



**Daniel Pereira Humberto**

**Avaliação do potencial catalítico de estruturas de cobalto  
a partir de redes metal-orgânicas**

**Dissertação de Mestrado**

Dissertação apresentada como requisito parcial para obtenção do grau de Mestre pelo Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, de Materiais e Processos Ambientais do Departamento de Engenharia Química e de Materiais da PUC-Rio.

Orientadora: Maria Isabel Pais da Silva

Co-Orientadora: Amanda Lemetete Teixeira Brandão

Rio de Janeiro

Maio de 2023



**Daniel Pereira Humberto**

**Avaliação do potencial catalítico de estruturas de cobalto  
a partir de redes metal-orgânicas**

Dissertação apresentada como requisito parcial para obtenção do grau de Mestre pelo Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, de Materiais e Processos Ambientais da PUC-Rio. Aprovada pela Comissão Examinadora abaixo.

**Prof<sup>a</sup>. Dra. Maria Isabel Pais da Silva**  
Orientadora  
DEQM PUC-Rio

**Prof<sup>a</sup>. Dra. Amanda Lemette Teixeira Brandão**  
Coorientadora  
DEQM PUC-Rio

**Prof<sup>a</sup>. Dra. Cristiane Assumpção Henriques**  
Instituto de Química - UERJ

**Prof. Dr. Brunno Ferreira dos Santos**  
DEQM PUC-Rio

Rio de Janeiro, 10 de Maio de 2023

Todos os direitos reservados. É proibida a reprodução total ou parcial do trabalho sem autorização da universidade, do autor e do orientador.

### **Daniel Pereira Humberto**

Graduou-se em Engenharia Química pela UFF em 2010. Realizou a pós-graduação lattu sensu (especialização) em Engenharia de Petróleo na PUC RIO e atuou como Engenheiro Químico na indústria de petróleo e gás desde então.

### Ficha Catalográfica

Humberto, Daniel Pereira

Avaliação do potencial catalítico de estruturas de cobalto a partir de redes metal-orgânicas / Daniel Pereira Humberto; orientadora: Maria Isabel Pais da Silva ; co-orientadora: Amanda Lemette Teixeira Brandão. – 2023.

77 f. : il. color. ; 30 cm

Dissertação (mestrado)–Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro, Departamento de Engenharia Química e de Materiais, 2023.

Inclui bibliografia

1. Engenharia Química e de Materiais – Teses. 2. Despolimerização do PET. 3. Redes metal-orgânicas. 4. Planejamento de experimentos de Box Behnken. 5. Superfície de resposta. I. Silva, Maria Isabel Pais da. II. Brandão, Amanda Lemette Teixeira. III. Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro. Departamento de Engenharia Química e de Materiais. IV. Título.

CDD 620.11

Dedico este trabalho a todos que empregaram, nesta pesquisa, um dos bens mais preciosos que conhecemos: o tempo. Minha gratidão sincera.

## **Agradecimentos**

Agradeço a Deus pela Sua soberania e Seu amor incondicional.

A todos os professores que tive a honra de ser aluno, especialmente às professoras Maria Isabel e Amanda Lemette, sem as quais este trabalho não seria possível.

À PUC-Rio pela oportunidade e à Agência Nacional de Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis (ANP), pela manutenção do Programa de Recursos Humanos (PRH 23.1), do qual fiz parte.

À minha amada esposa, Raquel, que se sacrificou muito na dedicação à nossa família, me proporcionando tempo e forças para me dedicar ao mestrado.

Aos meus familiares por me passarem valores que formaram o meu caráter, me ajudando a ser um homem de bem e pelo investimento e renúncias que fizeram durante a minha infância e juventude.

Ao pesquisador e amigo Marco Antônio, quem considero um presente de Deus nessa jornada, pelas fantásticas e essenciais conversas no dia a dia.

Aos colaboradores Gisele e Maurício, pela disponibilidade e apoio nas análises de laboratório.

À pesquisadora Tamiris, pela paciência e cuidado no ensaio de microscopia.

Aos professores que participaram da Comissão Examinadora.

O presente trabalho foi realizado com apoio da Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior – Brasil (CAPES) – Código de Financiamento 001.

## Resumo

Humberto, Daniel Pereira; da Silva, Maria Isabel Pais (orientadora); Brandão, Amanda Lemette Teixeira (coorientadora). **Avaliação do potencial catalítico de estruturas de cobalto a partir de redes metal-orgânicas**. Rio de Janeiro, 2023. 77p. Dissertação de Mestrado - Departamento de Engenharia Química e de Materiais, Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro.

Metal Organic Frameworks(MOFs) são compostos de coordenação que possuem íons ou clusters metálicos ligados a espécies orgânicas, formando uma rede porosa, cristalina e de elevada área superficial. Essas características despertaram interesse no desenvolvimento de materiais oriundos de MOFs e, possivelmente, utilizá-los como catalisadores na produção de combustíveis líquidos. Nesta pesquisa, a síntese do Co-MOF-71 foi realizada pelo método solvotérmico, misturando ácido tereftálico, obtido a partir da despolimerização por hidrólise alcalina do polietileno tereftalato (PET) reciclável, e nitrato de cobalto hexahidratado, em solução de N,N-dimetilformamida, etanol e água. Após reação a temperatura de 110, 130 e 150 °C, o material foi caracterizado quanto a sua resistência térmica, através da análise termogravimétrica, a cristalinidade, na análise de difração de raios X, e, de forma qualitativa, a composição elementar, avaliada na análise de microscopia eletrônica de varredura com energia dispersiva. O planejamento de experimentos de Box-Behnken foi elaborado, variando-se três fatores (temperatura, concentração de ácido tereftálico e quantidade de cobalto), totalizando quinze reações. A Co-MOF-71 foi calcinada em atmosfera inerte de N<sub>2</sub> a 500 °C para gerar uma matriz carbônica contendo cobalto, da qual a área superficial específica foi medida por adsorção-dessorção de N<sub>2</sub>, aplicando-se o método de Brunauer-Emmett-Teller. Um modelo polinomial de segunda ordem foi aplicado, com sua respectiva análise de variância (ANOVA) e os efeitos das variáveis de entrada foram classificados, constatando que a temperatura não exerceu influência significativa na faixa aplicada. Em seguida, o modelo foi atualizado, atingindo coeficiente de determinação ( $R^2$ ) de 87,39 %, revelando o teor de ácido tereftálico como o efeito mais expressivo. Além disso, a superfície de resposta confirmou que o cenário de maior área superficial é alcançado ao

adicionar excesso de ligante orgânico no sistema, consistente com o melhor resultado experimental ( $82 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ ).

### **Palavras-chave**

Despolimerização do PET; redes metal-orgânicas; planejamento de experimentos de Box-Behnken; superfície de resposta.

## Abstract

Humberto, Daniel Pereira; Pais, Maria Isabel (Advisor); Brandão, Amanda Lemette Teixeira (Co-Advisor). **Evaluation of catalytic potential of cobalt structures from metal-organic frameworks.** Rio de Janeiro, 2023. 77p. Master Degree – Chemical and Materials Engineering Department, Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro.

MOFs (Metal-organic frameworks) are special compounds that can be an interesting alternative for heterogeneous catalysis, due their singularities like a porous and crystalline structure with high specific area. This work proposes an environmentally favorable production route of Co-MOF-71 derived material, starting with the depolymerization of PET from plastic waste to obtain terephthalic acid, which is the source of ligand BDC (1,4-benzenedicarboxylate). The synthesis of Co-MOF-71 was performed by solvothermal method and, optimizing the research, Box-Behnken design were developed with three independent variables: amount of terephthalic acid, cobalt content, and temperature. The samples were characterized by XRD, TGA, and SEM analysis before and after calcination at 500 °C. Finally, the specific surface area was measured by N<sub>2</sub> adsorption-desorption, and a second-order polynomial model was suggested, with its respective analysis of variance (ANOVA), indicating that temperature has no significant influence in the applied range. Then, the model was updated, reaching the coefficient of determination (R<sup>2</sup>) of 87.39% and presenting the terephthalic acid content as the most relevant effect. Additionally, the response surface confirmed the scenario of higher surface area with excess BDC in the system, consistent with the best experimental result (82 m<sup>2</sup> / g).

## Keywords

Co-MOF-71; depolymerization of PET; Box-Behnken design; response surface.

## Sumário

1. Introdução .....	15
2. Objetivos .....	18
2.1. Objetivos Gerais .....	18
2.2. Objetivos Específicos.....	18
3. Revisão Bibliográfica.....	19
3.1. Redes Metal-Orgânicas .....	19
3.1.1. Definição .....	19
3.1.2. Nomenclatura.....	19
3.1.3. Histórico .....	20
3.1.4. Principais Métodos de Preparação .....	21
3.1.4.1. Síntese Assistida por Micro-ondas.....	21
3.1.4.2. Método Sonoquímico .....	22
3.1.4.3. Método Mecanoquímico.....	22
3.1.4.4. Método Eletroquímico .....	24
3.1.4.5. Método Solvotérmico .....	25
3.2. Modificação Pós-Síntese: Calcinação.....	26
3.3. A rede Co-MOF-71 .....	27
3.4. Reciclagem Química do PET .....	30
3.5. Planejamento de Experimentos .....	31
4. Metodologia Experimental.....	34
4.1. Despolimerização do PET.....	34
4.2. Síntese da Co-MOF-71 .....	34
4.3. Caracterização.....	35

4.3.1.	Composição Química (ICP-OES).....	35
4.3.2.	Análise Termogravimétrica (TGA).....	35
4.3.3.	Difração de Raios X (DRX) .....	36
4.3.4.	Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) .....	36
4.4.	Calcinação da Rede Co-MOF-71 .....	36
4.5.	Determinação das Propriedades Texturais .....	36
4.6.	Planejamento de Box-Behnken.....	37
5.	Resultados e Discussão.....	40
5.1.	Caracterização do Ácido Tereftálico .....	40
5.2.	Condições de Calcinação .....	41
5.3.	Caracterização das estruturas .....	42
5.3.1.	Composição Química.....	42
5.3.2.	Análise Termogravimétrica (TGA).....	43
5.3.3.	Difração de Raios X (DRX) .....	44
5.3.4.	Microscopia Eletrônica de Varredura – MEV .....	45
5.3.5.	Determinação da Área Superficial e Volume de Poros .....	46
5.4.	Planejamento de Box-Behnken e a Análise Estatística .....	48
6.	Conclusões .....	54
7.	Referências Bibliográficas.....	55
	Apêndice A – Análise de Microscopia para Calcinação .....	68
	Apêndice B – Análise Termogravimétrica .....	69
	Apêndice C – Microscopia Eletrônica de Varredura .....	74

## Lista de figuras

Figura 1 - Produção e consumo diários de petróleo (2011 a 2021) no mundo. Adaptado de: [1].	15
Figura 2: Arranjo tridimensional da rede Co-MOF-71. As ligações de hidrogênio foram subtraídas para melhor compreensão. Adaptado de [74].	28
Figura 2 - Esquemático da síntese da Co-MOF-71.	35
Figura 3 – Planejamento de Box-Behnken com 3 variáveis.	37
Figura 4 - Espectro na região de raios infravermelho para o ácido tereftálico obtido.	40
Figura 5 - Análise de infravermelho do ácido tereftálico comercial.	41
Figura 6 - Análises de DRX após calcinação a 400 °C e 500 °C	42
Figura 7 - Termograma das amostras 1 (a) e 2 (b), evidenciando a decomposição da Co-MOF-71 acima de 450°C.	44
Figura 8 - DRX das amostras de Co-MOF-71 antes da calcinação.	45
Figura 9 - DRX dos derivados da Co-MOF-71 após calcinação a 500 °C.	45
Figura 10 - Morfologia em formato de halteres (“dumbbell”) e bastão (“rod”), detectada pelo ensaio de MEV antes (a e c) e após calcinação (b e d).	46
Figura 11 - Isotermas da adsorção-dessorção de N <sub>2</sub> da amostra 2 (a) e a respectiva distribuição do tamanho de poros (b).	47
Figura 12 - Superfície de Resposta do 1º modelo de 2ª ordem, considerando os fatores A (massa de TPA) e C (temperatura) e as curvas de contorno associadas (b). B (conc. de cobalto) = 0.	50
Figura 13 - Superfície de Resposta (a) considerando os fatores A (massa de TPA) e B (conc. de cobalto) e as curvas de contorno associadas (b). C (temperatura) = 0.	51

Figura 14 – Diagrama de Pareto com os efeitos de cada termo do modelo, indicando o ácido tereftálico como o mais significativo. ....53

## Lista de tabelas

Tabela 1 - Propriedades texturais dos catalisadores derivados da rede Co-MOF-71. Fonte: [77] .....	30
Tabela 2 – Planejamento de Experimentos adotado na síntese da Co-MOF-71.....	38
Tabela 3 - Resultados da análise de ICP-OES. ....	43
Tabela 4 - Propriedades texturais das amostras derivadas da Co-MOF-71 após calcinação.....	47
Tabela 5 - Box-Behnken Design com 3 fatores, 15 experimentos com valores experimentais e preditos. ....	48
Tabela 6 - Análise de Variância (ANOVA) do modelo de 2a ordem. R2 = 70,85%.....	49
Tabela 7 - Efeitos de cada termo do 1° modelo de 2a ordem. $\alpha = 0,05$ .....	50
Tabela 8 - ANOVA do novo modelo. R2 = 87,59% .....	52
Tabela 9 - Estimativa dos efeitos do novo modelo .....	52

*“Eu sou o caminho, a verdade e a vida; ninguém vem ao Pai,  
senão por mim.”*

Jesus Cristo em João 14.6

## 1. Introdução

A evolução industrial e o crescimento populacional, ocorridos ao longo dos últimos séculos, obrigaram a sociedade a aumentar o consumo de recursos naturais para geração de energia. Segundo o boletim *BP Statistical Review of World Energy 2021*, ilustrado na Figura 1, houve aumento da quantidade de petróleo consumida na última década, exceto em 2020 e 2021, quando ocorreu a pandemia do coronavírus [1].

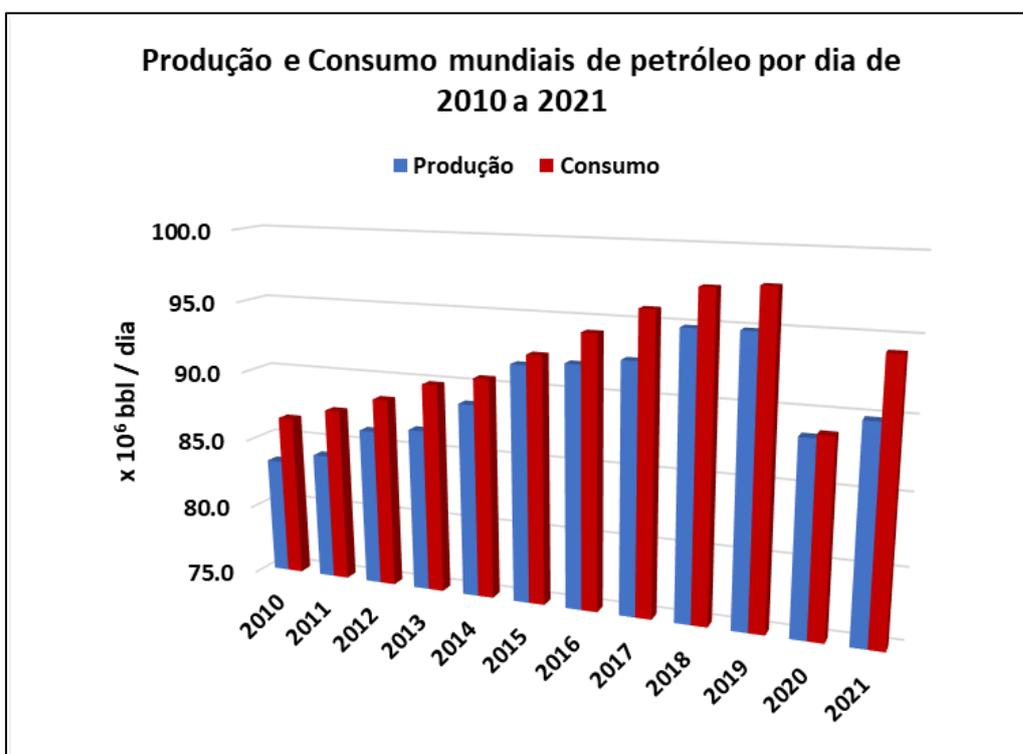


Figura 1 - Produção e consumo diários de petróleo (2011 a 2021) no mundo. Adaptado de: [1].

A pesquisa EDGAR (Emissions Database for Global Atmospheric Research) revelou que a emissão de gás carbônico proveniente da queima de combustíveis fósseis aumentou anualmente, chegando a 0,9 % em 2019, mas decresceu 5,1 % em 2020 devido à covid 19 [2].

Embora haja preocupação com a questão ambiental e novos investimentos em produção de energia limpa, a principal fonte da matriz energética mundial ainda é o petróleo, com mais de 30 % da energia total consumida [1]. Dessa forma, a busca de fontes energéticas alternativas, otimizações de processos de refino, utilização

sustentável de recursos e desenvolvimento de novas tecnologias para produção de combustíveis foi incentivada, contribuindo para a redução da emissão de poluentes e da utilização de petróleo.

No Brasil, destaca-se o processamento de hidrocarbonetos com aplicação de hidrotratamento, o qual contribui para produção de frações de petróleo mais limpas, removendo impurezas como compostos nitrogenados, sulfurados, oxigenados, metais pesados e halogênios, protegendo as unidades da planta e evitando paradas antecipadas por desativação de catalisadores [3].

