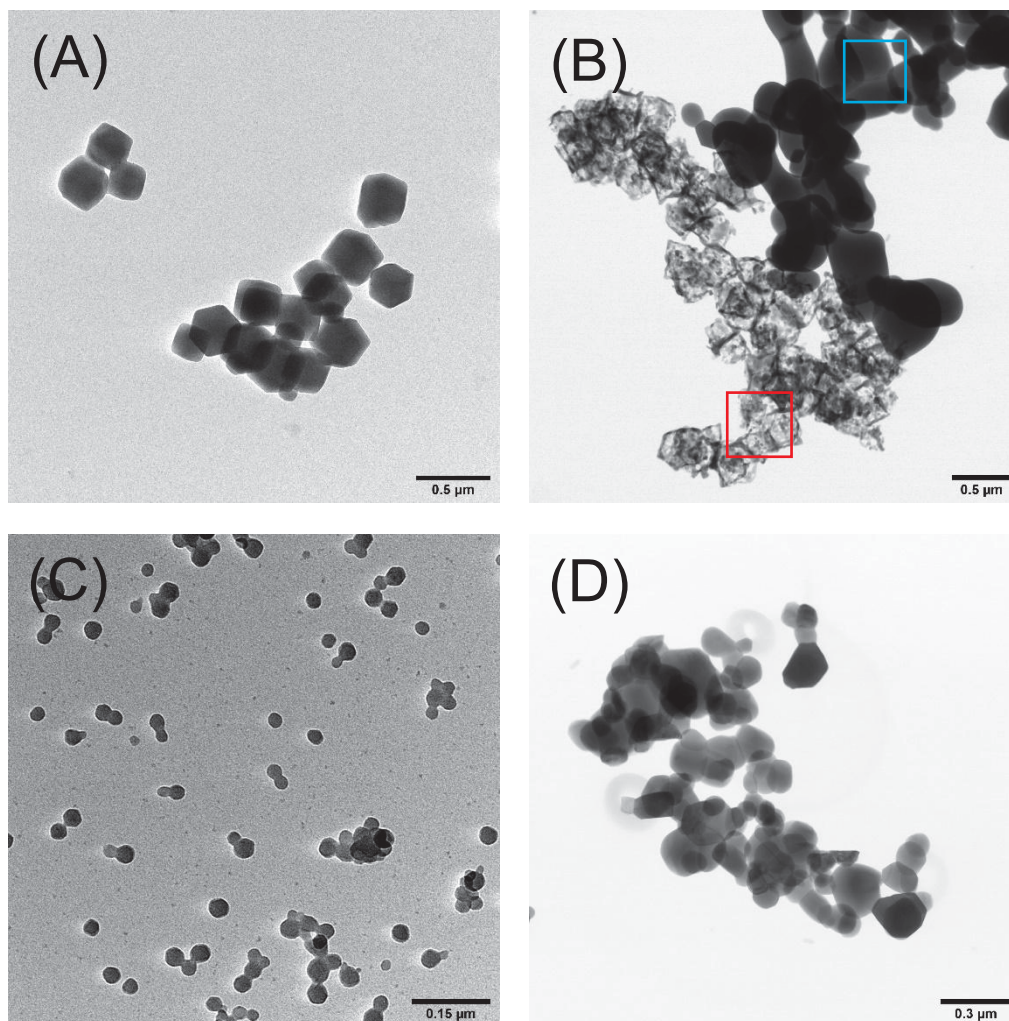
FONTE: O autor (2025).

O difratograma da ZIF-67 (FIGURA 29A) exibe reflexões características em $7,36^\circ$, $10,42^\circ$, $12,76^\circ$ e $14,66^\circ$, atribuídas aos planos cristalográficos (011), (002), (112) e (022), respectivamente, confirmando a estrutura da ZIF-67. Na FIGURA 29B, os picos característicos da ZIF-8 foram observados em $7,48^\circ$, $10,43^\circ$, $12,77^\circ$ e $14,74^\circ$, correspondendo aos planos (011), (002), (112) e (222), respectivamente. O difratograma do Co_3O_4 (FIGURA 29C) apresenta picos em $31,12^\circ$, $36,72^\circ$, $38,40^\circ$, $44,66^\circ$, $55,54^\circ$, $59,24^\circ$ e $65,12^\circ$, correspondentes aos planos (220), (311), (222), (400), (422), (511) e (440), respectivamente, indicando a presença da fase espinélio. A identificação da fase Co_3O_4 foi corroborada pela comparação com as bases de dados cristalográficos e por dados da literatura (LI et al., 2024a; PARKASH, 2021; SALIBA et al., 2018; SHAHSAVARI et al., 2022b). Os picos atribuídos ao ZnO (FIGURA 29D)

em $31,02^\circ$, $33,74^\circ$, $35,51^\circ$, $46,86^\circ$, $55,92^\circ$, $62,24^\circ$ e $67,34^\circ$ são associados aos planos (100), (002), (101), (102), (110), (103) e (112), respectivamente. As reflexões obtidas foram comparadas com bancos de dados de estruturas cristalinas inorgânicas (ICSD) e cristalográficas (COD), além de estudos prévios publicados, confirmando a síntese bem-sucedida de todos os materiais (BUTOVA et al., 2020; CHANG et al., 2020; HUNTER-SELLARS et al., 2021).

As micrografias obtidas por microscopia eletrônica de transmissão por varredura (STEM) (FIGURA 30) revelam detalhes sobre a morfologia dos materiais, evidenciando a transformação estrutural após o tratamento térmico.

FIGURA 30 - MICROGRAFIAS DE STEM EM CAMPO CLARO DAS NANOPARTÍCULAS DE (A) ZIF-67; (B) CO_3O_4 ; (C) ZIF-8; E (D) ZnO .



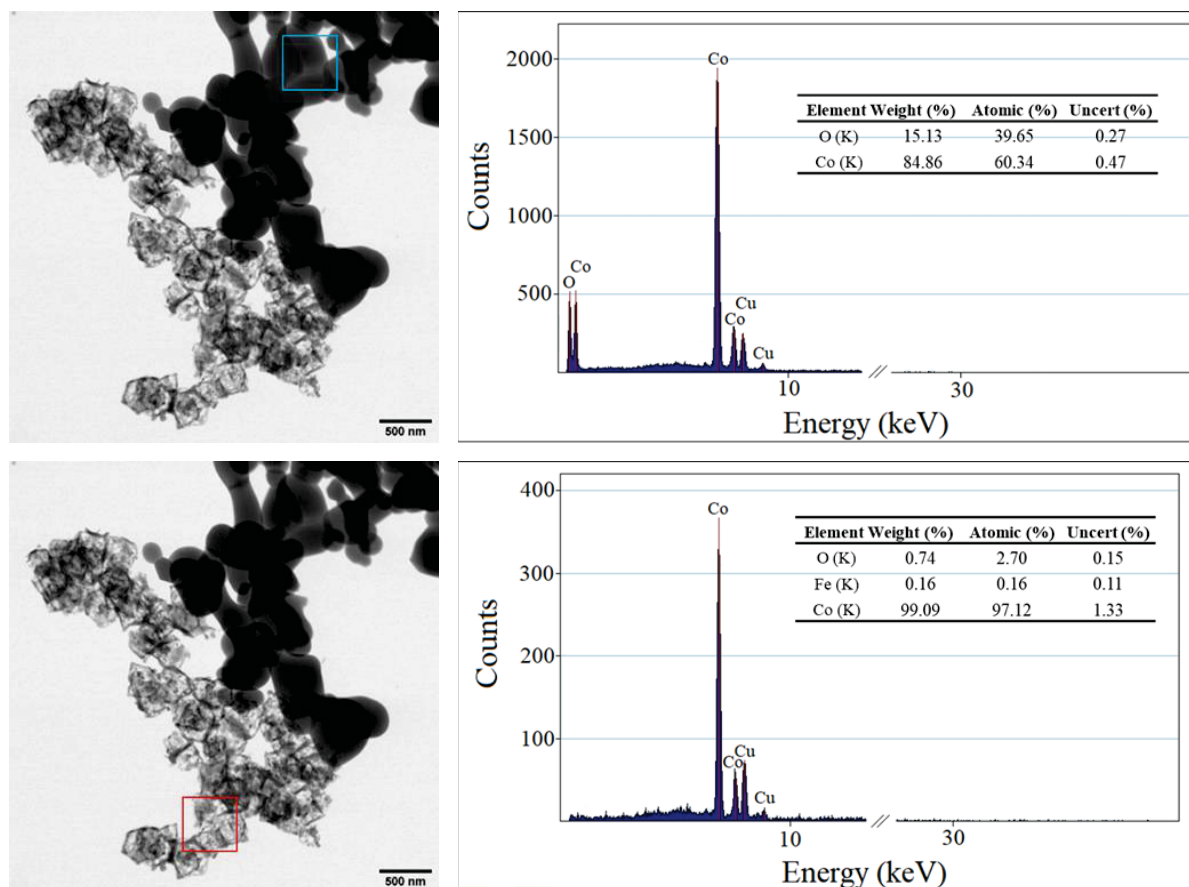
FONTE: O autor (2025).

A FIGURA 30A mostra a morfologia da ZIF-67, que se caracteriza pela forma dodecaédrica rômica, típica desse material. A FIGURA 30B revela a presença de duas fases distintas (destacadas em azul e vermelho) resultantes do tratamento térmico do material a 800 °C. Essas regiões foram investigadas através da análise de espectroscopia de dispersão de energia (EDS) e são apresentadas na FIGURA 31.

As micrografias de STEM (FIGURA 30C-D) detalham a morfologia das nanopartículas de ZIF-8 e ZnO, respectivamente, evidenciando a transformação estrutural após a calcinação. Apesar da baixa resolução, a morfologia da ZIF-8 antes da calcinação é semelhante à da ZIF-67, exibindo a forma dodecaédrica rômica característica. Após a calcinação a 800 °C, observa-se uma mudança drástica na morfologia do material. As nanopartículas de ZnO apresentam-se predominantemente arredondadas e disformes, confirmando a destruição da estrutura cristalina original da ZIF-8 e a formação do óxido de zinco. Essa transformação morfológica é consistente com os resultados de outras técnicas de caracterização, como a difração de raios X (DRX), que confirmam a formação da fase cristalina do ZnO.

O tratamento térmico da ZIF-67 resultou na formação de duas fases distintas no material, caracterizadas por diferentes composições elementares (região com alta concentração de oxigênio e região com baixa concentração de oxigênio) (FIGURA 31). Na região destacada pelo retângulo em azul, observou-se uma porcentagem em massa de 15% de oxigênio e 85% de cobalto, enquanto que na região destacada pelo retângulo vermelho, a porcentagem em massa foi de aproximadamente 1% de oxigênio e 99% de cobalto. A baixa concentração de oxigênio sugere que a oxidação do cobalto nessa região foi menos extensa ou incompleta, possivelmente devido à pressão parcial de oxigênio ou tempo de exposição inadequados durante o tratamento térmico em atmosfera oxidante (WANG et al., 2024a). A morfologia da região com menor teor de oxigênio é similar à da ZIF-67 original, indicando menor grau de oxidação. Por outro lado, a região com maior teor de oxigênio apresenta morfologia significativamente alterada, sugerindo oxidação mais intensa e formação do espinélio Co_3O_4 observado no difratograma de raios X (FIGURA 29B). Esses resultados destacam a importância da atmosfera de calcinação na preservação da morfologia dos materiais, uma vez que a literatura reporta que a calcinação em atmosfera inerte pode preservar a morfologia da ZIF-67 mesmo a altas temperaturas (GUO et al., 2019).

FIGURA 31 - MICROGRAFIAS DE STEM E ANÁLISE DE ESPECTROSCOPIA DE ENERGIA DISPERSIVA (EDS) DA ZIF-67 CALCINADA 800 °C.



FONTE: O autor (2025).

A análise por EDS da ZIF-8 (FIGURA A16) revelou a seguinte composição elementar: 45,8% (C), 31,1% (Zn), 20,0% (N) e 3,1% (O) (em massa). A presença de oxigênio pode ser atribuída à oxidação superficial dos átomos de Zn. A razão atômica calculada a partir dos dados de EDS foi de C:Zn:N = 8:1:3, sugerindo composição próxima de $C_8H_{10}N_4Zn$, consistente com a estrutura típica da ZIF-8 (METZ et al., 2021). No entanto, como a EDS é uma técnica semi-quantitativa, essa razão representa um valor aproximado. Para o ZnO (FIGURA A17), a análise EDS revelou a seguinte composição elementar: 79,7% (Zn), 16,5% (O) e 3,8% (C) (em massa). O carbono detectado pode ser derivado da fita adesiva utilizada na análise de EDS ou algum restício de carbono residual da estrutura orgânica (imidazol).

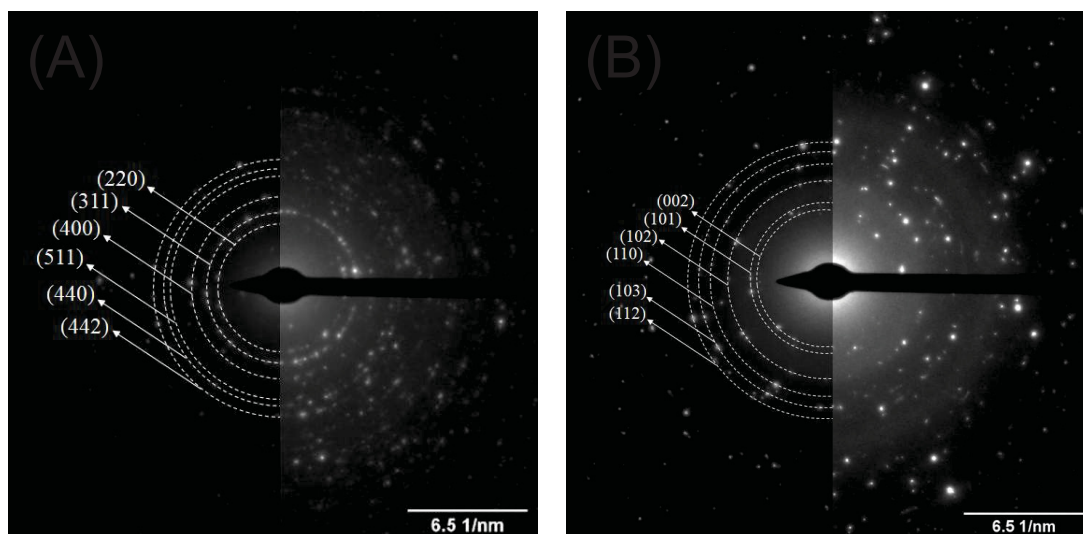
Em relação ao tamanho das partículas, o diâmetro médio foi determinado a partir de micrografias de STEM utilizando o software ImageJ®. As nanopartículas de ZIF-67 sintetizadas com razão molar Co:ligante de 1:8 apresentaram diâmetro médio de 281 ± 11 nm, enquanto o material resultante da calcinação da ZIF-67 a 800 °C,

identificado como Co_3O_4 , apresentou diâmetros distintos para cada uma das regiões analisadas. A região destacada em azul (FIGURA 30B), o diâmetro médio foi de 275 ± 41 nm, enquanto a região destacada em vermelho, o diâmetro médio foi de 18 ± 2 nm. Dessa forma, o aumento no tamanho das partículas de cobalto após a oxidação para Co_3O_4 pode ser atribuído à maior presença de oxigênio, através de dois mecanismos principais: i) expansão volumétrica, onde a incorporação de átomos de oxigênio à estrutura do cobalto durante a oxidação resulta na formação de Co_3O_4 (GULBRANSEN; ANDREW, 1951), que possui uma densidade menor que o cobalto metálico. Essa diferença de densidade leva a um aumento do volume da partícula, contribuindo para o seu maior tamanho e; ii) agregação de partículas, onde a oxidação do cobalto pode gerar calor, o que favorece a difusão e a mobilidade das partículas. Em temperaturas elevadas, como as utilizadas durante a calcinação, as partículas podem se aglomerar para diminuir a energia superficial total do sistema, formando aglomerados maiores (VOLLATH, 2023). Esse processo, conhecido como sinterização, também contribui para o aumento do tamanho das partículas.

Para as nanopartículas de ZIF-8 sintetizadas com razão molar Zn:ligante de 1:8, o diâmetro médio encontrado foi de 32 ± 4 nm. Após calcinação da ZIF-8 a 800°C , o material resultante, identificado como ZnO, apresentou um aumento significativo no diâmetro médio, atingindo 106 ± 13 nm. Esse aumento no tamanho das partículas após a calcinação da ZIF-8 para obtenção de ZnO pode ser atribuído ao fenômeno de Ostwald Ripening (KESER DEMIR et al., 2014). Nesse processo, partículas menores se dissolvem e o material é depositado em partículas maiores, minimizando a energia superficial do sistema. Esse processo é favorecido em altas temperaturas, como a utilizada na calcinação (800°C), e corrobora com a discussão apresentada por Du et al., (2013), que demonstraram a ocorrência de sinterização em partículas de ZnO a partir de 750°C , resultando no aumento do tamanho das partículas.

A cristalinidade dos óxidos foi avaliada por difração de elétrons por área selecionada (SAED) (FIGURA 32).

FIGURA 32 - DIFRAÇÃO DE ELÉTRON POR ÁREA SELECIONADA DAS NANOPARTÍCULAS DE (A) Co_3O_4 E (B) ZnO .



FONTE: O autor (2025).

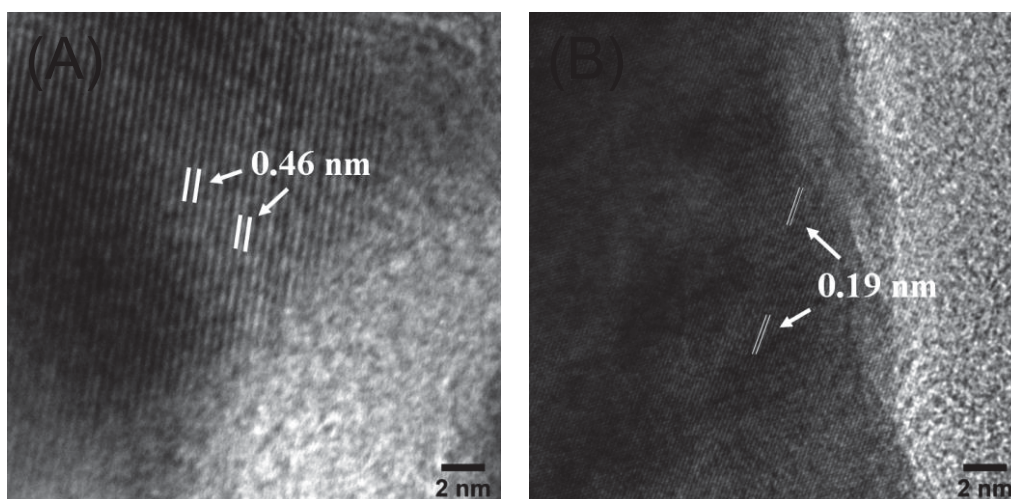
Na FIGURA 32, o padrão de halos concêntricos apresentados confirma a natureza policristalina dos óxidos. Na FIGURA 32A, a indexação dos halos identificou os planos cristalográficos (220), (311), (400), (511), (440) e (442) da estrutura cúbica espinélio do Co_3O_4 (CHEN et al., 2022; ZOU et al., 2021). Os espaçamentos interplanares (*d-spacing*) experimentais correspondentes foram determinados como 2,79 Å, 2,41 Å, 2,00 Å, 1,53 Å, 1,40 Å e 1,34 Å, com excelente concordância com os dados teóricos para o Co_3O_4 cúbico (JCPDS 42-1467). A estrutura espinélio do Co_3O_4 é bem conhecida por suas propriedades catalíticas em diversas reações, incluindo a oxidação e hidronegação de CO. Além disso, em determinadas condições, o material ainda pode apresentar propriedades magnéticas interessantes, podendo ser aplicada em liberação de fármacos, imagens de ressonância magnética ou até mesmo no tratamento do câncer (MERINOPOULOS et al., 2021; SEZER et al., 2021).

O padrão de SAED do ZnO (Figura 32B) também exibe halos concêntricos e contínuos e a indexação desses halos permitiu identificar os planos cristalográficos (002), (101), (102), (110), (103) e (112) da estrutura hexagonal wurtzita do ZnO . Os espaçamentos interplanares (*d-spacing*) experimentais correspondentes foram determinados como 2,76 Å, 2,54 Å, 1,88 Å, 1,61 Å, 1,46 Å e 1,37 Å, respectivamente. Esses valores apresentam excelente concordância com os valores teóricos da estrutura wurtzita do ZnO (JCPDS 00-036-1451) e com os resultados da difração de raios X (DRX), confirmando a cristalinidade e a estrutura do ZnO sintetizado. Em contraste com o padrão de SAED do Co_3O_4 , que exibiu halos mais bem definidos, a

análise do padrão de SAED do ZnO revelou uma maior dispersão dos pontos de difração. Essa maior dispersão pode estar associada a uma variação no tamanho dos cristalitos do ZnO, o que está em excelente acordo com a diversidade de tamanhos de partículas visualizada na micrografia de STEM (FIGURA 30D). Essa heterogeneidade no tamanho das partículas pode influenciar não apenas a área superficial específica, mas também outras propriedades como eletrônica e térmicas (KUSIAK-NEJMAN et al., 2021; SULAIMAN et al., 2022).

As micrografias eletrônicas de transmissão de alta resolução (HRTEM) apresentadas na FIGURA 33 fornecem informações adicionais sobre a estrutura cristalina dos materiais, complementando os resultados obtidos pelas técnicas anteriores.

FIGURA 33 - MICROGRAFIA DE HRTEM DAS NANOPARTÍCULAS DE Co_3O_4 E ZnO.



FONTE: O autor (2025).

A análise por HRTEM (FIGURA 33A) da borda de uma nanopartícula de Co_3O_4 com estrutura cúbica demonstrou a presença de franjas de rede com espaçamento interplanar (*d-spacing*) de 0,46 nm, indexadas como plano (111) do espinélio Co_3O_4 . A detecção deste plano cristalino por HRTEM corrobora e valida as caracterizações anteriores e os dados reportados na literatura (SHI et al., 2022; WEI et al., 2023).

Na imagem de HRTEM da borda da nanopartícula de ZnO (FIGURA 33B), é possível observar claramente as franjas de rede correspondentes a um espaçamento interplanar (*d-spacing*) de 0,19 nm, associado ao plano cristalográfico (102) da

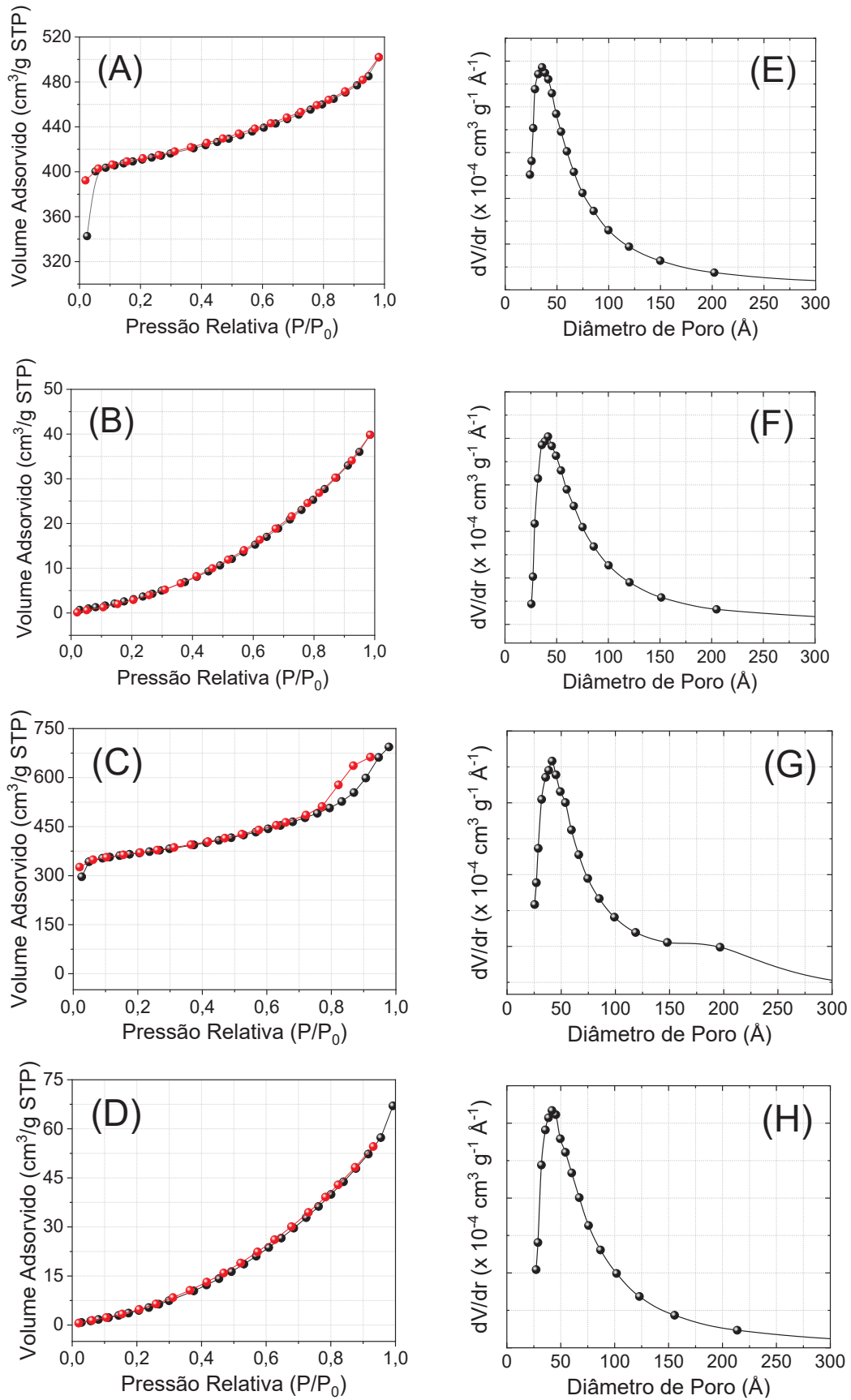
wurtzita. A observação deste plano, assim como mencionado anteriormente, corrobora e está em concordância com o reportado na literatura (KISI; ELCOMBE, 1989; SU et al., 2022).

As propriedades texturais dos materiais foram avaliadas por fisissorção de N₂. A FIGURA 34 apresenta as isotermas de adsorção/dessorção de N₂ para as amostras sintetizadas de ZIF-67, ZIF-8, Co₃O₄ e ZnO, fornecendo informações importantes sobre sua porosidade, interação com nitrogênio, capacidade de adsorção e tipo de poros (micro e meso).

A análise quantitativa da porosidade foi realizada utilizando os métodos de BJH (BARRETT; JOYNER; HALENDA, 1951) e t-plot (DEBOER, 1965) para determinar a distribuição do tamanho de poros, e o método BET (BRUNAUER; EMMETT; TELLER, 1938) para calcular a área superficial específica. A área superficial específica é um parâmetro fundamental para entender o desempenho dos materiais em diversas aplicações, como catálise, adsorção e armazenamento de gases. Os valores de área superficial específica (BET) e volume de poros estão detalhados na TABELA 8.

A isoterma de adsorção/dessorção da ZIF-67 (FIGURA 34A) exibe um comportamento do tipo I, característico de materiais microporosos (THOMMES et al., 2015; ZHANG et al., 2016), com uma elevada área específica de 1374 m² g⁻¹, volume total de poros de 0,72 cm³ g⁻¹ e tamanho médio de poros de aproximadamente 3,56 nm. Em contraste, a isoterma do Co₃O₄ (FIGURA 34B) apresenta um comportamento do tipo III, indicando interações fracas com o nitrogênio e baixa adsorção. Seus parâmetros texturais são significativamente inferiores, com uma área específica de apenas 21 m² g⁻¹, volume de poros de 0,09 cm³ g⁻¹ e diâmetro médio de poros de 4,68 nm, classificando-o como mesoporoso. A ausência de histerese sugere a inexistência de condensação capilar. A drástica redução na área específica em relação à ZIF-67 pode ser atribuída à sinterização das nanopartículas durante o tratamento térmico, um fenômeno bem documentado na literatura (CHEN et al., 2020).

FIGURA 34 - ISOTERMAS DE ADSORÇÃO/DESORÇÃO DE N₂ E A DISTRIBUIÇÃO DO TAMANHO DE POROS DA (A-E) ZIF-67; (B-F) CO₃O₄; (C-G) ZIF-8; E (D-H) ZNO.



FONTE: O autor (2025).

TABELA 8 - PROPRIEDADES TEXTURAIS DAS AMOSTRAS DE ZIF-67, ZIF-8, CO₃O₄ E ZNO.

Amostra	SSA ^a (m ² g ⁻¹)	V _{poros} ^b (cm ³ g ⁻¹)	Referência
ZIF-67	1374,00	0,72	Este trabalho
ZIF-67	1770,00	0,73	(TSENG et al., 2023)
Co ₃ O ₄ 300 °C (ar)	65,49	0,11	(CHEN et al., 2020)
Co ₃ O ₄ 500 °C (ar)	1,76	0,01	(CHEN et al., 2020)
Co ₃ O ₄ 500 °C (Ar)	1500,00	0,63	(TSENG et al., 2023)
Co ₃ O ₄ 700 °C (Ar)	200,00	0,13	(TSENG et al., 2023)
Co ₃ O ₄ 800 °C (Ar)	160,00	0,16	(TSENG et al., 2023)
Co ₃ O ₄ 800 °C (ar)	21,00	0,09	Este trabalho
ZIF-8	1213,00	1,23	Este trabalho
ZIF-8	1261,00	1,18	(DU et al., 2013)
ZnO 300 °C (ar)	8,60	0,10	(DU et al., 2013)
ZnO 500 °C (ar)	5,50	0,03	(DU et al., 2013)
ZnO 750 °C (ar)	1,00	0,00	(DU et al., 2013)
ZnO 800 °C (ar)	38,00	0,10	Este trabalho

FONTE: O autor (2025).

^aDeterminado pelo método multiponto Brunauer-Emmet-Teller (BET). ^bLargura média dos poros estimada usando o método BJH.

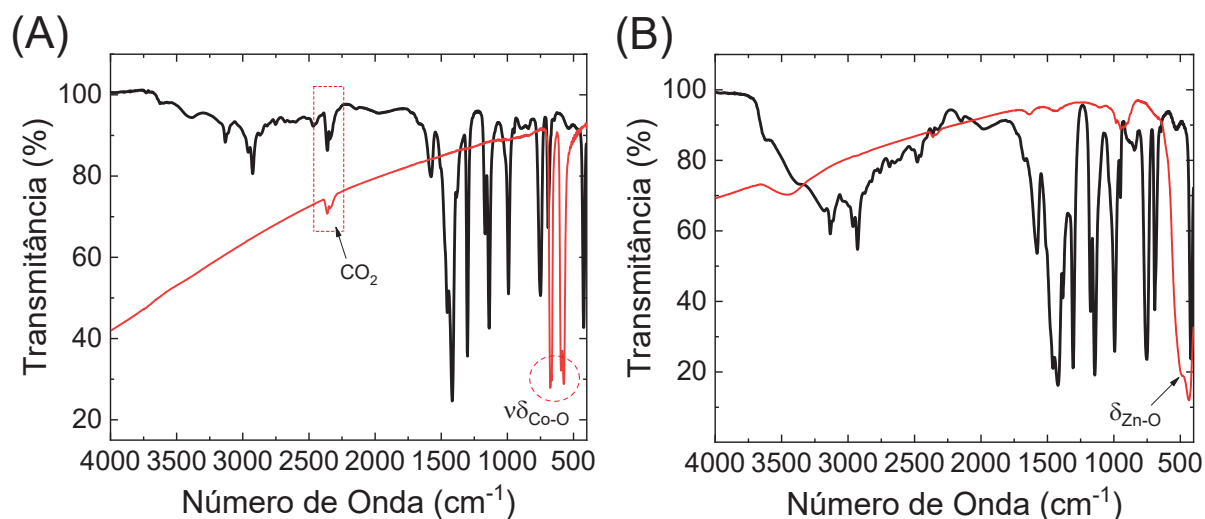
É importante mencionar que a atmosfera presente durante o tratamento térmico da ZIF-67 exerce uma influência direta na composição e nas propriedades texturais do material resultante. Por exemplo, Li et al. (2024a) demonstraram que a pirólise da ZIF-67 sob N₂ em temperaturas crescentes (500, 600 e 700 °C) levou a um aumento da área específica (222, 236 e 273 m² g⁻¹) e uma diminuição do diâmetro de poros (7,6, 4,1 e 3,8 nm), possivelmente devido à degradação da mesoporosidade. Em contrapartida, Guo et al. (2019) obtiveram uma área superficial de 113 m² g⁻¹ para o Co₃O₄ ao calcinar a ZIF-67 inicialmente em N₂ (700 °C) e subsequentemente em ar (350 °C), um valor superior ao encontrado neste trabalho (TABELA 8). Essa diferença pode ser atribuída ao fato de que a calcinação inicial em atmosfera inerte realizada por Guo et al. (2019) pode não ter promovido a eliminação suficiente de CO₂, preservando a morfologia original da ZIF-67 observada por MEV. Adicionalmente, James e Lin (2016) reportaram que a taxa de decomposição das ZIFs é significativamente maior em atmosfera oxidativa (57% superior à inerte), resultando em uma maior eliminação de átomos de C e N e, conseqüentemente, na

desestruturação morfológica do material. Essa alteração morfológica leva à perda de área superficial e porosidade, o que corrobora os resultados observados neste estudo para o Co_3O_4 derivado da ZIF-67.

A isoterma de adsorção/dessorção da ZIF-8 (FIGURA 34C) é do tipo IV, característica de materiais mesoporosos (THOMMES et al., 2015), exibindo um ciclo de histerese do tipo H2(b), com um ramo de adsorção mais inclinado e um ramo de dessorção abrupto na região de baixa pressão relativa, característico de materiais com poros interconectados e/ou com formato de gargalo (THOMMES et al., 2015; ZHANG et al., 2016), o que é consistente com a estrutura da ZIF-8, que apresenta cavidades e canais interconectados. A área específica encontrada é de $1213 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$, com volume total de poros de $1,07 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$ e tamanho médio de poros de $4,20 \text{ nm}$.

A isoterma de adsorção/dessorção do ZnO (Figura 34D) é do tipo III, indicando interações fracas com o nitrogênio e baixa adsorção. A área específica é de $38 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$, o volume de poros é de $0,1 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$ e o diâmetro médio de poros é de $41,8 \text{ nm}$, classificando o material como mesoporoso. A ausência de histerese indica a ausência de condensação capilar e sugere baixa porosidade ou presença de poros com diâmetros maiores. Assim como mencionado anteriormente, o aumento do tamanho dos poros e a diminuição da área específica após a calcinação da ZIF-8 pode ser atribuído à sinterização das nanopartículas durante a calcinação, como reportado na literatura (PUDUKUDY; YAAKOB, 2014). A estrutura residual da ZIF-8 após o tratamento térmico pode variar dependendo da atmosfera presente durante o processo térmico, influenciando diretamente a composição do material (JAMES; LIN, 2016). Por exemplo, James e Lin, (2016) compararam amostras de ZIF-8 fresca (8:4:1) com amostras tratadas termicamente a 300°C por 20 h, sob diferentes atmosferas. Eles observaram que, em atmosfera inerte, a razão molar final C:N:Zn diminuiu para 5,6:1,6:1, indicando uma perda parcial do ligante orgânico, enquanto em atmosfera oxidativa, a redução foi mais acentuada, atingindo 2,7:0,5:1, com a eliminação de carbono e nitrogênio principalmente na forma de CO_x , NO_x e H_2O , demonstrando a decomposição significativa da estrutura da ZIF-8 sob essas condições (ZHANG et al., 2024a).

As vibrações estruturais da ZIF-67, ZIF-8, Co_3O_4 e ZnO foram investigadas por espectroscopia de infravermelho com transformada de fourier (FTIR) (FIGURA 35). As bandas características observadas nos espectros FTIR são apresentadas nas TABELAS 9 e 10.

FIGURA 35 - ESPECTROS DE FTIR DA (A) ZIF-67 E Co_3O_4 ; (B) ZIF-8 E ZnO .

FONTE: O autor (2025).

O espectro de FTIR da ZIF-67 (FIGURA 35A) apresentou bandas características que confirmam a formação da estrutura metal-orgânica, corroborando a literatura. A banda em 423 cm^{-1} é particularmente relevante, pois indica a coordenação do cobalto pelos átomos de nitrogênio do ligante imidazólico, uma interação fundamental para a arquitetura da ZIF-67. As bandas em 3131 cm^{-1} , 2959 cm^{-1} , 2924 cm^{-1} , 1576 cm^{-1} e na faixa de $1500\text{-}1350\text{ cm}^{-1}$ são atribuídas aos estiramentos e deformações angulares do anel imidazol, respectivamente, também confirmando a presença do ligante orgânico na estrutura da ZIF-67. A ausência dessas bandas no espectro do material calcinado (Co_3O_4) e o surgimento de novas bandas indicam a decomposição do ligante orgânico e a formação de uma nova estrutura. Especificamente, essa nova estrutura resultante da calcinação da ZIF-67 exibe duas bandas proeminentes em 675 e 573 cm^{-1} . Essas vibrações são consistentes com a estrutura cúbica do espinélio do Co_3O_4 , onde íons Co^{2+} ocupam os sítios tetraédricos e íons Co^{3+} ocupam os sítios octaédricos. Adicionalmente, a natureza do campo ligante exercido pelos íons de oxigênio sobre os íons de cobalto nesses diferentes sítios de coordenação influencia diretamente a divisão dos orbitais d e, conseqüentemente, as propriedades eletrônicas e magnéticas do material (VICTORIA; EZHIL RAJ; RAVIDHAS, 2015), confirmando a conversão bem-sucedida da ZIF-67 em Co_3O_4 . A banda em $2400\text{-}2300\text{ cm}^{-1}$ pode ser atribuída à presença de CO_2 adsorvido, possivelmente devido à purga incompleta do sistema durante a análise.

TABELA 9 - BANDAS CARACTERÍSTICAS NOS ESPECTROS FTIR DA ZIF-67 E Co₃O₄.

Número de Onda (cm ⁻¹)	Atribuição	Material	Referências
3131	Estiramento da ligação C-H de aromáticos (anel imidazólico)	ZIF-67	(DUAN; YU; HU, 2022; PAVIA et al., 2015; ZHANG et al., 2013)
2959	Estiramento da ligação C-H do grupo metila	ZIF-67	(PAVIA et al., 2015)
2924	Estiramento da ligação C-H de alifáticos (grupo metila)	ZIF-67	(DUAN; YU; HU, 2022; ZHANG et al., 2013; ZHAO, 2021)
2400-2300	CO ₂ devido a purga incompleta do sistema	ZIF-67	(BATTISTON et al., 2023)
1576	Estiramento da ligação C=N (anel imidazólico)	ZIF-67	(ZHANG et al., 2013; ZHAO, 2021)
1500-1350	Estiramento do anel imidazólico	ZIF-67	(PARK et al., 2022; ZHANG et al., 2013; ZHAO, 2021)
1301-692	Dobramento do anel imidazólico (no plano)	ZIF-67	(PARK et al., 2022; ZHANG et al., 2013; ZHAO, 2021)
423	Estiramento da ligação Co-N	ZIF-67	(ZHAO, 2021)
2400-2300	CO ₂ devido a purga incompleta do sistema	Co ₃ O ₄	(BATTISTON et al., 2023)
675	Estiramento da ligação Co-O (coordenação tetraédrica)	Co ₃ O ₄	(RABEE et al., 2022)
573	Estiramento da ligação Co-O (coordenação octaédrica)	Co ₃ O ₄	(RABEE et al., 2022)

FONTE: O autor (2025).