No contexto de inovação e medidas pró-meio ambiente, uma nova classe de substâncias vem sendo estudada, que são as redes metal-orgânicas (*MOF - Metal Organic Frameworks*). Trata-se de polímeros de coordenação, constituídos de íons ou “clusters” metálicos e ligantes orgânicos, unidos por ligações covalentes baseadas no conceito de ácido-base de Lewis, formando redes com propriedades texturais bem específicas. Apesar da grande gama de MOFs desenvolvidas até hoje, uma limitação é a baixa estabilidade térmica. Entretanto, elas podem atuar como materiais precursores e serem transformadas, através de calcinação, em um suporte de carbono com a fase metálica preservada.

O desenvolvimento de MOFs pode ser uma ótima iniciativa à reutilização de resíduos orgânicos, servindo estes, convenientemente, como fornecedores da espécie ligante e colaborando ainda mais para a redução do impacto ambiental da indústria. Portanto, o objetivo deste trabalho é obter estruturas modificadas termicamente a partir da rede metal-orgânica Co-MOF-71 e caracterizá-las quanto à área superficial e volume de poros, duas das principais propriedades dos catalisadores em processos de adsorção e catálise. Diferente da maioria das pesquisas de MOF, a qual utiliza reagentes comerciais, esta apresenta o reuso de resíduos de politereftalato de etileno (PET) para a produção do ligante 1,4 – benzenodicarboxilato (BDC), proveniente do ácido tereftálico (TPA - *Terephthalic Acid*) que é produto da reação de despolimerização do PET. A síntese da Co-MOF-71 foi conduzida por um planejamento de experimentos de Box-Behnken (BBD), definindo a área superficial como variável dependente e a massa de TPA, quantidade de cobalto e temperatura, as três variáveis independentes. Após tratamento estatístico com análise de variância (ANOVA) e montagem da superfície de resposta sobre as corridas, calculou-se os efeitos de cada fator,

indicando quais amostras revelam potencial de aplicação como catalisador na geração de combustíveis sintéticos.

## 2. Objetivos

### 2.1. Objetivos Gerais

Avaliar as estruturas obtidas a partir da Co-MOF-71 e a potencial aplicação na síntese de Fischer-Tropsch como catalisadores para a produção de combustíveis limpos, utilizando o planejamento de experimentos de Box-Behnken, estudando a área superficial como variável resposta e comparando-a com valores na literatura.

### 2.2. Objetivos Específicos

Realizar a síntese da Co-MOF-71 utilizando o ácido tereftálico proveniente do PET reciclável;

Verificar a estabilidade térmica da Co-MOF-71 até 600 °C e realizar calcinação;

Comparar as características do material antes e após calcinação, através de técnicas de difração de raios X e microscopia eletrônica de varredura;

No planejamento de experimentos, analisar três fatores (concentração de ácido tereftálico, quantidade de  $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  e temperatura), simultaneamente;

Medir a área superficial ( $A_{sup}$ ) e o volume de poros ( $V_p$ ) das estruturas obtidas após calcinação, por meio da adsorção de nitrogênio, utilizando os métodos de B.E.T (Brunauer, Emmett e Teller) e BJH (Barrett, Joyner e Halenda), respectivamente;

Realizar análise estatística e obter superfície de resposta com região de máxima  $A_{sup}$ .

### 3. Revisão Bibliográfica

#### 3.1. Redes Metal-Orgânicas

##### 3.1.1. Definição

Segundo o artigo de Batten *et al.*, por recomendação da IUPAC (“*International of Pure and Applied Chemistry*”), rede metal-orgânica (MOF – *Metal Organic Framework*) é uma rede de coordenação, necessariamente com espécies ligantes orgânicas, contendo espaços disponíveis em potencial [4]. O mesmo documento define ainda que as redes de coordenação são um subconjunto de um amplo e genérico grupo de materiais chamados polímeros de coordenação. Na prática, para estabelecer fronteiras que diferenciem as MOFs dos demais compostos, autores consagrados atribuem três características marcantes às redes metal-orgânicas: cristalinidade, estrutura porosa e forte interação metal-ligante [5,6].

##### 3.1.2. Nomenclatura

As MOFs foram desenvolvidas por vários grupos de pesquisadores, localizados ao redor do mundo. Então, para identificar rapidamente e o mais simples possível, algumas tendências de nomenclatura foram adotadas pela comunidade científica. A mais comum é um número precedido da sigla MOF, como nomeada a MOF-5 no passado [7]. A segunda, informa uma característica predominante junto ao acrônimo, como as IRMOFs (“*Isorecticular Metal-Organic Frameworks*”), ZMOFs (“*Zeolite Metal-Organic Frameworks*”) e ZIFs (“*Zeolitic Imidazole Framework*”) [8,9,10]. Uma terceira terminologia relaciona o acrônimo à instituição onde a rede foi produzida, como nos exemplos MIL (*MIL* – “*Materials of Institute Lavoisier*”) e HKUST (“*Hong Kong University of Science and Technology*”) [11,12]. Por último, muitos trabalhos nomeiam as MOFs com as fórmulas contendo o metal utilizado e o respectivo ligante orgânico, facilitando a identificação dos componentes.

### 3.1.3. Histórico

O estudo de Kinoshita *et al.*, de 1959, avaliou um composto híbrido com dimensões de poros bem definidas, chamado de nitrato de adiponitrila cobre I, uma rede tridimensional do complexo  $[\text{Cu}(\text{NC-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CN})_2]$  e ânions nitrato, apresentando características do que atualmente se classifica como uma rede metal-orgânica [13]. Mais tarde, em meados de 1990, Hoskins e Robson desenvolveram estruturas híbridas de cobre ( $\text{Cu}^{\text{I}}\text{-[4,4',4'',4''']-tetracianotetrafenilmetano}]\text{BF}_4 \cdot x\text{C}_6\text{H}_5\text{NO}_2$ ), com a abordagem no arranjo molecular e a caracterização da rede tridimensional formada, abrindo caminho para investigações de aplicabilidade das redes [14,15]. Fujita *et al.* produziram a rede bidimensional  $\{[\text{Cd}(4,4'\text{-bpy})_2](\text{NO}_3)_2\}_\infty$  (bpy = bipyridina) e conseguiram aplicá-la na catálise, através da cianossililação de aldeídos [16]. Por apresentar cavidades no interior da sua estrutura, os autores afirmaram que algumas substâncias aromáticas foram encapsuladas, como o *o*-diclorobenzeno e *o*-dibromobenzeno, mas não eram o objetivo primário do estudo. No ano seguinte, em 1995, Yaghi e Li promoveram a síntese hidrotérmica da rede metal-orgânica aberta de cobre e bipyridina ( $\text{Cu}(4,4'\text{-bpy})_{1,5}\text{-NO}_3(\text{H}_2\text{O})_{1,25}$ ), estável no ar e insolúvel em água [17].

A sigla MOF só foi lançada em 1999, após a produção da MOF-5, uma rede cristalina, porosa e de elevada área superficial (Langmuir área =  $2800 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ ), construída com oito “clusters” de  $(\text{Zn}_4\text{O})\text{O}_{12}\text{C}_6$ , 12 ligantes 1,4-benzenodicarboxilato (BDC ou tereftalato), formando um grande espaço interno. Destacou-se que, após a remoção da espécie hospedeira, a rede permaneceu cristalina e não colapsou, mesmo quando aquecida a  $300^\circ\text{C}$  [7].

Com a chegada do século XXI, aumentou-se a quantidade de MOFs produzidas e as inúmeras possibilidades de combinações entre sítios metálicos e ligantes orgânicos. Só na primeira década, as publicações anuais saltaram de menos de 100 em 2000 para mais de 600 em 2008 [18]. Propriedades texturais como área superficial específica, volume e tamanho de poros das redes renderam aplicações em armazenamento de gás hidrogênio, onde MIL-101, IRMOFs,  $\text{Cu}_3(\text{BTC})_2$  e HKUST-1 foram algumas das espécies estudadas [19,20,21]. As MOFs do tipo ZIF foram empregadas na separação de gases, com seletividade para gás carbônico, fomentando uso na purificação do gás natural e gás de aterro [22,23].

Em 2013, a empresa BASF iniciou testes de MOFs em armazenagem de gás natural e os resultados indicaram duas potenciais vantagens: maior quilometragem atingida pelo veículo ou menor pressão de trabalho de compressores de gás e tanques de combustível [24].

Recentemente, na área de detecção de gases tóxicos como  $\text{NO}_x$ , bons resultados foram alcançados pela rede Ni-MOF-74 agindo como sensor, reduzindo em mais de cem vezes o consumo de energia em relação a outros dosímetros [25]. No ramo da catálise, uma rede de íons paládio e ligantes 2-hidroxi pirimidinolato foi utilizada para hidrogenação de olefinas e oxidação aeróbica de álcool [26]. Uma rede 3D foi sintetizada a partir de blocos de construção cúbicos  $[\text{Ni}_8\text{L}_{12}]^{20-}$  ( $\text{H}_3\text{L}$  = ácido 4,5-imidazoledicarboxílico), ligados a metais alcalinos  $\text{Na}^+$  e  $\text{Li}^+$ , localizados nos nós da rede, apresentando atividade catalítica estável na oxidação de CO a  $\text{CO}_2$  [27]. Outro estudo reportou o desempenho da rede MIL-101 como catalisador na reação de oxidação seletiva do cicloexano, onde a seletividade e conversão do substrato foram superiores a espécies inorgânicas, como aluminossilicatos e aluminofosfatos a base de cobalto, ferro e cromo [28].

### **3.1.4. Principais Métodos de Preparação**

#### **3.1.4.1. Síntese Assistida por Micro-ondas**

O princípio básico da síntese assistida por micro-ondas é a interação entre os elétrons dos materiais e a variação do campo elétrico no equipamento. As grandezas que regem o processo são as propriedades dielétricas de armazenagem e transformação da energia em calor, as quais dependem de fatores como composição, estado físico e temperatura [29]. A utilização de micro-ondas em sínteses de materiais oferece benefícios ao processo, como drástica redução do tempo de reação e automaticamente o consumo de energia [30,31,32]. Em condições adequadas, essas duas grandezas refletem modificações nas características da MOF, entre elas a morfologia e tamanho de partícula [33]. Normalmente, a distribuição do tamanho de partículas na síntese assistida por micro-ondas é estreita e a formação de pontos de superaquecimento (“*hot spots*”) potencializa os fenômenos de nucleação e crescimento dos cristais, aumentando o rendimento pontual da reação e esgotando os reagentes disponíveis [34,35]. Em comparação ao método solvotérmico convencional, a aceleração da síntese pela

ação das micro-ondas promove, na maioria dos casos, a diminuição do tamanho de partícula e aumento da área superficial [36,33]. Exceções como as redes UiO-66 e MIL-53 apresentaram área superficial menor quando sintetizadas por micro-ondas e isso pode ser atribuído a contratempos como enclausuramento do solvente nos poros da rede, redução nos defeitos do ligante e perda da qualidade do cristal pela alta absorção de energia [30,37,36].

#### **3.1.4.2. Método Sonoquímico**

Assim como a tecnologia de micro-ondas, o método sonoquímico também é caracterizado pelo surgimento de “*hot spots*”, mas derivados da cavitação acústica. Considerado uma rota “eco-friendly”, o método sonoquímico utiliza ultrassom para promover reações através da formação de bolhas no meio reacional, as quais surgem, crescem e colapsam, gerando efeitos mecânicos e térmicos que podem atingir temperatura e pressão locais de até 5000K e 1000 bar, respectivamente [38,39].

Apesar da diferença entre as três regiões, isto é, dentro da bolha, na interface gás-líquido ou no seio da solução à temperatura e pressão ambientes, elas são passíveis de reação sonoquímica [39].

Além disso, a síntese por ultrassom gera redes de elevada área superficial e tamanho de poros na ordem nanométrica, como no exemplo da MOF-808 obtida com tamanho de poros médio de 1,2 nm, volume de microporos de  $0,7238 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$  e área (B.E.T) de  $2177 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$  [40]. Outro exemplo foi a rede Mg-MOF-74, preparada em apenas uma hora, alcançando área superficial (B.E.T) de  $1690 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$  e volume de poros de  $0,93 \text{ cm}^3$ , sendo aplicada como catalisador na ciclo-adição de  $\text{CO}_2$  no óxido de estireno, obtendo alta seletividade para carbonatos [41]. Na mesma pesquisa, a rede foi produzida pelo método solvotérmico, com duração de um dia e apresentou propriedades texturais similares ( $1525 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ , volume de poros de  $0,62 \text{ cm}^3$ ). A diferença entre ambos os experimentos foi no tamanho de partículas, com  $0,6 \mu\text{m}$  para o sonoquímico e  $14 \mu\text{m}$  para o solvotérmico [41].

#### **3.1.4.3. Método Mecanoquímico**

O método mecanoquímico possui a particularidade de não necessitar de solvente, sendo executado sob ação de uma força externa aplicada sobre os materiais, fraturando as partículas, expandindo a área de contato entre elas,

consequentemente, otimizando a atividade entre as partes. A formação de subprodutos pode ser observada a depender do tempo de processamento e da presença de aditivos como, por exemplo, água e DMF [42]. Esses mesmos aditivos, em pequena quantidade e adição prévia à trituração, podem melhorar a cristalinidade de MOFs [43].

Três das principais técnicas de moagem usadas são a de pistilo e gral, o moinho de esferas e o moinho vibratório de alta velocidade [44]. A primeira abordagem, também conhecida como maceração, é bem comum em escala de laboratório, onde há pequenas quantidades de reagentes sob fricção empregada manualmente. A segunda, é um processo em batelada, induzido pelo movimento de esferas rígidas no interior do reator que, em rotação, provoca choque e atrito entre os materiais e as esferas, fornecendo energia ao sistema e promovendo a reação, a exemplo da rede ZIF-8, produzida no moinho de esferas de zircônia, partindo-se do óxido de zinco e 2-metilimidazol, com tempo de processamento de 96 h e rotação de 100 rpm, alcançando a área superficial (B.E.T) de  $1480 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$  e  $0,55 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$  de volume de microporos [45]. Entretanto, parte do material formado era amorfo, resultante da trituração e possivelmente das deformações locais ocorridas durante a reação [45]. Já no moinho vibratório, os movimentos horizontais em alta velocidade geram a colisão das esferas e reagentes com as paredes do reator. Esse método foi usado na produção da MOF-5 à temperatura ambiente, com tempo de moagem de 30, 60 e 90 min e velocidades de 900, 1000 e 1100 rpm. A rede apresentou área superficial de  $3465 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$  e mostrou capacidade de adsorção de alcanos de cadeia curta e longa, com potencial aplicação industrial no tratamento de hidrocarbonetos [46].

Uma outra iniciativa relativamente recente na síntese das MOFs é a extrusão, que consiste na moagem forçada dos elementos, através de um espaço restrito, formado por um invólucro e uma ou duas hastes paralelas e segmentadas, que giram em sentidos opostos [44]. Esse método foi empregado na produção da MOF UiO-66-NH<sub>2</sub>, a qual foi aplicada como catalisador na hidrólise (decomposição) do composto orgânico dimetil 4-nitrofenil fosfato (DMNP), presente na indústria como agrotóxico e inseticida [47].

Uma variável impactante e comum a todos os tipos de processos mecanoquímicos é o tempo de processamento das espécies, que pode

descaracterizar partículas ao reduzir demais o seu tamanho, ou ainda, para um período curto de moagem, produzir materiais de superfície irregular [48,49].

Na síntese das MOFs, os processos mecanoquímicos podem ser divididos em “*neat grinding*” (NG), quando é livre de solventes, “*liquid-assisted grinding*” (LAG), onde um líquido age como catalisador das reações e “*ion-and-liquid-assisted grinding*” (ILAG), que, além da presença do líquido, há também pequena quantidade de sal no meio para acelerar a formação da rede [50]. Exemplificando, a técnica de NG foi empregada na síntese da rede bimetálica  $\text{Co}_{0,9}\text{Zn}_{0,1}$ -ZIF, que apresentou área superficial de  $1690 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ , volume de poros de  $0,79 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$ , produzida a partir dos reagentes óxido de zinco, 2-metilimidazol, acetato de cobalto e acetato de zinco, no moinho de esferas em rotação de 150 rpm e duração de 1 h [51]. Essa rede foi responsável pelo aumento em 35% da capacidade de absorção de  $\text{CO}_2$  a 298K e 100kPa, se comparada à Zn-ZIF.

No processo LAG, a rede MOF-74 foi produzida por moinho de esferas, com vários precursores metálicos e ácido 2,5- di-hidroxitereftálico, utilizando água e metanol como líquidos assistentes, atingindo áreas superficiais acima de  $1000 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$  e tamanho de poros de 11 Å, apontando um potencial de aplicação catalítica [52].

A adição de pequenas quantidades de sais (1-20 mg), entre eles de nitrato e sulfato, na síntese mecanoquímica da rede  $[\text{Zn}_2(\text{ta})_2(\text{dabco})]$ , favoreceram a formação de isômeros tetragonal e hexagonal a partir do nitrato de zinco, ácido tereftálico e 1,4-diazabicyclo[2.2.2]octano (dabco), processados no moinho de esferas com 120  $\mu\text{L}$  de DMF como líquido assistente [53]. Essa família de MOFs (“*pillared*”), em outrora, foi explorada para separação de combustíveis e armazenamento de gás [54,55].

#### 3.1.4.4. Método Eletroquímico

Na síntese eletroquímica, normalmente ocorre a formação de filmes ou membranas através de dois métodos principais: dissolução anódica e deposição catódica, descritos com mais detalhes a seguir. Os outros três modos são a conversão de precursores produzidos eletroquimicamente, a deposição por eletroforese e a substituição galvânica, considerados métodos indiretos.