O espectro de FTIR da ZIF-8 (FIGURA 35B) apresentou bandas características consistentes com sua estrutura, confirmando a formação da estrutura metal-orgânica. Especificamente, a banda em 422 cm⁻¹ corrobora a coordenação do zinco pelos átomos de nitrogênio do ligante imidazólico, essencial para a formação da ZIF-8. As bandas em 3137 cm⁻¹, 2931 cm⁻¹, 1578 cm⁻¹, na faixa de 1500-1350 cm⁻¹, 1350-900 cm⁻¹ e 800-500 cm⁻¹ são atribuídas aos estiramentos e deformações angulares do anel imidazol, respectivamente, confirmando a presença do ligante orgânico na estrutura da ZIF-8. Em contraste, o espectro de FTIR do ZnO exibiu uma banda característica em 435 cm⁻¹, atribuída à formação do óxido de zinco (estiramento Zn-O). A ausência de outras bandas características de ligantes orgânicos no espectro do ZnO indica a

decomposição completa do ligante durante o processo de calcinação a 800 °C e a formação da fase do óxido (ZnO). Contudo, a presença de bandas em 1640 cm⁻¹, 1430 cm⁻¹ e 930 cm⁻¹ sugere a persistência de estruturas carbônicas residuais, mesmo após a calcinação, indicando uma decomposição incompleta da matéria orgânica e corroborando com a informação observada pela análise de EDS do ZnO (FIGURA A17). Essas bandas podem ser atribuídas aos grupos funcionais C=C, CH₂ e C-H, respectivamente. A presença dessas estruturas carbônicas residuais pode ter impacto nas propriedades do material, como sua área superficial e capacidade de adsorção.

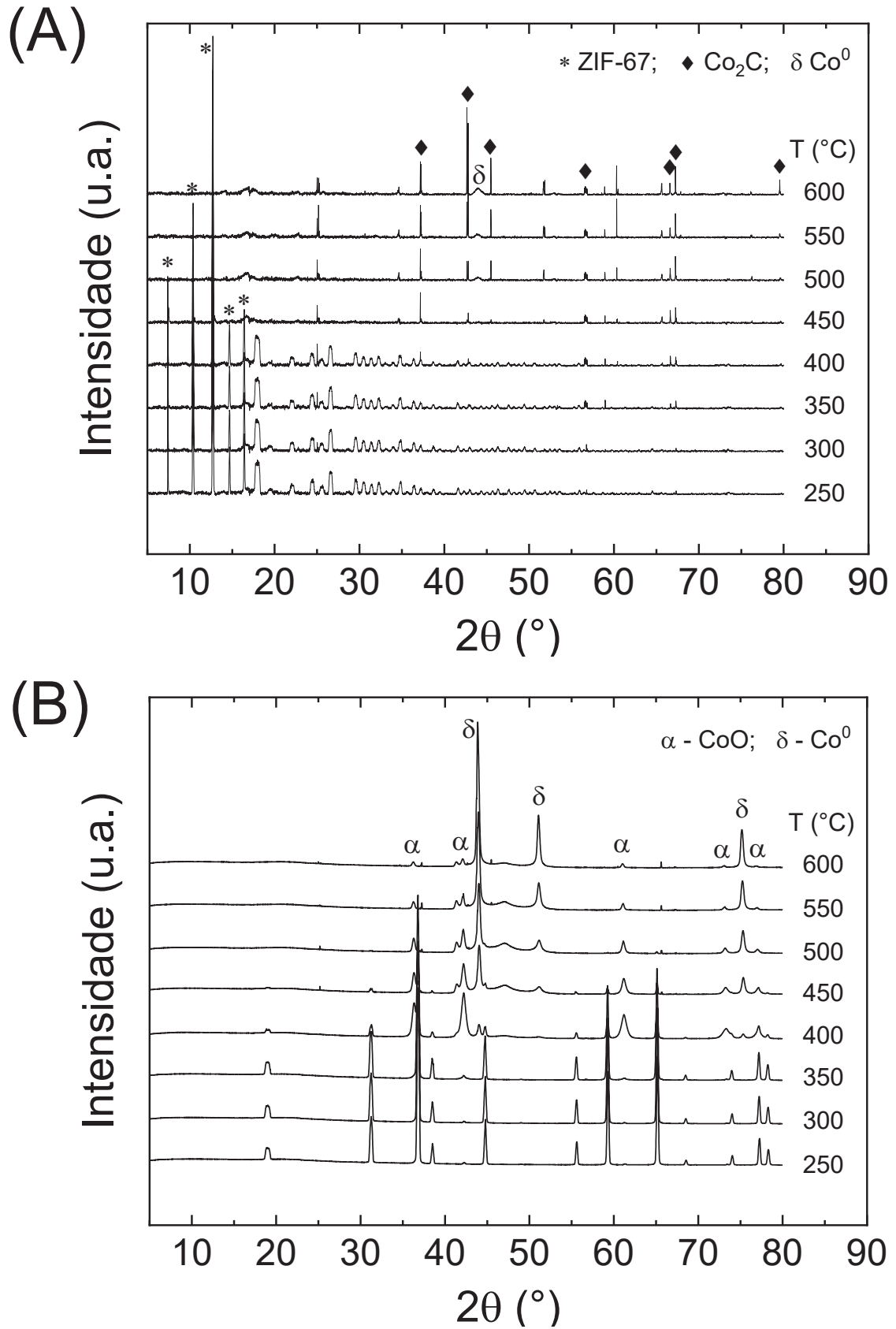
TABELA 10 - BANDAS CARACTERÍSTICAS NOS ESPECTROS FTIR DA ZIF-8 E ZnO.

Número de Onda (cm ⁻¹)	Atribuição	Material	Referências
3137	Estiramento da ligação C-H de aromáticos (anel imidazólico)	ZIF-8	(TUNCCEL; ÖKTE, 2021)
2931	Estiramento da ligação C-H do grupo metila	ZIF-8	(TUNCCEL; ÖKTE, 2021)
1578	Estiramento da ligação C=N (anel imidazólico)	ZIF-8	(AHMAD et al., 2021; SCHOTT et al., 2021; ZHANG et al., 2021b)
1500-1350	Estiramento do anel imidazólico	ZIF-8	(AHMAD et al., 2021; TUNCCEL; ÖKTE, 2021)
1350-900	Dobramento do anel imidazólico (no plano)	ZIF-8	(AHMAD et al., 2021; ZHANG et al., 2021b)
800-500	Dobramento do anel imidazólico (fora do plano)	ZIF-8	(AHMAD et al., 2021; ZHANG et al., 2021b)
422	Estiramento da ligação Zn-N	ZIF-8	(TUNCCEL; ÖKTE, 2021; ZHANG et al., 2021b)
1640	Estiramento da ligação C=C	ZnO	(PAVIA et al., 2015)
1430	Dobramento do grupo metileno (CH ₂)	ZnO	(PAVIA et al., 2015)
930	Dobramento da ligação C-H (fora do plano)	ZnO	(PAVIA et al., 2015)
435	Estiramento da ligação Zn-O	ZnO	(PAVIA et al., 2015)

FONTE: O autor (2025).

A FIGURA 36 apresenta os difratogramas de raios X (DRX) obtidos *in situ* durante a redução das amostras de ZIF-67, Co₃O₄, ZIF-8 e ZnO sob atmosfera redutora de 5% H₂/95% He, com vazão de 5 cm³ min⁻¹.

FIGURA 36 - DIFRATOGRAMAS DE RAIOS X DAS AMOSTRAS DE (A) ZIF-67 E (B) Co_3O_4 SOB ATMOSFERA REDUTORA (5% H_2/He) EM FUNÇÃO DA TEMPERATURA.



FONTE: O autor (2025).

A análise do difratograma da ZIF-67 (FIGURA 36A) revela a seguinte progressão de decomposição: inicialmente, até 250 °C, o padrão de difração da ZIF-67 permanece inalterado, indicando sua estabilidade estrutural sob a atmosfera de hidrogênio nessa faixa de temperatura. A partir de 250 °C, observa-se uma diminuição gradual na intensidade dos picos característicos da ZIF-67 ($2\theta = 7,36^\circ$, $10,42^\circ$, $12,76^\circ$ e $14,66^\circ$). Essa redução sugere o início da decomposição da ZIF-67, possivelmente devido à quebra da ligação Co-N do anel imidazólico, conforme proposto por Wu et al., (2019). A literatura (FRANK et al., 2023; GUO et al., 2019; LEE et al., 2020) destaca que a atmosfera presente pode influenciar significativamente a temperatura de decomposição da ZIF-67. Em atmosferas oxidativas, por exemplo, Wu et al., (2019) observaram o rompimento da ligação metal/ligante em 300 °C, enquanto outras fontes (FRANK et al., 2023; TSENG et al., 2023) constataram o início da decomposição da ZIF-67 entre 400-450 °C, sob atmosfera inerte (Ar). Neste trabalho, observamos uma redução abrupta nas intensidades dos picos da ZIF-67 entre 430 e 450 °C, indicando a destruição da estrutura imidazólica. Simultaneamente, surgem novos picos de difração em $2\theta = 37,25^\circ$, $42,80^\circ$, $45,49^\circ$, $56,67^\circ$, $67,19^\circ$ e $79,53^\circ$, evidenciando a formação de produtos da decomposição térmica. A posição desses novos picos, denotados pelos símbolos $\blacklozenge$, sugere a presença da fase ortorrômbica (Pnnm) do Co_2C (ICSD N° 16895). O aumento da temperatura de 450 para 600 °C resulta na perda total de cristalinidade da ZIF-67, indicando a desordenação da estrutura cristalina do material e sua eventual decomposição em Co_2C e Co metálico, representado pelo símbolo δ na FIGURA 36A. A presença das duas fases (Co_2C e Co metálico) sugere que a atmosfera redutora (H_2/He) induz a redução do Co^{2+} (ligado à matriz carbônica) a Co^0 . Adicionalmente, a elevada temperatura do tratamento térmico pode promover a eliminação de átomos de carbono na forma de C_2H_2 e CHN , devido à decomposição do anel imidazólico (ZHU et al., 2022). Essa eliminação pode resultar na redução da distância entre os átomos de cobalto, favorecendo a ligação entre eles e a formação da estrutura cúbica do Co^0 (grupo espacial $Fm-3m$, ICSD 127993). Os resultados obtidos neste estudo corroboram com trabalhos anteriores (HAN et al., 2019; QUTAISH et al., 2021; ZHANG et al., 2023) que também constataram a formação de Co_2C após o tratamento térmico da ZIF-67 em atmosferas inertes. Qutaish et al., (2021), por exemplo, observaram a formação de Co_2C como produto da transformação da fase metálica (Co^0) através da absorção de átomos de carbono pelo Co^0 durante a pirólise da ZIF-67 em atmosfera de nitrogênio a 1000 °C.

A FIGURA 36B revela a progressiva redução do Co_3O_4 sob atmosfera de hidrogênio (5% H_2/He) com a seguinte progressão: A 360 °C, observa-se o início da formação do CoO , representado pelo símbolo α , evidenciado pelo surgimento de picos característicos dessa fase. Esse resultado indica o início da redução do Co^{3+} para Co^{2+} . A 400 °C, o difratograma exibe picos correspondentes às três fases: Co_3O_4 (ICSD 36256) em $2\theta = 18,99^\circ, 31,32^\circ, 36,83^\circ, 38,51^\circ, 44,82^\circ, 55,58^\circ, 59,23^\circ, 65,14^\circ, 73,97^\circ$ e $78,24^\circ$; CoO (ICSD 9865) em $2\theta = 36,49^\circ, 42,31^\circ, 61,19^\circ, 73,31^\circ$ e $77,16^\circ$; e Co^0 (ICSD 127993) em $2\theta = 44,02^\circ, 51,03^\circ$ e $75,32^\circ$. Essa coexistência das três fases confirma o andamento da redução do Co_3O_4 sob atmosfera de H_2 . A 500 °C, embora os picos característicos do Co_3O_4 desapareçam completamente, o difratograma ainda apresenta reflexões referentes ao CoO , além dos picos do Co^0 , representado pelo δ na FIGURA 36B. Esse resultado indica que a redução para cobalto metálico (Co^0) não se completa a 500 °C, com a coexistência de CoO e Co^0 nessa temperatura.

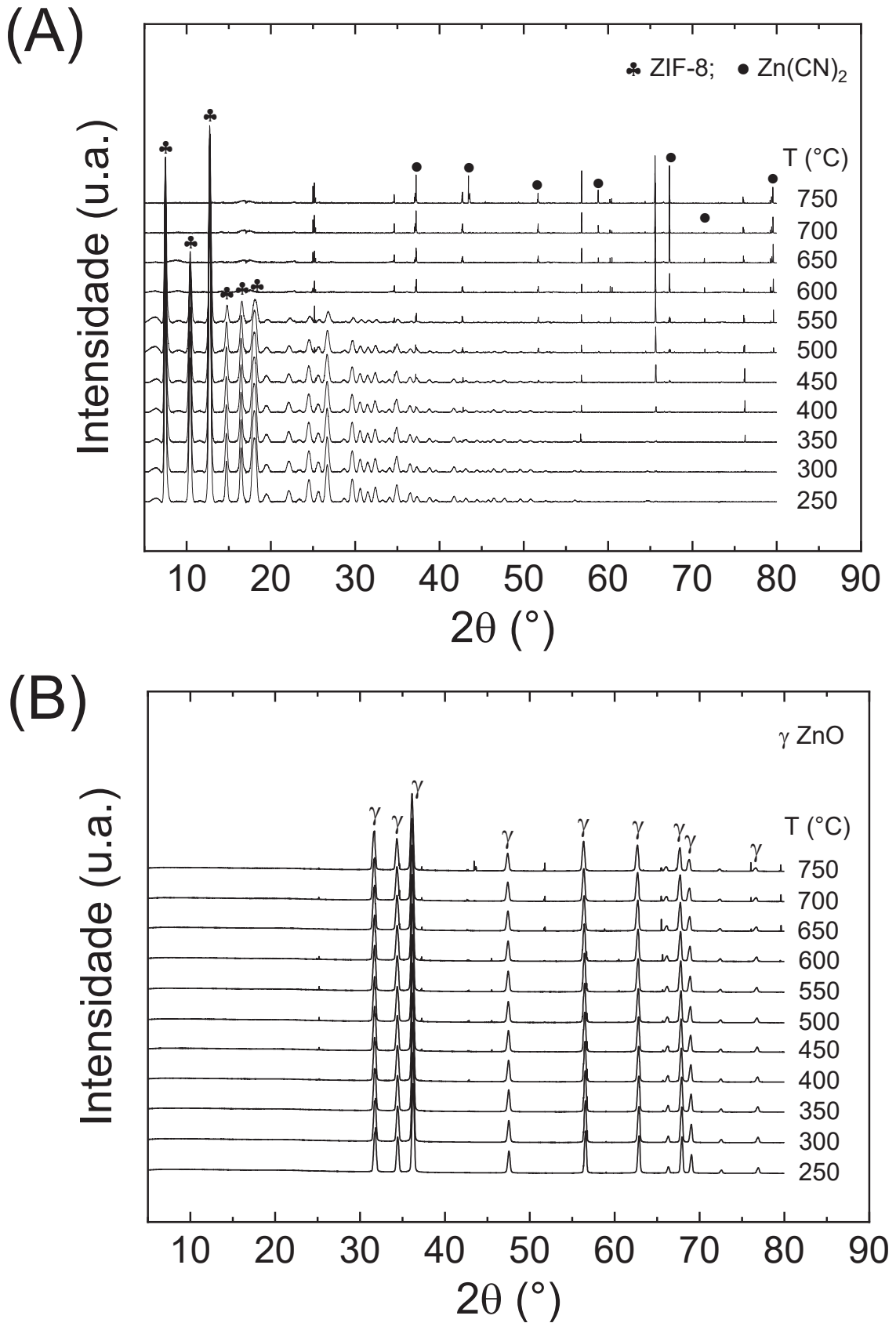
A literatura reporta que a redução de nanopartículas de Co_3O_4 em atmosfera de hidrogênio ocorre de forma gradual via $\text{Co}_3\text{O}_4 \rightarrow \text{CoO} \rightarrow \text{Co}^0$ na faixa de temperatura entre 200 e 400 °C, mais precisamente entre 242-273 °C ($\text{Co}^{3+} \rightarrow \text{Co}^{2+}$) e entre 387-402 °C ($\text{Co}^{2+} \rightarrow \text{Co}^0$) (LI et al., 2016; WEI et al., 2024). Os resultados deste trabalho mostram a presença de CoO já a 360 °C e a coexistência das três fases a 400 °C, o que está em concordância com a faixa de temperatura reportada na literatura para o início da redução de Co^{3+} para Co^{2+} e também indica o início da redução de Co^{2+} para Co^0 . No entanto, a completa redução para Co^0 não foi observada a 500 °C, sugerindo que a cinética da última etapa de redução ($\text{CoO} \rightarrow \text{Co}^0$) é mais lenta em comparação com os estudos da literatura. A desaceleração da cinética de redução observada neste estudo pode estar relacionada às condições de preparo das nanopartículas de Co_3O_4 , obtidas a partir da ZIF-67. Embora Potoczna-Petru e Kepinski, (2001) tenham estudado amostras de Co_3O_4 sintetizadas por outros métodos, seus resultados indicam que a temperatura de calcinação é um fator determinante na redutibilidade do óxido. Portanto, a sinterização das partículas de Co_3O_4 , promovida por altas temperaturas de calcinação da ZIF-67, pode ter resultado em um decréscimo da área superficial e em um aumento do tamanho médio das partículas, dificultando a difusão de hidrogênio para o interior do material e, conseqüentemente, retardando a cinética de redução do CoO (POTOCZNA-PETRU; KEPIŃSKI, 2001). Para minimizar esse efeito, uma estratégia promissora seria a calcinação da ZIF-67 em atmosfera inerte e em temperaturas mais baixas, visando

preservar a morfologia porosa e a alta área superficial do precursor (TSENG et al., 2023).

A FIGURA 37A apresenta os difratogramas de raios X da ZIF-8 em diferentes temperaturas, ilustrando a progressão da decomposição da ZIF-8 sob aquecimento. Até 300 °C, o padrão de difração permanece inalterado, representados pelos símbolos ♣, indicando a estabilidade da estrutura nessa faixa de temperatura. A partir de 350 °C, observa-se uma diminuição gradual na intensidade dos picos característicos da ZIF-8 ($2\theta = 7,26^\circ, 10,32^\circ, 12,63^\circ$ e $17,92^\circ$), o que denota o início da decomposição térmica e a consequente perda de cristalinidade. Com o aumento da temperatura, a decomposição progride até a ausência dos picos da ZIF-8 a 600 °C, evidenciando a destruição total da estrutura do imidazol. Elevando-se a temperatura acima de 600 °C, foram encontrados picos de difração em $2\theta = 24,84^\circ, 37,22^\circ, 43,41^\circ, 56,48^\circ, 65,59^\circ, 67,22^\circ$ e $79,52^\circ$, sugerindo a formação de cianeto de zinco ($\text{Zn}(\text{CN})_2$) na faixa de temperatura entre 600 e 750 °C, representados pelos símbolos ● (FIGURA 37A).

A literatura reporta que o tratamento térmico de estruturas de imidazolato pode levar à formação de cianeto de hidrogênio (HCN) (WANG et al., 2021a; ZHU et al., 2022). Contudo, não foram encontrados relatos diretos na literatura que mencionem a formação do gás HCN como produto da decomposição térmica da ZIF-8, nem a possibilidade de reação dessa molécula (HCN) com os íons Zn^{2+} . Apesar disso, no trabalho realizado por Wang et al., (2016a), os autores reportam que o zinco pode agir como capturador de gases tóxicos, incluindo HCN. Essa informação sugere que a formação de HCN durante a decomposição da ZIF-8 é uma possibilidade que não pode ser descartada.

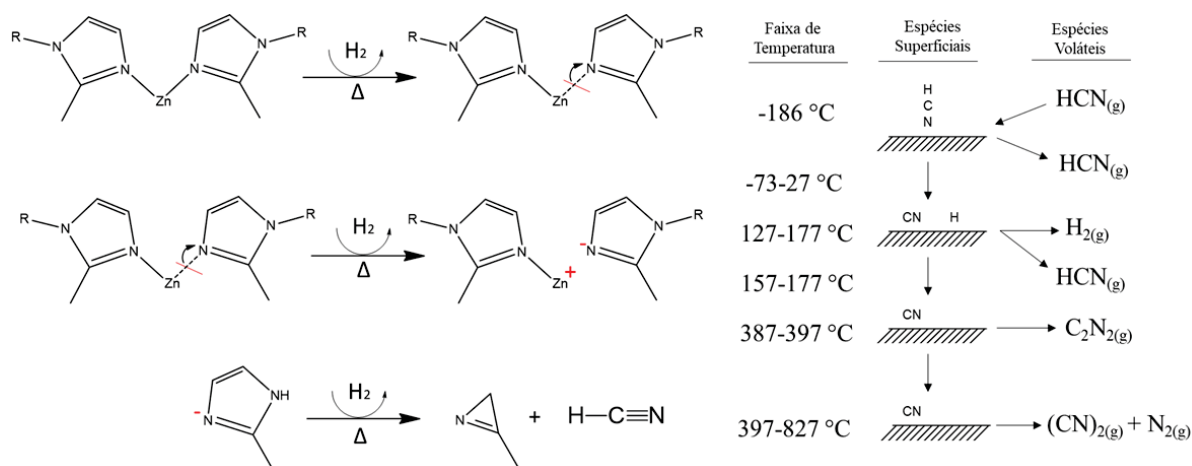
Figura 37 - DIFRATOGRAMAS DE RAIOS X DAS AMOSTRAS DE (A) ZIF-8 E (B) ZnO SOB ATMOSFERA REDUTORA (5% H₂/He) EM FUNÇÃO DA TEMPERATURA.



FONTE: O autor (2025).

Com base nessas informações, é possível supor que, após a decomposição do anel imidazólico em HCN, o gás adsorve nos sítios metálicos de zinco e, em seguida, a alta energia térmica do sistema, ocasionada pela elevada temperatura, induz a dissociação do HCN ($\Delta H \approx 5.9$ eV) (DAVIS; OKABE, 1968; STEVENSON, 1950) na superfície dos sítios metálicos de zinco, resultando nos íons H^+ e CN^- . Então, os íons H^+ são eliminados da superfície do metal na forma de H_2 e o íon CN^- , por sua vez, interage com o sítio metálico, formando o $Zn(CN)_2$ (HAGANS et al., 1988). A FIGURA 38 apresenta a sequência reacional proposta para a formação do cianeto de zinco.

FIGURA 38 - MECANISMO DE REAÇÃO PROPOSTO PARA A FORMAÇÃO DE $Zn(CN)_2$ ATRAVÉS DA DECOMPOSIÇÃO TÉRMICA DA ZIF-8.



FONTE: Adaptado de Hagans et al. (1988).

Essa teoria é razoável, uma vez que o íon CN^- possui carga negativa e tem maior afinidade a sítios metálicos em estruturas hexagonais (hcp) (i.e., Zn^0), enquanto os íons H^+ são mais favoráveis em adsorver nos sítios de estruturas cúbicas (fcc) (ABDEL-RAHMAN et al., 2019). Além disso, a atmosfera de hidrogênio pode ter auxiliado no aumento da taxa de dessorção das espécies de H^+ adsorvidos superficialmente nos sítios metálicos de zinco (ABDEL-RAHMAN et al., 2019) ou, ainda, durante a quebra da ligação Zn-N e a desestruturação da ZIF-8 ($T \approx 600$ °C), podem estar ocorrendo simultaneamente a redução do $Zn^{2+} \rightarrow Zn^0$ e a adsorção dos íons CN^- na superfície do metal, suprimindo dessa forma os picos de Zn^0 já que não são noticiados no difratograma da FIGURA 37A.

Embora outras possibilidades possam existir, como a formação direta de Zn(CN)_2 a partir da interação entre os íons Zn^{2+} e os produtos da decomposição do anel imidazólico, a teoria proposta é a mais provável, pois ela leva em consideração a formação de HCN como intermediário e a capacidade do zinco de capturar esse gás.

Através de cálculos teóricos, Redondo et al., (2015) constataram que a interação entre os átomos de zinco e a molécula de HCN pode resultar em seis diferentes isômeros (HZnCN , HZnNC , ZnHCN , ZNHNC , HCNZn , HNCZn). Em outro trabalho, Andrews e Cho, (2021) estudaram a interação entre fragmentos metálicos (Zn e Cd) com o cianogênio (C_2N_2). Eles inicialmente induziram a formação de C_2N_2 através da decomposição térmica do AgCN a $370 \pm 10^\circ\text{C}$, seguida pela condensação dos gases sob a superfície metálica utilizando um refrigerador de circulação fechada. Eles utilizaram a técnica espectroscópica de infravermelho (FTIR) para identificar as vibrações das ligações C-N ($2220\text{--}2160\text{ cm}^{-1}$), Zn-CN (2074 cm^{-1}) e Cd-CN (2069 cm^{-1}), confirmando a formação das espécies CN, ZnCN e CdCN.

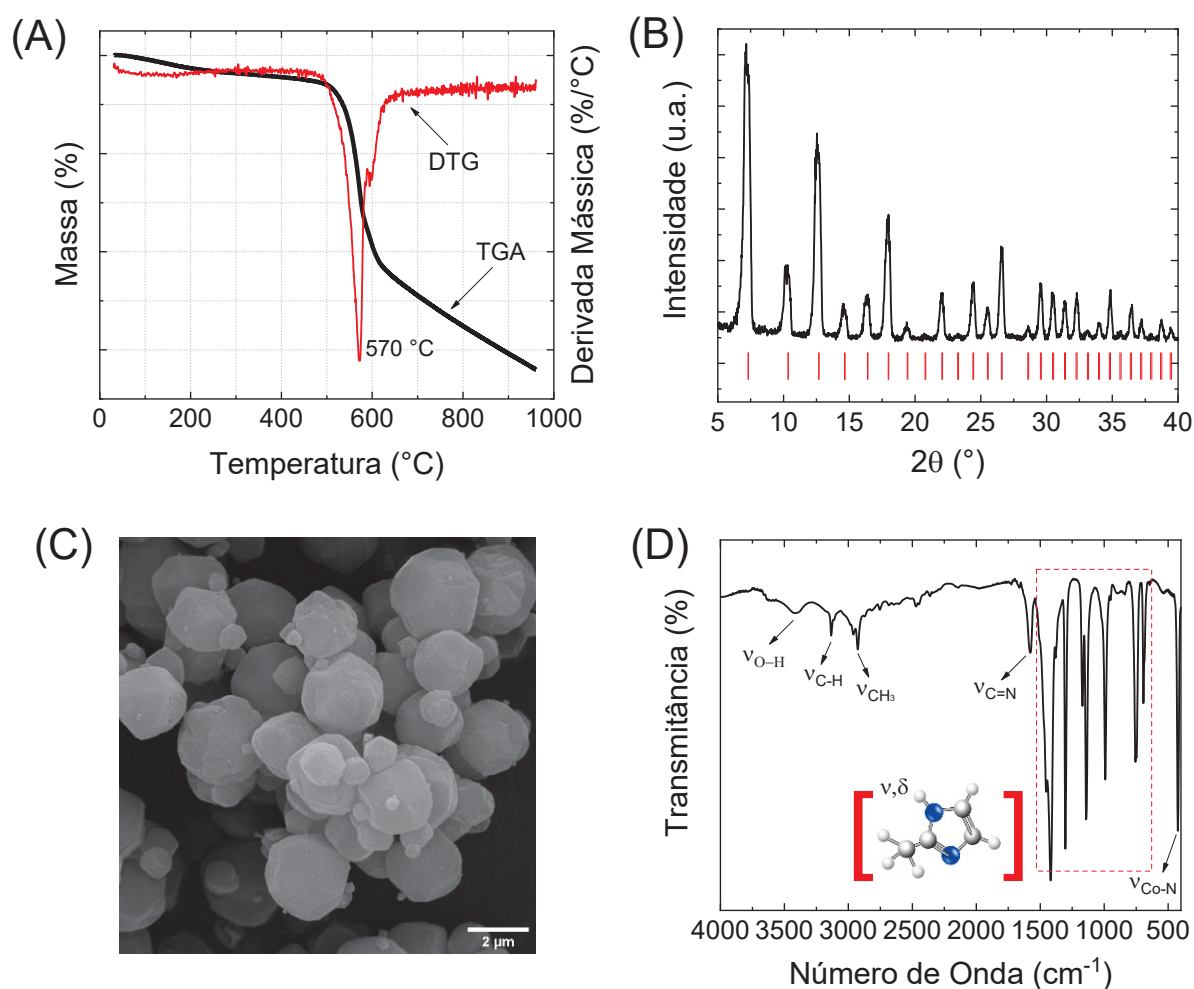
Apesar das diferentes abordagens apresentadas pelos autores, os resultados reportados corroboram com os resultados encontrados neste trabalho e com o mecanismo reacional proposto anteriormente.

Finalmente, os difratogramas de raios X obtidos na faixa de temperatura de 250 a 750°C , apresentados na FIGURA 37B, revelam que a fase ZnO, representadas pelo símbolo γ , manteve sua estrutura cristalina inalterada sob atmosfera redutora ($5\% \text{H}_2/95\% \text{He}$). A análise dos difratogramas revela que todos os padrões de difração correspondem à estrutura hexagonal ($P63mc$) da wurtzita (ICSD 26170), confirmando a estabilidade do óxido de zinco (ZnO) sob as condições investigadas.

4.3 SÍNTESE DA ZIF-67 COM ÁGUA

Nesta seção, serão apresentados e analisados os resultados da ZIF-67 sintetizada em meio aquoso, visando a obtenção de um material com elevada cristalinidade, comparando-os com dados de estudos anteriores. A FIGURA 39 exibe os resultados da caracterização da ZIF-67, obtidos por TGA, FTIR, DRX e MEV.

FIGURA 39 - RESULTADOS DA AMOSTRA DE ZIF-67 SINTETIZADA EM H₂O. (A) CURVA TG E DTG EM ATMOSFERA DE N₂. (B) ESPECTRO DE FTIR. (C) DIFRAÇÃO DE RAIOS X. (D) MICROGRAFIA ELETRÔNICA DE VARREDURA.



FONTE: O autor (2025).

A análise termogravimétrica (TGA) (FIGURA 39A) foi realizada sob atmosfera de N₂, com uma taxa de aquecimento de 10 °C min⁻¹, e revelou um único evento de perda de massa significativo, centrado em aproximadamente 570 °C, com uma curva de decomposição característica. Este evento está associado à decomposição térmica

do anel imidazólico e à consequente desestruturação da rede metal-orgânica, resultando na formação de óxidos de cobalto.

Estudos anteriores corroboram essa observação. Por exemplo, Şahin, Topuz e Kalipçılar, (2018) relataram que a decomposição do ligante orgânico em ZIFs, incluindo ZIF-67, ZIF-8 e ZIF-7, ocorre na faixa de temperatura entre 400 e 600 °C, levando à formação de óxidos metálicos. Em contraste, Zhang et al., (2015) observaram um comportamento térmico distinto para a ZIF-67 sintetizada com H₂O utilizando a razão Co:Hmim de 1:8, denominada ZIF-L-Co. Seus resultados mostraram dois eventos de perda de massa: um primeiro evento (aproximadamente 300 °C) atribuído à remoção do ligante Hmim não reagido e de moléculas de água adsorvidas, e um segundo evento (aproximadamente 550 °C) correspondente à oxidação da ZIF-L-Co em Co₃O₄. Essa diferença pode ser atribuída à morfologia em forma de folha da ZIF-L-Co e à presença de Hmim residual. Portanto, é possível confirmar a estabilidade térmica da ZIF-67 sintetizada com H₂O para temperaturas de até 570 °C, apresentando um padrão de decomposição consistente com a literatura para ZIF-67 com morfologia do tipo dodecaedro romboédrico, onde a decomposição do ligante orgânico ocorre em um único estágio. As variações observadas em outros estudos destacam a influência das condições de síntese e da morfologia na estabilidade térmica das ZIFs (GENG et al., 2024; ŁUCZAK et al., 2023; SAGHIR et al., 2024).

A fase da ZIF-67 sintetizada em meio aquoso foi investigada por difração de raios X (DRX). Os difratogramas apresentados na FIGURA 39B mostram picos característicos que correspondem ao banco de dados cristalográficos (COD 7236367) e a trabalhos anteriores na literatura (ŞAHIN; TOPUZ; KALIPÇILAR, 2018; WANG et al., 2018a; ZHANG et al., 2024b). Os seis primeiros picos identificados em $2\theta = 7,16^\circ$ (011), $10,17^\circ$ (002), $12,54^\circ$ (112), $14,54^\circ$ (022), $16,40^\circ$ (013) e $17,97^\circ$ (222), assemelham-se aos picos da ZIF-67 sintetizada com metanol (MeOH), corroborando com o sucesso da síntese do material em meio aquoso. Alguns autores utilizam técnicas de adição de bases alcalinas para aumentar o pH do meio reacional e promover a cristalização da ZIF-67. Por exemplo, Şahin, Topuz e Kalipçılar, (2018) adicionaram NaOH e KOH para elevar o pH do meio e dessa forma garantir a cristalinidade do material. A fonte de OH⁻ neutraliza os íons H⁺ disponíveis no meio reacional, essa neutralização induz a desprotonação do ligante orgânico e promove a nucleação e crescimento dos cristais. Além disso, a adição de fontes de OH⁻ pode reduzir o tempo de síntese e melhorar a definição da morfologia (FENG; CARREON,

2015; KESER DEMIR et al., 2014; ŞAHİN; TOPUZ; KALIPÇILAR, 2018). Em contrapartida, a utilização de bases ou direcionadores estruturais pode aumentar os custos ou introduzir resíduos indesejados.

Para averiguar a morfologia da ZIF-67 sintetizada em meio aquoso, foi utilizada a técnica de microscopia eletrônica de varredura (MEV). A micrografia de MEV (FIGURA 39C) revelou uma distribuição heterogênea em tamanho e forma das partículas, em contraste com a morfologia uniforme observada na ZIF-67 sintetizada em metanol. Os diâmetros das partículas variaram de 1 a 2,5 μm , representando um aumento expressivo no tamanho das partículas em comparação com a síntese em metanol, onde os tamanhos observados foram de aproximadamente 280 nm. Esse aumento pode induzir a uma redução na área superficial e/ou volume de poros, prejudicando a eficiência do material em aplicações de adsorção ou catálise, onde a alta área superficial é crucial. Em trabalhos anteriores, Royn Neogi e De, (2021) obtiveram dodecaedros rômnicos ao utilizar uma razão molar Co:Hmim de 1:1 e NH_4OH como solvente. A utilização do NH_4OH aumenta o pH da solução, promovendo maior quantidade da fase desprotonada do ligante orgânico e, conseqüentemente, aumentando a taxa de nucleação e cristalização. Resultados similares de morfologia heterogênea em ZIF-67 sintetizada em meio aquoso foram relatados na literatura, com predominância de formas poliédricas e cúbicas (EDIATI et al., 2019; QIAN; SUN; QIN, 2012).

A análise de espectroscopia vibracional no infravermelho (FTIR) apresentada na FIGURA 39D foi utilizada para identificar os grupos funcionais presentes na ZIF-67. As bandas vibracionais em 3407 cm^{-1} , 3130 cm^{-1} , 2926 cm^{-1} , 1579 cm^{-1} correspondem a estiramentos das ligações O-H, C-H (alifáticos), C-H (metila) e C=N, respectivamente (BARSIWAL et al., 2022; EDIATI et al., 2019; ZHANG et al., 2021a, 2024b). As bandas no intervalo entre 1500 e 650 cm^{-1} destacadas pelas linhas pontilhadas em vermelho são atribuídas a vibrações de estiramento e deformação angular do anel imidazólico (EDIATI et al., 2019; ZHANG et al., 2024b). Finalmente, a banda em 420 cm^{-1} , característica de modos vibracionais de baixa frequência, típicos de ligações metal/ligante, refere-se à vibração da ligação Co-N, confirmando a coordenação bem-sucedida dos átomos de cobalto na síntese da ZIF-67 em meio aquoso (BARSIWAL et al., 2022; EDIATI et al., 2019; ROY; NEOGI; DE, 2021).

Em suma, a ZIF-67 sintetizada em meio aquoso apresentou resultados similares à ZIF-67 sintetizada em MeOH. A estabilidade térmica do material foi

avaliada por TGA, confirmando a decomposição da estrutura em temperatura superior a 570 °C. O espectro de FTIR confirmou a presença dos grupos funcionais característicos da ZIF-67, com a coordenação metal/ligante reportada pela vibração em 420 cm⁻¹, e o padrão de difração de raios X foi consistente com a estrutura da ZIF-67 e com o banco de dados cristalográfico (COD 7236367). A diferença observada entre as ZIFs sintetizadas em meio aquoso e alcoólico foi notada apenas na análise de MEV, onde a ZIF-67 sintetizada em meio aquoso apresentou morfologia heterogênea e partículas maiores. Para esses casos específicos, a adição de bases alcalinas poderia ser uma alternativa para melhorar a cristalinidade e a facetagem do material, resultando em partículas com morfologias bem definidas. No entanto, como mencionado, a utilização de bases pode aumentar os custos ou introduzir resíduos indesejados.

4.4 RECICLO DO LICOR IMIDAZÓLICO DA ZIF-67 COM METANOL

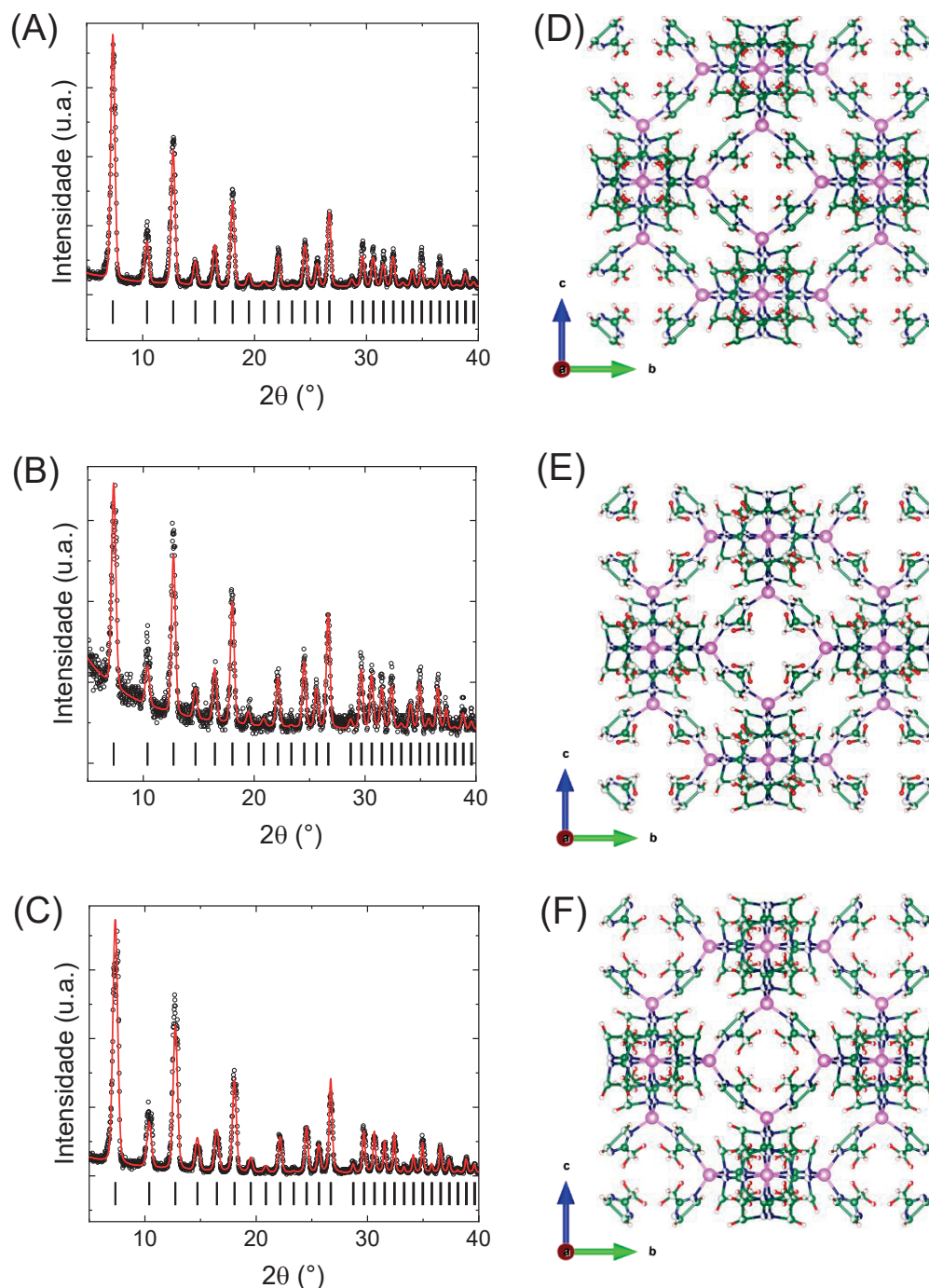
Nesta seção serão apresentados os resultados referentes ao reciclo do licor contendo excesso do ligante orgânico, reservado durante a síntese da ZIF-67 com razão molar 1:26 Co^{2+} :Hmim. A nomenclatura utilizada para as amostras é a mencionada anteriormente na seção de síntese (Seção 3.3.3), onde “Z” representa a ZIF-67, os números 1,2 e 3 representa o ciclo reacional e “M” o solvente utilizando, nesse caso, o metanol.