Na dissolução anódica, a fase metálica se encontra no estado sólido, agindo como eletrodo, imerso em um eletrólito, constituído de uma solução do ligante

orgânico e, aplicando-se uma corrente ou voltagem específica, o metal é oxidado e libera íons, os quais reagem diretamente com a espécie orgânica solubilizada, formando a MOF [57]. Quatro passos foram propostos para a descrição do mecanismo: (I) nucleação inicial, após uma concentração específica de íons metálicos ser atingida, há a nucleação da MOF nas proximidades da superfície do eletrodo; (II) formação de ilhas, as quais crescem para formar cristais na superfície do eletrodo; (III) Intercrescimento das camadas de cristais de MOFs; (IV) Destacamento dos cristais [58]. Ele é considerado um método rápido assim como a síntese assistida por micro-ondas, com reações durando horas ou até minutos. As duas principais desvantagens da dissolução anódica é a erosão contínua na superfície de deposição pela produção dos cátions e o consumo do anodo como fonte de metal, limitando a sua escolha [56].

A empresa BASF patenteou a síntese do Cu-BTC-MOF pelo método eletroquímico anódico em 2005, empregando uma voltagem de 12 a 19 V e corrente de 1,3 A por 150 minutos, obtendo área superficial de  $1820 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$  e pequenos cristais octaédricos de  $0,5\text{-}5 \mu\text{m}$  [59]. A rede foi avaliada quanto à sua capacidade de armazenamento de gás hidrogênio e, a 40 bar de pressão houve aumento de 44% em relação à curva padrão de pressão-volume-temperatura (PVT) do mesmo gás [59].

A deposição catódica reúne todos os reagentes iniciais em solução. A fonte metálica deixa de ser o eletrodo e passa a ser um sal dissolvido, atuando também como fornecedor de contra-íons, que agem como elemento probase e são reduzidos, desprotonando o ligante orgânico e potencializando a formação da MOF [60,61,62]. A importância dos ânions associados à fonte do metal foi evidenciada na síntese da MOF-5, a qual se mostrou favorável na presença de íons nitrato, mas foi inibida quando íons cloreto estavam no sistema [61].

#### **3.1.4.5. Método Solvotérmico**

O método solvotérmico, apesar de ser utilizado desde a década de 90, ainda é bastante escolhido para as sínteses de MOFs e um dos principais motivos é a qualidade da estrutura formada, com cristais adequados para a caracterização [7,63]. A reação normalmente ocorre à temperatura controlada, em fase líquida, dentro de uma célula-autoclave de politetrafluoretileno (PTFE), utilizando um solvente puro ou uma mistura, inclusive solventes polares como N,N-

dimetilformamida (DMF), N,N-dimetilacetamida (DMA), dietilformamida (DEF), água, metanol, etanol e outros [64,65]. A formação da estrutura cristalina ocorre por automontagem das unidades estruturais, gerando uma rede ordenada de ligações de coordenação entre o metal e o ligante orgânico [5].

A maioria dos solventes atua indiretamente na síntese das redes, muitas vezes como moléculas hospedeiras ou participando da coordenação dos metais [66]. Apesar disso, a mudança de solvente pode impactar positiva ou negativamente a síntese estudada, conforme registrado na investigação de redes de magnésio [64]. Quatro compostos distintos foram formados, para a mesma reação, em virtude da alteração da capacidade de coordenação das moléculas de solvente com os centros metálicos. Nesse caso, a água apresentou a maior interação com o metal para coordenação, seguida pelo DMF, enquanto metanol e etanol tenderam a não coordenar com os metais em presença de água e DMF [64].

As MOFs produzidas pelo método solvotérmico normalmente possuem cristais bem definidos e são caracterizadas por técnicas clássicas como difração de raios X, análise termogravimétrica, microscopia eletrônica e adsorção-dessorção de N<sub>2</sub>, porém, apesar da sua simplicidade, a maior limitação desse método é o longo tempo de reação, variando de 12 horas até dias [67,68].

### **3.2. Modificação Pós-Síntese: Calcinação**

Por sua natureza híbrida, as MOFs podem servir como precursoras de espécies estáveis termicamente após o processo de calcinação, agindo como materiais de sacrifício para a formação de estruturas de carbono e metal, as quais podem aproveitar a morfologia da rede original [69,70]. Esse método foi utilizado para a síntese do catalisador de cobalto em uma matriz carbônica (Co@C) para a produção de hidrogênio por hidrólise do NaBH<sub>4</sub> [71]. O material mesoporoso, derivado da rede Co-MOF-71, foi produzido após calcinação da MOF a 700 °C por 8 horas em atmosfera inerte de N<sub>2</sub> e apresentou área superficial de 121 m<sup>2</sup>. g<sup>-1</sup> e volume de poros de 0,14 cm<sup>3</sup>. g<sup>-1</sup>. A rede precursora foi produzida pelo método solvotérmico, utilizando ácido tereftálico e nitrato de cobalto em proporção equimolar [71].

Um processo semelhante foi usado na produção do derivado da rede Co-MOF-74 e aplicado na extração de corantes. A calcinação ocorreu a 600 °C por 2,5

horas e houve colapso da rede, com redução tanto da área superficial (de 1210 para 228 m<sup>2</sup>. g<sup>-1</sup>) quanto do volume de poros (de 0,43 para 0,18 cm<sup>3</sup>. g<sup>-1</sup>), demonstrando que as condições de calcinação exercem influência na obtenção das propriedades do composto [72].

### 3.3. A rede Co-MOF-71

A rede Co-MOF-71 foi obtida em 2005, a partir do composto 1,4-benzenodicarboxilato, com sua estrutura cristalina ortorômbica, formada por octaedros de CoO<sub>6</sub>, peso molecular de 72,27 u.m.a e fórmula empírica C<sub>2,75</sub>HCo<sub>0,25</sub>N<sub>0,25</sub>O<sub>1,25</sub> [73].

Mais tarde, em 2015, a mesma rede foi estudada e o arranjo da rede foi ilustrado conforme Figura 2 [74]. Ainda no mesmo ano, a MOF-71 foi produzida pelo método solvotérmico, utilizando nitrato de cobalto hexahidratado e ácido tereftálico, dissolvidos em DMF e etanol (4:1), a 100 °C por 12 h, apresentando estrutura cúbica de face centrada [75]. Duas amostras da rede foram submetidas à pirólise direta no forno, a 300 e 450 °C por 12 horas, sob fluxo de ar, para a obtenção de óxido de cobalto nanoestruturado (Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>). A análise comparativa entre a caracterização das duas amostras apontou aumento do cristalito de 14 para 29nm, área superficial decrescendo de 59 para 16 m<sup>2</sup>. g<sup>-1</sup>, redução do volume de poros de 0,45 cm<sup>3</sup>. g<sup>-1</sup> para 0,06 cm<sup>3</sup>. g<sup>-1</sup> e diminuição também do tamanho de poros, de 30 para 15 nm. O material derivado da Co-MOF-71, calcinado na menor temperatura, apresentou melhor performance eletroquímica quando testado como anodo de baterias de lítio em virtude das suas propriedades texturais [75].

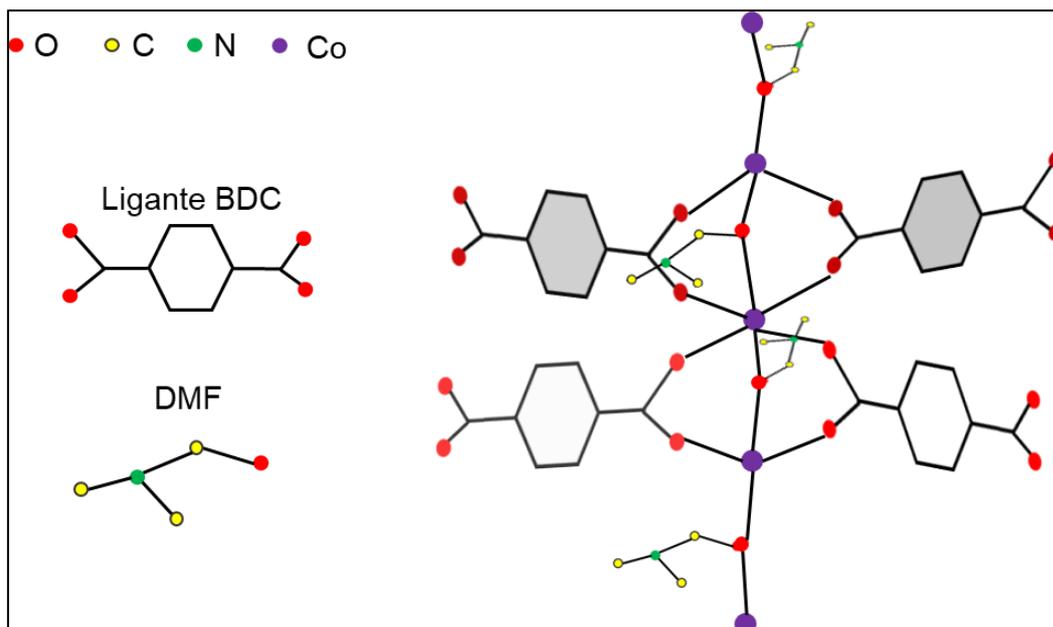


Figura 2: Arranjo tridimensional da rede Co-MOF-71. As ligações de hidrogênio foram subtraídas para melhor compreensão. Adaptado de [74].

Em 2017, pesquisadores prepararam a rede Co-MOF-71 pela rota solvotérmica, porém, uma parte foi adicionada à solução de hidróxido de sódio 0,1M em agitação por 1 h e a outra permaneceu no seu estado original após a síntese. A primeira amostra foi calcinada a 350 °C por 6 h e foi identificada como Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> indireto. Já a segunda parte sofreu calcinação a 450 °C por 1,5 h e seu produto foi nomeado Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> direto. A área superficial específica medida do Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> indireto e do Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> direto foi de 33 m<sup>2</sup> . g<sup>-1</sup> e 5 m<sup>2</sup> . g<sup>-1</sup>, respectivamente, refletindo melhores propriedades eletroquímicas do primeiro em relação ao segundo [76].

O óxido bimetálico de cobalto e manganês foi desenvolvido a partir da pirólise da rede CoMn-MOF-71, o qual foi aplicado na oxidação catalítica do tolueno [77]. A rede foi produzida pelo método solvotérmico clássico e submetida a calcinação a 350 °C por 2 h, resultando em nanopartículas distribuídas uniformemente. Três óxidos foram gerados, diferenciados pela proporção de manganês em relação ao cobalto (1:3 / 1:1 / 3:1) e a área superficial obtida para cada um deles foi de 76,68 m<sup>2</sup> . g<sup>-1</sup>, 63,07 m<sup>2</sup> . g<sup>-1</sup> e 84,78 m<sup>2</sup> . g<sup>-1</sup>, respectivamente. Esses valores são superiores a área do óxido de cobalto (47,73 m<sup>2</sup> . g<sup>-1</sup>), confirmando o sucesso do tratamento térmico. Após a análise termogravimétrica, os pesquisadores concluíram que a rede Co-MOF-71 sofreu eliminação completa do ligante BDC a 450 °C, restando somente 28% do peso original da MOF. Então, a calcinação a 350 °C promoveu a eliminação parcial do ligante. A atividade catalítica de cada óxido foi relacionada com a temperatura na qual a máxima conversão do

tolueno foi atingida. A amostra  $\text{Co}_1\text{Mn}_1\text{O}_x$  apresentou melhor atividade com menor temperatura, 180 °C, seguida do  $\text{Co}_3\text{O}_4$  (200 °C),  $\text{Co}_1\text{Mn}_{0,33}\text{O}_x$  (240 °C) e  $\text{Co}_1\text{Mn}_3\text{O}_x$  (340 °C).

A rede Co-MOF-71, produzida pelo método solvotérmico, foi utilizada como material precursor para estruturas de cobalto e carbono, que agiram como catalisador da síntese de Fischer-Tropsch para produção de combustíveis [78]. Para isso, a rede foi calcinada a 600 °C por 8 h, em atmosfera inerte de gás hélio e simbolizada como Co@C. O estudo envolveu também a adição de tetra-etil-ortosilicato (TEOS) à 4 amostras de Co-MOF-71, que foram posteriormente calcinadas nas mesmas condições da rede original e identificadas como Co-nSi@C ( $n = 2, 4, 6$  e  $8$ ), relativas à razão Si / Co ( $0,2 < 0,4 < 0,6 < 0,8$ ). Realizou-se em seguida o pré-tratamento das amostras com fluxo de gás He (60 mL / min), a 600 °C, por 8 h, à pressão atmosférica. Após resfriamento dos materiais até a temperatura ambiente, o reator foi carregado com gás de síntese ( $\text{H}_2 + \text{CO}$ ) a 3 MPa com vazão de 30 mL / min e o sistema foi aquecido até 300 °C. Adicionalmente, os pesquisadores desenvolveram um novo catalisador de cobalto suportado em carbono, com um composto intermediário de  $\text{Co}_2\text{C}$ , o qual foi importante para a síntese de Fischer-Tropsch, pois essa amostra apresentou mudança da estrutura do cobalto, originalmente cúbica de face centrada, porém, convertida parcialmente a hexagonal compacta. A rede Co-MOF-71 foi utilizada como precursor desse catalisador, porém, impregnando 72mg de TEOS dissolvidos em 1 mL de etanol. Após a calcinação em condições idênticas às demais, o material foi nomeado como Co-6Si@C e seguiu para carbonização a 250°C sob fluxo de 30 mL / min de CO, à pressão de 2 MPa por 120 h, gerando o novo composto, nomeado como  $\text{Co}_2\text{C}@C$ . O material, então, foi passivado com  $\text{O}_2$  / Ar para evitar oxidação com o ar ambiente. Finalmente, a amostra foi carregada no reator de leito fixo e aquecido a 350 °C por 4 h, sob fluxo de  $\text{H}_2$  (30 mL / min), gerando o catalisador final chamado Co-6Si@C<sup>®</sup>. A Tabela 1 apresenta as propriedades texturais obtidas de cada amostra.

Tabela 1 - Propriedades texturais dos catalisadores derivados da rede Co-MOF-71. Fonte: [78]

Propriedades Texturais			
Catalisador	Área Superficial (B.E.T) (m <sup>2</sup> / g)	Volume de poros (cm <sup>3</sup> / g)	Tamanho médio de poros (nm)
Co@C	130,8	0,15	6,8
Co-2Si@C	106,4	0,13	8,6
Co-4Si@C	109,6	0,09	7,9
Co-6Si@C	104,9	0,07	8,7
Co-8Si@C	127,2	0,06	14,0
Co-6Si@C <sup>®</sup>	82,2	0,06	13,6

O catalisador Co-6Si@C<sup>®</sup> apresentou boa atividade catalítica e seletividade para frações C<sub>5+</sub>, apontando o diesel como produto majoritário, evidenciando ser possível produzir combustíveis limpos utilizando a rede Co-MOF-71 como material precursor [78].

### 3.4. Reciclagem Química do PET

De acordo com a Plastic Atlas Asia 2021, mais da metade de todos os materiais plásticos até hoje produzidos, foram feitos somente nesse século, destacando o polietileno tereftalato (PET), que é muito consumido em garrafas descartáveis [79]. Para diminuir o impacto ambiental desse consumo, investimentos em estudos e processos de reciclagem química do PET como glicólise, aminólise, e outras estratégias foram realizados ao longo dos anos [80,81,82,83]. Particularmente, a hidrólise é um método atrativo na decomposição do PET devido à sua alta conversão e à pureza dos produtos [84]. Essa rota pode ser classificada como hidrólise ácida, neutra e alcalina. A primeira requer um alto volume de ácido a ser usado, e na segunda, há uma redução da pureza do TPA devido à presença de contaminantes do polímero [85]. Por ação da espécie forte como o hidróxido de sódio, a hidrólise alcalina pode converter PET em tereftalato dissódico e etileno glicol e, após acidificação com ácido sulfúrico, o sal é convertido em ácido tereftálico [86]. Como esse ácido é pouco solúvel em água, ele aparece no estado sólido e é facilmente separado do meio por filtração [87].

### 3.5. Planejamento de Experimentos

As investigações experimentais convencionais são normalmente realizadas variando-se um parâmetro por vez, mantendo todas as outras variáveis em um valor fixo, requerendo a execução de vários experimentos, consumindo tempo e aumentando o custo. Essa metodologia, também conhecida como “*one-factor-at-time*” (OFAT), pode não capturar interações importantes entre os fatores do processo e as condições ótimas de execução podem permanecer distantes das praticadas [88]. Já o planejamento de experimentos consiste em uma análise multifatorial, examinando os efeitos de variáveis distintas sobre parâmetros dependentes, logo, variando-se quantidades simultaneamente, obtendo-se conclusões mais rápidas e econômicas, permitindo, inclusive, a medição de interações entre os fatores, inalcançáveis por uma abordagem OFAT [89]. Dois princípios básicos de um planejamento são a repetição e a aleatoriedade, necessários, respectivamente, para o cálculo do erro experimental e garantir que fatores não considerados estejam distribuídos equilibradamente ao longo dos experimentos [90].

Na literatura, é possível encontrar fluxogramas de execução de planejamentos relacionados à processos químicos, divididos em [91]:

- Definição do objetivo;
- Escolha dos fatores e seus intervalos de aplicação;
- Escolha da variável resposta;
- Seleção do planejamento de experimentos;
- Geração das corridas e execução das reações;
- Coleta de dados;
- Análise estatística dos resultados;
- Confirmação com verificação experimental.

A análise estatística é fundamental para representar o fenômeno observado através de um modelo matemático que o explique. Para isso, métricas como o coeficiente de determinação ( $R^2$ ) são adotadas, medindo-se o quão ajustado está o modelo das observações reais. Portanto, quanto maior o  $R^2$ , melhor o ajuste. Esse coeficiente é calculado após a execução da análise de variância (ANOVA) [92].

Uma técnica comum no início de um estudo é efetuar uma triagem, também chamada de “*screening*”, para ranquear as variáveis quanto à sua importância e

ajustar, se preciso, o intervalo dos fatores. Normalmente esse levantamento prévio é aplicado quando há poucas informações sobre a relação entre as variáveis e a resposta, sendo adotado de forma mais simples, com níveis máximo e mínimo para cada fator, conforme o planejamento do tipo Plackett-Burman [93].