A fase da ZIF-67 (Z1M) e os materiais subsequentes (Z2M e Z3M) foram investigadas através da difração de raios X. Os padrões de difração das amostras são apresentados na FIGURA 40.

A FIGURA 40(A-C) exhibe os padrões de DRX, que revelam as reflexões características dos planos cristalinos do ZIF-67. Essas reflexões foram comparadas com dados do banco de dados de estruturas cristalográficas (COD) e outros estudos publicados anteriormente (AHMED et al., 2019; MISSAOUI et al., 2023; QIAN; SUN; QIN, 2012), confirmando a síntese bem-sucedida da ZIF-67 pura (QIAN; SUN; QIN, 2012), cuja estrutura da célula unitária permaneceu inalterada nas amostras recicladas (Z2M e Z3M), conforme revelado pela semelhança dos seus padrões de difração com o de Z1M. Além disso, a FIGURA 40(A-C) apresenta os resultados do refinamento de Rietveld, que mostram uma forte correlação com os dados experimentais. Nessas figuras, os pequenos círculos pretos representam os padrões experimentais, enquanto a linha vermelha sólida representa os padrões simulados e obtidos pelo refinamento. Finalmente, a linha preta sólida representa as posições de Bragg.

O refinamento produziu fatores de concordância de $R = 15,9$ (Z1M), $16,1$ (Z2M) e $17,4$ (Z3M), juntamente com valores de qualidade de ajuste (GOF) de $1,6$ (Z1M), $1,2$ (Z2M) e $1,8$ (Z3M). Todas as amostras foram indexadas a um sistema cúbico com grupo espacial $I-43m$ e parâmetros de célula de $a = b = c = 17,0545 \text{ \AA}$ (MISSAOUI et al., 2023). A FIGURA 40(D-F) exhibe a representação atômica das células unitárias obtidas, cujas esferas rosas representam os átomos de cobalto, as esferas azuis os átomos de nitrogênio, as esferas verdes os átomos de carbono e as esferas vermelhas os átomos de hidrogênio.

FIGURA 40 - INTENSIDADE DE DIFRAÇÃO DE RAIOS X VERSUS 2θ DAS AMOSTRAS (A) Z1M, (B) Z2M E (C) Z3M.



FONTE: Battiston et al. (2025).

Nessas estruturas, os átomos de cobalto assumem uma geometria tetraédrica, coordenada por quatro átomos de nitrogênio de ligantes que formam sistemas de anéis de quatro e seis membros, criando estruturas de gaiola consistentes com a topologia da sodalita (SOD), conforme relatado anteriormente (FENG; CARREON, 2015). Notavelmente, apesar do processo de reciclagem, nenhuma diferença

cristalográfica foi observada nos íons cobalto ou no ligante orgânico. A cristalinidade relativa das amostras (Z1M, Z2M e Z3M) foi avaliada com base na área sob os picos de difração (FENG; CARREON, 2015), cujos valores são apresentados na TABELA 11, juntamente com o rendimento das ZIFs calculado utilizando a EQUAÇÃO 9, após cada etapa reacional.

$$Y(\%) = \frac{m_{ZIF}}{m_{NCo,i}} \times \frac{291,04}{221,13} \quad (9)$$

TABELA 11 - RENDIMENTOS E CARACTERÍSTICAS MORFOLÓGICAS DA ZIF-67 SINTETIZADO.

Amostra	Co:2-Hmlm	Rendimento (%)	Cristalinidade Relativa (%)	Referência
Z1	1:26	46	100	(BATTISTON et al., 2025)
Z2	1:16 ^a	33	28	
Z3	1:12 ^a	36	115	
Z1	1:4	95	100	(ZHANG et al., 2021a)
Z2	1:4	83	97	
Z3	1:4	83	81	
Z1	1:58	66	100	(ŞAHIN; TOPUZ; KALIPÇILAR, 2018)
Z2	1:166	17	70	
Z3	1:58	27	85	

FONTE: O autor (2025).

^aCalculado com base na reação estequiométrica apresentada na TABELA A8 do APÊNDICE 1.

Estudos semelhantes na literatura exploraram a variação no rendimento entre amostras de ZIF-67 preparadas usando diferentes metodologias (ŞAHIN; TOPUZ; KALIPÇILAR, 2018; ZHANG et al., 2021a). Embora nesses trabalhos os autores tenham utilizado sistemas reacionais mais complexos, eles observaram redução na cristalinidade relativa e no rendimento da ZIF-67 após a reciclagem do licor. Segundo Zhang et al., (2021a), a cristalinidade e o rendimento da ZIF-67 reduz por conta do não consumo do cobalto durante o reciclo do ligante orgânico. Adicionalmente, Şahin, Topuz e Kalipçilar, (2018) reforçam essa informação e adicionam que a introdução de

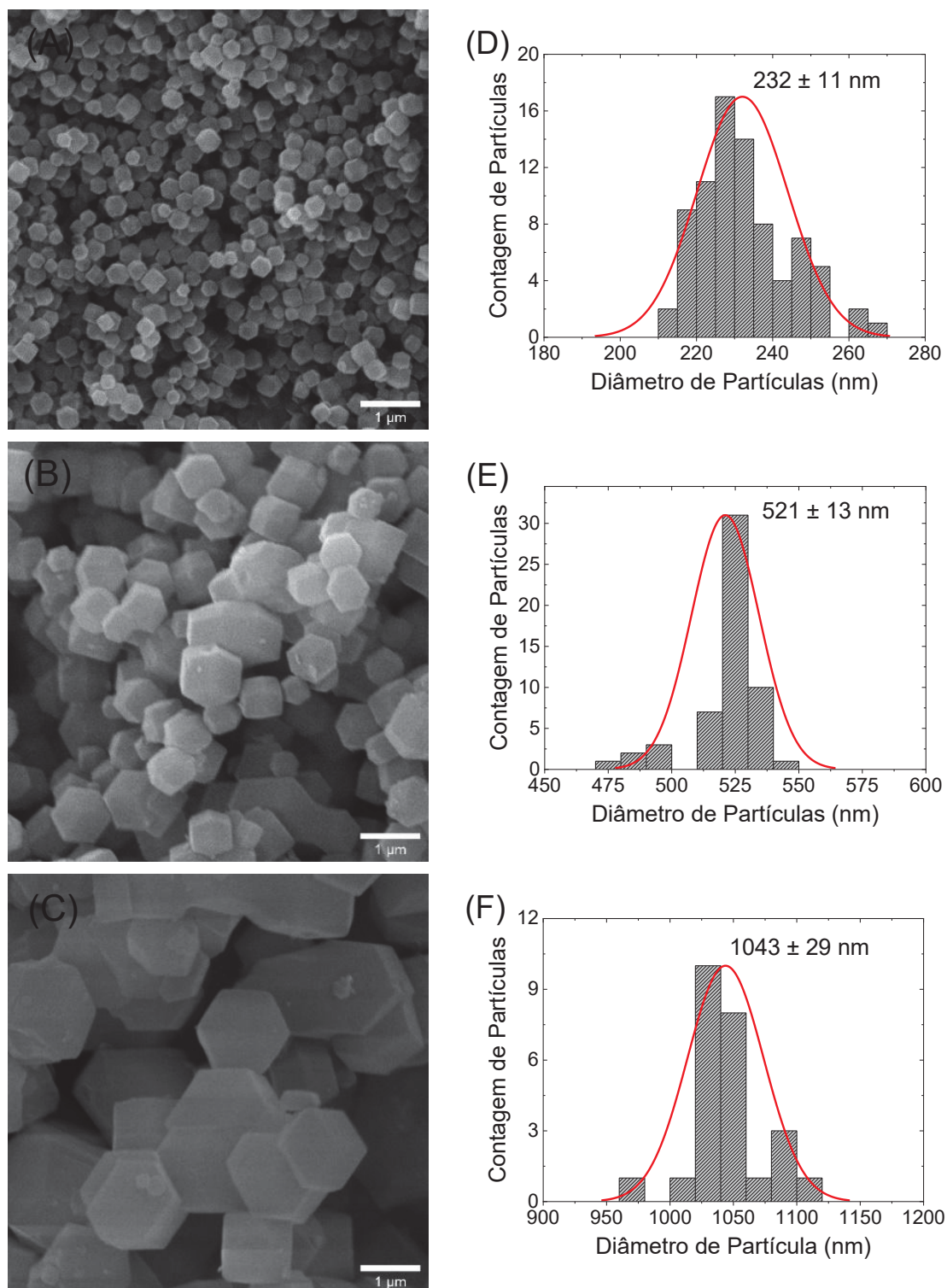
mais íons metálicos na etapa de reciclo pode promover a melhora no rendimento e cristalinidade das ZIFs subsequentes.

Neste trabalho, além do cobalto não reagido, aproximadamente 1 g de $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ foi adicionado ao licor reciclado. O que justifica o aumento significativo na cristalinidade observado na amostra Z3M (TABELA 11), que apresentou quase 90% mais cristalinidade em comparação com a amostra Z2M. Além disso, a maior concentração de íons metálicos altera o equilíbrio entre as taxas de nucleação e crescimento, levando a um aumento no tamanho das partículas a cada reciclagem subsequente do licor. O valor de 115% de cristalinidade (Z3M) é apresentado pois a área dos picos considerada como ponto de partida para o cálculo da cristalinidade foi a área da amostra fresca (Z1M).

A morfologia dos cristais de ZIF-67 foi avaliada usando microscopia eletrônica de varredura (MEV), conforme mostrado na FIGURA 41.

As imagens de MEV na FIGURA 41(A-C) revelam a morfologia dodecaédrica rômica bem definida da ZIF-67 em todas as amostras sintetizadas. O tamanho das partículas para cada material foi determinado por média simples utilizando o software ImageJ®, conforme descrito na seção 3 (MATERIAIS E MÉTODOS), e os resultados das distribuições são apresentados nas FIGURAS 41D-F. As imagens demonstram um aumento gradual no diâmetro das partículas a cada ciclo de reciclagem (Z2M e Z3M). Os diâmetros médios das partículas de ZIF-67 foram: 232 nm para Z1M; 521 nm para Z2 e 1043 nm para Z3M. Até o momento, esse aumento gradual no tamanho das nanopartículas com o método de reciclagem é pouco reportado na literatura. Uma explicação para esse aumento é a concentração de 2-metilimidazol presente na solução. A redução na concentração de ligantes orgânicos altera a relação entre as taxas de nucleação e crescimento de cristais. Conforme observado por Saliba et al., (2018), as taxas de nucleação são altamente sensíveis à supersaturação, onde a menor concentração de ligante pode levar a uma menor supersaturação efetiva dos precursores metálicos, favorecendo o crescimento de núcleos preexistentes em detrimento da formação de novos núcleos, resultando em partículas maiores ao longo dos ciclos de reciclagem.

FIGURA 41 - MICROGRAFIAS ELETRÔNICAS DE VARREDURA E DISTRIBUIÇÃO DO DIÂMETRO DE PARTÍCULAS DAS AMOSTRAS Z1M, Z2M E Z3M.



FONTE: Battiston et al. (2025).

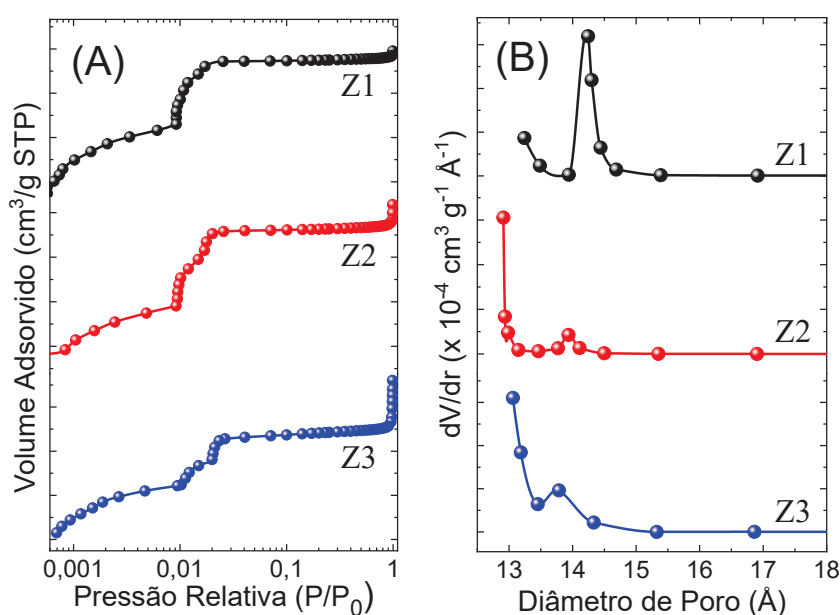
Comportamento semelhante foi observado por Şahin, Topuz e Kalipçılar, (2018). Em seu trabalho, os autores relatam um aumento nas partículas de ZIF-67 à medida que a solução de 2-metilimidazol foi reciclada, atingindo diâmetros de 281 nm

(1ª síntese), 560 nm (2ª síntese) e 452 nm (3ª síntese). De acordo com os autores, o uso de KOH como fonte de OH^- leva à estabilização de íons H^+ dissociados, induzindo a desprotonação do excesso de imidazol neutro e, assim, melhorando a cristalinidade do ZIF-67. No entanto, as imagens de MEV mostram partículas aglomeradas cuja morfologia não é bem definida como a obtida neste trabalho. A principal diferença entre as nanopartículas sintetizadas por Şahin, Topuz e Kalipçilar, (2018) e aquelas sintetizadas neste trabalho reside na duração do tempo reacional. Os períodos reacionais utilizados neste trabalho foram de 6 h (Z1M), 24 h (Z2M) e 48 h (Z3M).

O aumento do tempo de agitação melhora as fases de nucleação e crescimento das nanopartículas de ZIF-67, promovendo maior cristalinidade através do mecanismo de amadurecimento de Ostwald (KESER DEMIR et al., 2014), que envolve a formação de núcleos e agregação, afetando significativamente o tamanho das partículas. Adicionalmente, o acúmulo de subprodutos também pode apresentar pequenas contribuições para a variação no tamanho das partículas a cada etapa reacional.

Para avaliar se o aumento no tamanho das partículas influenciou as propriedades texturais do material, as amostras foram submetidas à análise de fisissorção de N_2 . A FIGURA 42 apresenta as isotermas de adsorção de N_2 e a distribuição do diâmetro dos poros para as três amostras de ZIF-67 (Z1M, Z2M e Z3M).

FIGURA 42 - ISOTERMAS DE ADSORÇÃO DE N_2 E DISTRIBUIÇÃO DO DIÂMETRO DOS POROS DA Z1M, Z2M E Z3M.



FONTE: Battiston et al. (2025).

A FIGURA 42A mostra as isotermas de adsorção para as três amostras (Z1M, Z2M e Z3M), todas exibindo comportamento tipo I, típico de materiais microporosos (ŞAHİN; TOPUZ; KALIPÇILAR, 2018). Adicionalmente, nenhuma isoterma de dessorção apresentou histerese em comparação com a isoterma de adsorção (FIGURA A12), indicando a ausência de condensação capilar nos poros do material (THOMMES et al., 2015). Outro aspecto relevante nas curvas de adsorção das ZIFs reside nas quantidades adsorvidas em função das pressões relativas. Nesse sentido, para a Z1M (esferas pretas), a isoterma de adsorção para as pressões relativas entre 0,01 e 0,03 apresenta uma adsorção contínua, ao passo que a Z2M (esferas vermelhas) e Z3M (esferas azuis) exibem dois degraus de adsorção. De acordo com algumas literaturas, a presença desses degraus pode estar associada ao preenchimento das diferentes faixas de microporos do material (ultramicroporo e supermicroporo) (FU et al., 2021; GIL, 1998; KAKEI et al., 1990; KIM et al., 2023). Por exemplo, no trabalho realizado por Gil, (1998), o autor investigou a microporosidade de zeólitas e carvão ativado, observando degraus de adsorção nas isotermas da zeólita ZSM-5 em baixas pressões relativas (10^{-6} - 10^{-5}). Segundo o autor, o primeiro degrau referia-se a adsorção do N_2 em monocamada em cada parede do microporo, enquanto o segundo degrau estava associada ao preenchimento do espaço residual entre as monocamadas opostas. Contudo, literaturas mais recentes ((FU et al., 2021; KIM et al., 2023) reportam que o primeiro degrau ($P/P_0 \sim 0,01$) pode ser associado a adsorção de N_2 em microporos de dimensões moleculares, enquanto o segundo degrau ($P/P_0 \sim 0,03$) ao preenchimento completo da monocamada. Outros autores como Kakei et al. (1990) e Kaneko, Suzuki e Kakei, (1989), defendem que a presença desses degraus está associada à transição de fase ou reorganização das moléculas de N_2 adsorvidas na monocamada do material. Diante dessas informações, é possível que a isoterma da Z1M não tenha apresentado degraus, uma vez que o tamanho dos poros presentes no material (FIGURA 42B) pode ter sido suficientemente grande para não favorecer a transição de fase do N_2 , permitindo o preenchimento contínuo dos microporos da ZIF-67 na faixa de pressão relativa entre 0,01 e 0,03. Em contrapartida, para a Z2M e Z3M, o tamanho dos microporos induziu maiores interações adsorvato-adsorvato, de forma a transicionar a fase do N_2 (fluido) para um sólido desordenado, onde as moléculas estão próximas umas das outras, mas sem uma ordem de longo alcance (KANEKO; SUZUKI; KAKEI, 1989). Para complementar a caracterização textural dessas amostras e fornecer dados quantitativos sobre a porosidade, foram

calculados o volume de poros através do método t-plot (DEBOER, 1965) e a área superficial através do método BET (BRUNAUER; EMMETT; TELLER, 1938), cujos resultados são apresentados na TABELA 12.

TABELA 12 - PROPRIEDADES MORFOLÓGICAS E TEXTURAIS DA Z1M, Z2M E Z3M.

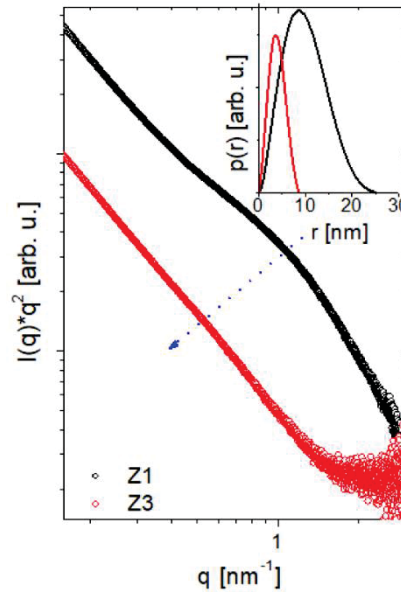
Amostra	SSA (m ² /g)	V _{micro} (cm ³ /g)	d _{poro} (nm)	d _{particula} (nm)	Referência
ZIF-67	1839	0,56	4,00	300	(DUAN et al., 2018)
Z1M	1374	0,60 ^a	1,42	232 ^b	(BATTISTON et al., 2025)
Z2M	1690	0,66 ^a	1,39	521 ^b	
Z3M	1806	0,67 ^a	1,37	1043 ^b	

FONTE: O autor (2025).

^aEstimado usando o método t-plot com espessura estatística entre 6 e 17 Å. ^bTamanho médio de partícula estimado a partir da micrografia MEV.

A segunda e terceira sínteses demonstraram um aumento claro e progressivo na área superficial, o que provavelmente se deve à diminuição do tamanho dos poros e à expansão do volume de microporos (BELIVEAU, 1993; LIU et al., 2023). Essa modificação na microestrutura pode explicar a potencial perda de sinal observada na análise de espalhamento de raios X a alto ângulo (WAXS). No entanto, apesar da perda de sinal no WAXS, o espalhamento de raios X a baixo ângulo (SAXS) possibilitou a investigação da morfologia das ZIFs e a determinação de parâmetros estruturais em escala nanométrica, incluindo dimensão fractal, forma e tamanho de poros das duas amostras. A FIGURA 43 ilustra os dados de espalhamento SAXS obtidos para os sistemas Z1M e Z3M.

FIGURA 43 - RESULTADOS DE ESPALHAMENTO DE RAIOS X A BAIXO ÂNGULO E DISTRIBUIÇÃO DO DIÂMETRO DE POROS.

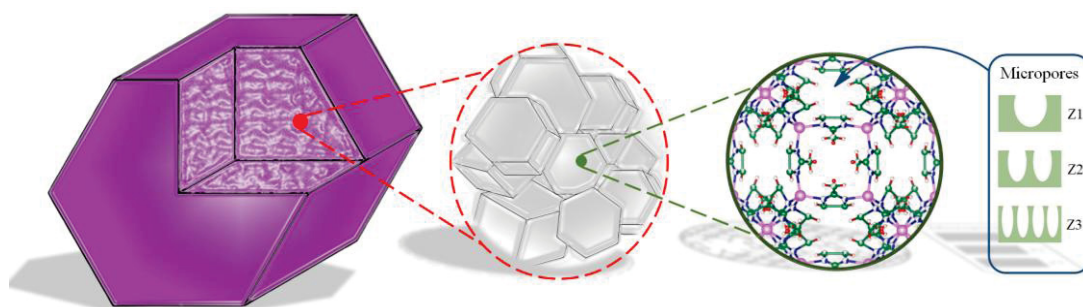


FONTE: Battiston et al. (2025).

Grandes mudanças na intensidade $I(q)$ podem ser observadas com o aumento do número de reciclagens de ZIF. Na região de baixo valor de q , é possível determinar a dimensão fractal da superfície das ZIFs, que descreve a rugosidade da superfície das nanoestruturas. Nessa região foi observado um decaimento exponencial da curva de espalhamento entre $3 < q < 4$ (3,5 para Z1M e 3,6 para Z3M), características de superfícies fractais ($I(q) \propto q^{-\alpha}$, onde $3 \leq \alpha \leq 4$). A dimensão fractal da superfície (D_s) pode ser calculada por $I \propto Q^{(D_s-6)}$, onde o valor típico varia entre 2 e 3 (REICH et al., 1990). Para ambos os sistemas, o D_s obtido foi em torno de 2,5 e 2,4, correspondente ao reportado anteriormente na literatura (MOR et al., 2022; TSENG et al., 2023). A Z3M mostrou uma ligeira redução de D_s , o que indica que as nanoestruturas são mais rugosas em comparação com a Z1M. Todos esses resultados são compatíveis com a literatura (MOR et al., 2022; TSENG et al., 2023). Grandes mudanças estruturais podem ser observados em valores intermediários de q . Para Z1M, podemos ver um pequeno bombeamento de refluxo em torno de $q = 1,08 \text{ nm}^{-1}$, que desaparece quase completamente para Z3M. Conforme descrito na literatura, esse bombeamento pode ser associada à formação de nanoporos em ZIFs. No entanto, como o comportamento neste material é um pico amplo, indicando que a formação desses poros tem baixa correspondência espacial, portanto, não contém correspondência estrutural de longo alcance. Pela lei de Bragg ($q = 2\pi/D$, onde D é a posição do pico amplo

correspondente), podemos determinar o tamanho desses poros, que na curva Z1M é de 5,78 nm. Para Z3M, como não temos a presença desse bombeamento, duas hipóteses poderiam estar relacionadas ao efeito da reciclagem da amostra. Uma delas é que os poros aumentaram consideravelmente e a informação sobre seu tamanho está atrás do bloqueador do feixe e, nesse caso, seria necessário aumentar a distância detector-amostra para ter acesso a essas distâncias; ou uma segunda hipótese é que os poros se tornaram menores ou desapareceram após o processo de reciclagem do licor de imidazolato. Para verificar a morfologia dos poros e o possível tamanho máximo ($r_{\max}$), foi realizada a Transformada de Fourier Indireta (IFT) para obter uma função $p(r)$ (Inserção da FIGURA 43). Para ambas as amostras, é possível observar a forma de $p(r)$ característica de estruturas esféricas, como esperado, e uma diminuição no valor de $r_{\max}$ para a amostra Z3M. Esses resultados, juntamente com as caracterizações anteriores corroboram os outros resultados experimentais obtidos neste trabalho que mostram o aumento da área superficial do material com a diminuição no diâmetro dos poros. A FIGURA 44 ilustra a redução no diâmetro dos poros associada à reciclagem da solução de imidazol.

FIGURA 44 - ESQUEMA ILUSTRATIVO DA REDUÇÃO DE MICROPOROS COM CADA RECICLAGEM DO LICOR DE IMIDAZOL.



FONTE: Battiston et al. (2025).

A ampliação progressiva da ZIF-67, desde a estrutura macroscópica até o nível atômico, é claramente visualizada no esquema da FIGURA 44. Um ponto crucial ilustrado é a redução contínua no diâmetro dos microporos com a reciclagem da solução. Essa diminuição no tamanho dos poros é diretamente responsável pelo aumento da área superficial do material. A razão para isso reside no fato de que microporos, sendo menores, podem existir em maior número dentro de um mesmo volume, maximizando a área de contato com o ambiente. Essa relação é bem

documentada na literatura (BELIVEAU, 1993; CHALMERS; BUSTIN; POWER, 2012). Como exemplo, o estudo de Liu et al., (2023) em rochas de xisto quantificou a maior influência do volume de microporos na área superficial ($1,4 \pm 0,2 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ por $0,001 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$) em comparação com mesoporos, embora essa relação seja influenciada pela forma dos poros (BELIVEAU, 1993). Ao aplicar uma relação similar à ZIF-67, estimamos valores de SSA de 1458 e $1704 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ para Z2M e Z3M, indicando uma eficiência ainda maior da ZIF-67 em gerar área superficial a partir do volume de microporos (aproximadamente $6 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ por $0,001 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$).

Em resumo, a reciclagem do licor resultou em alterações nas características morfológicas e texturais da ZIF-67. Apesar do aumento gradual no tamanho das partículas, a morfologia básica dodecaédrica rômica da ZIF-67 foi preservada. Além disso, a reciclagem garantiu um aumento na área superficial acompanhado por uma diminuição no diâmetro dos poros devido a alterações na rugosidade da superfície, confirmada pela análise de SAXS e pela análise da Transformada de Fourier Indireta (IFT). O estudo ainda destacou a importância do controle das condições de síntese, como a concentração de ligantes orgânicos e o tempo de reação, para otimizar as propriedades do ZIF-67. Adicionalmente, a reciclagem do licor de síntese demonstrou ser uma estratégia promissora para aumentar a sustentabilidade da produção de ZIF-67, reduzindo o desperdício de reagentes e o impacto ambiental.

4.5 RECICLO DO LICOR IMIDAZÓLICO DA ZIF-67 COM ÁGUA

Neste estudo, a nomenclatura ZXH foi adotada para identificar as amostras de ZIF-67, onde Z representa ZIF-67, X a etapa de síntese e H o meio aquoso. O rendimento da síntese de ZIF-67 em solução aquosa foi determinado utilizando a EQUAÇÃO 9 apresentada na Seção 4.4. A fim de avaliar o impacto da reciclagem no rendimento, a síntese em meio aquoso foi repetida duas vezes. Os resultados obtidos após cada ciclo são apresentados na TABELA 13.

TABELA 13 - RENDIMENTOS E CARACTERÍSTICAS MORFOLÓGICAS DO ZIF-67 SINTETIZADA COM H₂O.

Amostra	Co:2-Hmlm	Rendimento (%)	Diâmetro do Cristalito (nm)	Cristalinidade Relativa (%)
Z1H	1:26 ^a	80	16,81 ^b	100
Z2H	1:20 ^a	100	15,65 ^b	44
Z3H	1:22 ^a	90	17,34 ^b	42

FONTE: O autor (2025).

^aCalculado com base na reação estequiométrica apresentada na TABELA A9 do APÊNDICE 1.

^bCalculado utilizando a equação de Scherrer nos seis primeiros picos de difração para cada amostra.

O diâmetro do cristalito e a cristalinidade relativa foram calculados a partir dos seis primeiros picos de difração de cada amostra, seguindo a metodologia proposta por Feng e Carreon, (2015). Os resultados demonstraram que o rendimento da ZIF-67 sintetizada em meio aquoso foi superior ao da ZIF-67 sintetizada em meio alcoólico (amostras Z1, Z2 e Z3). Esse resultado destaca a síntese em meio aquoso como uma alternativa ecologicamente vantajosa e economicamente promissora, devido ao maior rendimento obtido com reagentes de alto valor agregado.

Embora a literatura apresente diversas técnicas para aumentar o rendimento da síntese de ZIF-67, como a adição de bases alcalinas, agentes direcionadores (TEA) e modificações no método de síntese (EDIATI et al., 2019; ŞAHIN; TOPUZ; KALIPÇILAR, 2018; ZHANG et al., 2021a), essas abordagens frequentemente envolvem etapas de processamento complexas ou o uso de reagentes caros e tóxicos, exigindo tratamento adequado dos resíduos. Neste trabalho, o ciclo do licor do imidazolato demonstrou ser suficiente para aumentar significativamente a massa do material, sem a necessidade de técnicas adicionais. No entanto, observou-se uma

redução na cristalinidade do material após o reciclo do licor, sugerindo a existência de defeitos estruturais (GHORBANI; GHABRAMANINEZHAD; NIKNAM SHAHRAK, 2020). Além disso, o momento dipolo da água pode ter influenciado na cristalinidade, devido a miscibilidade do Hmim e do sal de cobalto nesse solvente (GHORBANI; GHABRAMANINEZHAD; NIKNAM SHAHRAK, 2020). De acordo com Bustamante, Fernández e Zamaro, (2014), solventes orgânicos também desempenham um papel crucial como agentes direcionadores estruturais na síntese de imidazolatos com topologia zeolítica, influenciando diretamente a taxa de crescimento dos cristais.

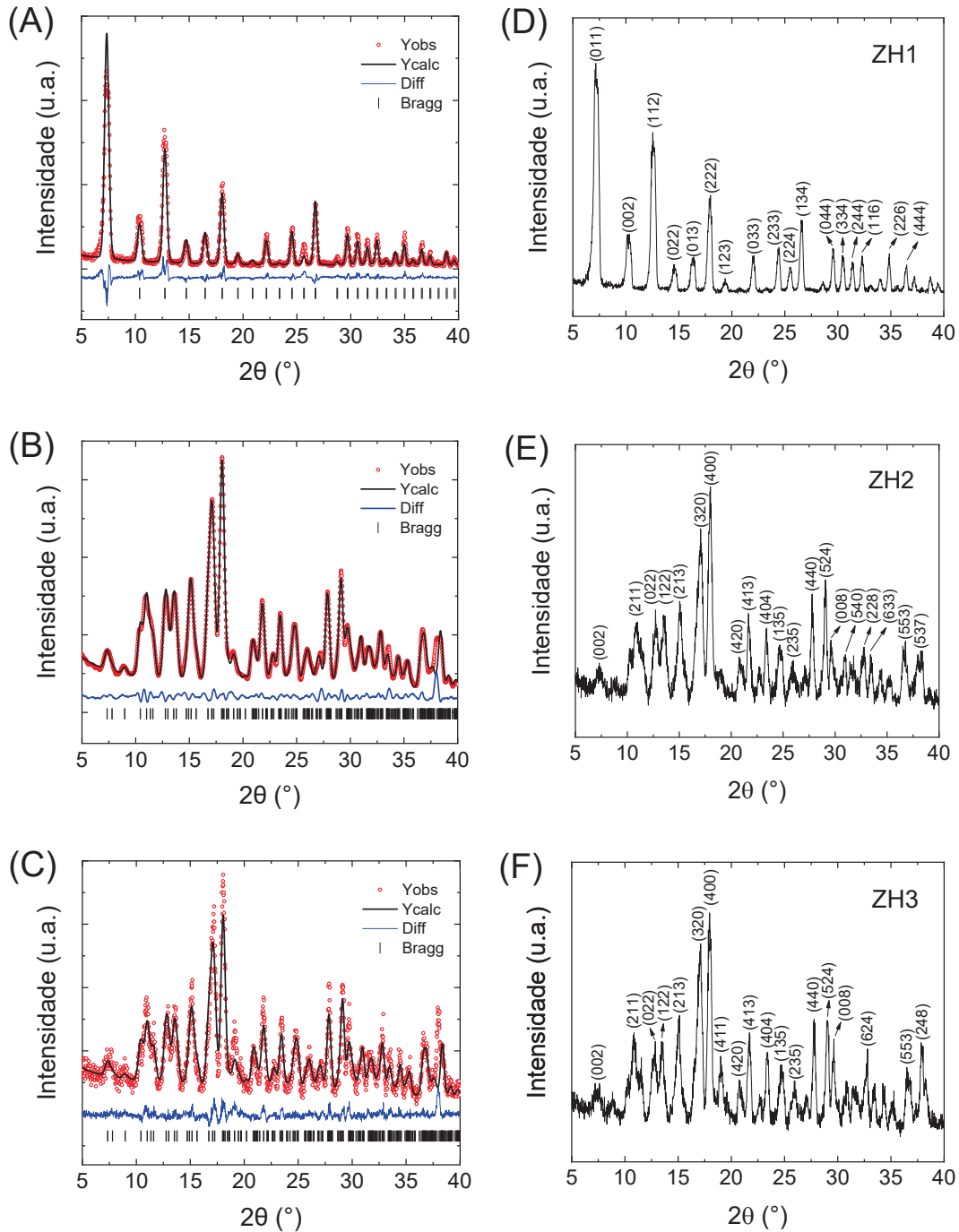
A estrutura cristalina das amostras de ZIF-67 sintetizadas em meio aquoso foi determinada por refinamento Rietveld (RIETVELD, 1969). As posições atômicas iniciais foram obtidas a partir de estruturas previamente reportadas na literatura (HACHUŁA; NOWAK; KUSZ, 2010; ZHOU et al., 2017). Os parâmetros cristalográficos resultantes do refinamento são detalhados na TABELA 14, e os modelos estruturais refinados são apresentados na FIGURA 45.

TABELA 14 - DADOS DO CRISTAL E REFINAMENTO DE ESTRUTURA PARA AS AMOSTRAS DE ZIF-67 SINTETIZADA COM H₂O.

Parâmetros	Z1H	Z2H	Z3H
Grupo espacial	I-43m (Cúbico)	Cmca (Ortorrombico)	Cmca (Ortorrombico)
Parâmetros de rede (Å)	a=b=c= 17,02	a= 24,09 b= 16,95 c= 19,70	a= 24,09 b= 16,98 c= 19,72
Volume da célula (Å ³)	4928,06	8046,77	8063,97
Densidade (g/cm ³)	0,55	1,58	1,44
Fator-R de Bragg	14,90	4,29	22,70
Tamanho do Cristalito (nm)	16,81	15,65	17,34

FONTE: O autor (2025).

FIGURA 45 - REFINAMENTO RIETVELD E DIFRAÇÃO DE RAIOS X DAS AMOSTRAS Z1H, Z2H E Z3H.



FONTE: O autor (2025).

O refinamento utilizando o método Rietveld foi empregado para avaliar a qualidade estrutural das amostras de ZIF-67 antes e após o reciclo. Embora o foco tenha sido a análise da integridade estrutural, o método permite a obtenção de informações detalhadas, como comprimentos e ângulos de ligações interatômicas, densidade eletrônica, defeitos cristalinos e posições atômicas (JONES et al., 2023;

KROKIDAS; CASTIER; ECONOMOU, 2017; RUNČEVSKI; BROWN, 2021). Os resultados do refinamento para as amostras de ZIF-67 sintetizadas em meio aquoso (FIGURA 45A-C) mostraram excelente concordância com dados reportados na literatura (BARSIWAL et al., 2022; MISSAOUI et al., 2023; ZHANG et al., 2015). Especificamente, Missaoui et al., (2023) reportaram a estrutura da ZIF-67 pertencente ao grupo espacial $I-43m$, com parâmetros de célula unitária $a=b=c = 17,05 \text{ \AA}$ e volume de célula de $4873,14 \text{ \AA}^3$. Barsiwal et al., (2022) obtiveram parâmetros de rede $a= b= c= 17,01 \text{ \AA}$ e volume de célula de $4925,82 \text{ \AA}^3$. Para as amostras Z2H e Z3H (ZIF-L-Co), Zhang et al., (2015) obtiveram os seguintes parâmetros de rede: $a= 24,11 \text{ \AA}$, $b= 16,95 \text{ \AA}$ e $c= 19,74 \text{ \AA}$, com volume de célula de $8066,50 \text{ \AA}^3$. Além desses autores, outras literaturas tem investigado modelos estruturais de ZIFs utilizando o método Rietveld (DEACON et al., 2022; ETHIRAJ; PALLA; REINSCH, 2020; FRANK et al., 2023; XILI; ZHOU; ZHANG, 2022).

A FIGURA 45(D-F) ilustra as mudanças nos difratogramas das amostras após o primeiro ciclo de reciclo da ZIF-67, evidenciando a transformação da fase cristalina. Para a amostra Z1H, os seis primeiros picos de difração foram observados em $7,16^\circ$, $10,32^\circ$, $12,54^\circ$, $14,54^\circ$, $16,40^\circ$ e $17,98^\circ$, concordando com resultados previamente reportados (GUO et al., 2016). Nas amostras Z2H e Z3H (ZIF-L-Co), os seis primeiros picos ocorreram em $10,96^\circ$, $12,72^\circ$, $13,50^\circ$, $15,04^\circ$, $17,06^\circ$ e $18,00^\circ$, correspondendo com os dados reportados por Wang et al., (2018). Os planos cristalográficos associados aos picos das amostras são reportados na FIGURA 45(D-F).

A transformação dos difratogramas da ZIF-67 após o reciclo é pouco documentada na literatura. Şahin, Topuz e Kalipçilar, (2018) observaram uma diminuição na intensidade relativa dos picos após o primeiro e segundo ciclos de reciclo do licor de síntese da ZIF-67 em meio aquoso com excesso de imidazol, mas não relataram alterações ou deslocamentos nos picos de difração. Resultados similares foram obtidos por Zhang et al., (2021), que observaram apenas variações na cristalinidade relativa.