Os planejamentos fatoriais são muito utilizados em estudos com duas ou mais variáveis e todas as combinações possíveis entre elas (fatorial completo), desta vez, incluindo interações entre os fatores [90]. Em casos de experimentos com dois e três níveis, as respectivas representações são  $2^k$  e  $3^k$ , onde  $k$  é o número de variáveis. Para elucidar, a estabilidade da mistura entre o biodiesel e diesel foi estudada através do planejamento fatorial  $2^4$ , onde as quatro variáveis escolhidas foram o teor de biodiesel no diesel, a quantidade de água no biodiesel, a temperatura e o tempo, totalizando 19 reações, incluindo 3 pontos centrais [94]. Após análise estatística, a conclusão dos autores foi que o teor de água, a temperatura e o tempo não afetaram significativamente a estabilidade da mistura nas faixas de valores praticadas.

Quando interações de segunda ordem ou superiores são esperadas, são escolhidos planejamentos capazes de construir uma superfície de resposta, para representar graficamente a influência dos fatores sobre a variável resposta. Um dos principais tipos é o de composição central (CCD - *Central Composite Design*), o qual possui pontos fatoriais, axiais e centrais, configurando fatores com cinco níveis [95,96]. A performance catalítica da MOF UiO-66 foi investigada na dessulfurização oxidativa do dibenzotiofeno (DBT) e as três variáveis investigadas foram temperatura, razão mássica de agente oxidante sobre enxofre (O/S) e razão mássica de catalisador sobre enxofre (C/S), gerando dezessete experimentos [97]. A condição ideal para a remoção do enxofre foi obtida quando a temperatura, O/S e C/S atingiram 72,6 °C, 1,62 mg / mg e 12,1 mg / mg, respectivamente. A temperatura apresentou maior efeito no processo de oxidação [97].

Considerando três fatores, o planejamento de Box-Behnken (BBD) pode prover um modelo simples com menos experimentos que o CCD e já foi adotado em outras pesquisas [98,99,100]. Um estudo analisou a influência da temperatura, pH e ácido cítrico sobre a precipitação de estruvita pela reação entre cloreto de magnésio e dihidrogenofosfato de amônio, utilizando BBD para otimizar a produção do mineral com determinado tamanho e resistência específica [101]. Quinze experimentos foram propostos e o melhor cenário de precipitação foi

observado a 60 °C, pH 8 e 500 ppm de concentração de ácido cítrico, as quais foram apontadas após análise estatística dos modelos quadráticos e as superfícies de resposta associadas ao tamanho do cristal e a sua resistência específica de filtro [101].

## 4. Metodologia Experimental

Este capítulo exibe o planejamento de experimentos adotado, os materiais e métodos utilizados na síntese e caracterização da Co-MOF-71 e das estruturas modificadas após tratamento térmico. O capítulo está dividido em: Despolimerização do PET, síntese da Co-MOF-71; Caracterização; Calcinação da Co-MOF-71; Determinação da Área Superficial e Planejamento de Box-Behnken.

### 4.1. Despolimerização do PET

A despolimerização do PET foi executada via hidrólise básica, para produzir ácido tereftálico. A mistura de 13g de NaOH com 60 mL de etilenoglicol foi adicionada a 22g de resíduo de PET, manualmente cortados em pedaços de 12 mm<sup>2</sup>. Após ebulição sob refluxo por 1,5 hora, adicionou-se 300 mL de água destilada com agitação magnética e, em seguida, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 5M foi gotejada para neutralização da soda cáustica e ajustar o pH entre 2 e 3, produzindo um precipitado branco (ácido tereftálico). Posteriormente, realizou-se uma filtração a vácuo e o filtrado foi coletado para nova precipitação com adição de ácido sulfúrico, garantindo a máxima conversão do tereftalato em ácido tereftálico. O precipitado foi secado a 90 °C por 24 horas, macerado e mantido no dessecador.

### 4.2. Síntese da Co-MOF-71

Co-MOF-71 [Co(BDC)(DMF), BDC = 1.4 - benzenodicarboxato, DMF = N,N-dimetilformamida] foi sintetizada pelo método solvotérmico, seguindo uma preparação similar à encontrada na literatura, com algumas modificações [76,75,102]. Conforme ilustrado na Figura 3, a síntese começa com a adição de Co(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O e ácido tereftálico em 120mL de solução de DMF, etanol e água, na proporção volumétrica de 1:1:1. A mistura foi exposta à sonicação por 2 minutos à temperatura ambiente e transferida para uma célula-autoclave de 150 mL, revestida internamente de PTFE. Então, o conjunto foi aquecido em mufla, sem agitação, por 24 horas, na temperatura definida no planejamento de experimentos. Após resfriamento natural, o conteúdo foi filtrado a vácuo e lavado

em volumes iguais de DMF e etanol. No fim, o pó rosado de Co-MOF-71 foi coletado e secado a 100°C até o dia seguinte.

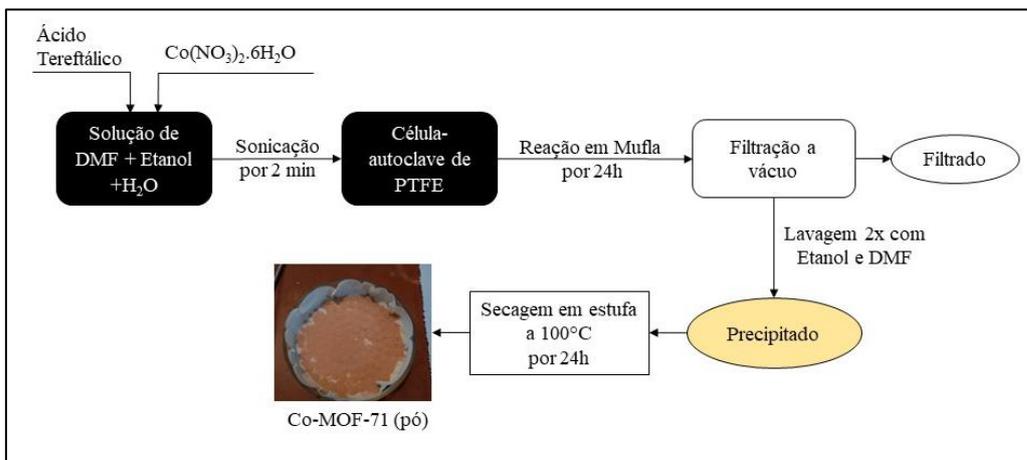


Figura 3 - Esquemático da síntese da Co-MOF-71.

### 4.3. Caracterização

#### 4.3.1. Composição Química (ICP-OES)

A análise de Espectrometria de Emissão Óptica por Plasma Indutivamente Acoplado (ICP-OES) foi realizada para medir a quantidade de massa de metal remanescente na amostra após a calcinação. O teste foi realizado no equipamento Optima DV4300 da PekinElmer Inc., onde aproximadamente 0,1 g de material foi derretido com 1 g de metaborato de lítio e posterior adição de uma solução de ácido nítrico a 10 % m/m, mantendo o sistema a 80 °C sob agitação até a dissolução completa dos compostos. Finalmente, a mistura foi levada para espectrometria.

#### 4.3.2. Análise Termogravimétrica (TGA)

A análise termogravimétrica (TGA) da rede Co-MOF-71 foi desenvolvida no equipamento DTG-60 da marca Shimadzu. Aproximadamente 10 mg de amostra foram aquecidos até 600 °C, com taxa de 3 °C / min em atmosfera controlada de N<sub>2</sub> e fluxo de 30mL/min. Os resultados permitiram verificar a variação de massa de acordo com a temperatura aplicada e o respectivo fluxo térmico, registrando as transformações das espécies químicas.

### **4.3.3. Difração de Raios X (DRX)**

Perfis de difração foram registrados no difratômetro da marca Rigaku, modelo Miniflex, com fonte de radiação  $\text{CuK}\alpha$  ( $\lambda = 1,5406 \text{ \AA}$  de 15 kV e 30 mA), na faixa de  $2\theta$  entre 5 e 80, com passo de  $0,01^\circ/\text{s}$ . Essa análise permitiu a identificação do tipo de estrutura e suas características quanto à cristalinidade. Utilizando o software Origin versão 6.0, um perfil de difração foi gerado para cada amostra, apresentando picos específicos de intensidade.

### **4.3.4. Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)**

A microscopia eletrônica de varredura (MEV) foi executada no microscópio da marca Hitachi, modelo TM3000, com detector de energia dispersiva acoplado, operado a 15 kV e aproximações de 100, 30, 20 e 10  $\mu\text{m}$ , para avaliar a morfologia e comparar as estruturas antes e após calcinação.

## **4.4. Calcinação da Rede Co-MOF-71**

Na calcinação, uma unidade não comercial foi utilizada, equipada com um reator de vidro, contendo entre 0,5 e 1,0 g de amostra, o qual foi posicionado no interior de um forno dotado de termopar para controle da temperatura. As amostras foram calcinadas a  $500^\circ\text{C}$  por 2 horas, a uma taxa de aquecimento de  $10^\circ\text{C} / \text{min}$ , sob fluxo de 30 mL/min de  $\text{N}_2$ , mantendo pressão constante de 2 bar na alimentação.

## **4.5. Determinação das Propriedades Texturais**

A análise por adsorção-dessorção de  $\text{N}_2$  foi conduzida na unidade ASAP 2010 da marca Micromeritics, a qual proveu dados para construção das isotermas. Cada amostra calcinada foi pré-tratada a 423 K na mufla por 4 horas para eliminação de umidade. Em seguida a amostra foi submetida ao tratamento de degaseificação a 673 K e vácuo de 4  $\mu\text{m}$  de Hg para eliminar possíveis impurezas da superfície. Uma vez atingido o vácuo constante, a amostra então, seguiu para a análise com resfriamento de nitrogênio líquido a 77 K e fluxo de gás  $\text{N}_2$  direcionado ao material, variando a pressão relativa ( $P/P_o$ ), onde  $P$  é a pressão medida e  $P_o$  a pressão de equilíbrio. A quantidade de nitrogênio adsorvido e desorvido foi registrada para cada valor de pressão relativa e, através do método de Brunauer, Emmett and Teller (B.E.T), determinou-se o volume total de poros

como a quantidade de gás necessária para recobrir a superfície adsorvente com uma monocamada de  $N_2$  ( $V_M$ ), calculado de acordo com a Equação 1:

$$\frac{1}{\left(\frac{P}{P_0} - 1\right) V_A} = \frac{1}{V_M c} + \frac{(c - 1) P}{V_M c P_0} \quad (1)$$

onde  $c$  é a constante de B.E.T. e  $V_A$  o volume adsorvido. Portanto, a área superficial específica ( $S$ ) do adsorvente pode ser obtida por:

$$S = V_M \frac{N_{AV} A_{ad}}{V_{Molar}} \quad (2)$$

onde  $N_{AV}$  é o número de Avogadro,  $A_{ad}$  e  $V_{molar}$  são, respectivamente a área transversal e o volume molar de  $N_2$ .

O volume e tamanho de poros foram determinados pelo método BJH (Barrett, Joyner e Halenda).

#### 4.6. Planejamento de Box-Behnken

O planejamento de Box-Behnken, representado na Figura 4, abrange 3 níveis para cada variável e o número total de experimentos ( $N$ ) é definido pela Equação 3:

$$N = 2 \cdot k(k - 1) + n_c \quad (3)$$

onde  $k$  é o número de fatores e  $n_c$  o número de pontos centrais. Adotando 3 pontos centrais e 3 fatores,  $N = 15$ .

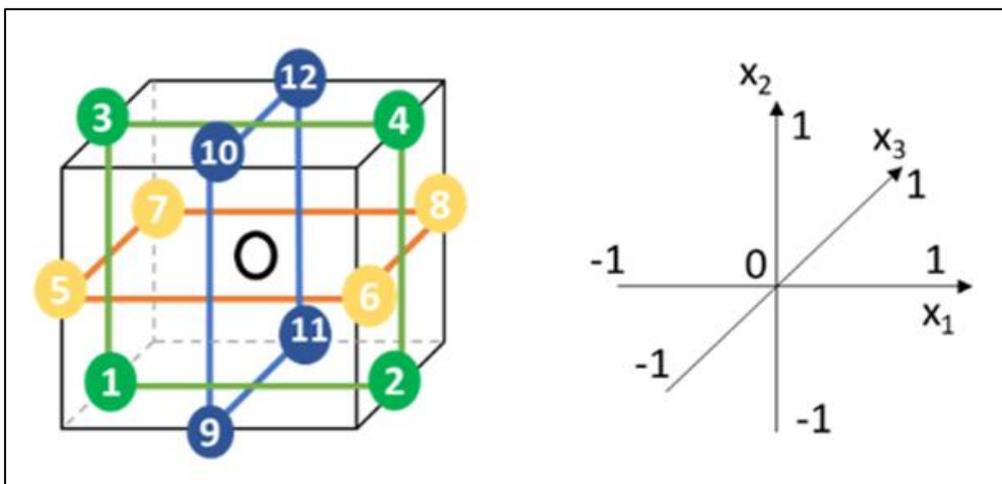


Figura 4 – Planejamento de Box-Behnken com 3 variáveis.

O valor para cada fator é codificado com +1, 0 e -1. Todas as configurações são apresentadas na Tabela 2, com os pontos centrais nos experimentos 13, 14 e 15. As quantidades de reagentes foram escolhidas após consultar a literatura e adaptar ao tipo de planejamento.

Tabela 2 – Planejamento de Experimentos adotado na síntese da Co-MOF-71

Variáveis Independentes			
Níveis	A TPA (mmols)	B Co(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> (mmols)	C Temperatura (°C)
Baixo (-1)	5	5	110
Médio (0)	10	10	130
Alto (+1)	15	15	150
Experimento	Box-Behnken Design		
1	-1	-1	0
2	1	-1	0
3	-1	1	0
4	1	1	0
5	-1	0	1
6	1	0	1
7	-1	0	-1
8	1	0	-1
9	0	-1	1
10	0	1	1
11	0	-1	-1
12	0	1	-1
13	0	0	0
14	0	0	0
15	0	0	0

Variando-se temperatura, massa de ácido tereftálico e teor de cobalto, 15 reações foram estudadas. Com os dados experimentais coletados, aplicou-se um tratamento estatístico utilizando o software Statistica (TIBCO Software Inc.) 14.0.1.25 para indicar um modelo matemático, capaz de prever valores para a área superficial, expressa pela Equação 4:

$$Y = \beta_0 + \sum_{i=1}^k \beta_i X_i + \sum_{i=1}^k \sum_{j>1}^k \beta_{ij} X_i X_j + \sum_{i=1}^k \beta_{ii} X_i^2 + \varepsilon \quad (4)$$

onde  $X_i$  e  $X_j$  são valores codificados das variáveis,  $Y$  é a resposta,  $\beta_0$  uma constante e  $\beta_i$ ,  $\beta_{ij}$  e  $\beta_{ii}$  os respectivos coeficientes para os termos lineares, interações e quadráticos do polinômio, além do  $\varepsilon$ , representando o erro do modelo.

A análise de variância (ANOVA), baseada no BBD, foi elaborada para determinar o ajuste e significância do modelo em relação ao fenômeno experimental. Para isso, a métrica escolhida foi o coeficiente de determinação ( $R^2$ ), através do F-test, considerando o nível de significância  $\alpha$  de 0,05.

## 5. Resultados e Discussão

### 5.1. Caracterização do Ácido Tereftálico

Ácido tereftálico possui um anel benzênico com duas carboxilas. A análise de espectroscopia por infravermelho revelou cada grupo pela transmitância, formando o perfil ilustrado na Figura 5.

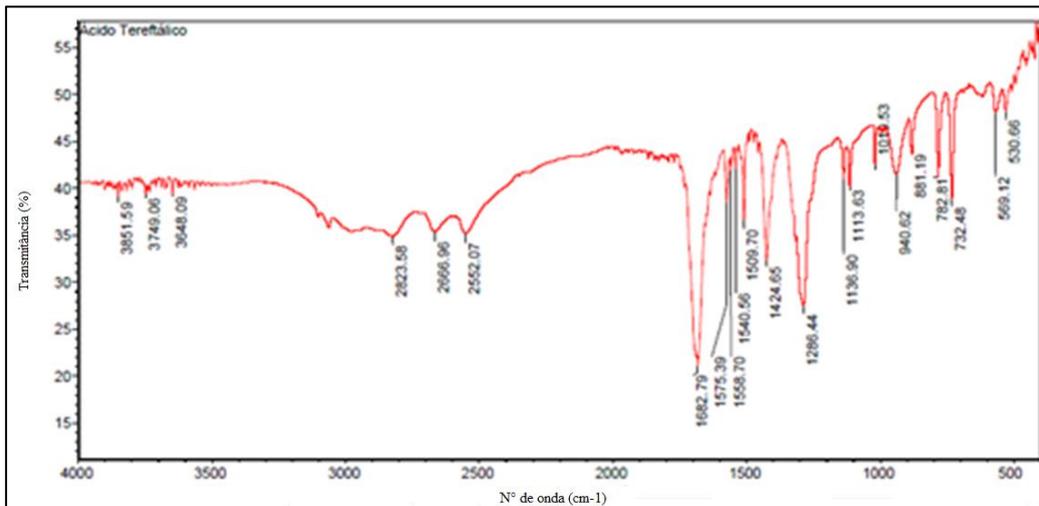


Figura 5 - Espectro na região de raios infravermelho para o ácido tereftálico obtido.