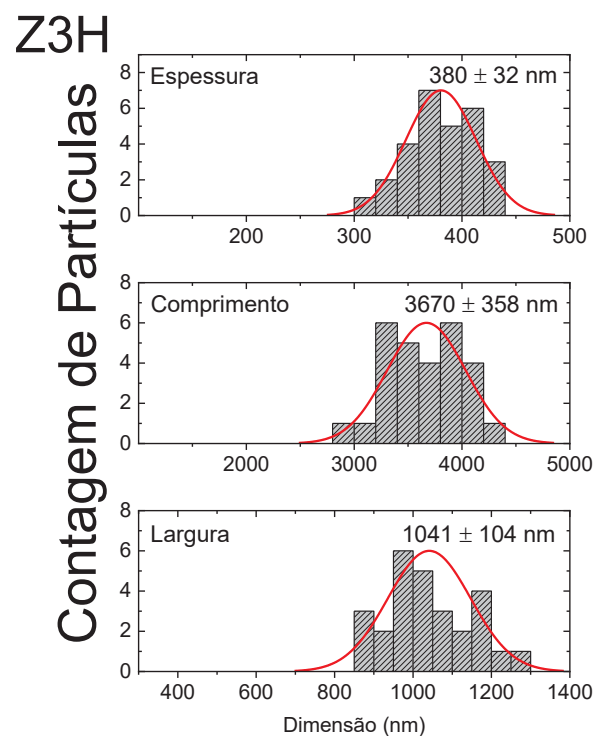
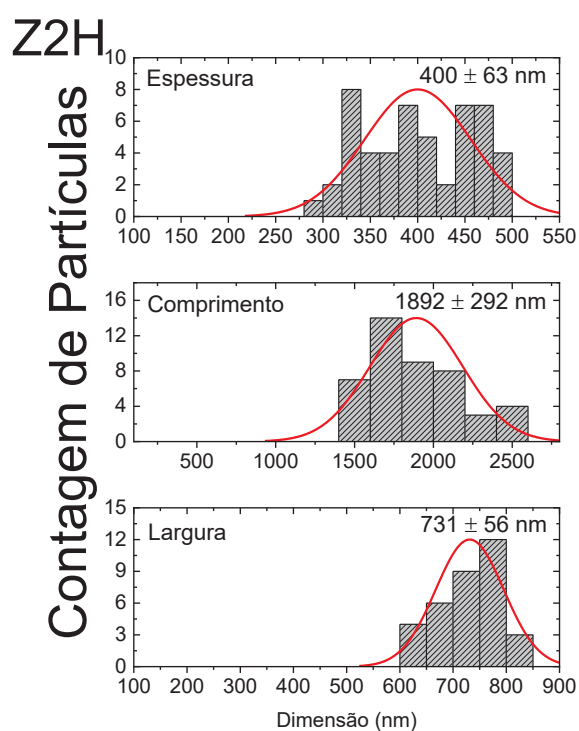
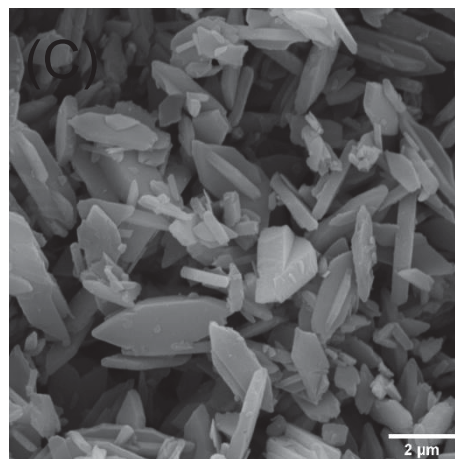
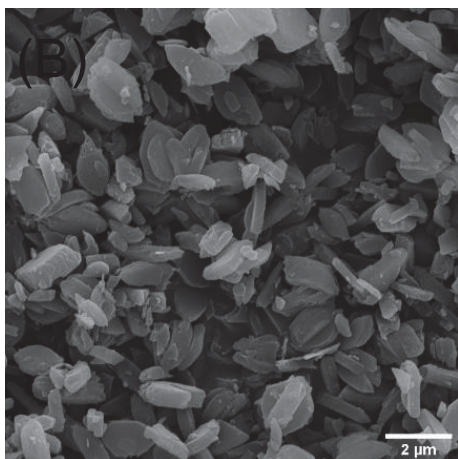
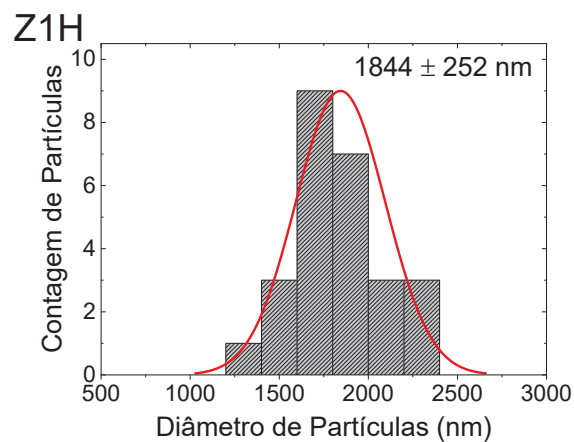
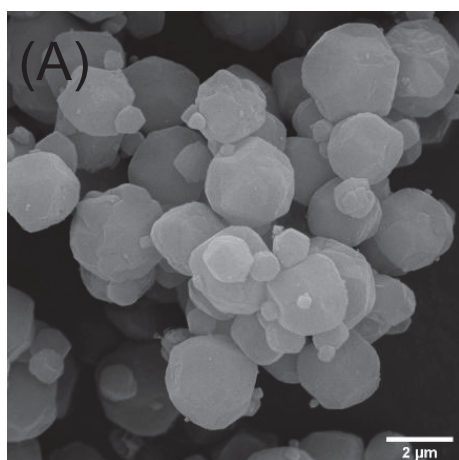
Wang et al., (2018) investigaram a influência de diferentes solventes na síntese da ZIF-67. Em meio alcoólico, os difratogramas apresentaram picos correspondentes aos planos (011), (002), (112), (022), (013) e (222), semelhantes aos encontrados para a amostra Z1H deste trabalho. No entanto, quando os autores realizaram a síntese em meio aquoso, os difratogramas resultaram em um padrão de difração distinto ao observado anteriormente por eles, compatível com a estrutura cristalina do

grupo espacial *Cmca*, observada no refinamento Rietveld e correspondente à ZIF-L. Segundo Zhang et al., (2015), a transição da ZIF-67 para a ZIF-L pode ser realizada através da variação da razão molar Co:Hmim, resultando em alterações na cristalinidade e na morfologia da ZIF. Por exemplo, quando os autores utilizaram razão molar 1:8 Co:Hmim, eles obtiveram partículas de ZIF com morfologia do tipo folha (ZIF-L). No entanto, quando eles utilizaram a razão molar 1:48, as partículas de ZIF ao final da reação apresentaram morfologia rômbica dodecaédrica (FIGURA A15). Para algumas aplicações, a transformação da estrutura 3D da ZIF-67 para a estrutura 2D da ZIF-L pode ser vantajosa por conta da flexibilidade em suas cavidades. Por exemplo, em aplicações envolvendo a adsorção de CO₂, a flexibilidade possibilitada pelas ligações fracas entre as camadas de Hmim, permite um mecanismo de "abertura do poro" eficiente para a sorção de CO₂. Além disso, a alta seletividade de CO₂/CH₄ e a capacidade de adsorção de CO₂ da ZIF-L superam as de outras ZIFs, como ZIF-8, ZIF-95 e ZIF-100, mesmo apresentando menor área superficial e volume de microporos.

A morfologia das amostras de ZIF-67 sintetizadas em meio aquoso foi investigada por microscopia eletrônica de varredura (MEV), e os resultados são mostrados na FIGURA 46.

A imagem de MEV na FIGURA 46A revela uma mistura heterogênea de partículas, exibindo morfologias distintas: partículas similares a dodecaedros rômbicos e partículas cúbicas com cantos arredondados. Já para as amostras Z2H e Z3H (FIGURA 46B-C), a morfologia predominante foi do tipo folha, corroborando os resultados obtidos por outras técnicas e alinhando-se com trabalhos previamente reportados na literatura (DEACON et al., 2022; WANG et al., 2018a; ZHANG et al., 2021a). O tamanho das partículas de cada amostra foi determinado por análise de distribuição de tamanho de partícula, conforme descrito na seção 3 (MATERIAIS E MÉTODOS). A comparação dos tamanhos das partículas entre as amostras Z2H e Z3H, foi realizada através da análise das distribuições de tamanho das partículas exibidas nas FIGURAS 46B e 46C. Observou-se um aumento significativo no comprimento (Z2H: 1892 ± 292 nm; Z3H: 3670 ± 358 nm) e na largura (Z2H: 731 ± 56 nm; Z3H: 1041 ± 104 nm) das partículas da amostra Z3H em relação à Z2H, enquanto a espessura permaneceu relativamente constante (Z2H: 400 ± 63 nm; Z3H: 380 ± 32 nm).

FIGURA 46 - MICROGRAFIAS ELETRÔNICAS DE VARREDURA E DISTRIBUIÇÃO DO TAMANHO DE PARTÍCULAS DA ZIF-67: (A) Z1H, (B) Z2H E (C) Z3H.



FONTE: O autor (2025).

Şahin, Topuz e Kalipçilar, (2018) observaram um aumento similar nas dimensões do material após o reciclo do licor imidazólico. Para a ZIF-L sem reciclo, eles reportaram dimensões de 3680 ± 980 nm para o comprimento e 1560 ± 410 nm para a largura. Após o reciclo, os valores foram de 3770 ± 1450 nm para o comprimento e 1700 ± 450 nm para a largura. Levando em consideração os desvios padrão, é possível afirmar que o aumento nas dimensões das partículas da ZIF-L, tanto no trabalho de Şahin, Topuz e Kalipçilar, (2018) quanto nas amostras Z1H e Z2H deste trabalho, é estatisticamente significativo e está relacionado à redução na disponibilidade da fase desprotonada do ligante orgânico (mim^-) durante o reciclo.

A diminuição da concentração de mim^- altera as taxas de nucleação e crescimento dos cristais. Em um meio reacional com excesso de mim^- , a taxa de nucleação é maior que a taxa de crescimento, resultando na formação de muitos núcleos (KESER DEMIR et al., 2014; KIDA et al., 2013; LI et al., 2024b). Com a progressão da reação, a concentração de mim^- diminui gradualmente, resultando na dominância da taxa de crescimento e, conseqüentemente, no aumento do tamanho dos cristais (LI et al., 2024b). Durante o reciclo do licor, a concentração reduzida de mim^- no meio reacional resulta em uma taxa de nucleação menor, o que leva os cristais a iniciarem o crescimento mais cedo e atingirem tamanhos maiores ao final da reação. Portanto, a compreensão do mecanismo de formação dos cristais é fundamental para otimizar os métodos de síntese e para desenvolver estratégias de controle da morfologia e propriedades dos cristais.

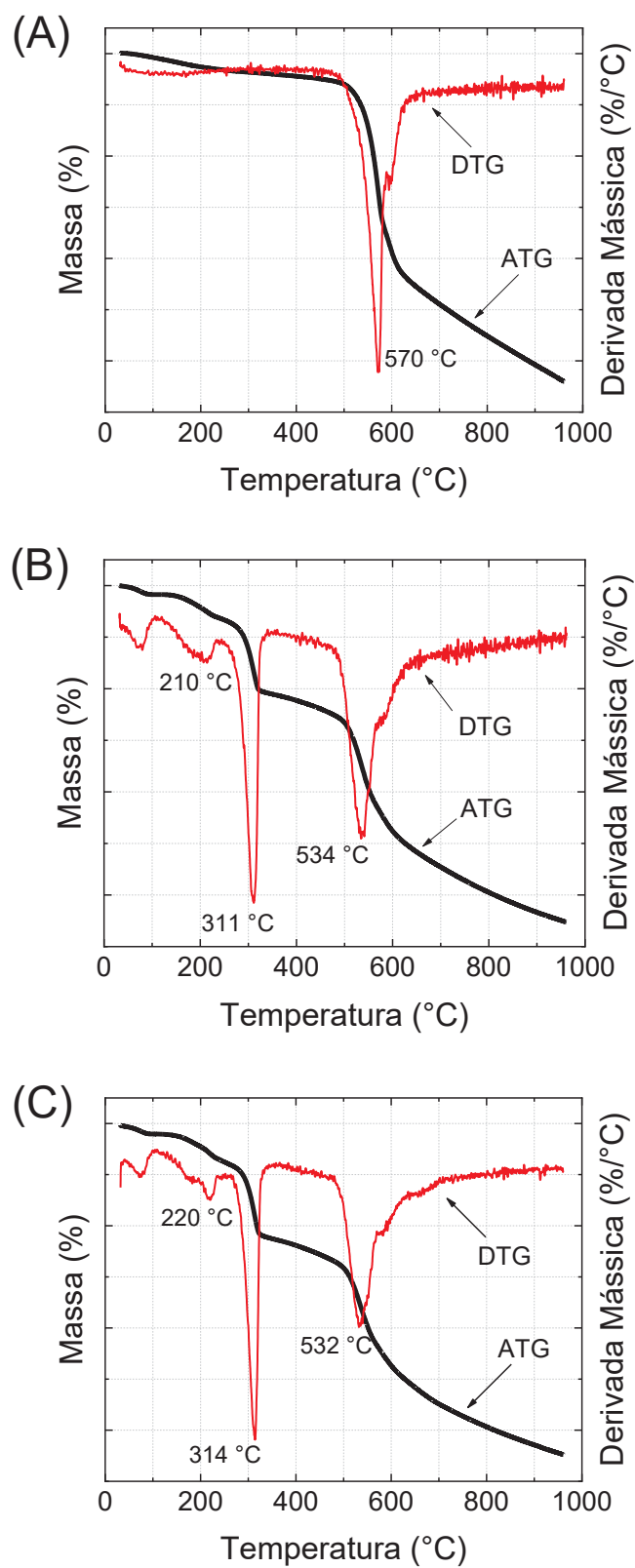
A estabilidade térmica também é uma propriedade crítica que pode ser influenciada pela morfologia e pelo tamanho das partículas, especialmente em aplicações onde o material estará exposto a variações de temperatura. Partículas com formas e tamanhos irregulares tendem a criar empacotamentos menos densos, resultando em maior porosidade e, conseqüentemente, afetando a estabilidade térmica do material (YURCHENKO et al., 2021). A maior porosidade e área de superfície acessível proporcionadas por partículas irregulares facilitam a troca de calor, pois aumentam as regiões de contato com o ambiente (YURCHENKO et al., 2021). Para avaliar a estabilidade térmica das amostras Z1H, Z2H e Z3H, realizou-se o ensaio termogravimétrico, cujos resultados são apresentados na FIGURA 47.

Os resultados da FIGURA 47A foram apresentados anteriormente na Seção 4.3 deste documento e apontam um único evento térmico de perda de massa em

aproximadamente 570 °C devido à degradação estrutural do material pela decomposição térmica do ligante orgânico. Em relação aos ciclos (FIGURAS 47B e 47C), as curvas mostram três estágios de perda de massa para as amostras Z2H e Z3H, respectivamente. O primeiro evento, próximo a 200 °C, está relacionado à dessorção de moléculas de H₂O retidas nos microporos da ZIF, indicando a liberação de água fisicamente adsorvida (DENG; DAI; DENG, 2020). O segundo evento térmico, próximo a 300 °C, está associado à remoção de moléculas de Hmim não reagidas (BUTT, 2023; ZHANG et al., 2015), enquanto o terceiro evento térmico, em 530 °C, refere-se à degradação pirolítica do ligante orgânico da ZIF-L (CHEN et al., 2021).

Os múltiplos eventos de perda de massa da ZIF-L, revelados pela análise termogravimétrica, indicam uma sensibilidade térmica que pode potencialmente limitar a sua utilização em aplicações de alta temperatura. Contudo, em processos de baixa temperatura, como a separação de gases, a ZIF-L demonstra notável eficiência. Por exemplo, no trabalho de Liu et al., (2022), os autores sintetizaram um modelo estrutural de ZIF-L@ZIF8 e incorporaram em membranas Pebax para separação de CO₂/CH₄ a baixas temperaturas. Utilizando 3% de ZIF-L em Pebax, os autores observaram uma melhora no desempenho na separação dos gases com maior seletividade para adsorção de CO₂ em relação à membrana Pebax pura. O aumento foi ocasionado pela microporosidade da ZIF-L, garantindo caminhos de difusão mais curtos para a permeação das moléculas de CO₂ (0,33 nm), enquanto as moléculas de CH₄ foram estericamente impedidas de difundir pelos mesmos caminhos por conta do seu tamanho (0,38 nm), tendo que percorrer um caminho maior entre a membrana.

FIGURA 47 - COMPORTAMENTO TÉRMICO DAS AMOSTRAS (A) Z1H; (B) Z2H E (C) Z3H, AVALIADO POR ANÁLISE TERMOGRAVIMÉTRICA EM ATMOSFERA DE N₂.



FONTE: O autor (2025).

Uma outra aplicação da ZIF-L é reportada por Wang et al., (2018). Os autores avaliaram o desempenho adsorvedor e fotocatalítico da ZIF-67 e da ZIF-L na adsorção e redução do gás CO₂. Conforme os resultados apresentados pelos autores, a flexibilidade da ZIF-L permite que a estrutura se adapte ao tamanho e forma da molécula de CO₂, ou seja, quando a molécula do gás entra na cavidade da ZIF-L, a estrutura pode se deformar ligeiramente para otimizar o encaixe, aumentando a área de contato e as interações entre os átomos de hidrogênio dos ligantes metal-imidazol-metal (MIM) e os átomos de oxigênio do CO₂ (CHEN et al., 2013). Essas interações mantêm as moléculas de CO₂ presas dentro das cavidades, aumentando a capacidade de adsorção do material. Além disso, a possibilidade da transição de fase (ZIF-L → ZIF-67) permite que um mesmo material base seja utilizado para diversas aplicações, variando apenas o processo de transformação (ZHANG et al., 2021a). Isso diminui custos e aumenta as possibilidades de uso, permitindo a produção em larga escala de forma eficiente e com menor impacto ambiental (DEACON et al., 2022).

5 CONCLUSÃO E TRABALHOS FUTUROS

O presente trabalho investigou a síntese, caracterização e reciclagem de materiais catalíticos, com foco em catalisadores bimetálicos de Fe-Co suportados e em Metal-Organic Frameworks (MOFs) como a ZIF-67 e a ZIF-8.

Inicialmente, o estudo de catalisadores bimetálicos de Fe-Co direcionou-se à influência do suporte (γ -Al₂O₃, sílica Aerosil 200 e zeólita 4A) e da composição metálica nas propriedades estruturais e texturais. A adição de ferro demonstrou um efeito promotor na dispersão das nanopartículas de cobalto, um aspecto fundamental para o desenvolvimento de catalisadores eficientes. As sugestões para trabalhos futuros enfatizam a necessidade de avaliar a atividade catalítica desses materiais na reação de hidrodesoxigenação (HDO), explorando talvez a adição de promotores. Adicionalmente, investigar condições reacionais *in situ*, avaliando a estabilidade dos catalisadores e seu TOF (*turnover frequency*); e utilizar modelagem teórica cinética para determinar taxas de conversão na reação de HDO.

A análise comparativa da ZIF-67 e ZIF-8 revelou diferenças em sua estabilidade térmica, estrutura, morfologia e comportamento sob redução. A ZIF-8 mostrou maior estabilidade térmica, enquanto a ZIF-67 demonstrou uma decomposição mais definida. Os estudos *in situ* sob atmosfera redutora indicaram a formação de diferentes espécies para cada MOF em altas temperaturas. As sugestões para trabalhos futuros incluem a investigação detalhada dos mecanismos de decomposição e a caracterização das espécies formadas, a otimização das condições de calcinação para obtenção de óxidos metálicos com maiores áreas superficiais, a investigação da estabilidade em condições reacionais e a avaliação do desempenho catalítico dos MOFs e seus derivados em reações de esterificação, uma vez que já foi observada atividade desses materiais para essa reação (TABELA A10-13).

Em relação a sustentabilidade na produção da ZIF-67, a investigação da síntese em meio aquoso e a reciclagem do licor surgem como alternativas mais sustentáveis. Embora a rota aquosa tenha se mostrado viável e com bom rendimento, desafios relacionados ao controle da morfologia das partículas foram identificados. Por outro lado, a reciclagem do licor apresentou potencial na produção da MOF através da reutilização de reagentes. Adicionalmente, a reciclagem influenciou a cristalinidade e a morfologia da ZIF-67, levando em alguns casos à formação da fase ZIF-L. As sugestões futuras para essas linhas de pesquisa incluem a otimização das condições de síntese em meio aquoso e de reciclagem, o estudo da cinética de

cristalização e o uso de aditivos para controlar a nucleação e o crescimento dos cristais, a avaliação de desempenho catalítico como adsorvedores/separadores de gases como CO_2 e CH_4 oriundos de reações de produção de combustíveis renováveis, análise econômica e de ciclo de vida de ambas as sínteses.

REFERÊNCIAS

ABDEL-RAHMAN, M. et al. Reaction pathways for HCN on transition metal surfaces. **Physical Chemistry Chemical Physics**, v. 21, n. 9, p. 5274–5284, 2019. Disponível em: <https://pubs.rsc.org/en/content/articlelanding/2019/cp/c8cp07548d>. Acesso em: 16 Abril 2025. <https://doi.org/10.1039/C8CP07548D>.

ABEBE, B.; MURTHY, H. C. A.; AMARE, E. Summary on Adsorption and Photocatalysis for Pollutant Remediation: Mini Review. **Journal of Encapsulation and Adsorption Sciences**, v. 08, n. 04, p. 225–255, 2018. Disponível em: <https://www.scirp.org/journal/paperinformation?paperid=88971>. Acesso em: 16 Abril 2025. <https://doi.org/10.4236/jeas.2018.84012>.

AHMAD, N. et al. Significant improvement in antibacterial property of ZIF-8 decorated graphene oxide by post-synthetic modification process. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 9, n. 5, 2021. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S2213343721008642>. Acesso em: 16 Abril 2025. <https://doi.org/10.1016/j.jece.2021.105887>.

AHMED, S. A. et al. Enhanced Water Stability and Photoresponsivity in Metal-Organic Framework (MOF): A Potential Tool to Combat Drug-resistant Bacteria. **Scientific Reports**, v. 9, n. 19372, 2019. Disponível em: <https://www.nature.com/articles/s41598-019-55542-8>. Acesso em: 16 Abril 2025. <https://doi.org/10.1038/s41598-019-55542-8>.

AI, K.; LI, Z.; CUI, X. Scalable preparation of sized-controlled Co-N-C electrocatalyst for efficient oxygen reduction reaction. **Journal of Power Sources**, v. 368, p. 46–56, 2017. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0378775317312946>. Acesso em: 16 Abril 2025. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2017.09.067>.

ALVAREZ, P. et al. Activity of Alumina Supported Fe Catalysts for N₂O Decomposition: Effects of the Iron Content and Thermal Treatment. **Journal of Chilean Chemical Society**, v. 62, n. 4, p. 3752-3759, 2017. Disponível em: https://www.scielo.cl/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S0717-97072017000403752. Acesso em: 16 Abril 2025. <http://dx.doi.org/10.4067/s0717-97072017000403752>

AMBIKE, A. A.; MAHADIK, K. R.; PARADKAR, A. Spray-dried amorphous solid dispersions of simvastatin, a low T_g drug: In Vitro and in Vivo evaluations. **Pharmaceutical Research**, v. 22, n. 6, p. 990-998, 2005. Disponível em: <https://pubmed.ncbi.nlm.nih.gov/15948043>. Acesso em: 16 Abril 2025. <https://doi.org/10.1007/s11095-005-4594-z>

ANDRES-GARCIA, E. et al. ZIF-67 as silver-bullet in adsorptive propane/propylene separation. **Chemical Engineering Journal**, v. 360, p. 10-14, 2019. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S1385894718323520>. Acesso em: 16 Abril 2025. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2018.11.118>

ANDREWS, L.; CHO, H. G. Cyanides and Isocyanides of Zinc, Cadmium and Mercury: Matrix Infrared Spectra and Electronic Structure Calculations for the Linear MNC, NCMCN, CNMNC, NCMMCN, and CNMMNC Molecules. **ChemPhysChem**, v. 22, n. 2, p. 204–220, 2021. Disponível em: <https://chemistry-europe.onlinelibrary.wiley.com/doi/abs/10.1002/cphc.202000193>. Acesso em: 16 Abril 2025. <https://doi.org/10.1002/cphc.202000193>

ARROYO-MARTÍNEZ, P. C. et al. Synergistic effect of 4a zeolite from rice husk ash without aging time and silane on the adhesion properties of a warm mix asphalt. **Journal of the Brazilian Chemical Society**, v. 29, n. 1, p. 58-66, 2018. Disponível em: <https://www.scielo.br/j/jbchs/a/5jC6YqhZvk387zn7m4KLfYp/?lang=en>. Acesso em: 16 Abril 2025. <https://doi.org/10.21577/0103-5053.20170112>

AUROUX, A. Thermal Methods: Calorimetry, Differential Thermal Analysis, and Thermogravimetry. In: IMELIK, B.; VEDRINE, J. C. **Catalyst Characterization Physical Techniques for Solid Materials**. New York: Plenum Press. 1994, p. 611-650.

AUSTERMANN, R. L. et al. Catalyst Characterization. **Analytical Chemistry**, v. 59, n. 12, p. 68-102, 1987. Disponível em: <https://pubs.acs.org/doi/10.1021/ac00139a005>. Acesso em: 16 Abril 2025. <https://doi.org/10.1021/ac00139a005>

ÁVILA-NETO, C. N. et al. Interplay between particle size, composition, and structure of MgAl 2O₄-supported Co-Cu catalysts and their influence on carbon accumulation during steam reforming of ethanol. **Journal of Catalysis**, v. 307, p. 222-237, 2013. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0021951713002789>. Acesso em: 16 Abril 2025. <https://doi.org/10.1016/j.jcat.2013.07.025>

AVRAMI, M. Granulation, phase change, and microstructure kinetics of phase change. III. **The Journal of Chemical Physics**, v. 9, n. 2, p. 177-184, 1941. Disponível em: <https://pubs.aip.org/aip/jcp/article-abstract/9/2/177/217869/Granulation-Phase-Change-and-Microstructure?redirectedFrom=PDF>. Acesso em: 16 Abril 2025. <https://doi.org/10.1063/1.1750872>

AYINLA, R. T. et al. A review of technical advances of recent palm bio-waste conversion to activated carbon for energy storage. **Journal of Cleaner Production**, v. 229, p. 1427-1442, 2019. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0959652619311953>. Acesso em: 16 Abril 2025. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2019.04.116>

BADSHAH, M. et al. Room temperature oxidation of gaseous formaldehyde over silver-doped manganese oxide catalyst. **Chemical Papers**, v. 78, n. 7, p. 4383–4393, 2024. Disponível em: <https://link.springer.com/article/10.1007/s11696-024-03397-3>. Acesso em: 16 Abril 2025. <https://doi.org/10.1007/s11696-024-03397-3>

BARDESTANI, R.; PATIENCE, G. S.; KALIAGUINE, S. Experimental methods in chemical engineering: specific surface area and pore size distribution measurements—BET, BJH, and DFT. **Canadian Journal of Chemical Engineering**, v. 97, n. 11, p. 2781-2791, 2019. Disponível em:

<https://onlinelibrary.wiley.com/doi/abs/10.1002/cjce.23632>. Acesso em: 16 Abril 2025.
<https://doi.org/10.1002/cjce.23632>

BARRETT, E. P.; JOYNER, L. G.; HALENDA, P. P. The Determination of Pore Volume and Area Distributions in Porous Substances. I. Computations from Nitrogen Isotherms. **Journal of the American Chemical Society**, v. 73, n. 1, p. 373-380, 1951. Disponível em: <https://pubs.acs.org/doi/10.1021/ja01145a126>. Acesso em: 16 Abril 2025.
<https://doi.org/10.1021/ja01145a126>

BARSIWAL, S. et al. ZIF-67-Metal–Organic-Framework-Based Triboelectric Nanogenerator for Self-Powered Devices. **Nanoenergy Advances**, v. 2, n. 4, p. 291-302, 2022. Disponível em: <https://www.mdpi.com/2673-706X/2/4/15>. Acesso em: 16 Abril 2025. <https://doi.org/10.3390/nanoenergyadv2040015>

BARTHEL, H.; RÖSCH, L.; WEIS, J. Fumed Silica - Production, Properties, and Applications. **Organosilicon Chemistry Set: From Molecules to Materials**, p. 761-778, 2005. Disponível em: <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/abs/10.1002/9783527620777.ch91a>. Acesso em: 16 Abril 2025. <https://doi.org/10.1002/9783527620777.ch91a>

BATTISTON, L. L. et al. Towards a Correlation Between Iron/Cobalt Content, Support Pore Size and Metal Particle Size in Supported Catalysts. **ChemNanoMat**, v. 9, n. 10, 2023. Disponível em: <https://aces.onlinelibrary.wiley.com/doi/abs/10.1002/cnma.202300264>. Acesso em: 16 Abril 2025. <https://doi.org/10.1002/cnma.202300264>

BATTISTON, L. L. et al. Recycling spent synthesis liquor for enhanced production of ZIF-67: Characterization and morphological insights. **ChemNanoMat**, 2025. Disponível em: <https://aces.onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1002/cnma.202500100>. Acesso em 19 Maio 2025. <https://doi.org/10.1002/cnma.202500100>

BELIVEAU, D. "HONEY, I SHRUNK THE PORES!" **Journal of Canadian Petroleum Technology**, v. 32, n. 08, p. 15-17, 1993. Disponível em: <https://onepetro.org/JCPT/article-abstract/doi/10.2118/93-08-01/31903/Honey-I-Shrunk-the-Pores?redirectedFrom=fulltext>. Acesso em: 16 Abril 2025. <https://doi.org/10.2118/93-08-01>

BENCAID, J. et al. Enhanced Electrocatalytic Oxygen Evolution Reaction through Inductive Effects of Cobalt in Nickel Orthophosphates. **ACS Appl. Energy Mater.**, v. 8, n. 6, p. 3676–3687, 2025. Disponível em: <https://pubs.acs.org/doi/10.1021/acsaem.4c03252>. Acesso em: 10 Julho 2025. <https://doi.org/10.1021/acsaem.4c03252>

BEZEMER, G. L. et al. Cobalt particle size effects in the Fischer-Tropsch reaction studied with carbon nanofiber supported catalysts. **Journal of the American Chemical Society**, v. 128, n. 12, p. 3956-3964, 2006. Disponível em: <https://pubs.acs.org/doi/10.1021/ja058282w>. Acesso em: 16 Abril 2025. <https://doi.org/10.1021/ja058282w>

BIBI, S.; PERVAIZ, E.; ALI, M. Synthesis and applications of metal oxide derivatives of ZIF-67: a mini-review. **Chemical Papers**, v. 75, n. 6, p. 2253-2275, 2021. Disponível em: <https://link.springer.com/article/10.1007/s11696-020-01473-y>. Acesso em: 16 Abril 2025. <https://doi.org/10.1007/s11696-020-01473-y>

BON, V.; SENKOVSKA, I.; KASKEL, S. Metal-organic frameworks. In: In: Kaneko, K., Rodríguez-Reinoso, F. (eds) Nanoporous Materials for Gas Storage. **Green Energy and Technology**. Springer, Singapore, 2019. p. 137–172.

BORG, Ø. et al. Fischer-Tropsch synthesis: Cobalt particle size and support effects on intrinsic activity and product distribution. **Journal of Catalysis**, v. 259, n. 2, p. 161-164, 2008. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0021951708003187>. Acesso em: 16 Abril 2025. <https://doi.org/10.1016/j.jcat.2008.08.017>

BOUDART, M. Catalysis by Supported Metals. In: D.D. Eley, Herman Pines, Paul B. Weisz, **Advances in Catalysis**. New York, Academic Press. 1969, p. 153-166.

BOUDART, M. HETEROGENEOUS CATALYSIS BY METALS. **Journal of Molecular Catalysis**, v. 30, n. 1-2, p. 27-38, 1985. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/0304510285800146>. Acesso em: 16 Abril 2025. [https://doi.org/10.1016/0304-5102\(85\)80014-6](https://doi.org/10.1016/0304-5102(85)80014-6)

BRUNAUER, S.; EMMETT, P. H.; TELLER, E. Adsorption of Gases in Multimolecular Layers. **Journal of the American Chemical Society**, v. 60, n. 2, p. 309-319, 1938. Disponível em: <https://pubs.acs.org/doi/10.1021/ja01269a023>. Acesso em: 16 Abril 2025. <https://doi.org/10.1021/ja01269a023>

BUDIMAN, A. W. et al. Dry Reforming of Methane Over Cobalt Catalysts: A Literature Review of Catalyst Development. **Catalysis Surveys from Asia**, v. 16, n. 4, p. 183-197, 2012. Disponível em: <https://link.springer.com/article/10.1007/s10563-012-9143-2>. Acesso em: 16 Abril 2025. <https://doi.org/10.1007/s10563-012-9143-2>

BUSTAMANTE, E. L.; FERNÁNDEZ, J. L.; ZAMARO, J. M. Influence of the solvent in the synthesis of zeolitic imidazolate framework-8 (ZIF-8) nanocrystals at room temperature. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 424, p. 37-43, 2014. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0021979714001349>. Acesso em: 16 Abril 2025. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2014.03.014>

BUTOVA, V. V. et al. Metal-organic frameworks: structure, properties, methods of synthesis and characterization. **Russian Chemical Reviews**, v. 85, n. 3, p. 280-307, 2016. Disponível em: <https://iopscience.iop.org/article/10.1070/RCR4554>. Acesso em: 16 Abril 2025. <https://doi.org/10.1070/RCR4554>

BUTOVA, V. V. et al. Synthesis of Zinc Oxide Nanoparticles Coated with Silicon Oxide. **Doklady Chemistry**, v. 492, n. 1, p. 69-72, 2020. Disponível em: <https://link.springer.com/article/10.1134/S0012500820050018>. Acesso em: 16 Abril 2025. <https://doi.org/10.1134/S0012500820050018>

BUTT, F. S. Nanostructured Metal-Organic Frameworks with Exceptional Thermal and Hydrothermal Stability: Synthesis, Characterisation and Applications in Environmental Remediation. 2024. 356 f. Thesis (Phd of Philosophy) - University of Edinburgh, Edinburgh, 2024. Disponível em: <https://hdl.handle.net/1842/41566>. Acesso em: 16 Abril 2025.

CAMPOS, E. A. et al. Synthesis, characterization and applications of iron oxide nanoparticles - A short review. **Journal of Aerospace Technology Management**, v. 7, n. 3, p. 267-276, 2015. Disponível em: <https://www.scielo.br/j/jatm/a/V7gkRfr6zMRrPRFWrKcDzzP/?lang=en>. Acesso em: 16 Abril 2025. <https://doi.org/10.5028/jatm.v7i3.471>

CAO, X. et al. Preparation of amorphous Fe₂O₃ powder with different particle sizes. **Journal of Materials Chemistry**, v. 7, n. 12, p. 2447-2451, 1997. Disponível em: <https://pubs.rsc.org/en/content/articlelanding/1997/jm/a704003b>. Acesso em: 16 Abril 2025. <https://doi.org/10.1039/A704003B>

CAO, X. QIANG et al. Synthesis of nanoscale zeolitic imidazolate framework-8 (ZIF-8) using reverse micro-emulsion for Congo red adsorption. **Separation and Purification Technology**, v. 260, p. 118062, 2021. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S1383586620325351>. Acesso em: 16 Abril 2025. <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2020.118062>

CARVALHO, A. Efeitos de promotores no desempenho catalítico do cobalto suportado em nanofibras de carbono na síntese de Fischer-Tropsch. 2014. 90 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Materiais) – Universidade de São Paulo, Lorena (SP), 2014. Disponível em: <https://teses.usp.br/teses/disponiveis/97/97134/tde-07112014-161946/pt-br.php>. Acesso em: 16 Abril 2025.

CHALMERS, G. R.; BUSTIN, R. M.; POWER, I. M. Characterization of gas shale pore systems by porosimetry, pycnometry, surface area, and field emission scanning electron microscopy/ transmission electron microscopy image analyses: Examples from the Barnett, Woodford, Haynesville, Marcellus, and Doig units. **AAPG Bulletin**, v. 96, n. 6, p. 1099-1119, 2012. Disponível em: <https://pubs.geoscienceworld.org/aapg/aapgbull/article-abstract/96/6/1099/133228/Characterization-of-gas-shale-pore-systems-by>. Acesso em: 16 Abril 2025. <https://doi.org/10.1306/10171111052>

CHANDRASEKHAR, S. Influence of metakaolinization temperature on the formation of zeolite 4A from kaolin. **Clay Minerals**, v. 31, n. 2, p. 253-261, 1996. Disponível em: <https://www.cambridge.org/core/journals/clay-minerals/article/abs/influence-of-metakaolinization-temperature-on-the-formation-of-zeolite-4a-from-kaolin/867167452BB18A2160A429B88986A65B>. Acesso em: 16 Abril 2025. <https://doi.org/10.1180/claymin.1996.031.2.11>

CHANDRASHEKHAR, V. G. et al. Reductive Amination, Hydrogenation and Hydrodeoxygenation of 5-Hydroxymethylfurfural using Silica-supported Cobalt-Nanoparticles. **ChemCatChem**, v. 14, n. 1, 2022. Disponível em: <https://chemistry-europe.onlinelibrary.wiley.com/doi/full/10.1002/cctc.202101234>. Acesso em: 16 Abril 2025. <https://doi.org/10.1002/cctc.202101234>

CHANG, C. W. et al. Nanoconfinement of metal oxide MgO and ZnO in zeolitic imidazolate framework ZIF-8 for CO₂ adsorption and regeneration. **Journal of Hazardous Materials**, v. 400, p. 122974, 2020. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0304389420309638>. Acesso em: 16 Abril 2025. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2020.122974>

CHAOUIKI, A.; CHAFIQ, M.; KO, Y. G. Unveiling the mechanisms behind high CO₂ adsorption by the selection of suitable ionic liquids incorporated into a ZIF-8 metal organic framework: A computational approach. **Environmental Research**, v. 246, p. 118112, 2024. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0013935124000161>. Acesso em: 16 Abril 2025. <https://doi.org/10.1016/j.envres.2024.118112>

CHE, M.; BENNETT, C. O. The Influence of Particle Size on the Catalytic Properties of Supported Metals. **Advances in Catalysis**, v. 36, p. 55-172, 1989. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0360056408600176>. Acesso em: 16 Abril 2025. [https://doi.org/10.1016/S0360-0564\(08\)60017-6](https://doi.org/10.1016/S0360-0564(08)60017-6)

CHEN, A. et al. Versatile metal-free carbon materials from ZIF-8: Insights into construction strategies, properties, applications and structure-activity relationships. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 199, p. 114520, 2024. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1364032124002430>. Acesso em: 16 Abril 2025. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2024.114520>

CHEN, C. et al. Sustainable biomass upgrading coupled with H₂ generation over in-situ oxidized Co₃O₄ electrocatalysts. **Applied Catalysis B: Environmental and Energy**, v. 307, p. 121209, 2022. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0926337322001497>. Acesso em: 16 Abril 2025. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2022.121209>

CHEN, K. et al. The Co₃O₄ catalyst derived from ZIF-67 and their catalytic performance of toluene. **Applied Catalysis A: General**, v. 599, p. 117614, 2020. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0926860X20302076>. Acesso em: 16 Abril 2025. <https://doi.org/10.1016/j.apcata.2020.117614>

CHEN, R. et al. A two-dimensional zeolitic imidazolate framework with a cushion-shaped cavity for CO₂ adsorption. **Chemical Communications**, v. 49, n. 82, p. 9500-9502, 2013. Disponível em: <https://pubs.rsc.org/en/content/articlelanding/2013/cc/c3cc44342f>. Acesso em: 16 Abril 2025. <https://doi.org/10.1039/C3CC44342F>

CHEN, Y. et al. Carbon-based catalysts for Fischer-Tropsch synthesis. **Chemical Society Reviews**, v. 50, p. 2337-2366, 2021. Disponível em: <https://pubs.rsc.org/en/content/articlelanding/2021/cs/d0cs00905a>. Acesso em: 16 Abril 2025. <https://doi.org/10.1039/D0CS00905A>

CHEN, Z. X. et al. Surface structure and stability of PdZn and PtZn alloys: Density-functional slab model studies. **Physical Review B**, v. 68, n. 7, p. 075417, 2003.

Disponível em: <https://journals.aps.org/prb/abstract/10.1103/PhysRevB.68.075417>. Acesso em: 16 Abril 2025. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.68.075417>

CHOI, I. H. et al. Catalytic hydrocracking of heavy wax from pyrolysis of plastic wastes using Pd/H β for naphtha-ranged hydrocarbon production. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**, v. 161, p. 105424, 2022. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0165237021004101>. Acesso em: 16 Abril 2025. <https://doi.org/10.1016/j.jaap.2021.105424>

CHORKENDORFF, I.; NIEMANTSVERDRIET, J. W. **Concepts of Modern Catalysis and Kinetics**. Weinheim: WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2003.

CLOHESSY, J.; KWAPINSKI, W. Carbon-based catalysts for biodiesel production-A review. **Applied Sciences**, v. 10, n. 3, p. 918, 2020. Disponível em: <https://www.mdpi.com/2076-3417/10/3/918>. Acesso em: 16 Abril 2025. <https://doi.org/10.3390/app10030918>

CORNELL, R. M.; SCHWERTMANN, U. **The Iron Oxides: Structure, Properties, Reactions, Occurrences and Uses**. Weinheim: Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2003.

COUDURIER, G.; LEFEBVRE, F. Infrared Spectroscopy. In: IMELIK, B.; VEDRINE, J. C. **Catalyst Characterization Physical Techniques for Solid Materials**. New York: Plenum Press. 1994, p. 11-44.