A absorção a  $1682\text{ cm}^{-1}$ , correspondente à carbonila, que contém ligação C=O. Na região de  $2850\text{ a }2500\text{ cm}^{-1}$ , há valores relativos à hidroxila, confirmando então o ácido carboxílico. O anel benzênico pode ser visualizado entre  $860\text{ e }680\text{ cm}^{-1}$ . O perfil encontrado foi muito semelhante ao registrado na literatura [103]. Para fins de comparação, a análise foi realizada com o ácido tereftálico comercial como mostra a Figura 6 e os valores são similares.

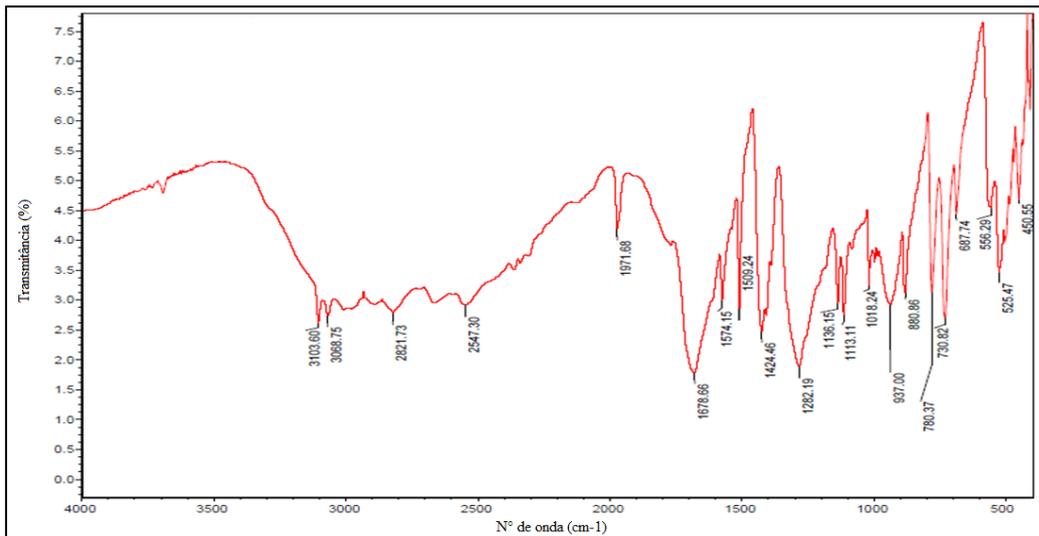


Figura 6 - Análise de infravermelho do ácido tereftálico comercial.

## 5.2. Condições de Calcinação

Primeiramente, foi necessário realizar uma avaliação prévia do comportamento das amostras na calcinação para escolher a temperatura adequada, evitando prejuízo para os experimentos por condições insuficientes ou extremas. Para isso, realizou-se a avaliação prévia da temperatura de calcinação (300°C, 400°C e 500°C), fixando o tempo de exposição em 2 horas. Notou-se que, a 300°C, somente parte do produto apresentou mudança de cor (violeta para preto), mas sem alteração microscópica, constatando que a calcinação foi incompleta e, portanto, essa temperatura foi descartada. Já nas demais, a amostra tornou-se totalmente preta e apresentou mudança na microscopia (as imagens de MEV podem ser consultadas no Apêndice A). Além disso, resultados de DRX foram coletados e a temperatura escolhida para a calcinação foi de 500°C, pois a estrutura exibe aspecto mais cristalino, conforme apresentado na Figura 7. Após a calcinação, as amostras foram reconduzidas aos mesmos procedimentos da caracterização antes do tratamento térmico.

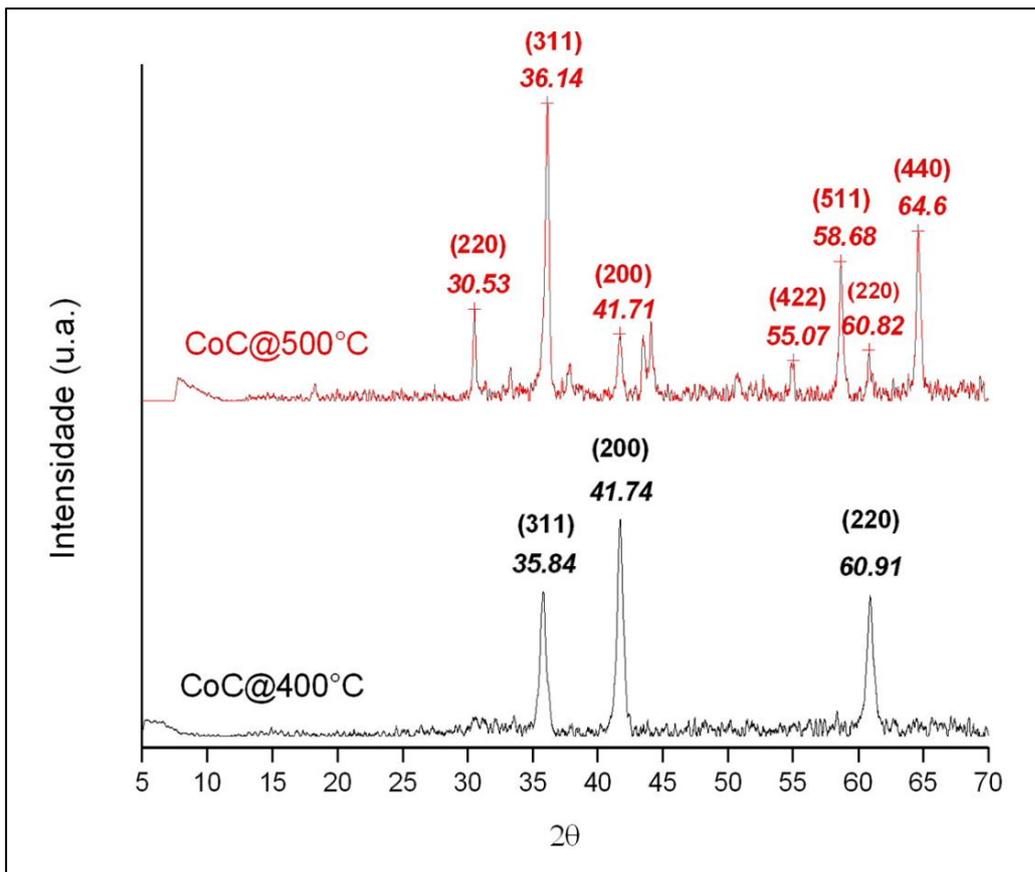


Figura 7 - Análises de DRX após calcinação a 400 °C e 500 °C

### 5.3. Caracterização das estruturas

#### 5.3.1. Composição Química

A análise ICP-OES foi realizada para quantificar a massa de metal remanescente nas amostras após a calcinação. A tabela 3 reúne a porcentagem em peso de cobalto em cada amostra na tabela 3. A perda da espécie ligante durante a calcinação provoca na massa global uma maior contribuição da parte metálica que a matriz carbônica formada após calcinação, tornando o percentual final de cobalto relativamente alto.

Tabela 3 - Resultados da análise de ICP-OES.

Amostra	Co (% em massa)
1	44
2	58
3	91
4	60
5	99
6	72
7	98
8	81
9	90
10	95
11	80
12	99
13	71
14	78
15	33

### 5.3.2. Análise Termogravimétrica (TGA)

A análise termogravimétrica apresenta os eventos térmicos ocorridos durante o incremento de temperatura, para averiguar a decomposição térmica do material. A Figura 8 apresenta os gráficos de TGA relativos às amostras 1 e 2. A primeira apresentou, até 450 °C, uma perda de aproximadamente 10% em massa, relativa à eliminação de umidade e solvente. Acima disso, ocorreu uma drástica redução mássica até 500 °C, atingindo 50% da massa inicial. Essa decomposição refere-se à eliminação do ligante BDC da rede Co-MOF-71 na forma de gás carbônico, simultaneamente com a formação de carbono e óxido de cobalto. Em atmosfera inerte, acima de 500 °C, o oxigênio presente na parte orgânica da rede é totalmente consumido e uma quantidade do cobalto, antes isolado na MOF, passa a ser reduzido a cobalto metálico na presença de carbono, conforme reportado anteriormente [75] e [104]. A decomposição é completa após o processo de carbonização, restando menos de 40% da massa original. A amostra 2, como ilustrada na Figura 8b, apresentou comportamento diferente, onde, mesmo após perda de água e DMF inicialmente, houve uma redução acentuada de massa entre 250 e 350 °C e permanecendo quase constante de 350 a 450 °C. Este fenômeno pode estar relacionado ao excesso de ácido tereftálico não reagido da amostra 2, pois ela continha maior concentração do que as outras na sua síntese, justificando

o vertiginoso decréscimo da curva a 300 °C. Os demais gráficos de análise termogravimétrica das amostras podem ser visualizados no Apêndice B.

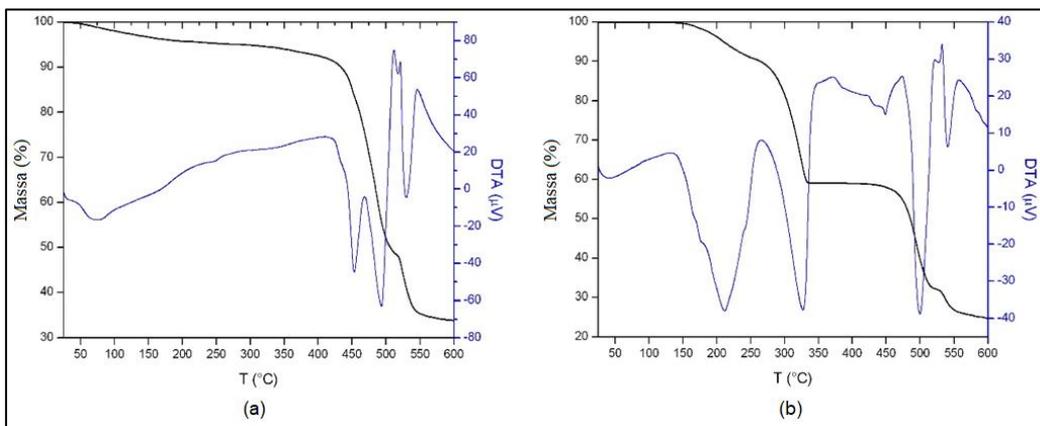


Figura 8 - Termograma das amostras 1 (a) e 2 (b), evidenciando a decomposição da Co-MOF-71 acima de 450°C.

### 5.3.3. Difração de Raios X (DRX)

Qualitativamente, a análise de DRX, como na literatura, revela picos característicos do Co-MOF-71 até  $2\theta = 30^\circ$ , especialmente em  $9^\circ$ ,  $12^\circ$ ,  $18^\circ$  e  $27^\circ$  [76,105,75,102]. Os Perfis de DRX obtidos, antes da calcinação, são ilustrados na Figura 9, com os ensaios mostrando picos nos valores descritos acima, como as amostras 02, 04, 06, 07 e 10. Após calcinação a 500 °C, observaram-se novos Perfis de difração, ilustrados na Figura 10, apresentando a existência de três estados de cobalto:  $\text{Co}_3\text{O}_4$ , expresso por picos a  $18^\circ$ ,  $31^\circ$ ,  $36^\circ$ ,  $54^\circ$ ,  $60^\circ$  e  $65^\circ$ ,  $\text{CoO}$ , com picos a  $42^\circ$  e  $61^\circ$ , e cobalto metálico  $\text{Co}^0$  a  $51^\circ$  e  $75^\circ$ , correspondendo aos planos 200 e 220, corroborando com os dados encontrados na literatura [106,107,108]. A presença de  $\text{Co}^0$  pode ser explicada pela mudança estrutural da MOF após a eliminação da parte orgânica durante a calcinação, resultando em alguns átomos de cobalto isolados.

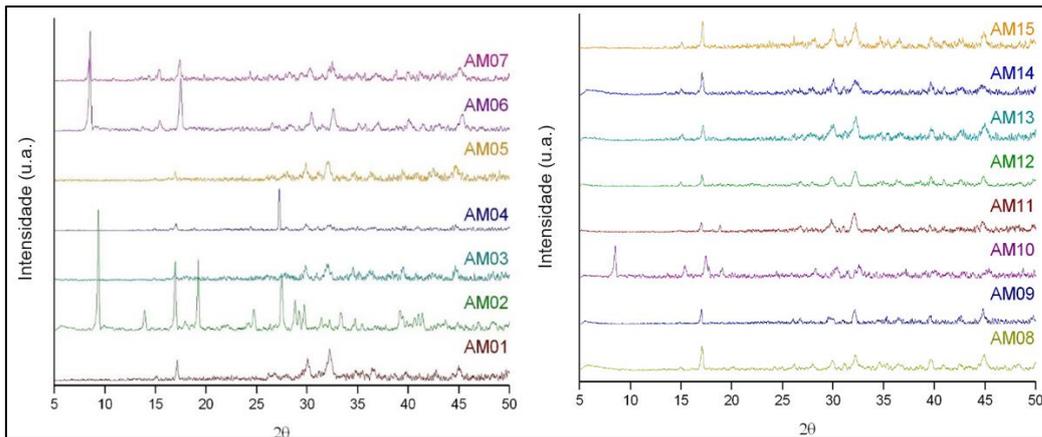


Figura 9 - DRX das amostras de Co-MOF-71 antes da calcinação.

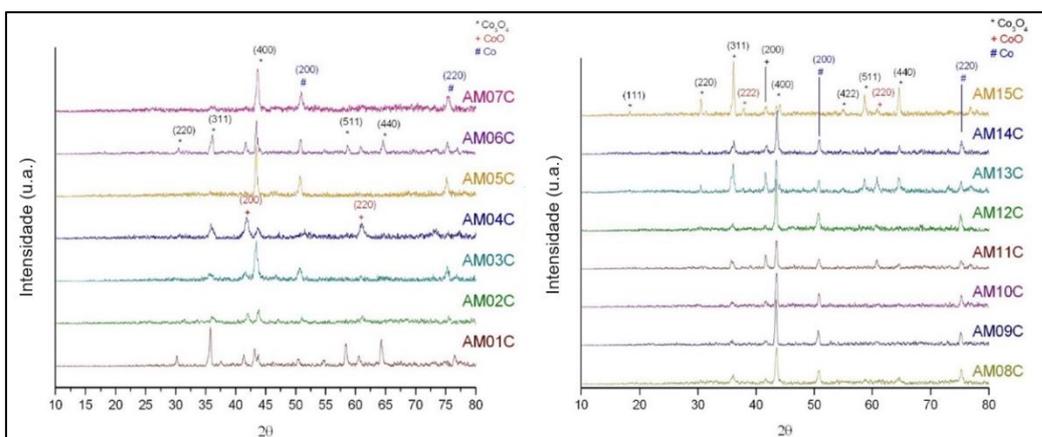


Figura 10 - DRX dos derivados da Co-MOF-71 após calcinação a 500 °C.

#### 5.3.4. Microscopia Eletrônica de Varredura – MEV

Foram realizadas medições experimentais por microscopia eletrônica de varredura (MEV) e, antes da calcinação, notou-se uma estrutura de camadas sobrepostas em forma de halteres em todas as amostras, como mostra a Figura 10a, exceto na amostra 2. Após a calcinação, a estrutura do material sofreu uma importante modificação na superfície, no qual observou-se intensa presença de poros, com aspecto de esponja, mas sem perder sua característica original. A amostra 2 apresentou aspecto distinto dos demais, com formato de haste ou bastão, ilustrada na Figura 11c e d. O ensaio de MEV de cada amostra pode ser encontrado no Apêndice C.

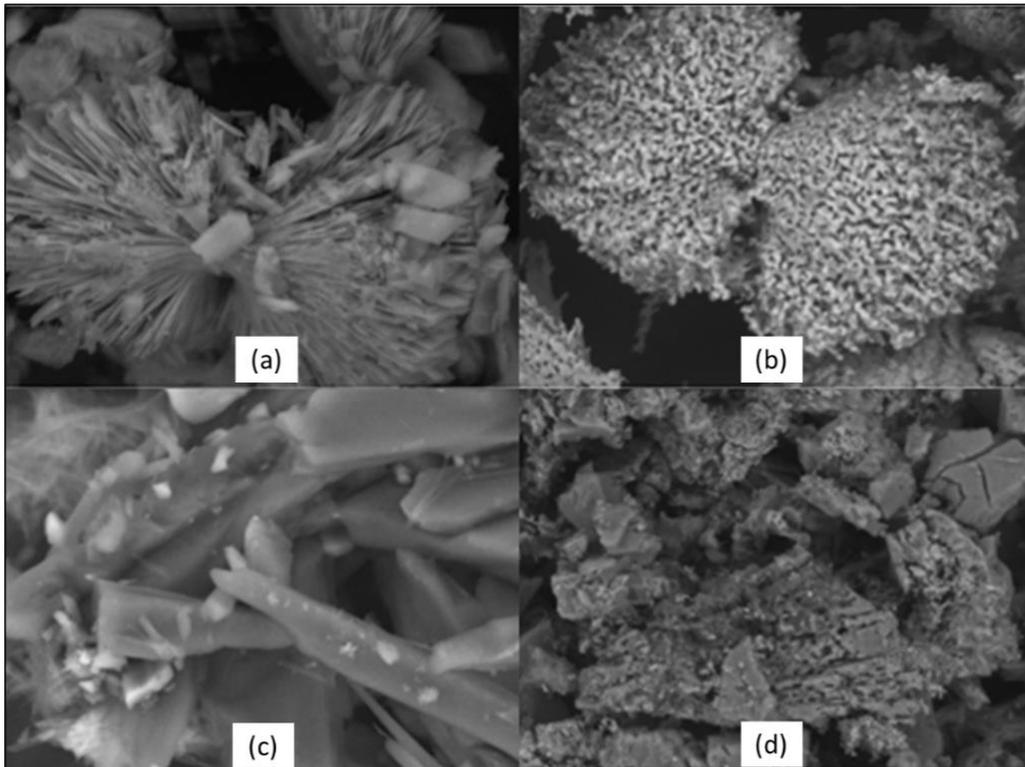


Figura 11 - Morfologia em formato de halteres (“dumbbell”) e bastão (“rod”), detectada pelo ensaio de MEV antes (a e c) e após calcinação (b e d).

A amostra 2 foi submetida ao ensaio de Espectroscopia por Energia Dispersiva (EDS) para verificar a existência de elementos na rede Co-MOF-71 e sua estrutura derivada após calcinação. Uma quantidade expressiva de carbono e oxigênio antes do tratamento térmico é justificada pela presença do ligante BDC, mas após a calcinação, ambos são eliminados da parte orgânica (ligante) sob a forma de  $\text{CO}_2$ , enquanto a fase metálica aumentou sua porcentagem atômica. Essa constatação corrobora com os resultados das análises de DRX e ICP-OES.

### 5.3.5. Determinação da Área Superficial e Volume de Poros

Os valores das propriedades texturais foram coletados pela análise de adsorção-dessorção de  $\text{N}_2$ , conforme mostra a Tabela 3. A isoterma do tipo IV na Figura 11a é típica de materiais mesoporosos. A amostra 2 apresentou  $82 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$  de área superficial,  $0,18 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$  de volume de poros e  $8,7 \text{ nm}$  de tamanho médio de poros. Por comparação, a amostra 4, embora com volume de poros maior ( $0,29 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$ ), alcançou menor área superficial ( $55 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ ), e maior tamanho de poros ( $19 \text{ nm}$ ). A amostra 2 apresentou uma morfologia diferente e isso pode ser a causa de maior área. As outras configurações atingiram um volume de poros muito baixo e diferentes tamanhos de poros.

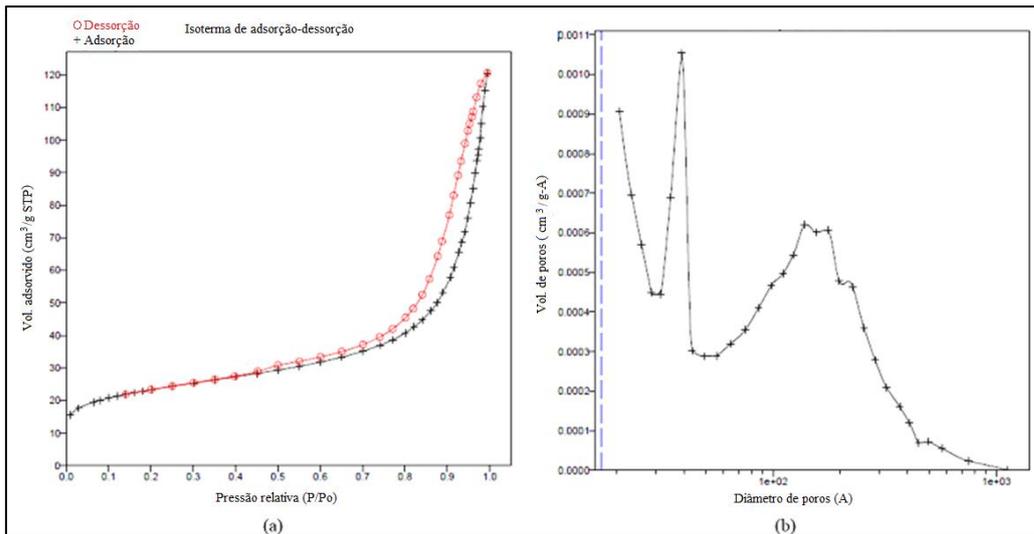


Figura 12 - Isothermas da adsorção-dessorção de  $N_2$  da amostra 2 (a) e a respectiva distribuição do tamanho de poros (b).

Tabela 4 - Propriedades texturais das amostras derivadas da Co-MOF-71 após calcinação.

Amostra	TPA (mmols)	$Co(NO_3)_2$ (mmols)	Temperatura ( $^{\circ}C$ )	Propriedades Texturais		
				Área Superficial (B.E.T) ( $m^2/g$ )	Volume de poros (BJH) ( $cm^3/g$ )	Tamanho médio de poros (nm)
1	5	5	130	1,44	0,01	15,09
2	15	5	130	82,10	0,18	8,69
3	5	15	130	3,71	0,18	13,78
4	15	15	130	55,05	0,29	19,00
5	5	10	150	4,33	0,01	10,02
6	15	10	150	2,85	0,01	8,73
7	5	10	110	2,44	0,02	21,84
8	15	10	110	3,13	0,02	13,32
9	10	5	150	0,62	0,01	40,46
10	10	15	150	3,78	0,03	18,50
11	10	5	110	12,23	0,02	7,30
12	10	15	110	3,03	0,01	9,33
13	10	10	130	4,21	0,12	72,57
14	10	10	130	2,65	0,02	12,88
15	10	10	130	1,76	0,02	23,70

A razão equimolar entre BDC e  $Co(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$  não necessariamente produz uma maior área superficial, como constatado em outro estudo, ao produzir um derivado da Co-MOF-71 com  $5,34 m^2 \cdot g^{-1}$  [76]. Outro trabalho, também sintetizando a Co-MOF-71 com mesma razão, desta vez calcinando a  $700 ^{\circ}C$ , embora tenha reportado um volume de poros similar ( $0,14 cm^3 \cdot g^{-1}$ ), e tamanho de

poros menor (3,70 nm), atingiu uma área superficial mais alta, correspondente a  $121 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$  [109]. Cabe ressaltar que as amostras 13, 14 e 15, mesmo em condições iguais de síntese, apresentaram variação de resultado devido à limitação do equipamento para baixos valores de área, perdendo precisão.

#### 5.4. Planejamento de Box-Behnken e a Análise Estatística

Para otimizar o estudo da relação entre os fatores e a área superficial, os experimentos foram realizados conforme o planejamento de Box-Behnken, resumido na Tabela 4. Alguns parâmetros do processo, como quantidade de solvente, tempo de reação e temperatura de calcinação, foram mantidos constantes em 120 mL, 24 h e 500 °C, respectivamente.

Tabela 5 - Box-Behnken Design com 3 fatores, 15 experimentos com valores experimentais e preditos.

Variáveis Independentes					
<i>Nível</i>	<i>A</i> <i>TPA</i> <i>(mmols)</i>	<i>B</i> <i>Co(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub></i> <i>(mmols)</i>	<i>C</i> <i>Temperatura</i> <i>(°C)</i>		
Baixo (-1)	5	5	110		
Médio (0)	10	10	130		
Alto (+1)	15	15	150	<i>Área superficial (B.E.T)</i> <i>(m<sup>2</sup> · g<sup>-1</sup>)</i>	
Corrida	A	B	C	Observado	Predito
1	-1	-1	0	1,44	15,70
2	1	-1	0	82,10	63,16
3	-1	1	0	3,71	22,65
4	1	1	0	55,05	40,79
5	-1	0	1	4,33	-13,83
6	1	0	1	2,85	17,89
7	-1	0	-1	2,44	-12,60
8	1	0	-1	3,13	21,29
9	0	-1	1	0,62	4,52
10	0	1	1	3,78	2,99
11	0	-1	-1	12,23	13,02
12	0	1	-1	3,03	-0,88
13	0	0	0	4,21	2,87
14	0	0	0	2,65	2,87
15	0	0	0	1,76	2,87

Usando o software Statistica (TIBCO Software Inc.) versão 14.0.1.25, os dados experimentais foram processados para descobrir a variável de resposta e seus coeficientes, descritos na Equação 5:

$$Y = 14,56 + 16,40 A - 3,85 B - 1,16 C - 7,33 AB - 0,54 AC + 3,09BC - 7,74 A^2 - 8,61 B^2 + 7,59 C^2 \quad (5)$$

onde  $Y$  é a área superficial específica prevista pelo modelo, que inclui termos lineares relativos ao ácido tereftálico ( $A$ ),  $\text{CO}(\text{NO}_3)_2$  ( $B$ ) e temperatura ( $C$ ), termos quadráticos de cada fator ( $A^2$ ,  $B^2$  e  $C^2$ ) e todas as interações em pares. As predições são apresentadas na Tabela 4 e a média de  $15,45 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$  ocorre quando todos os fatores estão definidos no nível intermediário. Para verificar o ajuste do modelo, o coeficiente de determinação ( $R^2$ ) calculado foi de 70,85 %, e a análise de variância (ANOVA) foi realizada, ilustrada na Tabela 5, contendo  $p$ -valor de cada termo, e surpreendentemente, nenhum dos efeitos é estatisticamente significativo, os  $p$ -valores estão acima do nível de significância  $\alpha$  de 0,05. Assim, o modelo é insuficientemente dimensionado para explicar os resultados com os dados experimentais e, por isso, deve ser ajustado.

Tabela 6 - Análise de Variância (ANOVA) do modelo de 2ª ordem.  $R^2 = 70,85\%$

Fatores	Soma dos Quadrados	Graus de Liberdade	Quadrados Médios	F	p-valor
<b>(A) TPA</b>	2152,35	1	2152,35	4,74	0,08
<b><math>A^2</math></b>	885,66	1	885,66	1,95	0,22
<b>(B) <math>\text{Co}(\text{NO}_3)_2</math></b>	118,88	1	118,88	0,26	0,63
<b><math>B^2</math></b>	1093,99	1	1093,99	2,41	0,18
<b>(C) Temperature</b>	10,69	1	10,69	0,02	0,88
<b><math>C^2</math></b>	850,09	1	850,09	1,87	0,23
<b>AB</b>	214,94	1	-7,33	0,47	0,52
<b>AC</b>	1,18	1	-0,54	0,00	0,96
<b>BC</b>	38,25	1	3,09	0,08	0,78
<b>Error</b>	2270,74	5	454,15		
<b>Total</b>	7790,65	14			

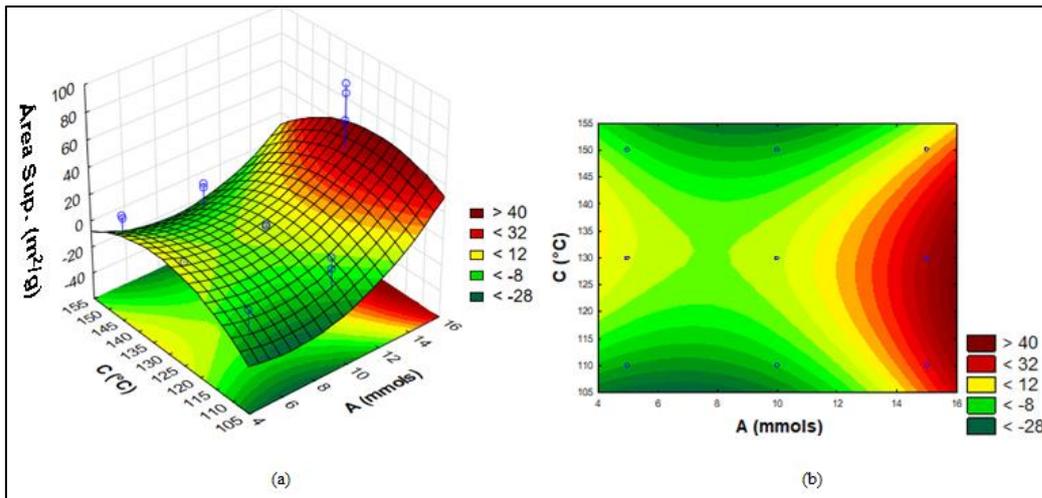


Figura 13 - Superfície de Resposta do 1º modelo de 2ª ordem, considerando os fatores *A* (*massa de TPA*) e *C* (*temperatura*) e as curvas de contorno associadas (b). *B* (conc. de cobalto) = 0.

O efeito da temperatura é mostrado na Tabela 6, estando próximo de zero, o que significa que é de baixo impacto na previsão. Esse comportamento foi observado na superfície de resposta, relacionando a temperatura com o efeito principal que é o TPA, ilustrado na Figura 12. A região em vermelho está relacionada a maiores áreas superficiais e abrange toda a faixa de temperatura, demonstrando que qualquer valor de temperatura no intervalo aplicado, é possível atingir a região de maiores áreas. Assim, com a temperatura fixa no seu valor intermediário (0), o modelo foi alterado.

Tabela 7 - Efeitos de cada termo do 1º modelo de 2ª ordem.  $\alpha = 0,05$

<i>Fatores</i>	<i>Efeito</i>	<i>Erro padrão</i>	<i>Coef.</i>	<i>p-valor</i>
<b>Média</b>	14,56	6,15	14,56	0,06
<b><i>A</i> (TPA)</b>	32,81	15,07	16,40	0,08
<b><i>A</i><sup>2</sup></b>	-15,49	11,09	-7,74	0,22
<b><i>B</i> (Co(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>)</b>	-7,71	15,07	-3,85	0,63
<b><i>B</i><sup>2</sup></b>	-17,21	11,09	-8,61	0,18
<b><i>C</i> (Temperatura)</b>	-2,31	15,07	-1,16	0,88
<b><i>C</i><sup>2</sup></b>	15,17	11,09	7,59	0,23
<b><i>AB</i></b>	-14,66	21,31	-7,33	0,52
<b><i>AC</i></b>	-1,09	21,31	-0,54	0,96
<b><i>BC</i></b>	6,18	21,31	3,09	0,78

O modelo descrito na Equação 6 possui termos lineares, quadráticos e de interações relacionados a A e B, cada um com coeficiente próprio e respectivos sinais, não relacionados a C.

$$Y = 16,89 + 21,94A - 3,85B - 7,33AB - 8,33 A^2 - 9,19 B^2 - 16,60AB^2 \quad (6)$$

A superfície de resposta, obtida por meio do modelo proposto, apresenta as melhores condições para atingir alta área superficial, representada na Figura 13a, onde os extremos marcados em vermelho são as melhores regiões de trabalho para A e B. Como pode ser visto na amostra 2, a superfície de resposta indica que a área superficial é maximizada quando a meio reacional contém maior quantidade de ácido tereftálico, enquanto a Figura 13b mostra bons resultados com baixas e altas quantidades de cobalto.

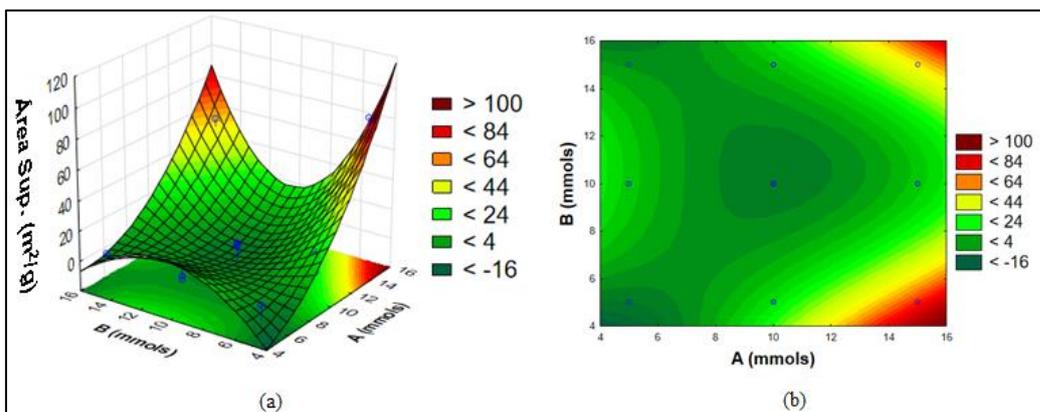


Figura 14 - Superfície de Resposta (a) considerando os fatores A (massa de TPA) e B (conc. de cobalto) e as curvas de contorno associadas (b). C (temperatura) = 0.

O modelo atualizado foi capaz de explicar os resultados com um coeficiente de determinação  $R^2$  igual a 87,59 %, sendo que a maioria dos termos foi estatisticamente significativos, com  $p$ -valor < 0,05, como mostra a ANOVA na Tabela 7. A Tabela 7 novamente aponta o TPA como o principal efeito e o único termo positivo.

Tabela 8 - ANOVA do novo modelo.  $R^2 = 87,59\%$ 

Fatores	Soma dos Quadrados	Graus de Liberdade	Quadrados Médios	F	p-valor
<b>A (TPA)</b>	3464,436	1	3464,436	28,67	0,001
<b>A<sup>2</sup></b>	1030,278	1	1030,278	8,53	0,019
<b>B (Co(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>)</b>	118,877	1	118,877	0,98	0,350
<b>B<sup>2</sup></b>	1254,804	1	1254,804	10,38	0,012
<b>AB</b>	214,941	1	214,941	1,78	0,219
<b>A*B<sup>2</sup></b>	2204,274	1	2204,274	18,24	0,003
<b>Residual</b>	966,673	8	120,834		

Tabela 9 - Estimativa dos efeitos do novo modelo

Fatores	Efeito	Erro padrão	Coef	p-valor
<b>Média</b>	16,893	3,049	16,893	0,001
<b>(A) TPA</b>	43,871	8,193	21,936	0,001
<b>A<sup>2</sup></b>	-16,655	5,704	-8,327	0,019
<b>(B) Co(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub></b>	-7,710	7,773	-3,855	0,350
<b>B<sup>2</sup></b>	-18,380	5,704	-9,190	0,012
<b>AB</b>	-14,661	10,992	-7,330	0,219
<b>A*B<sup>2</sup></b>	-33,198	7,773	-16,599	0,003

Como análise complementar, o diagrama de pareto ilustrado na Figura 14, apresenta dois termos que perderam significância, como *B* e interação linear *AB*. No entanto, sabe-se que, experimentalmente, a quantidade de cobalto no sistema é um fator importante por ser o metal responsável pela atividade do catalisador, e por esse motivo, esses termos são mantidos no modelo.