COWIESON N. P.; EDWARDS-GAYLE C. J. C.; INOUE K.; KHUNTI N. S.; DOUTCH J.; WILLIAMS E.; DANIELS S.; PREECE G.; KRUMPA N. A.; SUTTER J. P.; J. TULLY M. D.; TERRILL N. J.; RAMBO R. P.; **Synchrotron Radiat.**, v. 27, 1438–1446, 2020. Disponível em: <https://journals.iucr.org/s/issues/2020/05/00/rv5134/index.html>. Acesso em: 16 Abril 2025. <https://doi.org/10.1107/S1600577520009960>

CRAVILLON, J. et al. Rapid room-temperature synthesis and characterization of nanocrystals of a prototypical zeolitic imidazolate framework. **Chemistry of Materials**, v. 21, n. 8, p. 1410-1412, 2009. Disponível em: <https://pubs.acs.org/doi/10.1021/cm900166h>. Acesso em: 16 Abril 2025. <https://doi.org/10.1021/cm900166h>

DANISH, M. S. S. et al. A systematic review of metal oxide applications for energy and environmental sustainability. **Metals**, v. 10, n. 12, p. 1604, 2020. Disponível em: <https://www.mdpi.com/2075-4701/10/12/1604>. Acesso em: 16 Abril 2025. <https://doi.org/10.3390/met10121604>

DAVIS, D. D.; OKABE, H. Determination of Bond Dissociation Energies in Hydrogen Cyanide. Cyanogen and Cyanogen Halides by the Photodissociation Method. **The Journal of Chemical Physics**, v. 49, n. 12, p. 5526-5531, 1968. Disponível em: <https://pubs.aip.org/aip/jcp/article-abstract/49/12/5526/210666/Determination-of-Bond-Dissociation-Energies-in?redirectedFrom=fulltext>. Acesso em: 16 Abril 2025. <https://doi.org/10.1063/1.1670082>

DE BOER, J. H.; LINSSEN, B. G.; OSINGA, T. J. Studies on Pore Systems in Catalysts. **Journal of Catalysis**, v. 4, n. 6, p. 643-648, 1965. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/0021951765902630?via%3Dihub>. Acesso em: 16 Abril 2025. [https://doi.org/10.1016/0021-9517\(65\)90263-0](https://doi.org/10.1016/0021-9517(65)90263-0)

DEACON, A. et al. Understanding the ZIF-L to ZIF-8 transformation from fundamentals to fully costed kilogram-scale production. **Communications Chemistry**, v. 5, n. 1, p. 18, 2022. Disponível em: <https://www.nature.com/articles/s42004-021-00613-z>. Acesso em: 16 Abril 2025. <https://doi.org/10.1038/s42004-021-00613-z>

HABER, J.; BLOCK, J. H.; DELMON, B. Manual of methods and procedures for catalyst characterization (technical report). **Pure and Applied Chemistry**, v. 67, n. 8-9, p. 1257-1306, 1995. Disponível em: <https://www.degruyterbrill.com/document/doi/10.1351/pac199567081257/html>. Acesso em: 16 Abril 2025. <https://doi.org/10.1351/pac199567081257>

DENG, J.; DAI, Z.; DENG, L. H₂-selective Troger's base polymer based mixed matrix membranes enhanced by 2D MOFs. **Journal of Membrane Science**, v. 610, p. 118262, 2020. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0376738820308401>. Acesso em: 16 Abril 2025. <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2020.118262>

DROBEK, M. et al. MOF-Based Membrane Encapsulated ZnO Nanowires for Enhanced Gas Sensor Selectivity. **ACS Applied Materials and Interfaces**, v. 8, n. 13, p. 8323-8328, 2016. Disponível em: <https://pubs.acs.org/doi/10.1021/acsami.5b12062>. Acesso em: 16 Abril 2025. <https://doi.org/10.1021/acsami.5b12062>

DU, Y. et al. Facile fabrication of porous ZnO by thermal treatment of zeolitic imidazolate framework-8 and its photocatalytic activity. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 551, p. 125-130, 2013. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0925838812017975>. Acesso em: 16 Abril 2025. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2012.10.045>

DUAN, C. et al. Rapid Synthesis of Hierarchically Structured Multifunctional Metal-Organic Zeolites with Enhanced Volatile Organic Compounds Adsorption Capacity. **Industrial and Engineering Chemistry Research**, v. 57, n. 45, p. 15385-15394, 2018. Disponível em: <https://pubs.acs.org/doi/10.1021/acs.iecr.8b04028>. Acesso em: 16 Abril 2025. <https://doi.org/10.1021/acs.iecr.8b04028>

DUAN, C.; YU, Y.; HU, H. Recent progress on synthesis of ZIF-67-based materials and their application to heterogeneous catalysis. **Green Energy and Environment**, v. 7, n. 1, p. 3-15, 2022. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S2468025720302582>. Acesso em: 16 Abril 2025. <https://doi.org/10.1016/j.gee.2020.12.023>

DUBEY, R. S.; RAJESH, Y. B. R. D.; MORE, M. A. Synthesis and Characterization of SiO₂ Nanoparticles via Sol-gel Method for Industrial Applications. **Materials Today: Proceedings**, v. 2, n. 4-5, p. 3575-3579, 2015. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S2214785315003430>. Acesso em: 16 Abril 2025. <https://doi.org/10.1016/j.matpr.2015.07.098>

EDIATI, R. et al. Synthesis of MCM-41/ZIF-67 Composite for Enhanced Adsorptive Removal of Methyl Orange in Aqueous Solution. **Mesoporous Materials - Properties and Applications**, 2019. Disponível em: <https://www.intechopen.com/chapters/65810>. Acesso em: 16 Abril 2025. <http://doi.org/10.5772/intechopen.84691>

EL-GIZAWY, S. A. et al. Aerosil as a novel co-crystal co-former for improving the dissolution rate of hydrochlorothiazide. **International Journal of Pharmaceutics**, v. 478, n. 2, p. 773-778, 2015. Disponível em: <https://pubmed.ncbi.nlm.nih.gov/25529436/>. Acesso em: 16 Abril 2025. <https://doi.org/10.1016/j.ijpharm.2014.12.037>

ELMASRY, M. A. A.; GABER, A.; KHATER, E. M. H. Thermal decomposition of Ni(II) and Fe(III) nitrates and their mixture. **Journal of Thermal Analysis and Calorimetry**, v. 52, n. 2, p. 489-495, 1998. Disponível em: <https://link.springer.com/article/10.1023/A:1010155203247>. Acesso em: 16 Abril 2025. <https://doi.org/10.1023/A:1010155203247>

ERICH KISI, B. H.; ELCOMBE, M. M. $P \sim I$ Parameters for the Wurtzite Structure of ZnS and ZnO using Powder Neutron Diffraction. **Acta Crystallographica Section C: Structural Chemistry**, v. 45, n. 12, p. 1867-1870, 1989. Disponível em: <https://journals.iucr.org/paper?bw0563>. Acesso em: 16 Abril 2025. <https://doi.org/10.1107/S0108270189004269>

ERTL, G. Surface Science and Catalysis—Studies on the Mechanism of Ammonia Synthesis: The P. H. Emmett Award Address. *Catalysis Reviews*, v. 21, n. 2, p. 201-223, 1980. Disponível em: <https://www.tandfonline.com/doi/abs/10.1080/03602458008067533>. Acesso em: 16 Abril 2025. <https://doi.org/10.1080/03602458008067533>

ETHIRAJ, J.; PALLA, S.; REINSCH, H. Insights into high pressure gas adsorption properties of ZIF-67: Experimental and theoretical studies. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 294, p. 109867, 2020. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1387181119307243>. Acesso em: 16 Abril 2025. <https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2019.109867>

FEIGIN, L. A.; SVERGUN, D. I. **Structure Analysis by Small-Angle X-Ray and Neutron Scattering**. New York: Plenum Press. 1987.

FENG, X.; CARREON, M. A. Kinetics of transformation on ZIF-67 crystals. **Journal of Crystal Growth**, v. 418, p. 158-162, 2015. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0022024815001542?via%3Dihub>. Acesso em: 16 Abril 2025. <https://doi.org/10.1016/j.jcrysgro.2015.02.064>

FERREIRA, L. E. M. et al. A BRIEF OVERVIEW ON SINGLE-ATOM CATALYSIS: CONCEPTS AND APPLICATIONS. **Quimica Nova**, v. 45, n. 2, p. 194-206, 2022. Disponível em: <https://www.scielo.br/j/qn/a/9hrm7t4TfFrBfgXb9wqw7VL/abstract/?lang=pt>. Acesso em: 16 Abril 2025. <https://doi.org/10.21577/0100-4042.20170822>

FLORES, C. et al. Influence of Impregnation and Ion Exchange Sequence on Metal Localization, Acidity and Catalytic Performance of Cobalt BEA Zeolite Catalysts in Fischer-Tropsch Synthesis. **ChemCatChem**, v. 11, n. 1, p. 568-574, 2019. Disponível em: <https://chemistry-europe.onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1002/cctc.201800728>. Acesso em: 16 Abril 2025. <https://doi.org/10.1002/cctc.201800728>

FRANK, S. et al. Correlating the structural transformation and properties of ZIF-67 during pyrolysis, towards electrocatalytic oxygen evolution. **Journal of Materials Chemistry A**, v. 12, n. 2, p. 781-794, 2023. Disponível em: <https://pubs.rsc.org/en/content/articlehtml/2024/ta/d3ta05293a>. Acesso em: 16 Abril 2025. <https://doi.org/10.1039/D3TA05293A>

FU, S. et al. Accurate characterization of full pore size distribution of tight sandstones by low-temperature nitrogen gas adsorption and high-pressure mercury intrusion combination method. **Energy Science and Engineering**, v. 9, n. 1, p. 80-100, 2021. Disponível em: <https://scijournals.onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1002/ese3.817>. Acesso em: 16 Abril 2025. <https://doi.org/10.1002/ese3.817>

GAO, M. et al. Research Progress of Basic Catalyst Used in Catalytic Cracking for Olefin Production and Heavy Oil Utilization. **Industrial and Engineering Chemistry Research**, v. 62, n. 3, p. 1215-1226, 2023. Disponível em: <https://pubs.acs.org/doi/10.1021/acs.iecr.2c03939>. Acesso em: 16 Abril 2025. <https://doi.org/10.1021/acs.iecr.2c03939>

GENG, Y. et al. Facile-controllable synthesis of 3D cross-shaped ZIF-67 to achieve highly efficient flame retardancy and smoke suppression for TPU composites. **Polymer Degradation and Stability**, v. 227, p. 110845, 2024. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0141391024001897>. Acesso em: 16 Abril 2025. <https://doi.org/10.1016/j.polymdegradstab.2024.110845>

GHOLAMI, Z.; TIŠLER, Z.; RUBÁŠ, V. Recent advances in Fischer-Tropsch synthesis using cobalt-based catalysts: a review on supports, promoters, and reactors. **Catalysis Reviews - Science and Engineering**, v. 63, n. 3, p. 512-595, 2021. Disponível em: <https://www.tandfonline.com/doi/full/10.1080/01614940.2020.1762367>. Acesso em: 16 Abril 2025. <https://doi.org/10.1080/01614940.2020.1762367>

GHORBANI, H.; GHAHRAMANINEZHAD, M.; NIKNAM SHAHRAK, M. The effect of organic and ionic liquid solvents on structure crystallinity and crystallite size of ZIF-8 for CO₂ uptake. **Journal of Solid State Chemistry**, v. 289, p. 121512, 2020. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S002245962030342X?via%3Dihub>. Acesso em: 16 Abril 2025. <https://doi.org/10.1016/j.jssc.2020.121512>

GIL, A. Analysis of the Micropore Structure of Various Microporous Materials from Nitrogen Adsorption at 77 K. **Adsorption**, v. 4, p. 197-206, 1998. Disponível em: <https://link.springer.com/article/10.1023/A:1008821430432>. Acesso em: 16 Abril 2025. <https://doi.org/10.1023/A:1008821430432>

GLASBY, L. T. et al. DigiMOF: A Database of Metal-Organic Framework Synthesis Information Generated via Text Mining. **Chemistry of Materials**, v. 35, n. 11, p. 4510-

4524, 2023. Disponível em: <https://pubs.acs.org/doi/10.1021/acs.chemmater.3c00788>. Acesso em: 16 Abril 2025. <https://doi.org/10.1021/acs.chemmater.3c00788>

GÖKHAN ÜNLÜ, C. et al. Structure and magnetic properties of $(\text{La}_{1-x}\text{Fe}_x)\text{FeO}_3$ ($x = 0, 0.25, 0.50$) perovskite. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 784, p. 1198-1204, 2019. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0925838819300532>. Acesso em: 16 Abril 2025. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2019.01.047>

GOLBAD, S.; KHOSHNOUD, P.; ABU-ZAHRA, N. Synthesis of 4A Zeolite and Characterization of Calcium- and Silver-Exchanged Forms. **Journal of Minerals and Materials Characterization and Engineering**, v. 5, n. 5, p. 237-251, 2017. Disponível em: <https://www.scirp.org/journal/paperinformation?paperid=78242>. Acesso em: 16 Abril 2025. <https://doi.org/10.4236/jmmce.2017.55020>

GONG, H.; BIE, S.; ZHANG, J.; KE, X.; WANG, X.; LIANG, J.; WU, N.; ZHANG, Q.; LUO, C.; JIA, Y. In Situ Construction of ZIF-67-Derived Hybrid Tricobalt Tetraoxide@Carbon for Supercapacitor. **Nanomaterials**, v. 12, n. 9, p. 1571, 2022. Disponível em: <https://www.mdpi.com/2079-4991/12/9/1571>. Acesso em: 16 Abril 2025. <https://doi.org/10.3390/nano12091571>

GONZÁLEZ-GAITANO, G.; ISASI, J. R. Analysis of the Rotational Structure of CO_2 by FTIR Spectroscopy. **The Chemical Educator**, v. 6, n. 6, p. 362-364, 2001. Disponível em: <https://link.springer.com/article/10.1007/s00897010521a>. Acesso em: 16 Abril 2025. <https://doi.org/10.1007/s00897010521a>

GORKY, F. et al. Plasma catalytic ammonia synthesis on Ni nanoparticles: The size effect. **Journal of Catalysis**, v. 393, p. 369-380, 2021. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0021951720304760>. Acesso em: 16 Abril 2025. <https://doi.org/10.1016/j.jcat.2020.11.030>

GREŃ, W. et al. Structure of Zeolite A (LTA) Surfaces and the Zeolite A/Water Interface. **The Journal of Physical Chemistry C**, v. 114, n. 21, p. 9739-9747, 2010. Disponível em: <https://pubs.acs.org/doi/10.1021/jp909355e>. Acesso em: 16 Abril 2025. <https://doi.org/10.1021/jp909355e>

GRONBORG, K. C.; GILES, S. M.; GARRETT-ROE, S. Rotationally-Resolved Two-Dimensional Infrared Spectroscopy of $\text{CO}_2(\text{g})$: Rotational Wavepackets and Angular Momentum Transfer. **Journal of Physical Chemistry Letters**, v. 13, n. 34, p. 8185-8191, 2022. Disponível em: <https://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/acs.jpcllett.2c02184>. Acesso em: 16 Abril 2025. <https://doi.org/10.1021/acs.jpcllett.2c02184>

GU, B.; BURGESS, D. J. Polymeric Materials in Drug Delivery. In: KUMBAR, S. G.; LAURENCIN, C. T.; DENG, M. Natural and Synthetic Biomedical Polymers. Burlington: Elsevier, 2014, p. 333-346.

GUCZI, L. Bimetallic nano-particles: Featuring structure and reactivity. **Catalysis Today**, v. 101, n. 2, p. 53-64, 2005. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0920586105000039>. Acesso em: 16 Abril 2025. <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2005.01.002>

GULBRANSEN, E. A.; ANDREW, K. F. The Kinetics of the Oxidation of Cobalt. **Journal of The Electrochemical Society**, v. 98, n. 6, p. 241, 1951. Disponível em: <https://iopscience.iop.org/article/10.1149/1.2778139>. Acesso em: 16 Abril 2025. <http://doi.org/10.1149/1.2778139>

GUN'KO, V. M. et al. Morphology and surface properties of fumed silicas. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 289, n. 2, p. 427-445, 2005. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0021979705005928>. Acesso em: 16 Abril 2025. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2005.05.051>

GÜNZLER, H.; GREMLICH, H. U. **IR Spectroscopy: An Introduction**. Weinheim: Wiley-VCH Verlag GmbH. 2002.

GUO, C. et al. Efficient selective catalytic oxidation of benzylic C[sp^3]H bonds by ZIF-67 under eco-friendly conditions. **Molecular Catalysis**, v. 440, p. 168-174, 2017. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S2468823117304030>. Acesso em: 16 Abril 2025. <https://doi.org/10.1016/j.mcat.2017.07.013>

GUO, L. et al. High-yield production of liquid fuels in CO₂ hydrogenation on a zeolite-free Fe-based catalyst. **Chemical Science**, v. 14, n. 1, p. 171-178, 2022. Disponível em: <https://pubs.rsc.org/en/content/articlelanding/2023/sc/d2sc05047a>. Acesso em: 16 Abril 2025. <https://doi.org/10.1039/D2SC05047A>

GUO, S. et al. Cohesive Porous Co₃O₄/C Composite Derived from Zeolitic Imidazole Framework-67 (ZIF-67) Single-Source Precursor as Supercapacitor Electrode. **Journal of The Electrochemical Society**, v. 166, n. 6, p. A960-A967, 2019. Disponível em: <https://iopscience.iop.org/article/10.1149/2.0381906jes>. Acesso em: 16 Abril 2025. <http://doi.org/10.1149/2.0381906jes>

GUO, X. et al. Controlling ZIF-67 crystals formation through various cobalt sources in aqueous solution. **Journal of Solid State Chemistry**, v. 235, p. 107-112, 2016. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0022459615302887>. Acesso em: 16 Abril 2025. <https://doi.org/10.1016/j.jssc.2015.12.021>

GUPTA, P. K.; KUMAR, V.; MAITY, S. Renewable fuels from different carbonaceous feedstocks: a sustainable route through Fischer–Tropsch synthesis. **Journal of Chemical Technology and Biotechnology**, v. 96, n. 4, p. 853-868, 2021. Disponível em: <https://scijournals.onlinelibrary.wiley.com/doi/abs/10.1002/jctb.6644>. Acesso em: 16 Abril 2025. <https://doi.org/10.1002/jctb.6644>

HACHUŁA, B.; NOWAK, M.; KUSZ, J. Crystal and molecular structure analysis of 2-methylimidazole. **Journal of Chemical Crystallography**, v. 40, n. 3, p. 201-206, 2010. Disponível em: <https://link.springer.com/article/10.1007/s10870-009-9634-9>. Acesso em: 16 Abril 2025. <https://doi.org/10.1007/s10870-009-9634-9>

HADI, A.; KARIMI-SABET, J.; DASTBAZ, A. Parametric study on the mixed solvent synthesis of ZIF-8 nano- and micro-particles for CO adsorption: A response surface

study. **Frontiers of Chemical Science and Engineering**, v. 14, n. 4, p. 579-594, 2020. Disponível em: <https://link.springer.com/article/10.1007/s11705-018-1770-3>. Acesso em: 16 Abril 2025. <https://doi.org/10.1007/s11705-018-1770-3>

HAENSEL, V.; HAENSEL, H. S. The Role of Catalyst Characterization in Process Development. In: BRADLEY, S. A.; GATTUSO, M. J.; BERTOLACINI, R. J. **Characterization and Catalyst Development: An Interactive Approach**. Washington: American Chemical Society, 1989, p. 2-11.

HAGANS, P. L. et al. ADSORPTION AND DISSOCIATION OF HCN ON THE Pt(111) AND Pt(112) SURFACES. **Surface Science**, v. 203, n. 1-2, p. 1-16, 1988. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/0039602888901902>. Acesso em: 16 Abril 2025. [https://doi.org/10.1016/0039-6028\(88\)90190-2](https://doi.org/10.1016/0039-6028(88)90190-2)

HAN, H. et al. Preparation of a ZIF-67 Derived Thin Film Electrode via Electrophoretic Deposition for Efficient Electrocatalytic Oxidation of Vanillin. **Inorganic Chemistry**, v. 58, n. 5, p. 3196-3202, 2019. Disponível em: <https://pubs.acs.org/doi/10.1021/acs.inorgchem.8b03281>. Acesso em: 16 Abril 2025. <https://doi.org/10.1021/acs.inorgchem.8b03281>

JONGH, P. D.; JONG, K. D. Synthesis of Solid Supports and Catalysts. In: HANEFELD, U.; LEFFERTS, L. **Catalysis: An Integrated Textbook for Students**. Weinheim: Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA. 2018, p. 315-358.

HATTORI, H. Solid base catalysts: generation of basic sites and application to organic synthesis. **Applied Catalysis A: General**, v. 222, n. 1-2, p. 247-259, 2001. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0926860X01008390>. Acesso em: 16 Abril 2025. [https://doi.org/10.1016/S0926-860X\(01\)00839-0](https://doi.org/10.1016/S0926-860X(01)00839-0)

HOU, S. et al. Hollow dodecahedral Co₃S₄@NiO derived from ZIF-67 for supercapacitor. **Electrochimica Acta**, v. 341, p. 136053, 2020. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S001346862030445X>. Acesso em: 16 Abril 2025. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2020.136053>

HUNTER-SELLARS, E. et al. Sol-Gel Synthesis of High-Density Zeolitic Imidazolate Framework Monoliths via Ligand Assisted Methods: Exceptional Porosity, Hydrophobicity, and Applications in Vapor Adsorption. **Advanced Functional Materials**, v. 31, n. 5, p. 2008357, 2021. Disponível em: <https://advanced.onlinelibrary.wiley.com/doi/full/10.1002/adfm.202008357>. Acesso em: 16 Abril 2025. <https://doi.org/10.1002/adfm.202008357>

HUQ, A.; CHEN, W. R. Neutron Scattering for In-Situ Characterization of Heterogeneous Catalysis. In: **In-Situ Characterization of Heterogeneous Catalysts**. New Jersey: John Wiley & Sons, Inc. 2013, p. 169-189.

HUTCHINGS, G. J. Promotion in heterogeneous catalysis: a topic requiring a new approach? **Catalysis Letters**, v. 75, n. 1-2, p. 1-12, 2001. Disponível em: <https://link.springer.com/article/10.1023/A:1016784122682>. Acesso em: 16 Abril 2025. <https://doi.org/10.1023/A:1016784122682>

HUTIN, A. Difference between Isoelectric point (IEP), Point of zero charge (PZC), and Isoionic point (IIP). **ZENODO**, p. 1-5, 2022. Disponível em: <https://zenodo.org/records/6346860>. Acesso em: 16 Abril 2025. <https://doi.org/10.5281/zenodo.6346859>

ISAEVA, V. I.; PAPATHANASIOU, K. E.; KUSTOV, L. M. Zeolite-like boron imidazolate frameworks (BIFs): Synthesis and application. **Crystals**, v. 10, n. 7, p. 1-35, 2020. Disponível em: <https://www.mdpi.com/2073-4352/10/7/617>. Acesso em: 16 Abril 2025. <https://doi.org/10.3390/cryst10070617>

JAMES, J. B.; LIN, Y. S. Kinetics of ZIF-8 Thermal Decomposition in Inert, Oxidizing, and Reducing Environments. **Journal of Physical Chemistry C**, v. 120, n. 26, p. 14015-14026, 2016. Disponível em: <https://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/acs.jpcc.6b01208>. Acesso em: 16 Abril 2025. <https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.6b01208>

JAMES, J. B.; LIN, Y. S. Thermal stability of ZIF-8 membranes for gas separations. **Journal of Membrane Science**, v. 532, p. 9-19, 2017. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0376738816320841>. Acesso em: 16 Abril 2025. <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2017.02.017>

JIANG, Z. et al. LDH nanocages synthesized with MOF templates and their high performance as supercapacitors. **Nanoscale**, v. 5, n. 23, p. 11770-11775, 2013. Disponível em: <https://pubs.rsc.org/en/content/articlelanding/2013/nr/c3nr03829g>. Acesso em: 16 Abril 2025. <https://doi.org/10.1039/C3NR03829G>

JONES, I. M. et al. High-pressure induced guest-mediated gate opening behaviour of the Co-based framework ZIF-67. **CrystEngComm**, v. 25, n. 47, 6533-6538, 2023. Disponível em: <https://pubs.rsc.org/en/content/articlelanding/2023/ce/d3ce00979c/unauth>. Acesso em: 16 Abril 2025. <https://doi.org/10.1039/D3CE00979C>

JUN, Y.-S. et al. Classical and Nonclassical Nucleation and Growth Mechanisms for Nanoparticle Formation. **Annual Review of Physical Chemistry**, v. 73, n. 1, p. 453-477, 2022. Disponível em: <https://www.annualreviews.org/content/journals/10.1146/annurev-physchem-082720-100947>. Acesso em: 16 Abril 2025. <https://doi.org/10.1146/annurev-physchem-082720-100947>

JURCA, B. et al. Promotional Effects on the Catalytic Activity of Co-Fe Alloy Supported on Graphitic Carbon for CO₂ Hydrogenation. **Nanomaterials**, v. 12, n. 18, p. 3220, 2022. Disponível em: <https://www.mdpi.com/2079-4991/12/18/3220>. Acesso em: 16 Abril 2025. <https://doi.org/10.3390/nano12183220>

KAKEI, K. et al. Multi-stage Micropore Filling Mechanism of Nitrogen on Microporous and Micrographitic Carbons. **Journal of Chemical Society, Faraday Transactions**, v. 86, n. 2, p. 371, 1990. Disponível em: <https://pubs.rsc.org/en/content/articlelanding/1990/ft/ft9908600371>. Acesso em: 16 Abril 2025. <https://doi.org/10.1039/FT9908600371>

KANEKO, K.; SUZUKI, T.; KAKEI, K. Phase transition of nitrogen molecules filled in micropores of micrographitic carbons. **Langmuir**, v. 5, n. 3, p. 879-881, 1989. Disponível em: <https://pubs.acs.org/doi/10.1021/la00087a052>. Acesso em: 16 Abril 2025. <https://doi.org/10.1021/la00087a052>

KESER DEMIR, N. et al. Synthesis of ZIF-8 from recycled mother liquors. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 198, p. 291-300, 2014. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1387181114004181>. Acesso em: 16 Abril 2025. <https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2014.07.052>

KERESTEDJIAN, T. N. Editorial for the Special Issue "The Rietveld Method in Geomaterials Characterisation". **Minerals**, v. 11, n. 8, p. 814, 2021. Disponível em: <https://www.mdpi.com/2075-163X/11/8/814>. Acesso em: 16 Abril 2025. <https://doi.org/10.3390/min11080814>

KHANDAY, W. A. et al. Dynamic adsorption of DMMP over synthetic zeolite-Alpha. **Arabian Journal of Chemistry**, v. 7, n. 1, p. 115-123, 2014. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1878535213001913>. Acesso em: 16 Abril 2025. <https://doi.org/10.1016/j.arabjc.2013.06.026>

KIDA, K. et al. Formation of high crystalline ZIF-8 in an aqueous solution. **CrystEngComm**, v. 15, n. 9, p. 1794-1801, 2013. Disponível em: <https://pubs.rsc.org/en/content/articlelanding/2013/ce/c2ce26847g>. Acesso em: 16 Abril 2025. <https://doi.org/10.1039/C2CE26847G>

KIM, Y. et al. New strategy to synthesis of hierarchical porous ZIF-8 for enhanced mass transport inside the pore. **Journal of Nanoparticle Research**, v. 25, n. 4, p. 60, 2023. Disponível em: <https://link.springer.com/article/10.1007/s11051-023-05707-4>. Acesso em: 16 Abril 2025. <https://doi.org/10.1007/s11051-023-05707-4>

KLOMKLIANG, N. et al. Experimental and molecular simulation study of CO₂ adsorption in ZIF-8: Atomic heat contributions and mechanism. **Journal of Industrial and Engineering Chemistry**, v. 145, p. 831-841, 2024. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1226086X24007433>. Acesso em: 16 Abril 2025. <https://doi.org/10.1016/j.jiec.2024.11.004>

KO, E. I. Sol-Gel Process. In: ERTL, G.; KNOZINGER, H.; WEITKAMP, J. **Preparation of Solid Catalysts**. Weinheim: WILEY-VCH Verlag GmbH. 1999, p. 85-97.

KONNO, H. et al. Size-controlled synthesis of zeolitic imidazolate framework-67 (ZIF-67) using electrospray in liquid phase. **Chemistry Letters**, v. 49, n. 8, p. 875-878, 2020. Disponível em: <https://academic.oup.com/chemlett/article/49/8/875/7339620>. Acesso em: 16 Abril 2025. <https://doi.org/10.1246/cl.200181>

KOSMULSKI, M. Compilation of PZC and IEP of sparingly soluble metal oxides and hydroxides from literature. **Advances in Colloid and Interface Science**, v. 152, n. 1-2, p. 14-25, 2009. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0001868609000827>. Acesso em: 16 Abril 2025. <https://doi.org/10.1016/j.cis.2009.08.003>

KOUSER, S. et al. A review on zeolite imidazole frameworks: synthesis, properties, and applications. *Journal of Porous Materials*, v. 29, n. 3, p. 663-681, 2022. Disponível em: <https://link.springer.com/article/10.1007/s10934-021-01184-z>. Acesso em: 16 Abril 2025. <https://doi.org/10.1007/s10934-021-01184-z>

KROKIDAS, P.; CASTIER, M.; ECONOMOU, I. G. Computational Study of ZIF-8 and ZIF-67 Performance for Separation of Gas Mixtures. **Journal of Physical Chemistry C**, v. 121, n. 33, p. 17999-18011, 2017. Disponível em: <https://pubs.acs.org/doi/10.1021/acs.jpcc.7b05700>. Acesso em: 16 Abril 2025. <https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.7b05700>

KUKKAR, P. et al. Recent advances in the synthesis techniques for zeolitic imidazolate frameworks and their sensing applications. **Coordination Chemistry Reviews**, v. 446, p. 214109, 2021. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0010854521003830>. Acesso em: 16 Abril 2025. <https://doi.org/10.1016/j.ccr.2021.214109>

KUSIAK-NEJMAN, E. et al. Size-dependent effects of ZnO nanoparticles on the photocatalytic degradation of phenol in a water solution. **Applied Surface Science**, v. 541, p. 148416, 2021. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0169433220331731>. Acesso em: 16 Abril 2025. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2020.148416>

LEE, J. G. et al. Structural evolution of ZIF-67-derived catalysts for furfural hydrogenation. **Journal of Catalysis**, v. 392, p. 302-312, 2020. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0021951720304206?via%3Dihub>. Acesso em: 16 Abril 2025. <https://doi.org/10.1016/j.jcat.2020.10.014>

LEFFERTS, L.; HANEFELD, U.; BITTER, H. Introduction. In: HANEFELD, U.; LEFFERTS, L. **Catalysis: An Integrated Textbook for Students**. Weinheim: Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA. 2018, p. 1-14.

LEFFERTS, L.; HENSEN, E.; NIEMANTSVERDRIET, H. Heterogeneous Catalysis. In: HANEFELD, U.; LEFFERTS, L. **Catalysis: An Integrated Textbook for Students**. Weinheim: Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA. 2018, p. 15-71.

LI, H. et al. A cobalt-vacant Co₃O₄ as a stable catalyst for room-temperature decomposition of ozone in humid air. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 340, p. 123222, 2024. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0926337323008652?via%3Dihub>. Acesso em: 16 Abril 2025. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2023.123222>

LI, L. et al. Size effect of Co₃O₄ nanoparticles as catalysts for CO oxidation. **Journal of Nanoscience and Nanotechnology**, v. 16, n. 7, p. 7573-7578, 2016. Disponível em: <https://www.ingentaconnect.com/content/asp/jnn/2016/00000016/00000007/art00136>. Acesso em: 16 Abril 2025. <https://doi.org/10.1166/jnn.2016.11397>

LI, Y. R. et al. Design to enhance sensing performance of ZIF-8 crystals. **Progress in Natural Science: Materials International**, v. 34, n. 2, p. 240-250, 2024. Disponível

em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1002007124000558>. Acesso em: 16 Abril 2025. <https://doi.org/10.1016/j.pnsc.2024.02.011>

LINK, F.; AHAD, N.; DE KLERK, A. Low-Pressure Hydrocracking of Wax over Pt/SiO₂-Al₂O₃ to Produce Kerosene for Synthetic Jet Fuel. In: DALAI, A. K.; DADYBURJOR, D. B.; ZHENG, Y.; DUAN, A.; ROBERTS, W. L. NANDA, S. **Catalytic and Noncatalytic Upgrading of Oils**. Washington: American Chemical Society. 2021, p. 311-352.

LIU, K.; QIN, R.; ZHENG, N. Insights into the Interfacial Effects in Heterogeneous Metal Nanocatalysts toward Selective Hydrogenation. **Journal of the American Chemical Society**, v. 143, n. 12, p. 4483-4499, 2021. Disponível em: <https://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/jacs.0c13185>. Acesso em: 16 Abril 2025. <https://doi.org/10.1021/jacs.0c13185>

LIU, N. et al. Synthesis of highly efficient Co₃O₄ catalysts by heat treatment ZIF-67 for CO oxidation. **Journal of Sol-Gel Science and Technology**, v. 88, n. 1, p. 163-171, 2018. Disponível em: <https://link.springer.com/article/10.1007/s10971-018-4784-x>. Acesso em: 16 Abril 2025. <https://doi.org/10.1007/s10971-018-4784-x>

LIU, S. et al. A New Classification Method of Shale Reservoirs Based on the Relationship between Pore Volume and Surface Area: Shahejie Formation, Jiyang Depression, and Bohai Bay Basin. **Energy and Fuels**, v. 37, n. 18, p. 13785-13798, 2023. Disponível em: <https://pubs.acs.org/doi/10.1021/acs.energyfuels.3c01161>. Acesso em: 16 Abril 2025. <https://doi.org/10.1021/acs.energyfuels.3c01161>

LIU, X.; PREWITT, C. T. High-temperature X-ray diffraction study of Co₃O₄: Transition from normal to disordered spinel. **Physics and Chemistry of Minerals**, v. 17, n. 2, p. 168-172, 1990. Disponível em: <https://link.springer.com/article/10.1007/BF00199669>. Acesso em: 16 Abril 2025. <https://doi.org/10.1007/BF00199669>

LIU, Y. et al. Upgrading CO₂/CH₄ separation performances of Pebax-based mixed-matrix membranes incorporated with core/shell-structured ZIF-L(Co)@ZIF-8 composite nanosheets. **Journal of Membrane Science**, v. 659, p. 120787, 2022. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0376738822005324>. Acesso em: 16 Abril 2025. <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2022.120787>

LIU, Y.; CHEN, J. F.; ZHANG, Y. The effect of pore size or iron particle size on the formation of light olefins in Fischer-Tropsch synthesis. **RSC Advances**, v. 5, n. 37, p. 29002-29007, 2015. Disponível em: <https://pubs.rsc.org/en/content/articlehtml/2015/ra/c5ra02319j>. Acesso em: 16 Abril 2025. <https://doi.org/10.1039/C5RA02319J>

LOIOLA, A. R. et al. Structural analysis of zeolite NaA synthesized by a cost-effective hydrothermal method using kaolin and its use as water softener. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 367, n. 1, p. 34-39, 2012. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0021979710013044>. Acesso em: 16 Abril 2025. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2010.11.026>

LOLOEI, M.; KALIAGUINE, S.; RODRIGUE, D. CO₂-Selective mixed matrix membranes of bimetallic Zn/Co-ZIF vs. ZIF-8 and ZIF-67. **Separation and Purification Technology**, v. 296, p. 121391, 2022. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1383586622009480>. Acesso em: 16 Abril 2025. <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2022.121391>

LÓPEZ-JUÁREZ, R. et al. Synthesis of α -Al₂O₃ from aluminum cans by wet-chemical methods. **Results in Physics**, v. 11, p. 1075-1079, 2018. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S2211379718320874>. Acesso em: 16 Abril 2025. <https://doi.org/10.1016/j.rinp.2018.11.037>

LU, L.; ZOU, S.; FANG, B. The Critical Impacts of Ligands on Heterogeneous Nanocatalysis: A Review. **ACS Catalysis**, v. 11, n. 10, p. 6020-6058, 2021. Disponível em: <https://pubs.acs.org/doi/10.1021/acscatal.1c00903>. Acesso em: 16 Abril 2025. <https://doi.org/10.1021/acscatal.1c00903>

ŁUCZAK, J. et al. Morphology control through the synthesis of metal-organic frameworks. **Advances in Colloid and Interface Science**, v. 314, p. 102864, 2023. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0001868623000313>. Acesso em: 16 Abril 2025. <https://doi.org/10.1016/j.cis.2023.102864>

MA, W.; DALAI, A. K. Effects of Structure and Particle Size of Iron, Cobalt and Ruthenium Catalysts on Fischer–Tropsch Synthesis. **Reactions**, v. 2, n. 1, p. 62-77, 2021. Disponível em: <https://www.mdpi.com/2624-781X/2/1/6>. Acesso em: 16 Abril 2025. <https://doi.org/10.3390/reactions2010006>

MA, Z.; ZAERA, F. Heterogeneous Catalysis by Metals. **Encyclopedia of Inorganic and Bioinorganic Chemistry**, p. 1-16, 2014. Disponível em: <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1002/9781119951438.eibc0079.pub2>. Acesso em: 16 Abril 2025. <https://doi.org/10.1002/9781119951438.eibc0079.pub2>

MACHALA, L.; ZBORIL, R.; GEDANKEN, A. Amorphous Iron(III) OxideA Review. **The Journal of Physical Chemistry B**, v. 111, n. 16, p. 4003-4018, 2007. Disponível em: <https://pubs.acs.org/doi/full/10.1021/jp064992s>. Acesso em: 16 Abril 2025. <https://doi.org/10.1021/jp064992s>

MACHELI, L. et al. Tuning catalytic performance in Fischer-Tropsch synthesis by metal-support interactions. **Journal of Catalysis**, v. 395, p. 70-79, 2021. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0021951720305157>. Acesso em: 16 Abril 2025. <https://doi.org/10.1016/j.jcat.2020.12.023>

MAHMOOD, T. et al. Comparison of different methods for the point of zero charge determination of NiO. **Industrial and Engineering Chemistry Research**, v. 50, n. 17, p. 10017-10023, 2011. Disponível em: <https://pubs.acs.org/doi/10.1021/ie200271d>. Acesso em: 16 Abril 2025. <https://doi.org/10.1021/ie200271d>

MAKHLOUF, S. A. et al. Structural, electrical and optical properties of Co₃O₄ nanoparticles. **Superlattices and Microstructures**, v. 64, p. 107-117, 2013. Disponível

em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0749603613003042>. Acesso em: 16 Abril 2025. <https://doi.org/10.1016/j.spmi.2013.09.023>

MALDONADO, C. S. et al. Low concentration fe-doped alumina catalysts using sol-gel and impregnation methods: The synthesis, characterization and catalytic performance during the combustion of trichloroethylene. **Materials**, v. 7, n. 3, p. 2062-2086, 2014. Disponível em: <https://www.mdpi.com/1996-1944/7/3/2062>. Acesso em: 16 Abril 2025. <https://doi.org/10.3390/ma7032062>

MALLAT, T.; BAIKER, A. Selectivity enhancement in heterogeneous catalysis induced by reaction modifiers. **Applied Catalysis A: General**, v. 200, n. 1-2, p. 3-22, 2000. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0926860X00006451>. Acesso em: 16 Abril 2025. [https://doi.org/10.1016/S0926-860X\(00\)00645-1](https://doi.org/10.1016/S0926-860X(00)00645-1)

MCGINTY, J.; YAZDANPANA, N.; PRICE, C.; HORST, J. H. T.; SEFCIK, J. CHAPTER 1: Nucleation and Crystal Growth in Continuous Crystallization. In: YAZDANPANA, N.; NAGY, Z. K. **The Handbook of Continuous Crystallization**. United Kingdom: The Royal Society of Chemistry. 2020, p. 1-50.