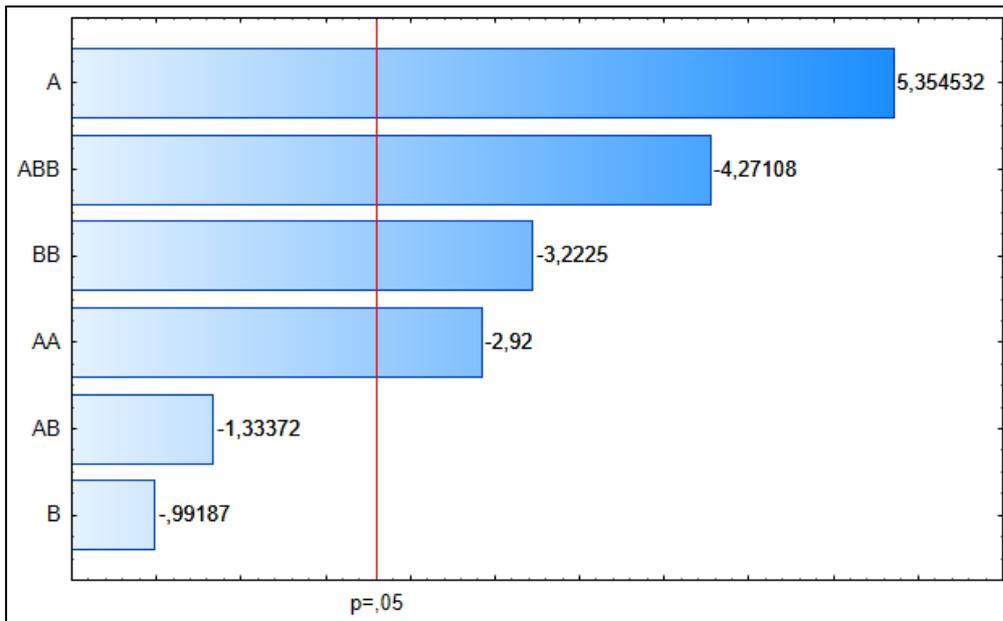


Figura 15 – Diagrama de Pareto com os efeitos de cada termo do modelo, indicando o ácido tereftálico como o mais significativo.

## 6. Conclusões

Este trabalho propôs uma rota ambientalmente favorável para a produção de Co-MOF-71 utilizando resíduos PET. Através do delineamento de Box-Behnken com três fatores, as condições de reação foram definidas, e as variáveis quantidade de ácido tereftálico (*A*), teor de cobalto (*B*) e temperatura de reação (*C*) foram estudadas relacionadas à área de superfície específica. A análise de variância apontou a quantidade de ácido tereftálico como o fator mais significativo, apresentando alta área superficial quando colocado em excesso na síntese. Além disso, utilizando outra abordagem, a metodologia de superfície de resposta indicou que a região de grande quantidade de ligante e baixo teor de cobalto na síntese foi a melhor configuração para a maximização da área de superfície. O modelo matemático foi confirmado por resultados experimentais que mostraram um material mesoporoso derivado da Co-MOF-71 quando foi utilizado excesso de ligante, resultando na maior área de superfície de  $82 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ .

Como sugestão, a continuidade do presente trabalho pode ser concentrada em ações como:

- Aplicação de uma nova faixa de temperatura de síntese;
- Estudo de outras variáveis envolvidas no processo, como tempo de reação, duração da calcinação, proporção volumétrica do solvente e pH, avaliando o impacto nas propriedades texturais e estrutura cristalina;
- Adição de agentes direcionadores de estrutura à síntese pode ser um caminho para estudar a coordenação na rede;
- Desenvolvimento de estruturas híbridas bimetálicas;
- Adição de microondas à síntese, diminuindo o tempo de reação;
- Teste das estruturas na reação de Fischer-Tropsch, avaliando a atividade dos catalisadores, seletividade, conversão do gás de síntese e os hidrocarbonetos formados;

## 7. Referências Bibliográficas

1. BRITISH PETROLEUM. **Full Report - Statistical Review of World Energy 2022**, Julho 2022. Disponível em: <<https://www.bp.com/content/dam/bp/business-sites/en/global/corporate/pdfs/energy-economics/statistical-review/bp-stats-review-2022-full-report.pdf>>. Acesso em: 24 Janeiro 2023.
2. CRIPPA, M. . G. D. et al. **GHG emissions of all world countries: 2021 report**. Publications Office of the European Union. Luxembourg. 2021. (ISBN 978-92-76-41546-6, doi:10.2760/173513, JRC126363).
3. GUEDES, F. et al. Climate-energy-water nexus in Brazilian oil refineries. **International Journal of Greenhouse Gas Control**, Rio de Janeiro, 26 August 2019. 1-21.
4. BATTEN, S. R. et al. Terminology of metal-organic frameworks and coordination polymers (IUPAC Recommendations 2013). **Pure Applied Chemistry**, 29 July 2013. 1715-1724.
5. CORMA, A.; GARCÍA, H.; LLABRÉS I XAMENA, F. X. Engineering Metal Organic Frameworks for Heterogeneous Catalysis. **Chemical Reviews**, Valencia, Spain, 01 April 2010. 4606-4655.
6. ROWSELL, J. L. C.; YAGHI, O. M. Metal–organic frameworks: a new class of porous materials. **Microporous and Mesoporous Materials**, Ann Arbor, 19 Junho 2004. 03-14.
7. LI, H. et al. Design and synthesis of an exceptionally stable and highly porous metal-organic framework. **Letters to Nature**, Tempe, 18 November 1999. 276-279.
8. SEOANE, B. et al. Sonocrystallization of zeolitic imidazolate frameworks (ZIF-7, ZIF-8, ZIF-11 and ZIF-20). **CrystEngComm**, 08 March 2012. 3103-3107.

9. FUENTES-CABRERA, M.; NICHOLSON, D. M.; SUMPTER, B. G. Electronic structure and properties of isorecticular metal-organic frameworks: The case of *M*-IRMOF1 (*M*=Zn). **The Journal of Chemical Physics**, 29 September 2005. 124713.
10. LIU, Y. et al. Molecular building blocks approach to the assembly of zeolite-like metal-organic frameworks (ZMOFs) with extra-large cavities. **Chemical Communications**, 02 February 2006. 1488-1490.
11. SUPRONOWICZ, B.; MAVRANDONAKIS, A.; HEINE, T. Interaction of Small Gases with the Unsaturated Metal Centers of the HKUST-1 Metal Organic Framework. **The Journal of Physical Chemistry**, Bremen, 13 June 2013. 14570-14578.
12. LEBEDEV, O. I. et al. First Direct Imaging of Giant Pores of the Metal-Organic Framework MIL-101. **Chemistry of Materials**, Versailles, 01 December 2005. 6525-6527.
13. KINOSHITA, Y. et al. The Crystal Structure of Bis(adiponitrilo)copper (I) Nitrate. **Bulletin of the Chemical Society of Japan**, Osaka, 32, n. 11, Novembre 1959. 1221-1226.
14. HOSKINS, B. F.; ROBSON, R. Design and Construction of a New Class of Scaffolding-like Materials Comprising Infinite Polymeric Frameworks of 3D-Linked Molecular Rods. A Reappraisal of the Zn(CN)<sub>2</sub> and Cd(CN)<sub>2</sub> Structures and the Synthesis and Structure of the Diamond-Related Framework. **Journal of American Chemical Society**, Melbourne, 12 July 1990. 1546-1554.
15. HOSKINS, B. F.; ROBSON, R. Infinite Polymeric Frameworks Consisting of Three Dimensionally Linked Rod-like Segments. **Journal of American Chemical Society**, Melbourne, 14 February 1989. 5962-5964.
16. FUJITA, M. et al. Preparation, Clathration Ability, and Catalysis of a Two-Dimensional Square Network Material Composed of Cadmium(II) and 4,4'-Bipyridine. **Journal of American Chemical Society**, Chiba, 1 February 1994. 1151-1152.

17. YAGHI, O. M.; LI, H. Hydrothermal Synthesis of a Metal-Organic Framework Containing Large Rectangular Channels. **Journal of American Chemical Society**, Tempe, 1 October 1995. 10401-10402.
18. KUPPLER, J. R. et al. Potential applications of metal-organic frameworks. **Coordination Chemistry Reviews**, College Station, 28 June 2009. 3042-3066.
19. PANELLA, B. et al. Hydrogen Adsorption in Metal-Organic Frameworks: Cu-MOFs and Zn-MOFs Compared. **Advanced Functional Materials**, Weinheim, 19 January 2006. 520-524.
20. ROWSELL, J. L. C.; YAGHI, O. M. Effects of Functionalization, Catenation, and Variation of the Metal Oxide and Organic Linking Units on the Low-Pressure Hydrogen Adsorption Properties of Metal-Organic Frameworks. **Journal of the American Chemical Society**, Ann Arbor, 7 January 2006. 1304-1315.
21. LATROCHE, M. et al. Hydrogen Storage in the Giant-Pore Metal-Organic Frameworks MIL-100 and MIL-101. **Angewandte Chemie**, 04 December 2006. 8407-8411.
22. BANERJEE, R. et al. High-Throughput Synthesis of Zeolitic Imidazolate Frameworks and Application to CO<sub>2</sub> Capture. **Science**, 15 February 2008. 939-943.
23. WANG, B. et al. Colossal cages in zeolitic imidazolate frameworks as selective carbon dioxide reservoirs. **Letters**, 08 May 2008. 207-211.
24. BASF - THE CHEMICAL COMPANY. BASF Metal-Organic Frameworks (MOFs): Innovative Fuel Systems for Natural Gas Vehicles (NGVs). **Chemical Society Reviews**, 2014. 6173-6174.
25. SMALL, L. J. et al. Near-Zero Power MOF-Based Sensors for NO<sub>2</sub> Detection. **Advanced Functional Materials**, 30, n. 2006598, 2020.
26. LLABRÉS I XAMENA, F. X. et al. MOF as catalysts: Activity, reusability and shape-selectivity of Pd-containing MOF. **Journal of Catalysis**, 27 July 2007. 294-298.
27. ZOU, R.-Q.; SAKURAI, H.; XU, Q. Preparation, Adsorption Properties, and Catalytic Activity of #D Porous Metal-Organic

- Frameworks Composed of Cubic Building Blocks and Alkali-Metal Ions. **Angewandte Chemie**, 04 April 2006. 2542-2546.
28. MAKSIMCHUK, N. V. et al. Cyclohexane selective oxidation over metal-organic frameworks of MIL-101 family: superior catalytic activity and selectivity. **Chemical Communications**, 16 May 2012. 6812-6814.
  29. NI, Z.; MASEL, R. I. Rapid Production of Metal-Organic Frameworks via Microwave-Assisted Solvothermal Synthesis. **Journal of The American Chemical Society**, Urbana, 01 September 2. 12394-12395.
  30. CHOI, J.-S. et al. Metal-organic Framework MOF-5 prepared by microwave heating: Factors to be considered. **Microporous and Mesoporous Materials**, 25 May 2008. 727-731.
  31. KLINOWSKI, J. et al. Micro-wave- Assisted Synthesis of Metal-Organic Frameworks. **Dalton Transactions**, 9 September 2011. 321-330.
  32. BROMBERG, L. et al. Chromium (III) Terephthalate Metal Organic Framework (MIL-101): HF-Free Synthesis, Structure, Polyoxometalate Composites, and Catalytic Properties. **Chemistry of Materials**, 6 April 2012. 1664-1675.
  33. THOMAS-HILLMAN, I.; LAYBOURN, A.; DODDS, C. Realising the environmental benefits of metal–organic frameworks: recent advances in microwave synthesis. **Journal of Materials Chemistry A**, May 2018. 11564-11581.
  34. HAQUE, E. et al. Synthesis of a Metal–Organic Framework Material, Iron Terephthalate, by Ultrasound, Microwave, and Conventional Electric Heating: A Kinetic Study. **Chemistry: A European Journal**, 2010. 1046 – 1052.
  35. HAQUE, E.; JHUNG, S. H. Synthesis of isostructural metal–organic frameworks, CPO-27s, with ultrasound, microwave, and conventional heating: Effect of synthesis methods and metal ions. **Chemical Engineering Journal**, 15 August 2011. 866-872.

36. LAYBOURN, A. et al. **Journal of Materials Chemistry**, 2017. 7333-7338.
37. TADDEI, M. et al. Efficient microwave assisted synthesis of metal–organic framework UiO-66: optimization and scale up. **Dalton Transactions**, 7 July 2015. 14019-14026.
38. CHEN, Y. et al. Recent Advances in Cu-Based Metal–Organic Frameworks and Their Derivatives for Battery Applications. **ACS Applied Energy Materials**, 5, n. 7842-7873, 2022.
39. VAITSIS, C.; SOURKOUNIB, G.; ARGIRUSIS, C. Sonochemical synthesis of MOFs. **Metal-Organic Frameworks for Biomedical Applications**, 2020. 223-244.
40. XU, J. et al. Optimized synthesis of Zr(IV) metal organic frameworks (MOFs-808) for efficient hydrogen storage. **New Journal of Chemistry**, 43, n. 4092-4099, 2019.
41. YANG, D.-A. et al. CO<sub>2</sub> capture and conversion using Mg-MOF-74 prepared by a sonochemical method. **Energy & Environmental Science**, 2012. 6465–6473.
42. BEAMISH-COOK, J. et al. Insights into the Mechanochemical Synthesis of MOF-74. **Crystal Growth & Design**, 27 April 2021. 3047-3055.
43. YANG, H.; OREFUWA, S.; GOUDY, A. Study of mechanochemical synthesis in the formation of the metal-organic framework Cu<sub>3</sub>(BTC)<sub>2</sub> for hydrogen storage. **Microporous and Mesoporous Materials**, 01 March 2011. 37-45.
44. LEONARDI, M.; VILLACAMPA, M.; MENÉNDEZ, J. C. Multicomponent mechanochemical synthesis. **Chemical Science**, 2018. 2042-2064.
45. TANAKA, S. et al. Mechanochemical dry conversion of zinc oxide to zeolitic imidazolate framework. **Chem Comm**, 2013. 7884-7886.
46. LV, D. et al. Efficient Mechanochemical Synthesis of MOF-5 for Linear Alkanes Adsorption. **Journal of Chemical & Engineering data**, 21 June 2017. 2030-2036.

47. KARADENIZ, B. et al. Benign by Design: Green and Scalable Synthesis of Zirconium UiO-Metal-Organic Frameworks by Water-Assisted Mechanochemistry. **ACS Sustainable Chemistry & Engineering**, 10 October 2018. 15841-15849.
48. YUAN, W. et al. Study of the Mechanochemical Formation and Resulting Properties of an Archetypal MOF: Cu<sub>3</sub>(BTC)<sub>2</sub> (BTC=1, 3, 5-Benzenetricarboxylate). **Crystengcomm**, 2010. 4063-4065.
49. ZHANG, C. et al. Mechanochemical synthesis of a robust cobalt-based metal–organic framework for adsorption separation methane from nitrogen. **Chemical Engineering Journal**, December 2021. 133876.
50. CHEN, D. et al. Mechanochemical synthesis of metal–organic frameworks. **Polyhedron**, 19 January 2019. 59-64.
51. IMAWAKA, K. et al. Mechanochemical synthesis of bimetallic CoZn-ZIFs with sodalite structure. **Polyhedron**, Osaka, 15 January 2019. 290-295.
52. AYOUB, G. et al. Rational Synthesis of Mixed-Metal Microporous Metal–Organic Frameworks with Controlled Composition Using Mechanochemistry. **Chemistry of Materials**, 11 July 2019. 5494-5501.
53. FRISCIC, T. et al. Ion- and Liquid-Assisted Grinding: Improved Mechanochemical Synthesis of Metal–Organic Frameworks Reveals Salt Inclusion and Anion Templating. **Angewandte Chemie**, 2010 January 2010. 712-715.
54. DUBBELDAM, D. et al. Separation and Molecular-Level Segregation of Complex Alkane Mixtures in Metal-Organic Frameworks. **Journal of American Chemical Society**, 24 July 2008. 10884-10885.
55. CHUN, H. et al. Synthesis, X-ray Crystal Structures, and Gas Sorption Properties of Pillared Square Grid Nets Based on Paddle-Wheel Motifs: Implications for Hydrogen Storage in Porous Materials. **Chemistry Europe**, 11 March 2005. 3521-3529.