MERINOPOULOS, I. et al. Diagnostic Applications of Ultrasmall Superparamagnetic Particles of Iron Oxide for Imaging Myocardial and Vascular Inflammation. **JACC: Cardiovascular Imaging**, v. 14, n. 6, p. 1249-1264, 2021. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1936878X20306331?via%3Dihub>. Acesso em: 16 Abril 2025. <https://doi.org/10.1016/j.jcmg.2020.06.038>

METZ, P. C. et al. Detailed total scattering analysis of disorder in ZIF-8. **Journal of Applied Crystallography**, v. 54, n. 3, p. 759-767, 2021. Disponível em: <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/abs/10.1107/S1600576721002843>. Acesso em: 16 Abril 2025. <https://doi.org/10.1107/S1600576721002843>

MILLS, A. Heterogeneous redox catalysts for oxygen and chlorine evolution. **Chemical Society Reviews**, v. 18, n. 0, p. 285-316, 1989. Disponível em: <https://pubs.rsc.org/en/content/articlelanding/1989/cs/cs9891800285>. Acesso em: 16 Abril 2025. <https://doi.org/10.1039/CS9891800285>

MISSAOUI, N. et al. PEG-templated synthesis of ultramicroporous n-ZIF-67 nanoparticles with high selectivity for the adsorption and uptake of CO₂ over CH₄ and N₂. **Separation and Purification Technology**, v. 316, p. 123755, 2023. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1383586623006639>. Acesso em: 16 Abril 2025. <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2023.123755>

MOR, J. et al. Pore architecture evolution and OER catalytic activity of hollow Co/Zn Zeolitic Imidazolate Frameworks. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 35, n. 2, p. 623-630, 2018. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1387181122001330>. Acesso em: 16 Abril 2025. <https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2022.111814>

MOREIRA, J. C. et al. Synthesis of zeolite 4a for obtaining zeolite 5A by ionic exchange for full utilization of waste from paper industry. **Brazilian Journal of Chemical**

Engineering, v. 35, n. 2, p. 623-630, 2018. Disponível em: <https://www.scielo.br/j/bjce/a/pJ9FSLrbJQGKsQHnhfrjQQn>. Acesso em: 16 Abril 2025. <https://doi.org/10.1590/0104-6632.20180352s20160395>

MUL, G.; GROOT, F. D.; MOJET-MOL, B.; TROMP, M. Characterization of Catalysts. In: HANEFELD, U.; LEFFERTS, L. **Catalysis: An Integrated Textbook for Students**. Weinheim: Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA. 2018, p. 271-313.

MUNNIK, P.; DE JONGH, P. E.; DE JONG, K. P. Recent Developments in the Synthesis of Supported Catalysts. **Chemical Reviews**, v. 115, n. 14, p. 6687-6718, 2015. Disponível em: <https://pubs.acs.org/doi/10.1021/cr500486u>. Acesso em: 16 Abril 2025. <https://doi.org/10.1021/cr500486u>

NAZIR, M. A. et al. Zeolitic imidazolate frameworks (ZIF-8 & ZIF-67): Synthesis and application for wastewater treatment. **Separation and Purification Technology**, v. 356, p. 129828, 2025. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1383586624035676>. Acesso em: 16 Abril 2025. <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2024.129828>

NETO, A. V. DA S. Catalisadores de Mo suportados sobre sílica, sílica- titânia ou sílica-zircônia promovidos por Co ou Ni – Avaliação do método de preparação e da composição do suporte na atividade para HDS. 2012. 145 f. Tese (Doutorado em Engenharia Química) – Setor de Ciências Exatas e Tecnologia, Universidade Federal de São Carlos, São Carlos (SP), 2012. Disponível em: <https://repositorio.ufscar.br/handle/20.500.14289/3913>. Acesso em: 16 Abril 2025.

NEUNER, P. et al. Catalytic hydroisomerisation of fischer–tropsch waxes to lubricating oil and investigation of the correlation between its physical properties and the chemical composition of the corresponding fuel fractions. **Energies**, v. 14, n. 14, p. 4202, 2021. Disponível em: <https://www.mdpi.com/1996-1073/14/14/4202>. Acesso em: 16 Abril 2025. <https://doi.org/10.3390/en14144202>

NØRSKOV, J. K. et al. The nature of the active site in heterogeneous metal catalysis. **Chemical Society Reviews**, v. 37, n. 10, p. 2163-2171, 2008. Disponível em: <https://pubs.rsc.org/en/content/articlelanding/2008/cs/b800260f>. Acesso em: 16 Abril 2025. <https://doi.org/10.1039/B800260F>

OLIVEIRA, K. D. DE. Síntese da Zeólita Beta Usando Planejamento Experimental e Emprego na Isomerização do n-Hexano. 2012. 136 f. Tese (Doutorado em Engenharia Química) – Setor de Ciências Exatas e Tecnologia, Universidade Federal de São Carlos, São Carlos (SP), 2012. Disponível em: <https://repositorio.ufscar.br/handle/20.500.14289/9257>. Acesso em: 16 Abril 2025.

OZER, D. et al. Facile synthesis of vanadium oxide supported on Fe₂O₃@SiO₂ composite: An effective catalyst for oxidative dehydrogenation reaction of tetrahydrocarbazole. **Ceramics International**, v. 46, n. 9, p. 13762-13767, 2020. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0272884220304909>. Acesso em: 16 Abril 2025. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2020.02.165>

PAN, J. J. Facets Engineering on Catalysts. In: TEOH, W. Y.; URAKAWA, A.; NG, Y. H.; SIT, P. **Heterogeneous Catalysts: Advanced Design, Characterization and Applications**. Weinheim: WILEY-VCH GmbH. 2021, p. 21-37.

PAN, Y. et al. Rapid synthesis of zeolitic imidazolate framework-8 (ZIF-8) nanocrystals in an aqueous system. **Chemical Communications**, v. 47, n. 7, p. 2071-2073, 2011. Disponível em: <https://pubs.rsc.org/en/content/articlelanding/2011/cc/c0cc05002d>. Acesso em: 16 Abril 2025. <https://doi.org/10.1039/C0CC05002D>

PAN, Y. et al. Active sites in heterogeneous catalytic reaction on metal and metal oxide: Theory and practice. **Catalysts**, v. 8, n. 10, p. 478, 2018. Disponível em: <https://www.mdpi.com/2073-4344/8/10/478>. Acesso em: 16 Abril 2025. <https://doi.org/10.3390/catal8100478>

PARIDA, K. M. et al. Synthesis and characterization of nano-sized porous gamma-alumina by control precipitation method. **Materials Chemistry and Physics**, v. 113, n. 1, p. 244-248, 2009. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0254058408005269>. Acesso em: 16 Abril 2025. <https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2008.07.076>

PARK, J. H. et al. Modulating the electrocatalytic activity of N-doped carbon frameworks via coupling with dual metals for Zn-air batteries. **Nano Convergence**, v. 9, n. 1, p. 17, 2022. Disponível em: <https://nanoconvergencejournal.springeropen.com/articles/10.1186/s40580-022-00308-8>. Acesso em: 16 Abril 2025. <https://doi.org/10.1186/s40580-022-00308-8>

PARK, M. et al. Practical challenges associated with catalyst development for the commercialization of Li-air batteries. **Journal of Electrochemical Science and Technology**, v. 5, n. 1, p. 1-18, 2014. Disponível em: <https://www.jecst.org/journal/view.php?doi=10.33961/JECST.2014.5.1.1>. Acesso em: 16 Abril 2025. <https://doi.org/10.5229/JECST.2014.5.1.1>

PARKASH, A. CTAB-caped Cu nanoparticles doped on zeolitic imidazolate framework-ZIF-67 as bifunctional catalysts for oxygen-reduction and evolution reactions in alkaline media. **Journal of Porous Materials**, v. 28, n. 4, p. 1245-1260, 2021. Disponível em: <https://link.springer.com/article/10.1007/s10934-021-01076-2>. Acesso em: 16 Abril 2025. <https://doi.org/10.1007/s10934-021-01076-2>

PAVIA, D. L.; LAMPMAN, G. M.; KRIZ, G. S.; VYVYAN, J. R. **Introduction to Spectroscopy**. Ed. 5th. Washington: Cengage Learning, 2013.

PEGIOS, N. et al. Ni nanoparticles and the Kirkendall effect in dry reforming of methane. **Applied Surface Science**, v. 452, p. 239-247, 2018. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S016943321831208X>. Acesso em: 16 Abril 2025. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2018.04.229>

PENG, L. et al. High C₂-C₄ selectivity in CO₂ hydrogenation by particle size control of Co-Fe alloy nanoparticles wrapped on N-doped graphitic carbon. **iScience**, v. 25, n. 5, p. 104252, 2022. Disponível em:

<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S2589004222005223>. Acesso em: 16 Abril 2025. <https://doi.org/10.1016/j.isci.2022.104252>

POTDAR, H. S. et al. Synthesis of nano-sized porous γ -alumina powder via a precipitation/digestion route. **Applied Catalysis A: General**, v. 321, n. 2, p. 109-116, 2007. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0926860X07000841?via%3Dihub>. Acesso em: 16 Abril 2025. <https://doi.org/10.1016/j.apcata.2007.01.055>

POTOCZNA-PETRU, D.; KĘPIŃSKI, L. K. Reduction study of Co_3O_4 model catalyst by electron microscopy. **Catalysis Letters**, v. 73, n. 1, p. 41-46, 2001. Disponível em: <https://link.springer.com/article/10.1023/A:1009022202448>. Acesso em: 16 Abril 2025. <https://doi.org/10.1023/A:1009022202448>

PUDUKUDY, M.; YAAKOB, Z. Facile solid state synthesis of ZnO hexagonal nanogranules with excellent photocatalytic activity. **Applied Surface Science**, v. 292, p. 520-530, 2014. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0169433213022617>. Acesso em: 16 Abril 2025. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2013.12.004>

QIAN, J.; SUN, F.; QIN, L. Hydrothermal synthesis of zeolitic imidazolate framework-67 (ZIF-67) nanocrystals. **Materials Letters**, v. 82, p. 220-223, 2012. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0167577X12007550>. Acesso em: 16 Abril 2025. <https://doi.org/10.1016/j.matlet.2012.05.077>

QUAST, T. et al. Single-Entity Electrocatalysis of Individual “Picked-and-Dropped” Co_3O_4 Nanoparticles on the Tip of a Carbon Nanoelectrode. **Angewandte Chemie - International Edition**, v. 60, n. 7, p. 3576-3580, 2021. Disponível em: <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1002/anie.202014384>. Acesso em: 16 Abril 2025. <https://doi.org/10.1002/anie.202014384>

QUTAIISH, H. et al. Design of cobalt catalysed carbon nanotubes in bimetallic zeolitic imidazolate frameworks. **Applied Surface Science**, v. 547, p. 149134, 2021. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0169433221002105>. Acesso em: 16 Abril 2025. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2021.149134>

RABEE, A. I. M. et al. Combined TPR, XRD, and FTIR studies on the reduction behavior of Co_3O_4 . **Materials Chemistry and Physics**, v. 289, p. 126367, 2022. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0254058422006733?via%3Dihub>. Acesso em: 16 Abril 2025. <https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2022.126367>

RANE, S. et al. Relation between hydrocarbon selectivity and cobalt particle size for alumina supported cobalt Fischer-Tropsch catalysts. **Applied Catalysis A: General**, v. 437-438, p. 10-17, 2012. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0926860X12003377>. Acesso em: 16 Abril 2025. <https://doi.org/10.1016/j.apcata.2012.06.005>

REDONDO, P. et al. Structure and spectroscopic properties of neutral and cationic tetratomic [C,H,N,Zn] isomers: A theoretical study. **Journal of Chemical Physics**, v. 142, n. 18, p. 184301, 2015. Disponível em: <https://pubs.aip.org/aip/jcp/article-abstract/142/18/184301/193713/Structure-and-spectroscopic-properties-of-neutral?redirectedFrom=fulltext>. Acesso em: 16 Abril 2025. <https://doi.org/10.1063/1.4919879>

REICH, M. H. et al. The Application of SAXS to Determine the Fractal Properties of Porous Carbon-Based Materials. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 135, n. 2, p. 353-362, 1990. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/0021979790900059>. Acesso em: 16 Abril 2025. [https://doi.org/10.1016/0021-9797\(90\)90005-9](https://doi.org/10.1016/0021-9797(90)90005-9)

RENOUPREZ, A. J. Small-Angle X-Ray Scattering. In: IMELIK, B.; VEDRINE, J. C. **Catalyst Characterization Physical Techniques for Solid Materials**. New York: Plenum Press. 1994, p. 445-465.

REY, C.; COMBES, C.; DROUET, C.; GROSSIN, D. Bioactive Ceramics: Physical Chemistry. In: DUCHEYNE, P.; HEALY, K.; HUTMACHER, D. W.; GRAINGER, D. W.; KIRKPATRICK, C. J. **Comprehensive Biomaterials**. Oxford: Elsevier Ltd. 2011, p. 188-219.

RICHARDSON, J. T. **Principles of Catalyst Development**. New York: Plenum Press. 1989.

RIETVELD, H. M. A profile refinement method for nuclear and magnetic structures. **Journal of Applied Crystallography**, v. 2, n. 2, p. 65-71, 1969. Disponível em: <https://journals.iucr.org/paper?S0021889869006558>. Acesso em: 16 Abril 2025. <https://doi.org/10.1107/S0021889869006558>

RODRÍGUEZ-CARVAJAL, J. Recent advances in magnetic structure determination by neutron powder diffraction. **Physica B: Condensed Matter**, v. 192, n. 1-2, p. 55-69, 1993. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/0921452693901081>. Acesso em: 16 Abril 2025. [https://doi.org/10.1016/0921-4526\(93\)90108-1](https://doi.org/10.1016/0921-4526(93)90108-1)

ROUQUEROL, F.; ROUQUEROL, J.; SING, KENNETH. **Adsorption by Powders and Porous Solids: Principles, Methodology and Applications**. London: Academic Press. 1999.

ROY, D.; NEOGI, S.; DE, S. Highly efficient reduction of p-Nitrophenol by sodium borohydride over binary ZIF-67/g-C₃N₄ heterojunction catalyst. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 9, n. 6, 2021. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S2213343721016547>. Acesso em: 16 Abril 2025. <https://doi.org/10.1016/j.jece.2021.106677>

ROZITA, Y.; BRYDSON, R.; SCOTT, A. J. An investigation of commercial gamma-Al₂O₃ nanoparticles. **Journal of Physics: Conference Series**, v. 241, p. 012096, 2010. Disponível em: <https://iopscience.iop.org/article/10.1088/1742->

6596/241/1/012096. Acesso em: 16 Abril 2025. <http://doi.org/10.1088/1742-6596/241/1/012096>

RUNČEVSKI, T.; BROWN, C. M. The Rietveld Refinement Method: Half of a Century Anniversary. **Crystal Growth and Design**, v. 21, n. 9, p. 4821-4822, 2021. Disponível em: <https://pubs.acs.org/doi/10.1021/acs.cgd.1c00854>. Acesso em: 16 Abril 2025. <https://doi.org/10.1021/acs.cgd.1c00854>

SAGHIR, S. et al. Review, recent advancements in zeolitic imidazole frameworks-67 (ZIF-67) and its derivatives for the adsorption of antibiotics. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 12, n. 4, p. 113166, 2024. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S221334372401296X>. Acesso em: 16 Abril 2025. <https://doi.org/10.1016/j.jece.2024.113166>

ŞAHİN, F.; TOPUZ, B.; KALIPÇILAR, H. Synthesis of ZIF-7, ZIF-8, ZIF-67 and ZIF-L from recycled mother liquors. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 261, p. 259-267, 2018. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1387181117307412>. Acesso em: 16 Abril 2025. <https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2017.11.020>

SAHU, K. P. et al. Nanomaterials via ZIF-8: Preparations, catalytic and drug delivery applications. **Chemical Engineering Journal**, v. 508, p. 160663, 2025. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1385894725014846>. Acesso em: 16 Abril 2025. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2025.160663>

SALIBA, D. et al. Crystal Growth of ZIF-8, ZIF-67, and Their Mixed-Metal Derivatives. **Journal of the American Chemical Society**, v. 140, n. 5, p. 1812-1823, 2018. Disponível em: <https://pubs.acs.org/doi/10.1021/jacs.7b11589>. Acesso em: 16 Abril 2025. <https://doi.org/10.1021/jacs.7b11589>

SANI, M. A.; KHEZERLOU, A.; MCCLEMENTS, D. J. Zeolitic imidazolate frameworks (ZIFs): Advanced nanostructured materials to enhance the functional performance of food packaging materials. **Advances in Colloid and Interface Science**, v. 327, p. 103153, 2024. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0001868624000769>. Acesso em: 16 Abril 2025. <https://doi.org/10.1016/j.cis.2024.103153>

SANKAR, S. S. et al. Electrospun Fe-Incorporated ZIF-67 Nanofibers for Effective Electrocatalytic Water Splitting. **Inorganic Chemistry**, v. 60, n. 6, p. 4034-4046, 2021. Disponível em: <https://pubs.acs.org/doi/10.1021/acs.inorgchem.1c00097>. Acesso em: 16 Abril 2025. <https://doi.org/10.1021/acs.inorgchem.1c00097>

SANTAYA, M. et al. Exsolution versus particle segregation on (Ni,Co)-doped and undoped SrTi_{0.3}Fe_{0.7}O_{3-δ} perovskites: Differences and influence of the reduction path on the final system nanostructure. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 48, n. 98, p. 38842-38853, 2023. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0360319923031567>. Acesso em: 16 Abril 2025. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2023.06.203>

SANTOS, J. et al. Development and characterisation of a continuous phase based on a fumed silica and a green surfactant with emulsion applications. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, v. 555, p. 351-357, 2018. Disponível em:

<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0927775718306204>. Acesso em: 16 Abril 2025. <https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2018.07.017>

SÁPI, A. et al. Metallic Nanoparticles in Heterogeneous Catalysis. **Catalysis Letters**, v. 151, n. 8, p. 2153-2175, 2021. Disponível em: <https://link.springer.com/article/10.1007/s10562-020-03477-5>. Acesso em: 16 Abril 2025. <https://doi.org/10.1007/s10562-020-03477-5>

SCHEJN, A. et al. Controlling ZIF-8 nano- and microcrystal formation and reactivity through zinc salt variations. **CrystEngComm**, v. 16, n. 21, p. 4493-4500, 2014. Disponível em: <https://pubs.rsc.org/en/content/articlelanding/2014/ce/c3ce42485e>. Acesso em: 16 Abril 2025. <https://doi.org/10.1039/C3CE42485E>

SCHLÖGL R. Ammonia Synthesis. In: ERTL, G.; KNOZINGER, H.; WEITKAMP, J. **Handbook of Heterogeneous Catalysis**. Weinheim: Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA. 2008, p. 2501-2575.

SCHMAL, M. **Heterogeneous Catalysis and Its Industrial Applications**. Berlin: Springer, 2016.

SCHÜTH, F.; UNGER, K. Precipitation and Coprecipitation. In: ERTL, G.; KNOZINGER, H.; WEITKAMP, J. **Preparation of Solid Catalysts**. Weinheim: WILEY-VCH Verlag GmbH. 1999, p. 60-75

SCHOTT, J. A. et al. FTIR investigation of the interfacial properties and mechanisms of CO₂ sorption in porous ionic liquids. **Green Chemical Engineering**, v. 2, n. 4, p. 392-401, 2021. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S2666952821000674>. Acesso em: 16 Abril 2025. <https://doi.org/10.1016/j.gce.2021.09.003>

SCHWARZ, J. A.; CONTESCU, C.; CONTESCU, A. Methods for Preparation of Catalytic Materials. *Chemical Reviews*, v. 95, n. 3, p. 477–510, 1995. Disponível em: <https://pubs.acs.org/doi/10.1021/cr00035a002>. Acesso em: 16 Abril 2025. <https://doi.org/10.1021/cr00035a002>

SEZER, N. et al. Superparamagnetic nanoarchitectures: Multimodal functionalities and applications. **Journal of Magnetism and Magnetic Materials**, v. 538, p. 168300, 2021. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S030488532100576X>. Acesso em: 16 Abril 2025. <https://doi.org/10.1016/j.jmmm.2021.168300>

SHAHSAVARI, M. et al. Green Synthesis of Zeolitic Imidazolate Frameworks: A Review of Their Characterization and Industrial and Medical Applications. **Materials**, v. 15, n. 2, p. 447, 2022. Disponível em: <https://www.mdpi.com/1996-1944/15/2/447>. Acesso em: 16 Abril 2025. <https://doi.org/10.3390/ma15020447>

SHAHSAVARI, M. et al. Synthesis and Characterization of GO/ZIF-67 Nanocomposite: Investigation of Catalytic Activity for the Determination of Epinine in the Presence of Dobutamine. **Micromachines**, v. 13, n. 1, p. 88, 2022. Disponível em: <https://www.mdpi.com/2072-666X/13/1/88>. Acesso em: 16 Abril 2025. <https://doi.org/10.3390/mi13010088>

SHEIK, A. et al. ZIF-8 nanocarriers synthesized by co-encapsulating resveratrol and cellulase for biomedical applications. **International Journal of Biological Macromolecules**, v. 283, p. 137756, 2024. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0141813024085660>. Acesso em: 16 Abril 2025. <https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2024.137756>

SHI, T. et al. Efficient detection of hazardous H₂S gas using multifaceted Co₃O₄/ZnO hollow nanostructures. **Chemosphere**, v. 287, p. 132178, 2022. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0045653521026503>. Acesso em: 16 Abril 2025. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2021.132178>

SHIBA, N. C. et al. Role of CoO-Co nanoparticles supported on SiO₂ in Fischer-Tropsch synthesis: Evidence for enhanced CO dissociation and olefin hydrogenation. **Fuel Processing Technology**, v. 216, p. 106781, 2021. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0378382021000606>. Acesso em: 16 Abril 2025. <https://doi.org/10.1016/j.fuproc.2021.106781>

SHIBA, N. C. et al. Effect of Pre-Treatment Conditions on the Activity and Selectivity of Cobalt-Based Catalysts for CO Hydrogenation. **Reactions**, v. 2, n. 3, p. 258-274, 2021. Disponível em: <https://www.mdpi.com/2624-781X/2/3/16>. Acesso em: 16 Abril 2025. <https://doi.org/10.3390/reactions2030016>

SHOPSKA, M. et al. Biogenic iron compounds: XRD, Mossbauer and FTIR study. **Central European Journal of Chemistry**, v. 11, n. 2, p. 215-227, 2013. Disponível em: <https://link.springer.com/article/10.2478/s11532-012-0148-5>. Acesso em: 16 Abril 2025. <https://doi.org/10.2478/s11532-012-0148-5>

SILVA, Lidiane Sabino da. Síntese de catalisadores de cobalto suportados em diferentes estruturas zeolíticas visando à produção de querosene de aviação via síntese de Fischer-Tropsch. 2018. 152 f. Tese (Doutorado em Engenharia Química) - Universidade Estadual de Maringá, 2018, Maringá (PR). Disponível em: <http://repositorio.uem.br:8080/jspui/handle/1/6282>. Acesso em: 16 Abril 2025.

SOMORJAL, G. A.; CARRAZZA, J. Structure Sensitivity of Catalytic Reactions, **Industrial & Engineering Chemistry Fundamentals**, v. 25, n. 1, p. 63-69, 1986. Disponível em: <https://pubs.acs.org/doi/10.1021/i100021a009>. Acesso em: 16 Abril 2025. <https://doi.org/10.1021/i100021a009>

SONG, B. et al. In situ oxidation studies of high-entropy alloy nanoparticles. **ACS Nano**, v. 14, n. 11, p. 15131-15143, 2020. Disponível em: <https://pubs.acs.org/doi/full/10.1021/acsnano.0c05250>. Acesso em: 16 Abril 2025. <https://doi.org/10.1021/acsnano.0c05250>

SONG, Y. et al. Recent progress on ZIF-8 based MOF derivatives for electrocatalysis. **Coordination Chemistry Reviews**, v. 499, p. 215492, 2024. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0010854523004812>. Acesso em: 16 Abril 2025. <https://doi.org/10.1016/j.ccr.2023.215492>

STEVENSON, D. P. Ionization and dissociation by electron impact: Cyanogen, hydrogen cyanide, and cyanogen chloride and the dissociation energy of cyanogen. **The Journal of Chemical Physics**, v. 18, n. 10, p. 1347-1351, 1950. Disponível em: <https://pubs.aip.org/aip/jcp/article-abstract/18/10/1347/201391/Ionization-and-Dissociation-by-Electron-Impact?redirectedFrom=fulltext>. Acesso em: 16 Abril 2025. <https://doi.org/10.1063/1.1747475>

STRONGIN, D. R., SOMORJAI, G. A. A Surface Science and Catalytic Study of the Effects of Aluminum Oxide and Potassium on the Ammonia Synthesis Over Iron Single-Crystal Surfaces. In: JENNINGS, J. R. **Catalytic Ammonia Synthesis: Fundamental and Applied Catalysis**. Boston: Springer. 1991, p. 133-176.

SU, X. et al. Influence of Wurtzite ZnO Morphology on Piezophototronic Effect in Photocatalysis. **Catalysts**, v. 12, n. 9, p. 946, 2022. Disponível em: <https://www.mdpi.com/2073-4344/12/9/946>. Acesso em: 16 Abril 2025. <https://doi.org/10.3390/catal12090946>

SULAIMAN, S. et al. Review on grain size effects on thermal conductivity in ZnO thermoelectric materials. **RSC Advances**, v. 12, n. 9, p. 5428-5438, 2022. Disponível em: <https://pubs.rsc.org/en/content/articlelanding/2022/ra/d1ra06133j>. Acesso em: 16 Abril 2025. <https://doi.org/10.1039/D1RA06133J>

SUN, J. et al. Porous Co₃O₄ column as a high-performance Lithium anode material. **Journal of Porous Materials**, v. 28, n. 3, p. 889-894, 2021. Disponível em: <https://link.springer.com/article/10.1007/s10934-021-01041-z>. Acesso em: 16 Abril 2025. <https://doi.org/10.1007/s10934-021-01041-z>

SUO, Y. et al. Recent advances in cobalt-based Fischer-Tropsch synthesis catalysts. **Journal of Industrial and Engineering Chemistry**, v. 115, p. 92-119, 2022. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1226086X2200452X>. Acesso em: 16 Abril 2025. <https://doi.org/10.1016/j.jiec.2022.08.026>

TAYLOR, H. S. A theory of the catalytic surface. **Proceedings of the Royal Society of London A**, v. 108, n. 745, p. 105-111, 1925. Disponível em: <https://royalsocietypublishing.org/doi/10.1098/rspa.1925.0061>. Acesso em: 16 Abril 2025. <https://doi.org/10.1098/rspa.1925.0061>

TEIMOURI, Z.; ABATZOGLOU, N.; DALAI, A. K. Kinetics and selectivity study of fischer-tropsch synthesis to C₅+ hydrocarbons: A review. **Catalysts**, v. 11, n. 3, p. 330, 2021. Disponível em: <https://www.mdpi.com/2073-4344/11/3/330>. Acesso em: 16 Abril 2025. <https://doi.org/10.3390/catal11030330>

TEOH, W. Y. Evolution of Catalysts Design and Synthesis: From Bulk Metal Catalysts to FineWires and Gauzes, and that to Nanoparticle Deposits, Metal Clusters, and

Single Atoms. In: TEOH, W. Y.; URAKAWA, A.; NG, Y. H.; SIT, P. **Heterogeneous Catalysts: Advanced Design, Characterization and Applications**. Weinheim: WILEY-VCH GmbH. 2021, p. 3-19.

TEWARI, P. H.; CAMPBELL, A. B. Temperature dependence of point of zero charge of cobalt and nickel oxides and hydroxides. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 55, n. 3, p. 531-539, 1976. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/0021979776900631>. Acesso em: 16 Abril 2025. [https://doi.org/10.1016/0021-9797\(76\)90063-1](https://doi.org/10.1016/0021-9797(76)90063-1)

THOMMES, M. et al. Physisorption of gases, with special reference to the evaluation of surface area and pore size distribution (IUPAC Technical Report). **Pure and Applied Chemistry**, v. 87, n. 9-10, p. 1051-1069, 2015. Disponível em: <https://www.degruyterbrill.com/document/doi/10.1515/pac-2014-1117/html>. Acesso em: 16 Abril 2025. <https://doi.org/10.1515/pac-2014-1117>

THOMPSON, P.; COX, D. E.; HASTINGS, J. B. Rietveld Refinement of Debye-Scherrer Synchrotron X-ray Data from Al₂O₃. **Journal of Applied Crystallography**, v. 20, p. 79-83, 1987. Disponível em: <https://journals.iucr.org/paper?S0021889887087090>. Acesso em: 16 Abril 2025. <https://doi.org/10.1107/S0021889887087090>

THOMSON, S. J. Introductory lecture. Promotion in heterogeneous catalysis: retrospect and prospect. **Journal of the Chemical Society**, Faraday Transactions 1: Physical Chemistry in Condensed Phases, v. 83, n. 7, p. 1893-1914, 1987. Disponível em: <https://pubs.rsc.org/en/content/articlelanding/1987/f1/f19878301893>. Acesso em: 16 Abril 2025. <https://doi.org/10.1039/F19878301893>

TIAN, H. et al. Zeolitic Imidazolate Framework Coated ZnO Nanorods as Molecular Sieving to Improve Selectivity of Formaldehyde Gas Sensor. **ACS Sensors**, v. 1, n. 3, p. 243-250, 2016. Disponível em: <https://pubs.acs.org/doi/full/10.1021/acssensors.5b00236>. Acesso em: 16 Abril 2025. <https://doi.org/10.1021/acssensors.5b00236>

TOBY, B. H.; VON DREELE, R. B. GSAS-II: The genesis of a modern open-source all purpose crystallography software package. **Journal of Applied Crystallography**, v. 46, n. 2, p. 544-549, 2013. Disponível em: <https://journals.iucr.org/paper?S0021889813003531>. Acesso em: 16 Abril 2025. <https://doi.org/10.1107/S0021889813003531>

TORAD, N. L. et al. Electric double-layer capacitors based on highly graphitized nanoporous carbons derived from ZIF-67. **Chemistry - A European Journal**, v. 20, n. 26, p. 7895-7900, 2014. Disponível em: <https://chemistry-europe.onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1002/chem.201400089>. Acesso em: 16 Abril 2025. <https://doi.org/10.1002/chem.201400089>

TORRES GALVIS, H. M. et al. Iron Particle Size Effects for Direct Production of Lower Olefins from Synthesis Gas. **Journal of the American Chemical Society**, v. 134, n. 39, p. 16207-16215, 2012. Disponível em: <https://pubs.acs.org/doi/10.1021/ja304958u>. Acesso em: 16 Abril 2025. <https://doi.org/10.1021/ja304958u>

TSENG, P. SEN et al. ZIF-67 derived Co nanoparticles on ZIF-Derived carbon for hydrogen spillover and storage. **Applied Surface Science**, v. 638, p. 158097, 2023. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0169433223017762>. Acesso em: 16 Abril 2025. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2023.158097>

TUAN, D. D.; LIN, K. Y. A. ZIF-67-derived Co₃O₄ rhombic dodecahedron as an efficient non-noble-metal catalyst for hydrogen generation from borohydride hydrolysis. **Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers**, v. 91, p. 274-280, 2018. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1876107018303006>. Acesso em: 16 Abril 2025. <https://doi.org/10.1016/j.jtice.2018.05.026>

TUNCEL, D.; ÖKTE, A. N. Improved Adsorption Capacity and Photoactivity of ZnO-ZIF-8 Nanocomposites. **Catalysis Today**, v. 361, p. 191-197, 2021. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0920586120302017>. Acesso em: 16 Abril 2025. <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2020.04.014>

UGAL, J. R.; HASSAN, K. H.; ALI, I. H. Preparation of type 4A zeolite from Iraqi kaolin: Characterization and properties measurements. **Journal of the Association of Arab Universities for Basic and Applied Sciences**, v. 9, n. 1, p. 2-5, 2010. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1815385210000039>. Acesso em: 16 Abril 2025. <https://doi.org/10.1016/j.jaubas.2010.12.002>

ULLATTIL, S.G.; PERIYAT, P. Sol-Gel Synthesis of Titanium Dioxide. In: Pillai, S., Hehir, S. (eds) **Advances in Sol-Gel Derived Materials and Technologies**. Springer, Cham., 2017, p. 271-283.

URBONAVICIUS, M. et al. Production of gamma alumina using plasma-treated aluminum and water reaction byproducts. **Materials**, v. 13, n. 6, p. 1300, 2020. Disponível em: <https://www.mdpi.com/1996-1944/13/6/1300>. Acesso em: 16 Abril 2025. <https://doi.org/10.3390/ma13061300>

VASILEV, A. A. et al. Size effect of the carbon-supported bimetallic Fe-Co nanoparticles on the catalytic activity in the Fischer-Tropsch synthesis. **Fuel**, v. 310, p. 122455, 2022. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0016236121023267>. Acesso em: 16 Abril 2025. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2021.122455>

VENNA, S. R.; JASINSKI, J. B.; CARREON, M. A. Structural evolution of zeolitic imidazolate framework-8. **Journal of the American Chemical Society**, v. 132, n. 51, p. 18030-18033, 2010. Disponível em: <https://pubs.acs.org/doi/10.1021/ja109268m>. Acesso em: 16 Abril 2025. <https://doi.org/10.1021/ja109268m>

VERMA, S.; SINGH, S. K.; VERMA, P. R. P. Solidified SNEDDS of loratadine: Formulation using hydrophilic and hydrophobic grades of Aerosil®, pharmacokinetic evaluations and in vivo-in silico predictions using GastroPlus™. **RSC Advances**, v. 6, n. 4, p. 3099-3116, 2016. Disponível em:

<https://pubs.rsc.org/en/content/articlelanding/2016/ra/c5ra21796b>. Acesso em: 16 Abril 2025. <https://doi.org/10.1039/C5RA21796B>

VICTORIA, S. G.; EZHIL RAJ, A. M.; RAVIDHAS, C. An insight in the structural, morphological, electrical and optical properties of spray pyrolysed Co₃O₄ thin films. **Materials Chemistry and Physics**, v. 162, p. 852-859, 2015. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0254058415302091>. Acesso em: 16 Abril 2025. <https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2015.07.015>

VOGT, C.; WECKHUYSEN, B. M. The concept of active site in heterogeneous catalysis. **Nature Reviews Chemistry**, v. 6, p. 89-111, 2022. Disponível em: <https://www.nature.com/articles/s41570-021-00340-y>. Acesso em: 16 Abril 2025. <https://doi.org/10.1038/s41570-021-00340-y>

VOLLATH, D. Agglomeration of particles stored in a box. **FirePhysChem**, v. 3, n. 3, p. 275-280, 2023. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S2667134423000135?via%3Dihub>. Acesso em: 16 Abril 2025. <https://doi.org/10.1016/j.fpc.2023.03.007>

WANG, B. et al. The influence of zinc hydroxystannate on reducing toxic gases (CO, NO_x and HCN) generation and fire hazards of thermoplastic polyurethane composites. **Journal of Hazardous Materials**, v. 314, p. 260-269, 2016. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0304389416303703>. Acesso em: 16 Abril 2025. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2016.04.029>

WANG, C. et al. Oxidative wear behaviors of Inconel 625 alloy in a simulated rotary calcination furnace environment at 600 and 800 °C. **Tribology International**, v. 200, p. 110133, 2024. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0301679X24008855?via%3Dihub>. Acesso em: 16 Abril 2025. <https://doi.org/10.1016/j.triboint.2024.110133>

WANG, C. Y. et al. Pore morphology and topology of zeolite imidazolate framework ZIF-67 revealed by small-angle X-ray scattering. **Journal of the Chinese Chemical Society**, v. 68, n. 3, p. 500-506, 2021. Disponível em: <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/abs/10.1002/jccs.202000561>. Acesso em: 16 Abril 2025. <https://doi.org/10.1002/jccs.202000561>

WANG, G. et al. Recent advances in immunotherapy-involved combination cancer therapy based on ZIF-8. **AIP Advances**, v. 14, n. 10, p. 100704, 2024. Disponível em: <https://pubs.aip.org/aip/adv/article/14/10/100704/3317565/Recent-advances-in-immunotherapy-involved>. Acesso em: 16 Abril 2025. <https://doi.org/10.1063/5.0232660>

WANG, L. et al. ZIF-67-Derived N-Doped Co/C Nanocubes as High-Performance Anode Materials for Lithium-Ion Batteries. **ACS Applied Materials and Interfaces**, v. 11, n. 18, p. 16619-16628, 2019. Disponível em: <https://pubs.acs.org/doi/10.1021/acsami.9b03365>. Acesso em: 16 Abril 2025. <https://doi.org/10.1021/acsami.9b03365>

WANG, M. et al. Metal-organic frameworks (ZIF-67) as efficient cocatalysts for photocatalytic reduction of CO₂: The role of the morphology effect. **Journal of Materials Chemistry A**, v. 6, n. 11, p. 4768-4775, 2018. Disponível em: <https://pubs.rsc.org/en/content/articlelanding/2018/ta/c8ta00154e>. Acesso em: 16 Abril 2025. <https://doi.org/10.1039/C8TA00154E>

WANG, M. et al. Unraveling the tunable selectivity on cobalt oxide and metallic cobalt sites for CO₂ hydrogenation. **Chemical Engineering Journal**, v. 446, p. 137217, 2022. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1385894722027061>. Acesso em: 16 Abril 2025. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2022.137217>

WANG, S. et al. Synthesis of γ -alumina via precipitation in ethanol. **Materials Letters**, v. 62, n. 20, p. 3552-3554, 2008. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0167577X08003200?via%3Dihub>. Acesso em: 16 Abril 2025. <https://doi.org/10.1016/j.matlet.2008.03.048>

WANG, W. T. et al. Thermal stability and exothermic behaviour of imidazole ionic liquids with different anion types under oxidising and inert atmospheres. **Journal of Molecular Liquids**, v. 343, p. 117691, 2021. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0167732221024168>. Acesso em: 16 Abril 2025. <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2021.117691>

WANG, Y. et al. CO₂ hydrogenation over heterogeneous catalysts at atmospheric pressure: from electronic properties to product selectivity. **Green Chemistry**, v. 23, n. 1, p. 249-267, 2021. Disponível em: <https://pubs.rsc.org/en/content/articlelanding/2021/gc/d0gc03506h>. Acesso em: 16 Abril 2025. <https://doi.org/10.1039/D0GC03506H>

WANG, Z. et al. Core-shell carbon materials derived from metal-organic frameworks as an efficient oxygen bifunctional electrocatalyst. **Nano Energy**, v. 30, p. 368-378, 2016. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S2211285516304359>. Acesso em: 16 Abril 2025. <https://doi.org/10.1016/j.nanoen.2016.10.017>

WEI, J.; IGLESIA, E. Mechanism and Site Requirements for Activation and Chemical Conversion of Methane on Supported Pt Clusters and Turnover Rate Comparisons among Noble Metals. **Journal of Physical Chemistry B**, v. 108, n. 13, p. 4094-4103, 2004. Disponível em: <https://pubs.acs.org/doi/10.1021/jp036985z>. Acesso em: 16 Abril 2025. <https://doi.org/10.1021/jp036985z>

WEI, S. et al. Prussian Blue Analogue-Derived Co₃O₄ as Catalysts for Enhanced Selective Oxidation of Cyclohexane Using Molecular Oxygen. **ACS Applied Materials and Interfaces**, v. 16, n. 6, p. 7252-7264, 2024. Disponível em: <https://pubs.acs.org/doi/10.1021/acsami.3c17478>. Acesso em: 16 Abril 2025. <https://doi.org/10.1021/acsami.3c17478>

WEI, T. et al. Metal-organic framework-derived Co₃O₄ modified nickel foam-based dendrite-free anode for robust lithium metal batteries. **Chinese Chemical Letters**, v. 34, n. 8, p. 107947, 2023. Disponível em:

<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1001841722009585>. Acesso em: 16 Abril 2025. <https://doi.org/10.1016/j.ccllet.2022.107947>

WILLS, B. A.; FINCH, J. A. **Wills' Mineral Processing Technology: An Introduction to the Practical Aspects of Ore Treatment and Mineral Recovery**. Oxford: Elsevier Ltd. 2016.

WU, C. et al. Unveiling the thermolysis natures of ZIF-8 and ZIF-67 by employing: In situ structural characterization studies. **Physical Chemistry Chemical Physics**, v. 21, n. 32, p. 17571-17577, 2019. Disponível em: <https://pubs.rsc.org/en/content/articlelanding/2019/cp/c9cp02582k>. Acesso em: 16 Abril 2025. <https://doi.org/10.1039/C9CP02582K>

XIA, Y. F. et al. Residual ZnNx moieties in ZIF-8 derived catalysts: Protective and synergistic effects for oxygen reduction. **Journal of Catalysis**, v. 429, p. 115296, 2024. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0021951724000095>. Acesso em: 16 Abril 2025. <https://doi.org/10.1016/j.jcat.2024.115296>

XIAN, J. et al. Enhanced specific surface area of ZIF-8 derived ZnO induced by sulfuric acid modification for high-performance acetone gas sensor. **Applied Surface Science**, v. 614, p. 156175, 2023. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0169433222037035>. Acesso em: 16 Abril 2025. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2022.156175>

XILI, D.; ZHOU, Q.; ZHANG, L. Well-defined Co-N-C catalyst based on ZIF-67 in mixed solvents with low amount of ligands for efficient oxygen reduction reaction. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 911, p. 165072, 2022. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0925838822014633>. Acesso em: 16 Abril 2025. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2022.165072>

XING, X. et al. Recent advances in small-angle scattering techniques for MOF colloidal materials. **Advances in Colloid and Interface Science**, v. 329, p. 103162, 2024. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S000186862400085X>. Acesso em: 16 Abril 2025. <https://doi.org/10.1016/j.cis.2024.103162>

XU, H. et al. Synthesis and Microwave Absorption Properties of Core-Shell Structured Co₃O₄-PANI Nanocomposites. **Journal of Nanomaterials**, v. 2015, 2015. Disponível em: <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1155/2015/845983>. Acesso em: 16 Abril 2025. <https://doi.org/10.1155/2015/845983>

XU, X. et al. Ex situ synthesis of magnetically exchange coupled SrFe₁₂O₁₉/Fe-Co composites. **AIP Advances**, v. 6, n. 5, p. 056026, 2016. Disponível em: <https://pubs.aip.org/aip/adv/article/6/5/056026/1003905/Ex-situ-synthesis-of-magnetically-exchange-coupled>. Acesso em: 16 Abril 2025. <https://doi.org/10.1063/1.4944703>

XU, Y. et al. Fe-Doped CoP Flower-Like Microstructure on Carbon Membrane as Integrated Electrode with Enhanced Sodium Ion Storage. **Chemistry - A European**

Journal, v. 26, n. 6, p. 1298-1305, 2020. Disponível em: <https://chemistry-europe.onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1002/chem.201904637>. Acesso em: 16 Abril 2025. <https://doi.org/10.1002/chem.201904637>

YANG, R. et al. Nitrogen-Doped Porous Carbon-ZnO Nanopolyhedra Derived from ZIF-8: New Materials for Photoelectrochemical Biosensors. **ACS Applied Materials and Interfaces**, v. 9, n. 49, p. 42482-42491, 2017. Disponível em: <https://pubs.acs.org/doi/10.1021/acsami.7b10856>. Acesso em: 16 Abril 2025. <https://doi.org/10.1021/acsami.7b10856>

YANG, X. et al. 3D Electron-Rich ZIF-67 Coordination Compounds Based on 2-Methylimidazole: Synthesis, Characterization and Effect on Thermal Decomposition of RDX, HMX, CL-20, DAP-4 and AP. **Molecules**, v. 27, n. 23, p. 8370, 2022. Disponível em: <https://www.mdpi.com/1420-3049/27/23/8370>. Acesso em: 16 Abril 2025. <https://doi.org/10.3390/molecules27238370>

YEUNG, H. H. -M. et al. Control of Metal–Organic Framework Crystallization by Metastable Intermediate Pre-equilibrium Species. **Angewandte Chemie - International Edition**, v. 58, n. 2, p. 566-571, 2019. Disponível em: <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/abs/10.1002/anie.201810039>. Acesso em: 16 Abril 2025. <https://doi.org/10.1002/anie.201810039>

YOON, R. H.; SALMAN, T.; DONNAY, G. Predicting points of zero charge of oxides and hydroxides. **Journal of Colloid And Interface Science**, v. 70, n. 3, p. 483-493, 1979. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/0021979779900560>. Acesso em: 16 Abril 2025. [https://doi.org/10.1016/0021-9797\(79\)90056-0](https://doi.org/10.1016/0021-9797(79)90056-0)

YOUSSEF, H. F. et al. Novel synthesis method of micronized Ti-Zeolite Na-A and cytotoxic activity of its silver exchanged form. **Bioinorganic Chemistry and Applications**, v. 2015, 2015. Disponível em: <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1155/2015/428121>. Acesso em: 16 Abril 2025. <https://doi.org/10.1155/2015/428121>

YU, D. et al. Precisely tailoring ZIF-67 nanostructures from cobalt carbonate hydroxide nanowire arrays: Toward high-performance battery-type electrodes. **Journal of Materials Chemistry A**, v. 3, n. 32, p. 16688-16694, 2015. Disponível em: <https://pubs.rsc.org/en/content/articlelanding/2015/ta/c5ta04509f>. Acesso em: 16 Abril 2025. <https://doi.org/10.1039/C5TA04509F>

YURCHENKO, O. et al. Impact of particle size and morphology of cobalt oxide on the thermal response to methane examined by thermal analysis. **Journal of Sensors and Sensor Systems**, v. 10, n. 1, p. 37-42, 2021. Disponível em: <https://jsss.copernicus.org/articles/10/37/2021>. Acesso em: 16 Abril 2025. <https://doi.org/10.5194/jsss-10-37-2021>

ZHANG, H.-H. et al. Interfacial active sites on Co-Co₂C@carbon heterostructure for enhanced catalytic hydrogen generation. **Rare Metals**, v. 42, n. 6, p. 1935-1945, 2023. Disponível em: <https://link.springer.com/article/10.1007/s12598-022-02224-6>. Acesso em: 16 Abril 2025. <https://doi.org/10.1007/s12598-022-02224-6>

ZHANG, J. et al. Individual Fe-Co alloy nanoparticles on carbon nanotubes: Structural and catalytic properties. **Nano Letters**, v. 8, n. 9, p. 2738-2743, 2008. Disponível em: <https://pubs.acs.org/doi/10.1021/nl8011984>. Acesso em: 16 Abril 2025. <https://doi.org/10.1021/nl8011984>

ZHANG, J. et al. Transition from ZIF-L-Co to ZIF-67: A new insight into the structural evolution of zeolitic imidazolate frameworks (ZIFs) in aqueous systems. **CrystEngComm**, v. 17, n. 43, p. 8212-8215, 2015. Disponível em: <https://pubs.rsc.org/en/content/articlelanding/2015/ce/c5ce01531f>. Acesso em: 16 Abril 2025. <https://doi.org/10.1039/C5CE01531F>

ZHANG, J. et al. ZIF-8-derived ultrasmall ZnO nanoparticles embedded in porous carbon nanocage as anode material for lithium-ion batteries. **Ionics**, v. 30, n. 9, p. 5215-5224, 2024. Disponível em: <https://link.springer.com/article/10.1007/s11581-024-05655-6>. Acesso em: 16 Abril 2025. <https://doi.org/10.1007/s11581-024-05655-6>

ZHANG, K. et al. Research Progress of a Composite Metal Oxide Catalyst for VOC Degradation. **Environmental Science and Technology**, v. 56, n. 13, p. 9220-9236, 2022. Disponível em: <https://pubs.acs.org/doi/10.1021/acs.est.2c02772>. Acesso em: 16 Abril 2025. <https://doi.org/10.1021/acs.est.2c02772>

ZHANG, M. et al. Continuous synthesis of ZIF-67 by a microchannel mixer: A recyclable approach. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 327, p. 111423, 2021. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1387181121005497>. Acesso em: 16 Abril 2025. <https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2021.111423>

ZHANG, S. et al. Enhanced photocatalytic performance of spinel ferrite (MFe₂O₄, M=Zn, Mn, Co, Fe, Ni) catalysts: The correlation between morphology-microstructure and photogenerated charge efficiency. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 10, n. 3, p. 107702, 2022. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S2213343722005759>. Acesso em: 16 Abril 2025. <https://doi.org/10.1016/j.jece.2022.107702>

ZHANG, T. et al. Synthesis of Fe₃O₄@ZIF-8 magnetic core-shell microspheres and their potential application in a capillary microreactor. **Chemical Engineering Journal**, v. 228, p. 398-404, 2013. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1385894713006360>. Acesso em: 16 Abril 2025. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2013.05.020>

ZHANG, X. et al. ZIF-8 derived hierarchical hollow ZnO nanocages with quantum dots for sensitive ethanol gas detection. **Sensors and Actuators, B: Chemical**, v. 289, p. 144-152, 2019. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0925400519304472>. Acesso em: 16 Abril 2025. <https://doi.org/10.1016/j.snb.2019.03.090>

ZHANG, X.; TANG, D.; JIANG, G. Synthesis of zeolite NaA at room temperature: The effect of synthesis parameters on crystal size and its size distribution. **Advanced Powder Technology**, v. 24, n. 3, p. 689-696, 2013. Disponível em:

<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0921883113000034>. Acesso em: 16 Abril 2025. <https://doi.org/10.1016/j.apl.2012.12.010>

ZHANG, Y. et al. The pore size distribution and its relationship with shale gas capacity in organic-rich mudstone of Wufeng-Longmaxi Formations, Sichuan Basin, China. **Journal of Natural Gas Geoscience**, v. 1, n. 3, p. 213-220, 2016. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S2468256X16300438>. Acesso em: 16 Abril 2025. <https://doi.org/10.1016/j.jnggs.2016.08.002>

ZHANG, Y. et al. Snowflake Cu₂S@ZIF-67: A novel heterostructure substrate for enhanced adsorption and sensitive detection in BPA. **Journal of Hazardous Materials**, v. 472, p. 134524, 2024. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0304389424011038>. Acesso em: 16 Abril 2025. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2024.134524>

ZHANG, Z. et al. Efficient removal of tetracycline by a hierarchically porous ZIF-8 metal organic framework. **Environmental Research**, v. 198, p. 111254, 2021. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S001393512100548X>. Acesso em: 16 Abril 2025. <https://doi.org/10.1016/j.envres.2021.111254>

ZHAO, J. Air-Flow Impacting: A New Mechanochemical Method for Continuous, Highly Efficient, Large-Scale Synthesis of Metal–Organic Frameworks and Mechanistic Research. **Frontiers in Materials**, v. 8, p. 800820, 2021. Disponível em: <https://www.frontiersin.org/journals/materials/articles/10.3389/fmats.2021.800820/full>. Acesso em: 16 Abril 2025. <https://doi.org/10.3389/fmats.2021.800820>

ZHENG, Y. et al. Catalytic oxidation of VOCs and CO on cobalt-based Materials: Strategies and mechanisms for improving activity and stability. **Chemical Engineering Journal**, v. 484, p. 149296, 2024. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1385894724007812>. Acesso em: 16 Abril 2025. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2024.149296>

ZHONG, G.; LIU, D.; ZHANG, J. The application of ZIF-67 and its derivatives: Adsorption, separation, electrochemistry and catalysts. **Journal of Materials Chemistry A**, v. 6, n. 5, p. 1887-1899, 2018. Disponível em: <https://pubs.rsc.org/en/content/articlelanding/2018/ta/c7ta08268a>. Acesso em: 16 Abril 2025. <https://doi.org/10.1039/C7TA08268A>

ZHONG, M. et al. Recent Progress of Nanoscale Metal-Organic Frameworks in Synthesis and Battery Applications. **Advanced Science**, v. 8, n. 4, p. 2001980, 2021. Disponível em: <https://advanced.onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1002/advs.202001980>. Acesso em: 16 Abril 2025. <https://doi.org/10.1002/advs.202001980>

ZHOU, K. et al. Characterization and properties of Zn/Co zeolitic imidazolate frameworks vs. ZIF-8 and ZIF-67. **Journal of Materials Chemistry A**, v. 5, n. 3, p. 952-957, 2017. Disponível em: <https://pubs.rsc.org/en/content/articlelanding/2017/ta/c6ta07860e>. Acesso em: 16 Abril 2025. <https://doi.org/10.1039/C6TA07860E>

ZHU, S. et al. Comparative study on the thermal decomposition of structural isomers: Pyrazole and imidazole energetic materials. **Materials Chemistry and Physics**, v. 278, p. 125607, 2022. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0254058421013900>. Acesso em: 16 Abril 2025. <https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2021.125607>

ZIMMERLI, N. K. et al. Structural Dynamics Behind the Formation of α' -Ni₃Ga Alloy Nanoparticles from a Ni–Ga Phyllosilicate Dispersed on Silica Using X-ray Probes. **Chemistry of Materials**, v. 37, n. 14, p. 5312-5324, 2025. Disponível em: <https://pubs.acs.org/doi/10.1021/acs.chemmater.5c01040>. Acesso em: 27 Julho 2025. <https://doi.org/10.1021/acs.chemmater.5c01040>

ZOU, R. et al. Co₃O₄ anchored on meshy biomass carbon derived from kelp for high-performance ultracapacitor electrode. **Materials Chemistry and Physics**, v. 266, p. 124556, 2021. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0254058421003394>. Acesso em: 16 Abril 2025. <https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2021.124556>

APÊNDICE 1

TABELA A1 - REAGENTES UTILIZADOS PARA SÍNTESE DOS SUPORTES E CATALISADORES

Reagente	Marca	Pureza	N° CAS
2-Metilimidazol	Sigma Aldrich	99.0%	693-98-1
NaAlO ₂	Sigma Aldrich	100.0%	11138-49-1
Sílica Aerosil 200	Exodo	96.0%	60676-86-0
Zn(NO ₃) ₂ ·6H ₂ O	Vetec	98.0%	10196-18-6
NaOH Pérolas	Nuclear	95.0%	1310-73-2
Zeólita 4A	Diatom	79.5%	1318-02-1
Al(NO ₃) ₃ ·9H ₂ O	Vetec	98.0%	7784-27-2
CH ₃ OH	Vetec	99.8%	67-56-1
TEAOH	Sigma Aldrich	20.0%	77-98-5
Acetona	Petrus		
NH ₄ OH	Anidrol	28.0%	1336-21-6
Na ₂ CO ₃	Nuclear	99.0%	497-19-8
Co(NO ₃) ₂ ·6H ₂ O	Vetec	98.0%	13600-98-1
Fe(NO ₃) ₃ ·9H ₂ O	Neon	99.1%	7782-61-8

FONTE: O Autor (2025).

TABELA A2 - RESUMO DAS CONDIÇÕES EXPERIMENTAIS UTILIZADAS NO PREPARO DOS CATALISADORES MONOMETÁLICOS E BIMETÁLICOS.

Concentração (m/m)	Suporte	T reação	pH	T secagem	T calcinação
10%Fe	γ-Alumina	60 °C	8,1 ± 0,1	70 °C 24 h ⁻¹	400 °C
2%Co-8%Fe					
5%Co-5%Fe					
8%Co-2%Fe					
10%Co					
10%Fe	Sílica	60 °C	8,1 ± 0,1	70 °C 24 h ⁻¹	550 °C
2%Co-8%Fe					
5%Co-5%Fe					
8%Co-2%Fe					
10%Co					
10%Fe	Zeólita 4A	60 °C	8,1 ± 0,1	70 °C 12 h ⁻¹	400 °C
2%Co-8%Fe					
5%Co-5%Fe					
8%Co-2%Fe					
10%Co					
38%Co	Carbono	25 °C	N/A	80 °C 24 h ⁻¹	800 °C
40%Zn	Carbono	25 °C	N/A	40 °C 24 h ⁻¹	800 °C

FONTE: O Autor (2022).

TABELA A3 – CÁLCULO DO DIÂMETRO DOS CRISTALITOS DA ZEÓLITA 4A OBTIDO PELA EQUAÇÃO DE SCHERRER. $R^2 = 0,9183$.

Plano (hkl)	Posição 2theta	FWHM	Ø do Cristalito (nm)
200	7.19	0.27	29.24
220	10.19	0.26	31.11
222	12.49	0.23	34.52
420	16.15	0.22	36.77
442	21.73	0.22	36.59
622	24.07	0.22	37.37
642	27.20	0.21	38.80
644	30.04	0.22	37.86
664	34.29	0.22	37.36

FONTE: O Autor (2022).

TABELA A4 - CÁLCULO DO DIÂMETRO DOS CRISTALITOS DA ZIF-8 OBTIDO PELA EQUAÇÃO DE SCHERRER. $R^2 = 0,9425$.

Plano (hkl)	Posição 2theta	FWHM	Ø do Cristalito (nm)
011	7.20	0.45	17.78
002	10.28	0.38	20.74
112	12.61	0.41	19.60
103	16.34	0.40	19.89
222	17.91	0.41	19.49
314	26.57	0.44	18.64

FONTE: O Autor (2022).

TABELA A5 - CÁLCULO DO DIÂMETRO DOS CRISTALITOS DA ZIF-67 OBTIDO PELA EQUAÇÃO DE SCHERRER. $R^2 = 0,9425$.

Plano (hkl)	Posição 2theta	FWHM	Ø do Cristalito (nm)
011	7.24	0.26	30.92
002	10.29	0.24	33.51
112	12.64	0.23	35.38
222	17.94	0.22	37.03
314	26.59	0.21	39.39

FONTE: O Autor (2022).

TABELA A6 - CÁLCULO DO DIÂMETRO DOS CRISTALITOS DO ZN/C OBTIDO PELA EQUAÇÃO DE SCHERRER. $R^2 = 0,9388$.

Plano (hkl)	Posição 2theta	FWHM	Ø do Cristalito (nm)
100	31.03	0.23	35.10
002	35.53	0.25	33.10
101	33.70	0.24	34.30
102	46.87	0.29	30.13
110	55.95	0.28	31.90
103	62.26	0.32	29.21
112	67.36	0.32	29.95

FONTE: O Autor (2022).

TABELA A7 - CÁLCULO DO DIÂMETRO DOS CRISTALITOS DO CO/C OBTIDO PELA EQUAÇÃO DE SCHERRER. $R^2 = 0,9506$.

Plano (hkl)	Posição 2theta	FWHM	Ø do Cristalito (nm)
220	31.13	0.21	38.64
311	36.71	0.22	38.75
400	44.69	0.23	37.39
511	59.26	0.26	35.06
440	65.15	0.27	35.34

FONTE: O Autor (2022).

TABELA A8 – CÁLCULOS ESTEQUIOMÉTRICOS PARA DETERMINAÇÃO DO RENDIMENTO DAS AMOSTRAS DE ZIF-67 SINTETIZADAS EM METANOL.

Estequiometria Reacional para Z1							
Estequiometria	Co(NO ₃) ₂	C ₄ H ₆ N ₂	→	Co(C ₈ H ₁₀ N ₄)	HNO ₃	C ₄ H ₆ N ₂	Co(NO ₃) ₂
	1,000	26,000		0,462	0,923	25,077	0,539

Rendimento	46,15%
Razão Co:Hmim (molar)	1 : 26

Z1M

Estequiometria Reacional para Z2							
Estequiometria	Co(NO ₃) ₂	C ₄ H ₆ N ₂	→	Co(C ₈ H ₁₀ N ₄)	HNO ₃	C ₄ H ₆ N ₂	Co(NO ₃) ₂
	1,539	25,077		0,505	1,010	24,067	1,034

Rendimento	32,82%
Razão Co:Hmim (molar)	1 : 16

Z2M

Estequiometria Reacional para Z3							
Estequiometria	Co(NO ₃) ₂	C ₄ H ₆ N ₂	→	Co(C ₈ H ₁₀ N ₄)	HNO ₃	C ₄ H ₆ N ₂	Co(NO ₃) ₂
	2,034	24,067		0,737	1,474	22,593	1,297

Rendimento	36,24%
Razão Co:Hmim (molar)	1 : 12

Z3M

FONTE: O Autor (2025)

TABELA A9 – CÁLCULOS ESTEQUIOMÉTRICOS PARA DETERMINAÇÃO DO RENDIMENTO DAS AMOSTRAS DE ZIF-67 SINTETIZADAS EM SOLUÇÃO AQUOSA.

Estequiometria Reacional para Z1							
	Co(NO ₃) ₂	C ₄ H ₆ N ₂	→	Co(C ₈ H ₁₀ N ₄)	HNO ₃	C ₄ H ₆ N ₂	Co(NO ₃) ₂
Estequiometria	1,000	26,000		0,800	1,599	24,401	0,200

Rendimento	78,97%
Razão Co:Hmim (molar)	1:26

Z1H

Estequiometria Reacional para Z2							
	Co(NO ₃) ₂	C ₄ H ₆ N ₂	→	Co(C ₈ H ₁₀ N ₄)	HNO ₃	C ₄ H ₆ N ₂	Co(NO ₃) ₂
Estequiometria	1,200	24,401		1,200	2,401	22,000	0,000

Rendimento	100%
Razão Co:Hmim (molar)	1:20

Z2H

Estequiometria Reacional para Z3							
	Co(NO ₃) ₂	C ₄ H ₆ N ₂	→	Co(C ₈ H ₁₀ N ₄)	HNO ₃	C ₄ H ₆ N ₂	Co(NO ₃) ₂
Estequiometria	1,000	22,000		0,904	1,808	20,192	0,096

Rendimento	90,40%
Razão Co:Hmim (molar)	1:22

Z3H

FONTE: O Autor (2025).

TABELA A10 - CONVERSÃO DE ÁCIDO OLEICO A ESTERES ATRAVÉS DA REAÇÃO DE ESTERIFICAÇÃO.

Catalisador: ZIF-8 (0,33 g)

Tempo (h)	Titulação 1 (mL)	Titulação 2 (mL)	Titulação 3 (mL)	Média (mL)	Mols de ácido graxo (mol)	Conversão (%)
0	9,2	9,2	9,2	9,2	20,6	0,0%
2	1,7	1,8	2	1,8	4,0	80,8%
4	0,8	0,7	0,7	0,7	1,6	92,0%

FONTE: O autor (2025).

TABELA A11 - CONVERSÃO DE ÁCIDO OLEICO A ESTERES ATRAVÉS DA REAÇÃO DE ESTERIFICAÇÃO.

Catalisador: ZIF-67 (0,30 g)

Tempo (h)	Titulação 1 (mL)	Titulação 2 (mL)	Titulação 3 (mL)	Média (mL)	Mols de ácido graxo (mol)	Conversão (%)
0	9,2	9,2	9,2	9,2	20,6	0,0%
2	4,5	4,2	4,3	4,3	9,7	52,9%

FONTE: O autor (2025).

TABELA A12 - CONVERSÃO DE ÁCIDO OLEICO A ESTERES ATRAVÉS DA REAÇÃO DE ESTERIFICAÇÃO.

Catalisador: Co₃O₄ derivado da ZIF-67 (0,16 g)

Tempo (h)	Titulação 1 (mL)	Titulação 2 (mL)	Titulação 3 (mL)	Média (mL)	Mols de ácido graxo (mol)	Conversão (%)
0	9,2	9,2	9,2	9,2	20,6	0,0%
2	4,6	4,8	4,9	4,8	10,7	48,2%

FONTE: O autor (2025).

TABELA A13 - CONVERSÃO DE ÁCIDO OLEICO A ESTERES ATRAVÉS DA REAÇÃO DE ESTERIFICAÇÃO.

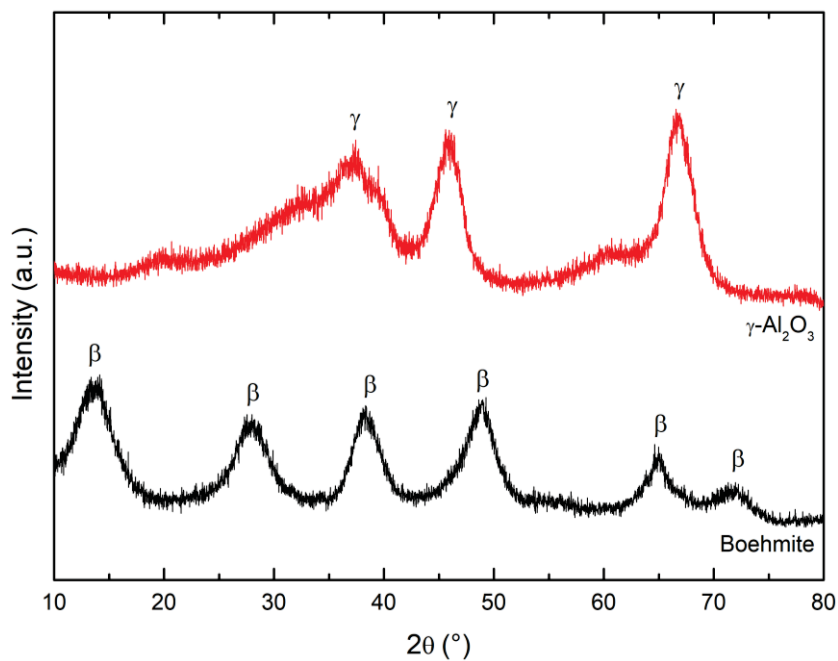
Catalisador: 2Fe-8Co/ γ -Al₂O₃ (0,36 g)

Tempo (h)	Titulação 1 (mL)	Titulação 2 (mL)	Titulação 3 (mL)	Média (mL)	Mols de ácido graxo (mol)	Conversão (%)
0	9,2	9,2	9,2	9,2	20,6	0,0%
2	8,0	8,3	8,4	8,2	18,5	10,5%

FONTE: O autor (2025).

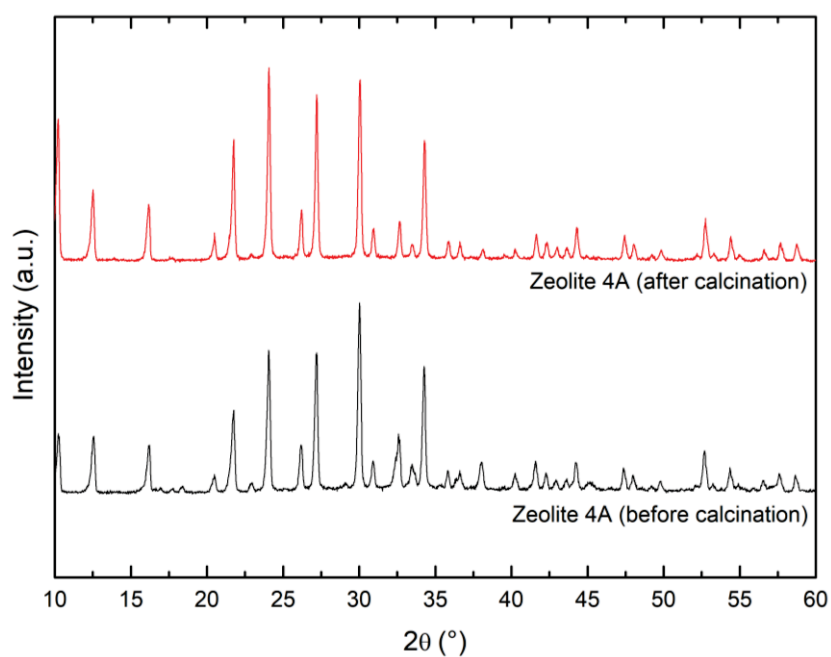
FIGURAS COMPLEMENTARES

FIGURA A1 - PADRÕES DE DRX DA BOEMITA E γ - Al_2O_3 . γ - Al_2O_3 FOI OBTIDO APÓS CALCINAÇÃO DA BOEMITA A 550 °C (2 °C MIN⁻¹) POR 5 H EM ATMOSFERA OXIDANTE.



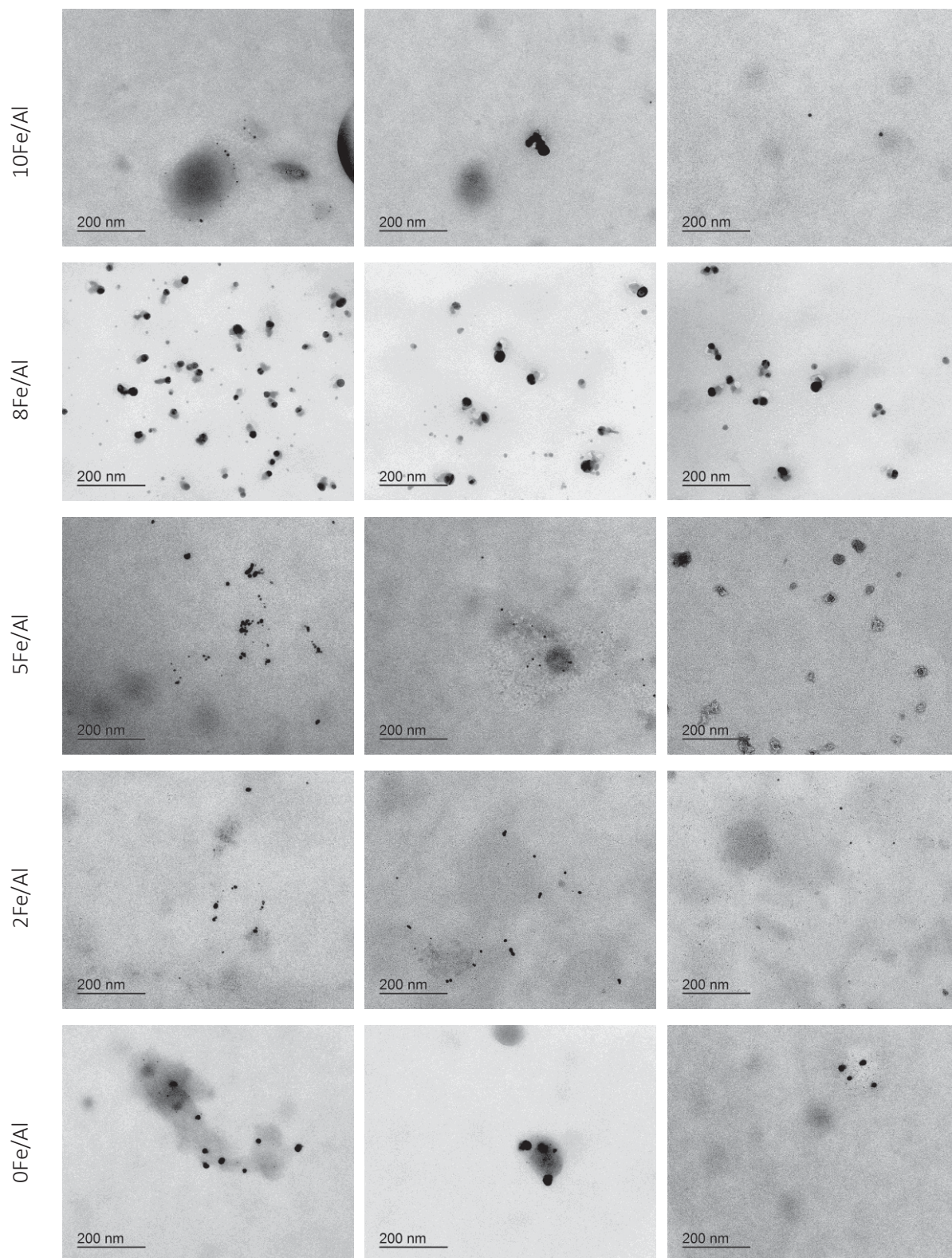
FONTE: O Autor (2025).

FIGURA A2 - PADRÕES DE DRX DA ZEÓLITA 4A ANTES E APÓS CALCINAÇÃO A 400 °C (10 °C MIN⁻¹) POR 6 H EM ATMOSFERA OXIDANTE.



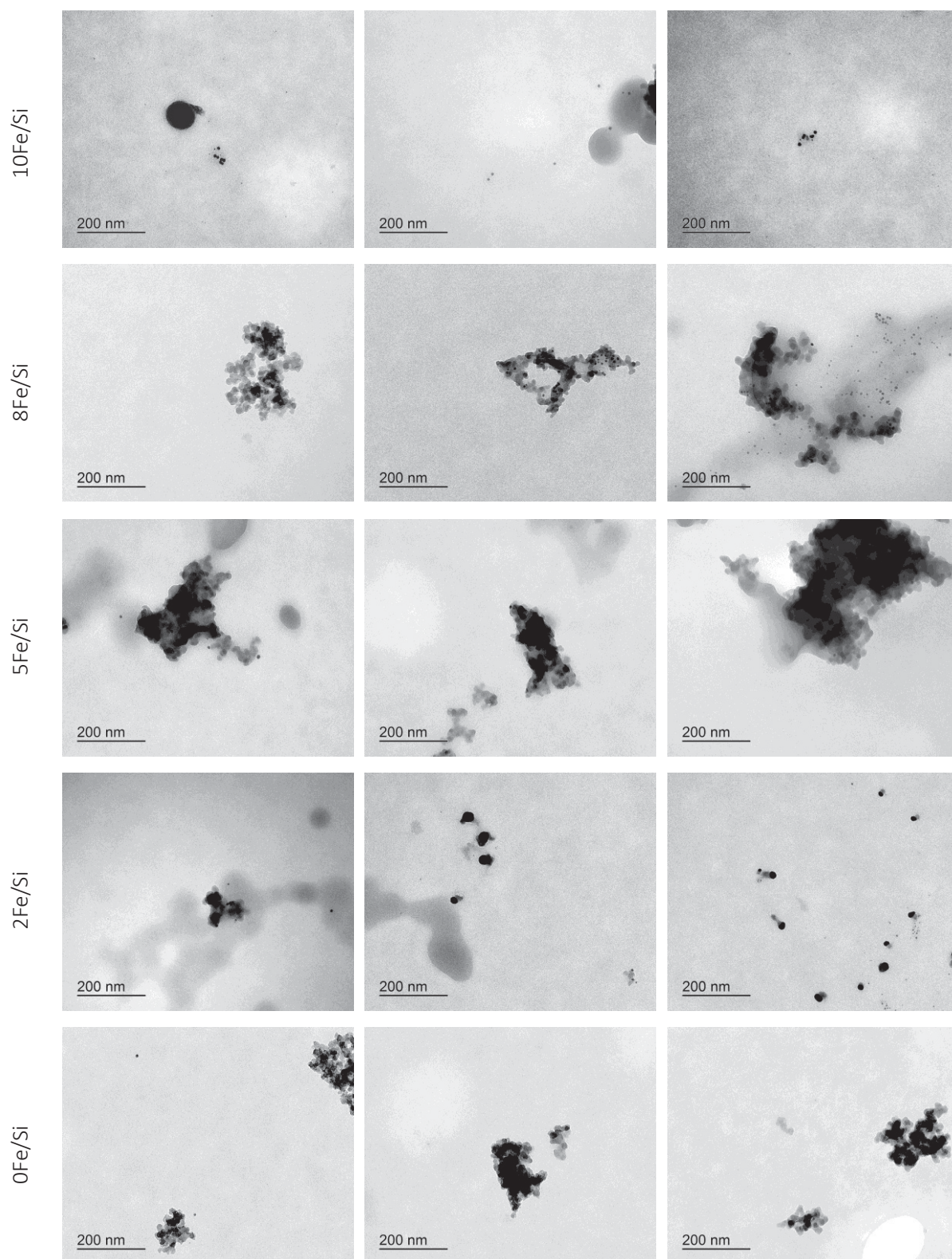
FONTE: O Autor (2025).

FIGURA A3 - MICROGRAFIAS DE MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE TRANSMISSÃO (MET) DE CATALISADORES SUPTADOS EM γ - Al_2O_3 .



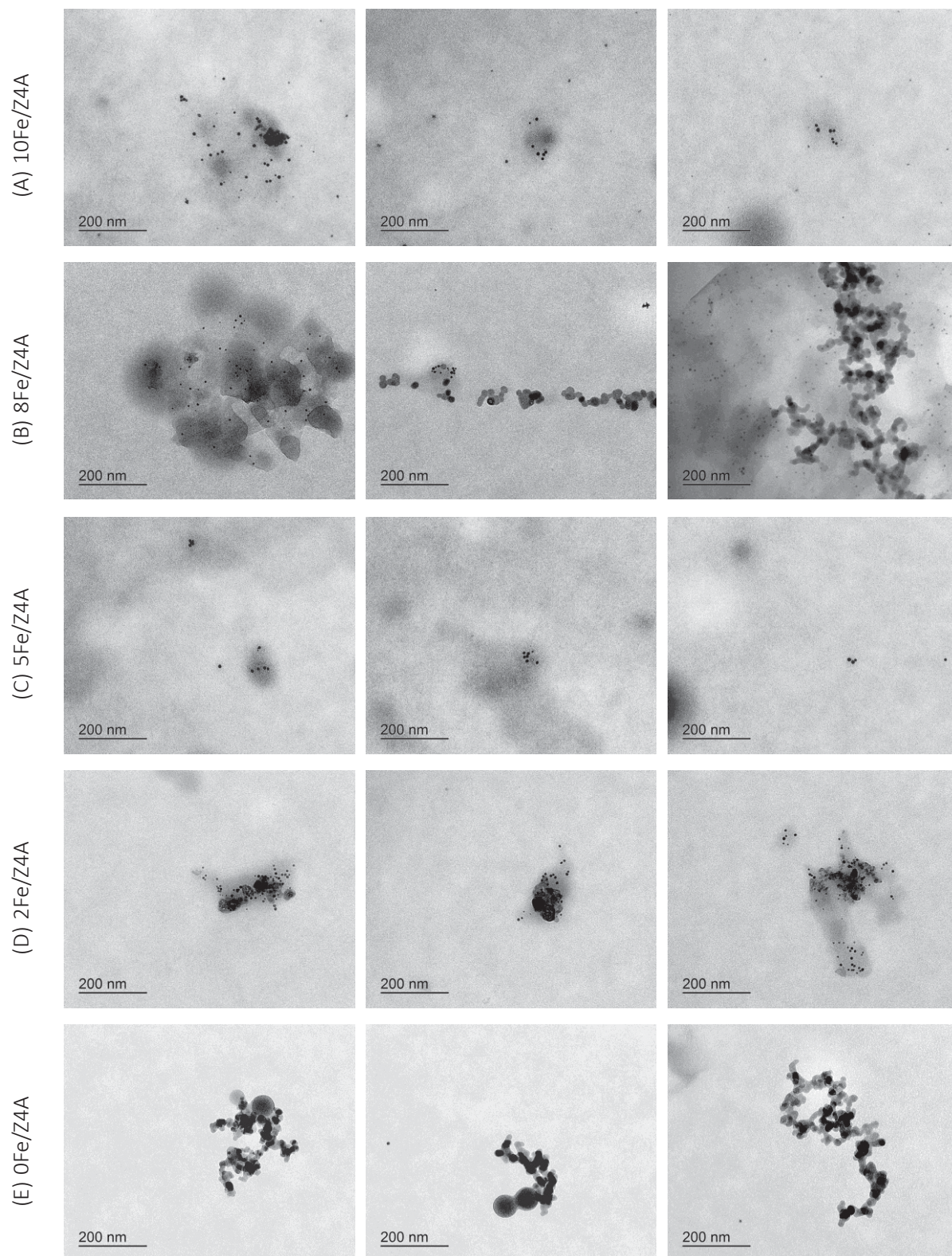
FONTE: O Autor (2025).

FIGURA A4 - MICROGRAFIAS DE MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE TRANSMISSÃO (MET) DE CATALISADORES SUPTADOS EM SÍLICA AEROSIL 200.



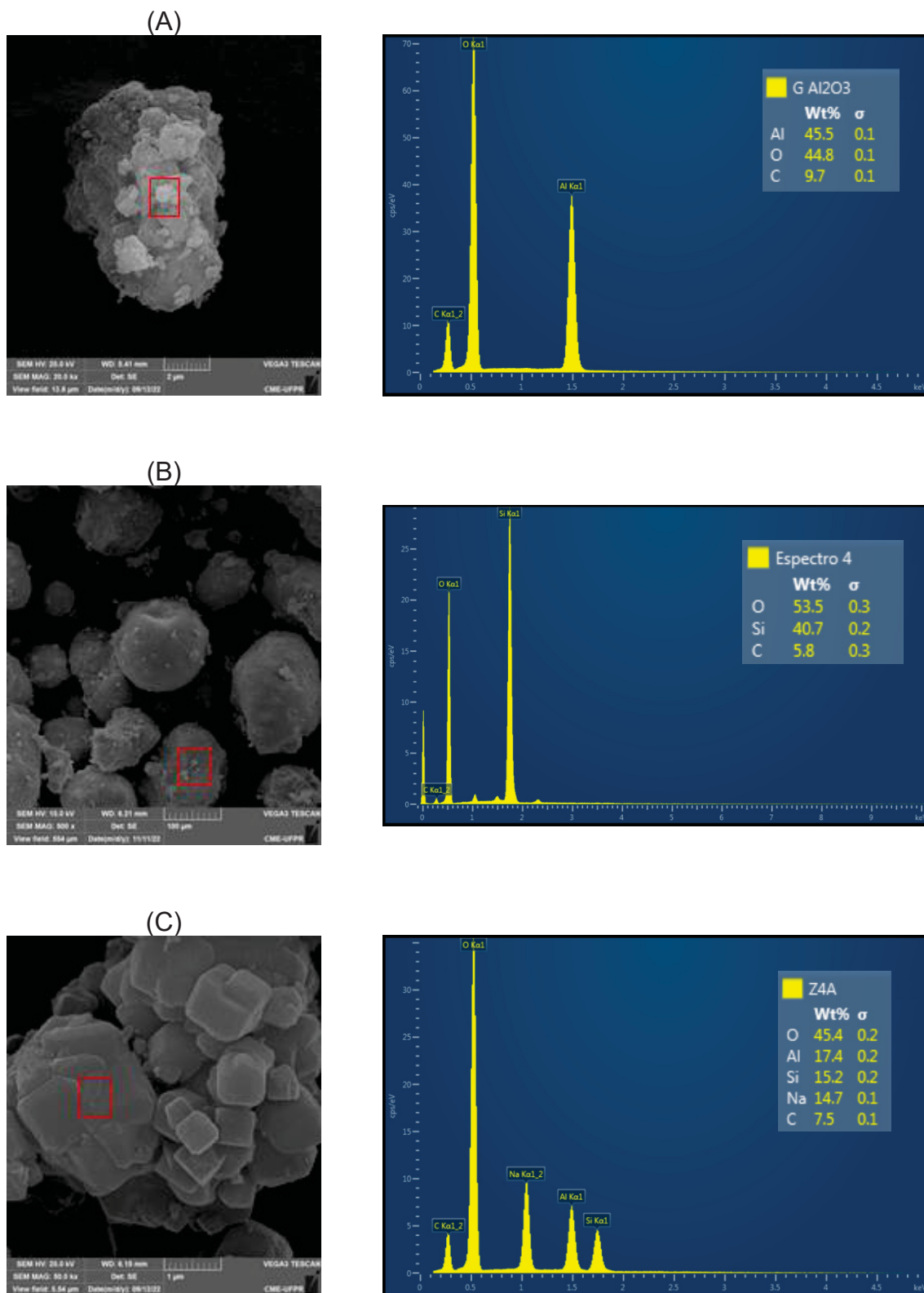
FONTE: O Autor (2025).

FIGURA A5 - MICROGRAFIAS DE MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE TRANSMISSÃO (MET) DE CATALISADORES SUPORTADOS EM ZEÓLITA 4A.



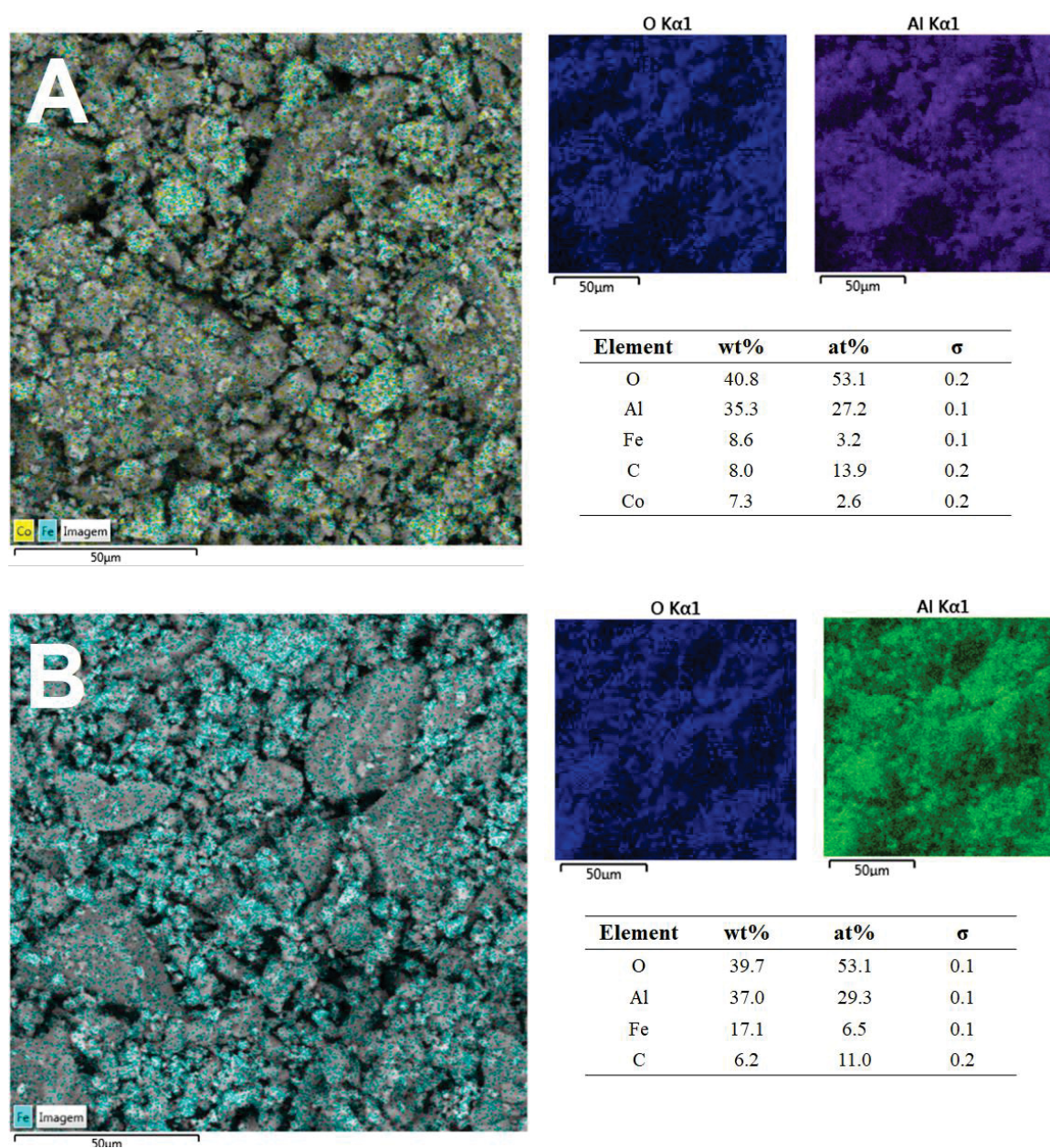
FONTE: O Autor (2025).

FIGURA A6 - MICROGRAFIAS DE MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA (MEV) E ANÁLISE DE ESPECTROSCOPIA DE ENERGIA DISPERSIVA (EDS) DE (A) γ - Al_2O_3 , (B) SÍLICA AEROSIL 200 E (C) ZEÓLITA 4A.



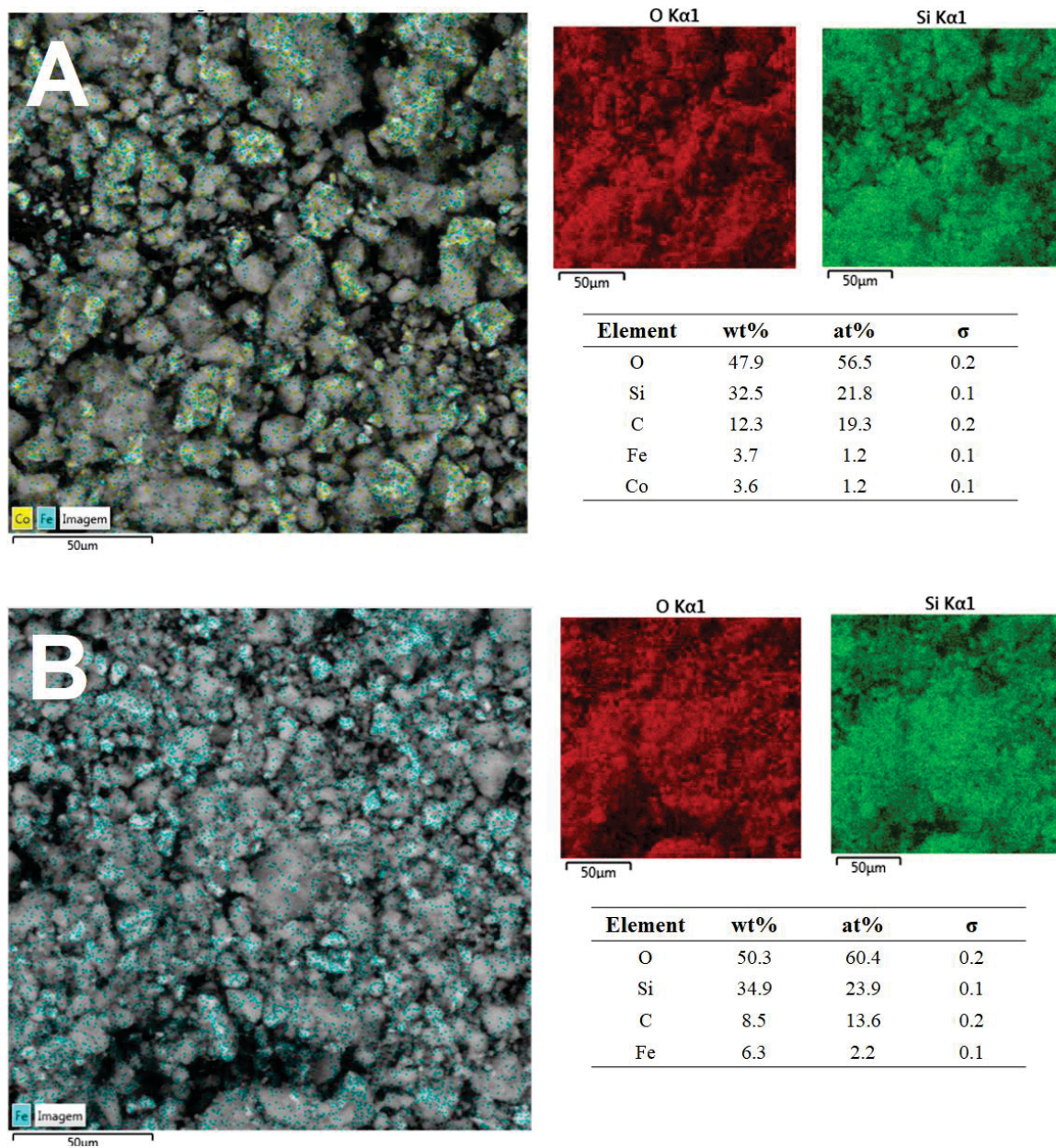
FONTE: O Autor (2025).

FIGURA A7 - MAPEAMENTO ELEMENTAR (EDS) DOS CATALISADORES (A) 5FE/AL E (B) 10FE/AL.



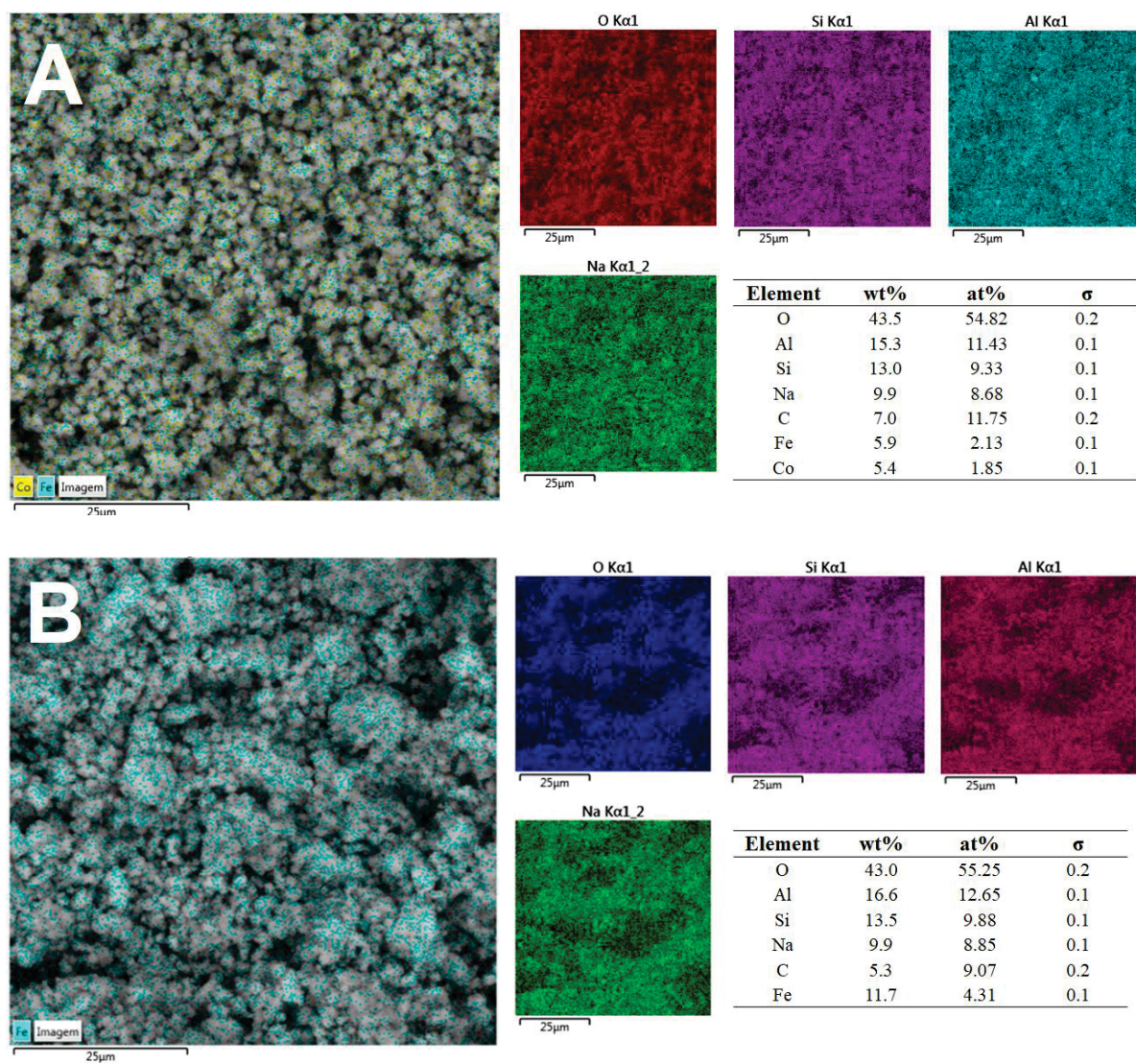
FONTE: O Autor (2025).

FIGURA A8 - MAPEAMENTO ELEMENTAR (EDS) DOS CATALISADORES (A) 5FE/SI E (B) 10FE/SI.



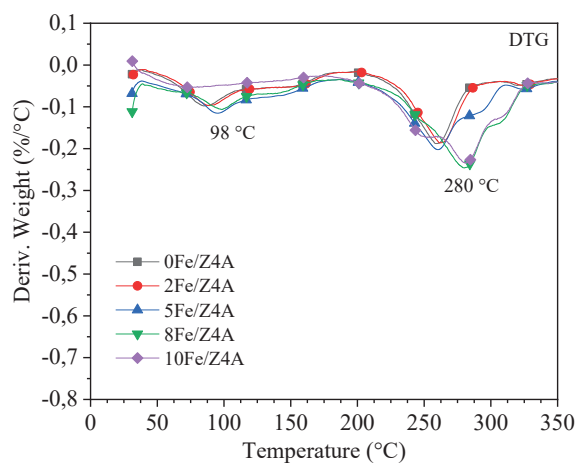
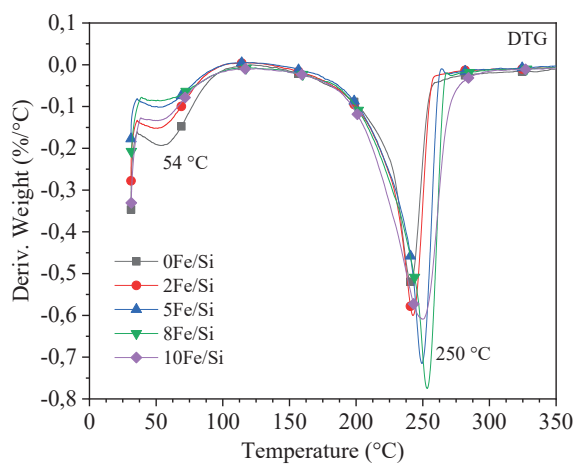
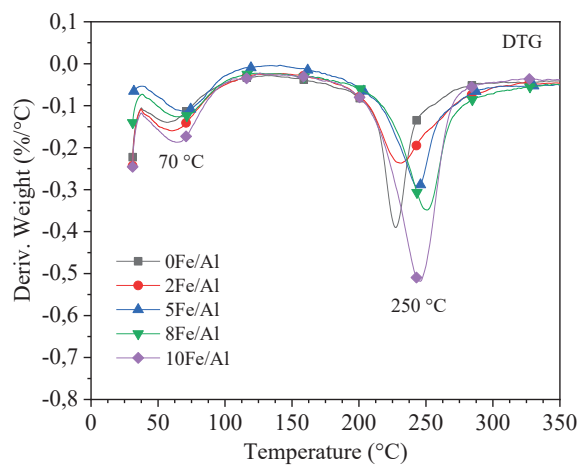
FONTE: O Autor (2025).

FIGURA A9 - MAPEAMENTO ELEMENTAR (EDS) DOS CATALISADORES (A) 5FE/Z4 E (B) 10FE/Z4.



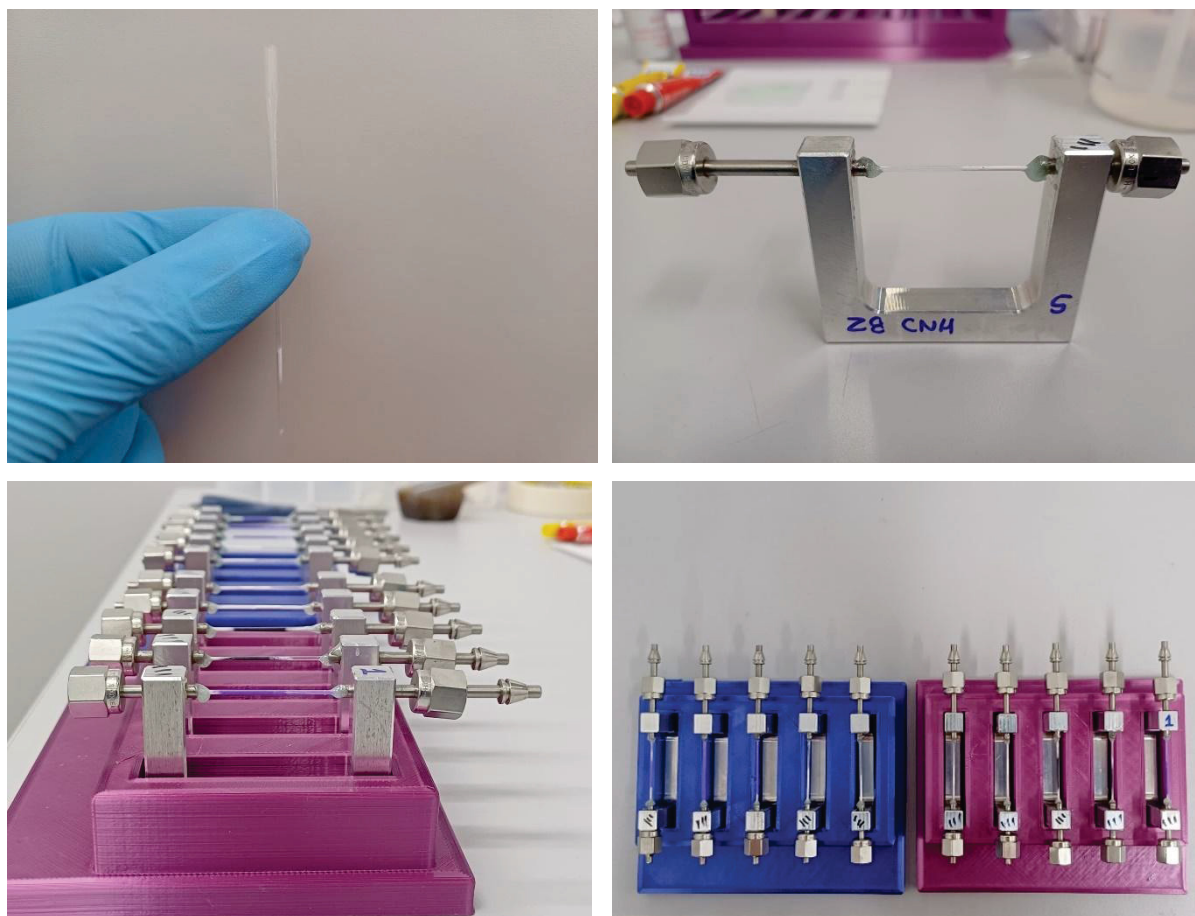
FONTE: O Autor (2025).

FIGURA A10 - TERMOGRAVIMETRIA DERIVATIVA DE (A) γ - Al_2O_3 , (B) SÍLICA AEROSIL 200 E (C) ZEÓLITA 4A.



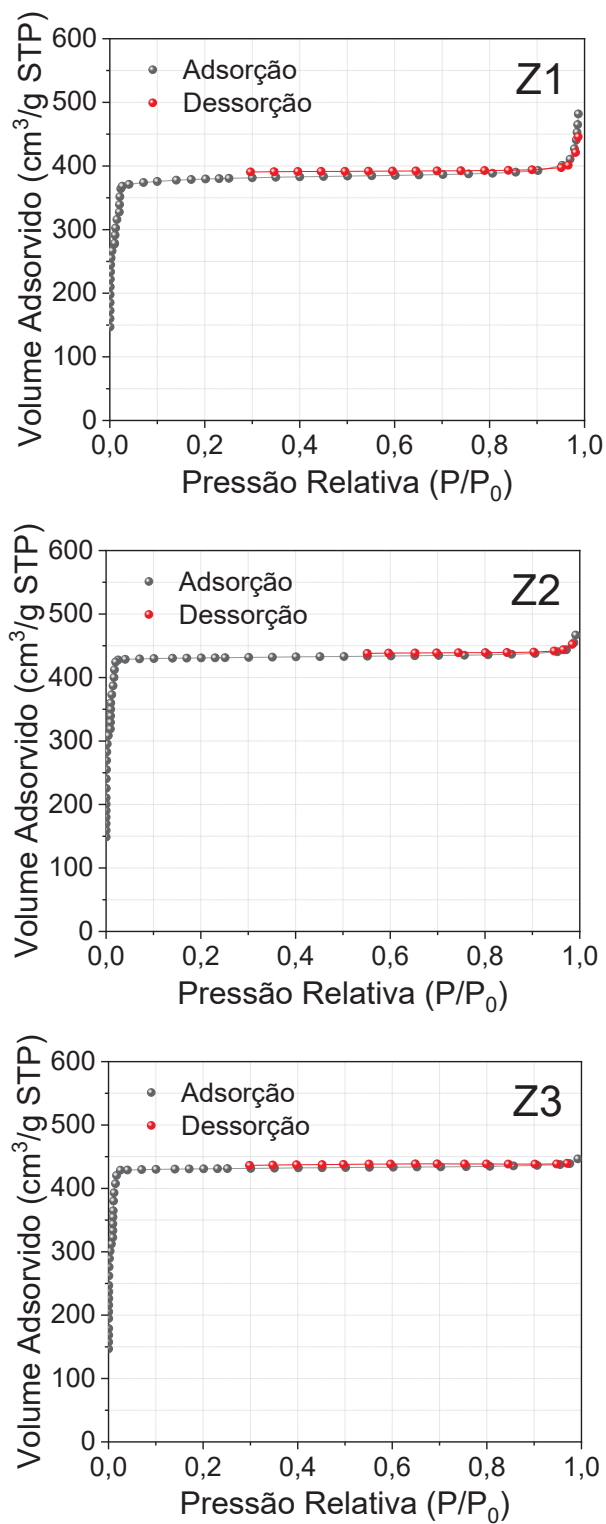
FONTE: O Autor (2025).

FIGURA A11 – PORTA AMOSTRA DE QUARTZO UTILIZADO NO PREPARO DAS AMOSTRAS DE DIFRAÇÃO DE RAIOS X *IN SITU*



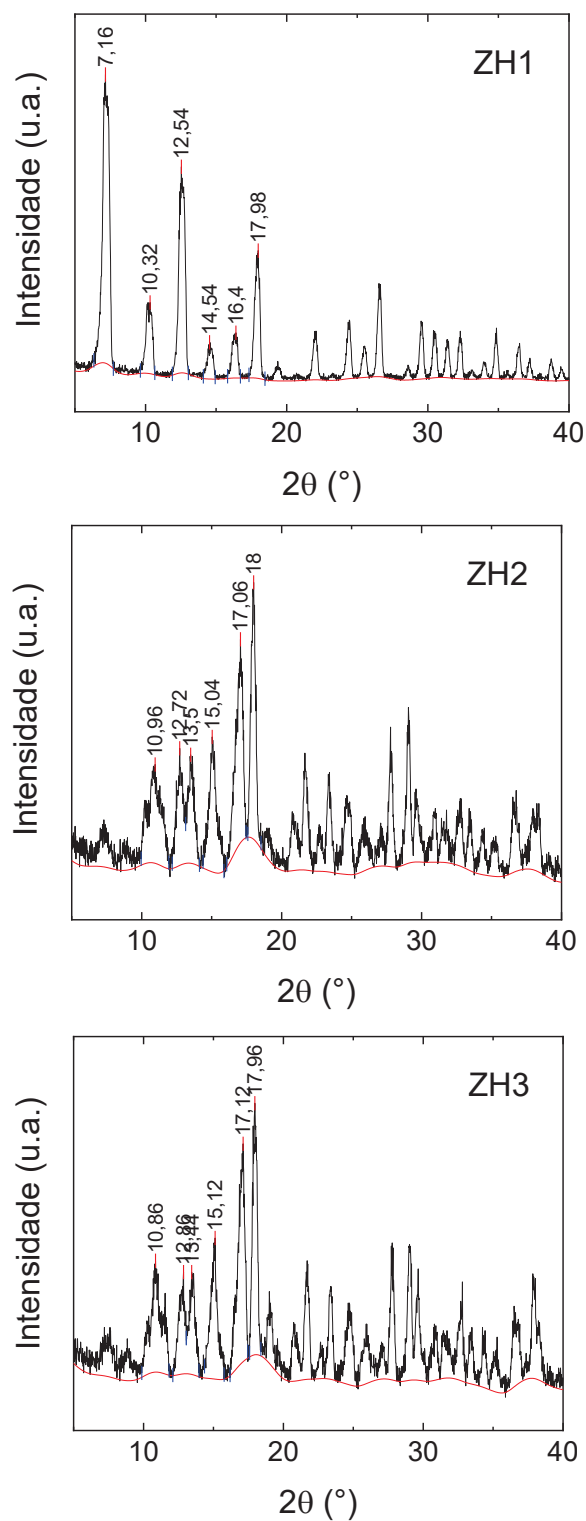
FONTE: O Autor (2025).

FIGURA A12 – ISORTERMAS DE ADSORÇÃO/DESSORÇÃO DE N₂ NAS AMOSTRAS DE ZIF-67 SINTETIZADA COM MEOH. AS NOMENCLATURAS Z1, Z2 E Z3 REPRESENTAM: SÍNTESE ORIGINAL, RECICLADO 1X E RECICLADO 2X, RESPECTIVAMENTE.



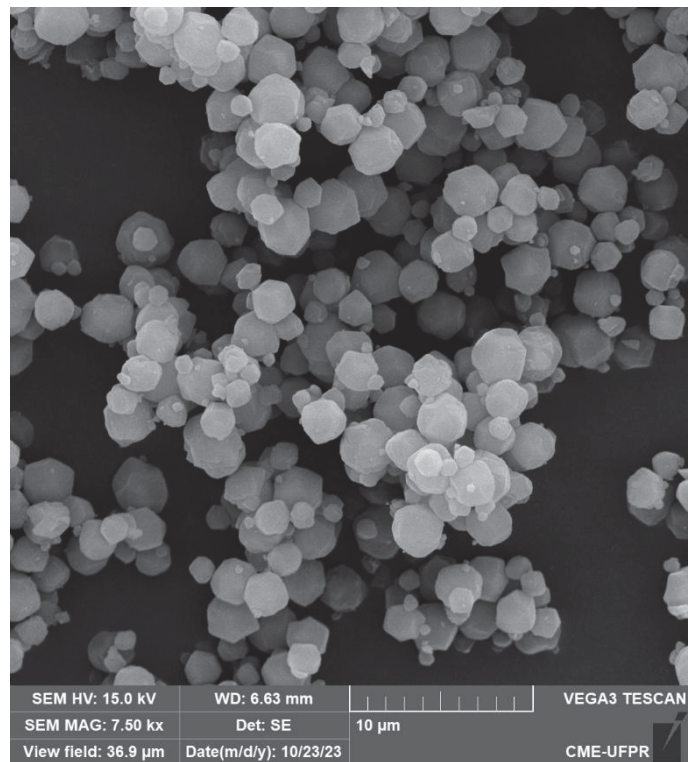
FONTE: O autor (2025).

FIGURA A13 – ANÁLISE DA ÁREA SOB A CURVA DOS SEIS PRIMEIROS PICOS DE DIFRAÇÃO DAS AMOSTRAS DE ZIF-67 SINTETIZADAS EM MEIO AQUOSO.



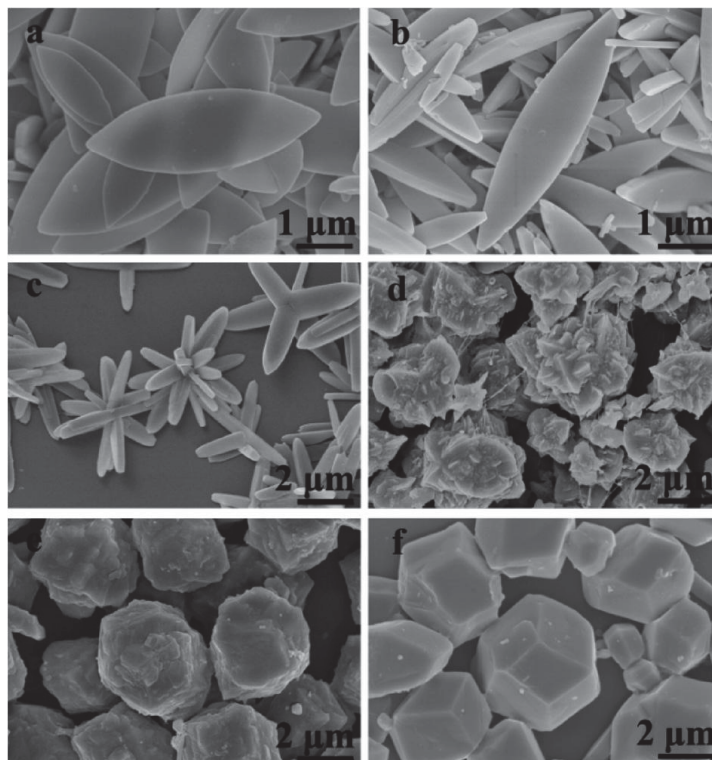
FONTE: O Autor (2025).

FIGURA A14 – IMAGEM DE MEV DA Z1H UTILIZADA PARA DETERMINAÇÃO DO DIÂMETRO DE PARTÍCULAS.



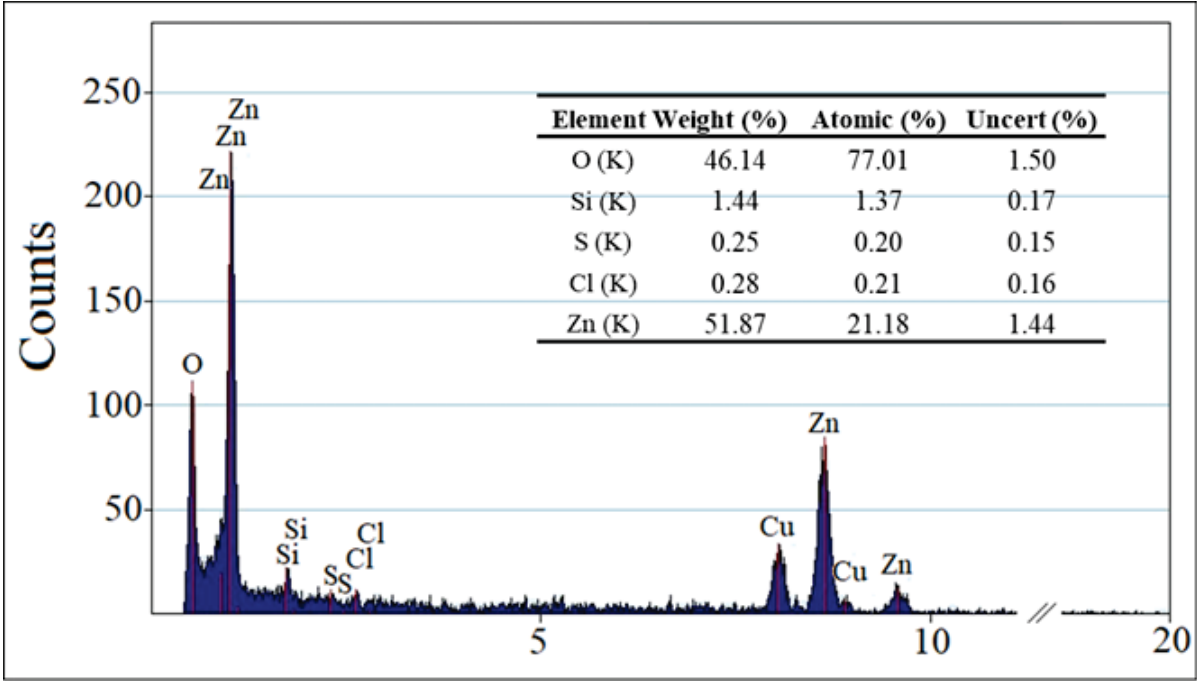
FONTE: O Autor (2025).

FIGURA A15 – IMAGENS DE MEV DOS PRODUTOS OBTIDOS A PARTIR DA SOLUÇÃO MÃE 400 MM EM DIFERENTES RAZÕES MOLARES HMIM/Co: 8 (A), 16 (B), 24 (C), 32 (D), 40 (E) E 48 (F).



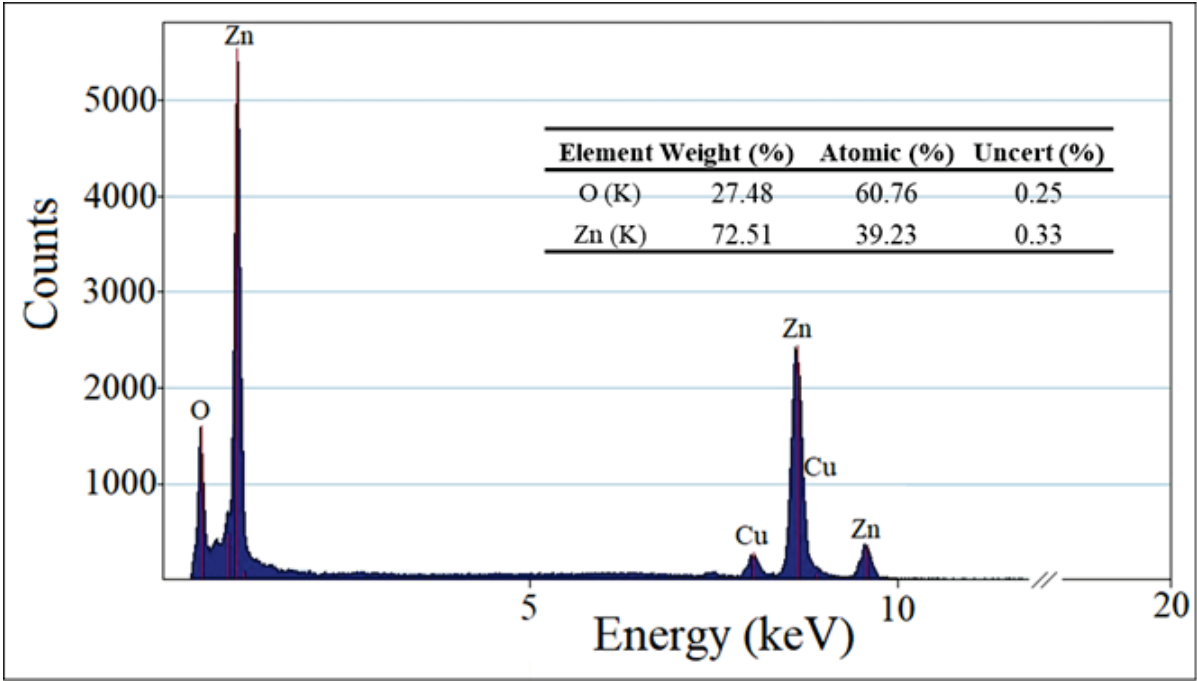
FONTE: Zhang et al. (2015).

FIGURA A16 – ANÁLISE DE ESPECTROSCOPIA DE ENERGIA DISPERSIVA (EDS) DA ZIF-8.



FONTE: O autor (2025).

FIGURA A17 – ANÁLISE DE ESPECTROSCOPIA DE ENERGIA DISPERSIVA (EDS) DA ZIF-67 CALCINADA 800 °C.



FONTE: O autor (2025).

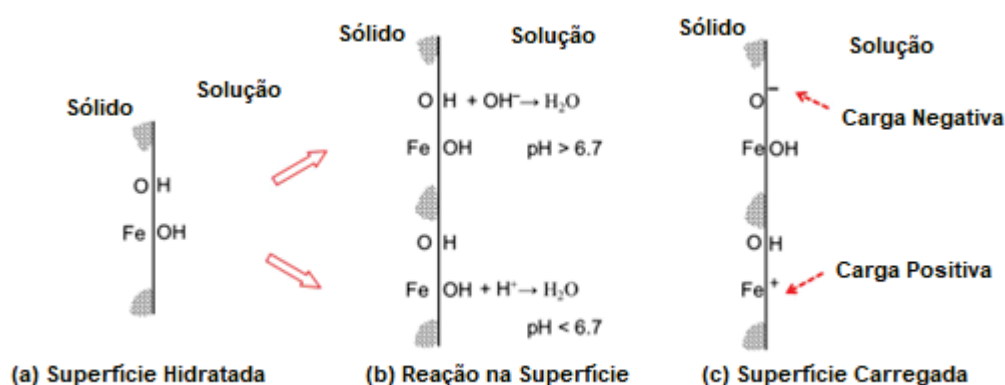
ANEXO 1

Ponto de Carga Zero dos Hidróxidos

O ponto de carga zero (PCZ) ocorre quando o pH de uma solução eletrolítica possui cargas superficiais nulas. Em outras palavras, o PCZ define as condições da solução (*i.e.*, valor do pH) para qual a densidade superficial das cargas positivas (cátions) é igual as cargas negativas (ânions) (REY et al., 2011).

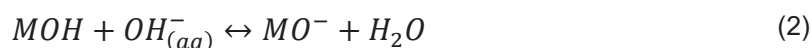
Essa propriedade tem importante função na caracterização superficial dos óxidos e hidróxidos metálicos (MAHMOOD et al., 2011). Isso por que, em ambientes aquosos, óxidos e hidróxidos podem adquirir carga elétrica superficial de forma a alcançar o equilíbrio eletroquímico entre a superfície sólida e a solução (TEWARI; CAMPBELL, 1976; YOON; SALMAN; DONNAY, 1979). Essas cargas superficiais podem ser ajustadas em função do pH (KOSMULSKI, 2009) através da protonação/desprotonação como mostra a Figura S1.

Figura S1 - Origem de Carga da Goetita: a) Representação dos Sítios de Ferro e Oxigênio Hidratados, b) Reação em Baixo pH com H^+ e em Alto pH com OH^- , e c) Resultado dos Sítios Superficiais Carregados Positivamente e Negativamente.

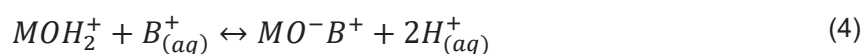


Fonte: Wills e Finch (2015).

Essas cargas positivas e negativas desenvolvem-se da seguinte forma:



Se as concentrações de MOH_2^{2+} e MO^- são iguais, não haverá carga líquida na superfície. No entanto, em soluções eletrolíticas, outros íons (cátions ou ânions) podem adsorver na superfície fazendo com que a carga superficial líquida seja modificada (HUTIN, 2022).



Nesse contexto, o controle do PCZ é importante para evitar que os íons indesejados adsorvam nos hidróxidos metálicos conduzindo a contaminações e ou defeitos estruturais indesejados durante os tratamentos térmicos.