56. JIA, Z. et al. Electrochemical fabrication of metal–organic frameworks membranes and films: a review. **Microporous and Mesoporous Materials**, 14 May 2020. 110322.
57. NAGESWARAN, V. M. V.; GOMATHI, A. Review—Direct Electrochemical Synthesis of Metal Organic Frameworks. **Journal of Electrochemical Society**, 18 November 2020. 155527.
58. CAMPAGNOL, N. et al. On the electrochemical deposition of metal–organic frameworks. **Journal of Materials Chemistry A**, 11 February 2016. 3914-3925.
59. MUELLER, U. et al. Metal-organic frameworks - prospective industrial applications. **Journal of Materials Chemistry**, 23 November 2005. 626-636.
60. WEI, R. et al. Aqueously Cathodic Deposition of ZIF-8 Membranes for Superior Propylene/Propane Separation. **Advanced Functional Materials**, 06 November 2019. 1907089.
61. LI, M.; DINCĂ, M. On the Mechanism of MOF-5 Formation under Cathodic Bias. **Chemistry of Materials**, 21 April 2015. 3203-3206.
62. XIAO, Y. et al. Oxygen-assisted Cathodic Deposition of Copper-Carboxylate Metal–Organic Framework Films. **Crystal Growth & Design**, 30 April 2020. 3997-4004.
63. SEETHARAJ, R. et al. Dependence of solvents, pH, molar ratio and temperature in tuning metal organic framework architecture. **Arabian Journal of Chemistry**, 2016. 295-315.
64. BANERJEE, D. et al. Synthesis and Structural Characterization of Magnesium Based Coordination Networks in Different Solvents. **Crystal Growth & Design**, 20 April 2011. 2572-2579.
65. TIAN, Y.-Q. et al. Design and Generation of Extended Zeolitic Metal–Organic Frameworks (ZMOFs): Synthesis and Crystal Structures of Zinc(II) Imidazolate Polymers with Zeolitic Topologies. **Chemistry Europe**, 30 March 2007. 4146-4154.
66. AKHBARI, K.; AND MORSALI, A. Effect of the guest solvent molecules on preparation of different morphologies of ZnO

- nanomaterials from the  $[\text{Zn}_2(1,4\text{-bdc})_2(\text{dabco})]$  metal-organic framework. **Journal of Coordination Chemistry**, 20 October 2011. 3521-3530.
67. SUD, D.; AND KAUR, G. A comprehensive review on synthetic approaches for metal-organic frameworks: From traditional solvothermal to greener protocols. **Polyhedron**, 09 November 2021. 114897.
  68. MEHEK, R. et al. Novel Co-MOF/Graphene Oxide Electrocatalyst for Methanol Oxidation. **Electrochimica Acta**, 29 September 2017. 195-204.
  69. YAP, M. H.; FOW, K. L.; CHEN, G. Z. Synthesis and applications of MOF-derived porous nanostructures. **Green Energy & Environment**, 25 May 2017. 218-245.
  70. WANG, Y. C. et al. MOF-derived binary mixed metal/metal oxide @carbon nanoporous materials and their novel supercapacitive performances. **Physical Chemistry Chemical Physics**, 31 May 2016. 17941-17948.
  71. XU, D. et al. Stability and kinetics studies of MOF-derived carbon-confined ultrafine Co catalyst for sodium borohydride hydrolysis. **International Journal of Energy Research**, 6 March 2019. 3702-3710.
  72. DEL RIO, M.; PALOMINO, G. T.; AND CABELLO, C. P. Metal–Organic Framework@Carbon Hybrid Magnetic Material as an Efficient Adsorbent for Pollutant Extraction. **Applied Materials & Interfaces**, 8 January 2020. 6419-6425.
  73. ROSI, N. L. et al. Rod Packings and Metal–Organic Frameworks Constructed from Rod-Shaped Secondary Building Units. **Journal of the American Chemical Society**, 13 January 2005. 1504-1518.
  74. CHISCA, D. et al. MOF-71 as a degradation product in single crystal to single crystal transformation of new three-dimensional Co(ii) 1,4-benzenedicarboxylate. **CrystEngComm**, 25 November 2015. 38-41.

75. LI, C. et al. Mesoporous nanostructured Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> derived from MOF template: a high-performance anode material for lithium-ion batteries. **Journal of Materials Chemistry A**, 3, n. 5585-5591, 26 January 2015.
76. BIGDELI, H. et al. Cobalt terephthalate MOF-templated synthesis of porous nano-crystalline Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> by the new indirect solid state thermolysis as cathode material of asymmetric supercapacitor. **Physica E**, 94, n. 158-166, 2017.
77. HAN, W. et al. Fabrication of homogeneous and highly dispersed CoMn catalysts for outstanding low temperature catalytic oxidation performance. **New J. Chem**, 19 July 2019. 12846-12857.
78. PEI, Y.; LI, Z.; AND LI, Y. Highly Active and Selective Co-based Fischer-Tropsch Catalysts Derived from Metal-Organic Frameworks. **AiChE Journal**, 10 February 2017. 2935-2944.
79. HEINRICH BOELL STIFTUNG HONG KONG OFFICE, BREAK FREE FROM PACIFIC ASIA PACIFIC AND INSTITUTE FOR GLOBAL ENVIRONMENTAL STRATEGIES. Plastic Atlas Asia Edition. <https://hk.boell.org/>, April 2021. ISSN ISBN 978-988-75619-0-3. Acesso em: 29 November 2022.
80. VEREGUE, F. R. et al. Ultrasmall Cobalt Nanoparticles as a Catalyst for PET Glycolysis: A Green Protocol for Pure Hydroxyethyl Terephthalate Precipitation without Water. **ACS Sustainable Chemistry & Engineering**, 6, n. 12017-12024, 26 July 2018. 12017-12024.
81. JAMDAR, V.; KATHALEWAR, M.; SABNIS, A. Depolymerization Study of PET Waste Using Aminoethylethanolamine and Recycled Product Application as Polyesteramide Synthesis. **Journal of Polymers and the Environment**, 26, n. 2601-2618, 30 November 2017. 2601-2618.
82. CARNIEL, A.; WALDOW, V. D. A.; AND CASTRO, A. M. D. A comprehensive and critical review on key elements to implement enzymatic PET depolymerization for recycling purposes. **Biotechnology Advances**, 52, n. 1-15, 29 July 2021. 107811.

83. FERNANDES, J. R. et al. PET depolymerization in supercritical ethanol conditions catalysed by nanoparticles of metal oxides. **The Journal of Supercritical Fluids**, 158, n. 1-11, 2020.
84. ÜGDÜLER, S. et al. Towards closed-loop recycling of multilayer and coloured PET plastic waste by alkaline hydrolysis. **Green Chemistry**, 22, n. 5376-5394, 2020.
85. GREENER routes for recycling of polyethylene terephthalate. **Egyptian Journal of Petroleum**, 25, n. 53-64, 2016.
86. POLY(ETHYLENE terephthalate) Recycling and Recovery of Pure Terephthalic Acid by Alkaline Hydrolysis. **Advances in Polymer Technology**, 21, n. 250-259, 2002.
87. KARAYANNIDIS, G. P.; CHATZIAVGOUSTIS, A. P.; ACHILIAS, D. S. Poly(ethylene terephthalate) Recycling and Recovery of Pure Terephthalic Acid by Alkaline Hydrolysis. **Advances in Polymer Technology**, 21, n. 250-259, 2002.
88. FREY, D. D.; ENGELHARDT, F.; GREITZER, E. M. A role for “one-factor-at-a-time” experimentation in parameter design. **Research in Engineering Design**, 01 February 2003. 65-74.
89. CAMILA A. REZENDE, C. A. et al. Optimization of biomass pretreatments using fractional factorial experimental design. **Biotechnology for Biofuels**, 206, n. 1-15, 2018.
90. CALADO, V.; MONTGOMERY, D. C. **Planejamento de Experimentos usando o Statistica**. 1ª. ed. Rio de Janeiro: E-Papers Serviços Editoriais, v. I, 2003.
91. WEISSMAN, S. A.; AND ANDERSON, N. G. Design of Experiments (DoE) and Process Optimization. A Review of Recent Publications. **Organic Process Research & Development**, 2014 June 27. 1605-1633.
92. DURAKOVIC, B. Design of Experiments Application, Concepts, Examples: State of the Art. **Periodicals of Engineering and Natural Sciences**, 01 December 2017. 421-439.

93. KARLAPUDI, A. P. et al. Plackett-Burman design for screening of process components and their effects on production of lactase by newly isolated *Bacillus* sp. VUVD101 strain from Dairy effluent. **Beni-Suef University Journal of Basic and Applied Sciences**, 21 June 2018. 543-546.
94. REZENDE, M. J. C. et al. Application of Full Factorial Design to Evaluate the Effect of Different Variables on the Stability of Biodiesel: Diesel Blends under Storage Conditions. **Journal of the Brazilian Chemical Society**, 24 February 2017. 1966-1974.
95. LAID, T. M. et al. Optimizing the biosynthesis parameters of iron oxide nanoparticles using central composite design. **Journal of Molecular Structure**, 1229, n. 129497, 2021.
96. NEHRA, S.; RAGHAV, S.; AND KUMAR, D. Biomaterial functionalized cerium nanocomposite for removal of fluoride using central composite design optimization study. **Environmental Pollution**, 258, n. 113773, 2020.
97. BARGHI, B. et al. Process Optimization for Catalytic Oxidation of Dibenzothiophene over UiO-66-NH<sub>2</sub> by Using a Response Surface Methodology. **ACS Omega**, 7, n. 16288-16297, 2022.
98. ASHEGHOSSEINI, A.; ZOLGHARNEIN, J. Iron terephthalate metal-organic framework (MOF-235) as an efficient adsorbent for removal of toluidine blue dye from aqueous solution using Box-Behnken design as multivariate optimization approach. **Journal of the Iranian Chemical Society**, 17, n. 2663-2673, 2020.
99. JANANI, M.; SENEJANI, M. A.; ISFAHANI, T. M. Superparamagnetic core-shell metal-organic framework Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>@Ni-MOF as efficient catalyst for oxidation of 1,4-dihydropyridines using hydrogen peroxide. **Applied Organometallic Chemistry**, 35, n. 1-13, 2021.
100. ZOLGHARNEIN, J.; SHAHMORADI, A.; AND GHASEMI, J. B. Comparative study of Box-Behnken, central composite, and Doehlert

- matrix for multivariate optimization of Pb (II) adsorption onto Robinia tree leaves. **Journal of Chemometrics**, 27, n. 12-20, 2013.
101. POLAT, S.; AND SAYAN, P. Application of response surface methodology with a Box-Behnken design for struvite precipitation. **Advanced Powder Technology**, 02 August 2019. 2396-2407.
102. ZHOU, P. et al. Coral-like carbon-based composite derived from layered structure Co-MOF-71 with outstanding impedance matching and tunable microwave absorption performance. **Journal of Materials Science & Technology**, 108, n. 10-17, 2022.
103. TÉLLEZ, C. A. S. et al. Fourier transform infrared and Raman spectra, vibrational assignment and ab initio calculations of terephthalic acid and related compounds. **Spectrochimica Acta Part A**, 57, n. 993-1007, April 2001. 993-1007.
104. CENDROWSKI, K. et al. Graphene nanoflakes functionalized with cobalt/cobalt oxides formation during cobalt organic framework carbonization. **Dalton Transactions**, 46, n. 7722-7732, 2017.
105. ABRORI, S. A. et al. Non-Enzymatic Electrochemical Detection for Uric Acid Based on a Glassy Carbon Electrode Modified With MOF-71. **IEEE SENSORS JOURNAL**, 21, n. 170-177, 2021.
106. SHARMA, P.; SHARMA, A. Structural & Magnetic Properties of Cobalt Oxide Nanoparticles at Different Annealing Temperatures. **International Journal of Materials Science and Engineering**, 4, n. 208-214, 2016.
107. SUN, J. et al. Porous Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> column as a high-performance Lithium anode material. **Journal of Porous Materials**, 28, n. 889-894, 2021.
108. TIWARI, A. P. et al. Three-dimensional porous carbonaceous network with in-situ entrapped metallic cobalt for supercapacitor application. **Journal of Colloid and Interface Science**, 553, n. 622-630, 2019.
109. XU, D. et al. Stability and kinetic studies of MOF-derived carbon-confined ultrafine Co catalyst for sodium borohydride hydrolysis. **International Journal of Energy Research**, 43, n. 3702-3710, 06 March 2019. 3702-3710.



## Apêndice A – Análise de Microscopia para Calcinação

Conforme mencionado anteriormente, a microscopia eletrônica de varredura foi usada na amostra 15, como critério para escolha da temperatura de calcinação. A Figura A-1 ilustra o aspecto estrutural obtido em cada condição.

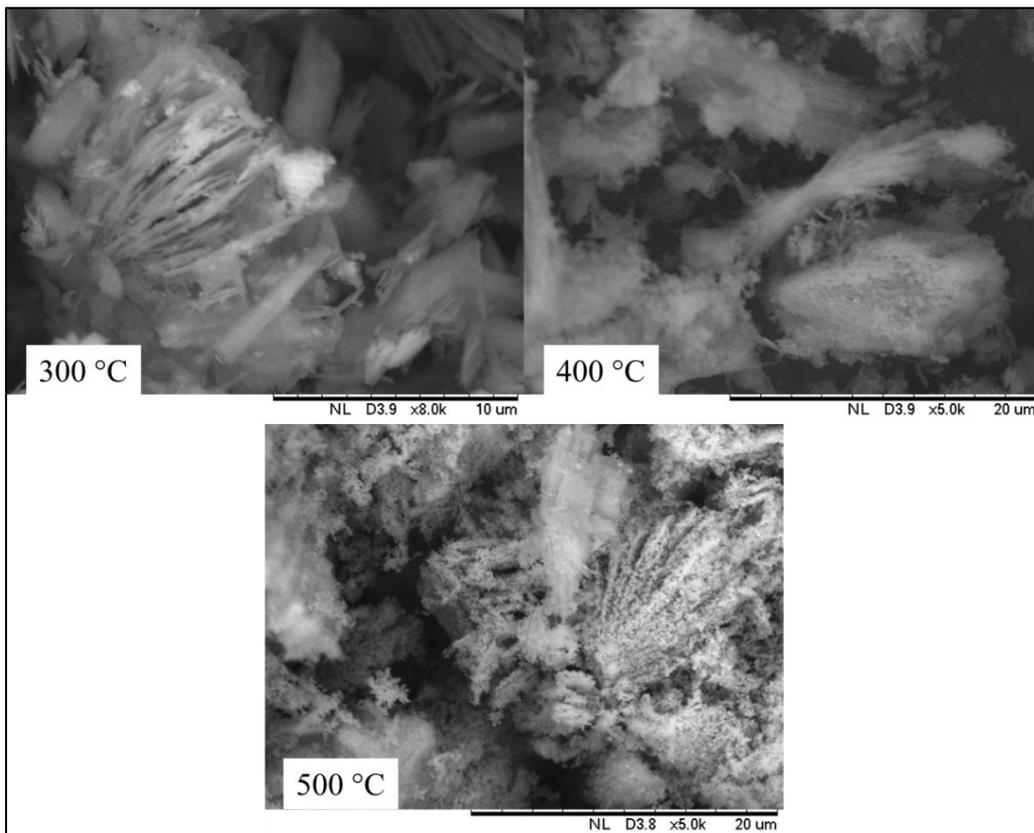


Figura A-1: Imagens microscópicas da amostra 15 à temperatura de 300, 400 e 500°C.

## Apêndice B – Análise Termogravimétrica

As figuras a seguir exibem o gráfico termogravimétrico de cada amostra obtida na síntese, exceto das amostras 1 e 2, apresentados anteriormente.

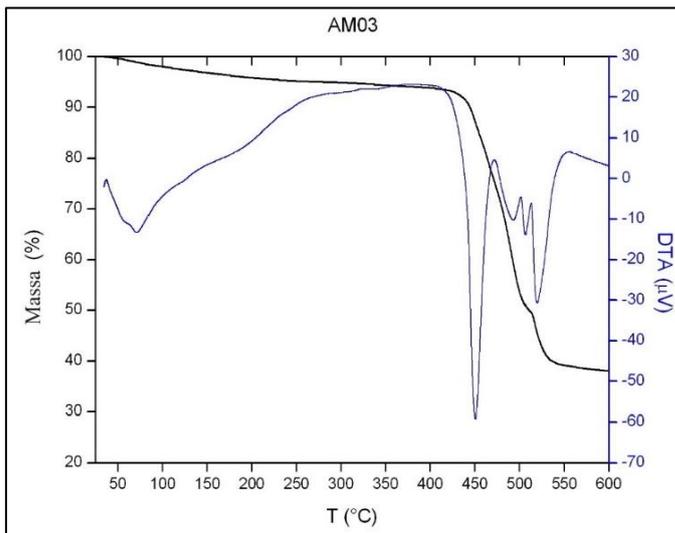


Figura B-1: Análise termogravimétrica da amostra 3.

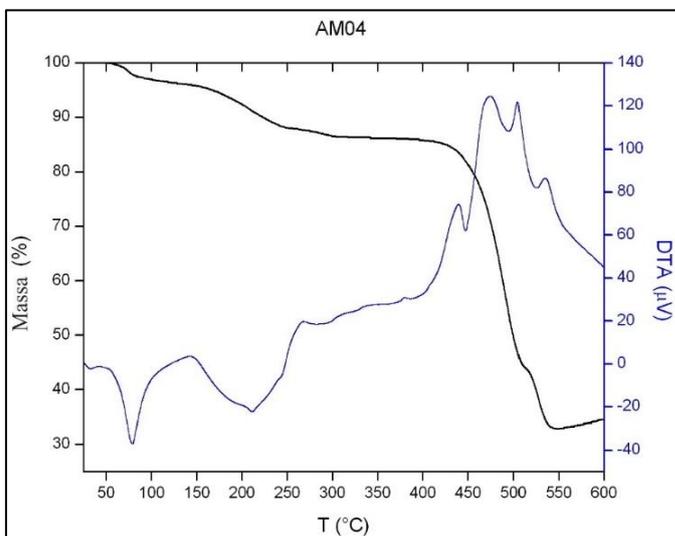


Figura B-2: Análise termogravimétrica da amostra 4.

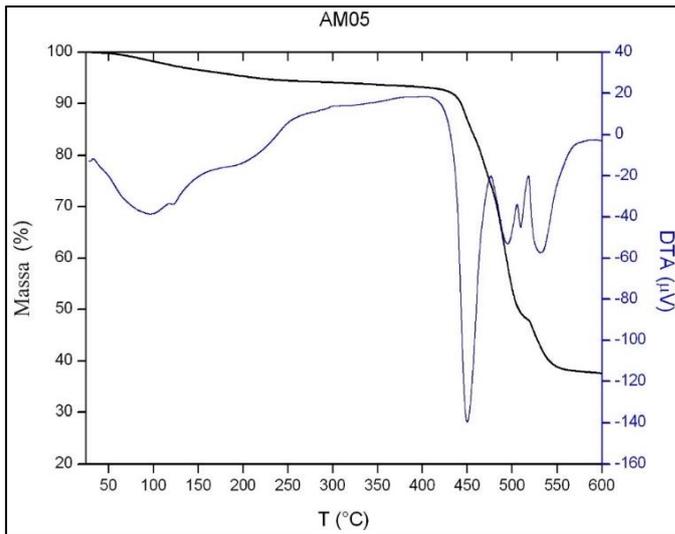


Figura B-3: Análise termogravimétrica da amostra 5.

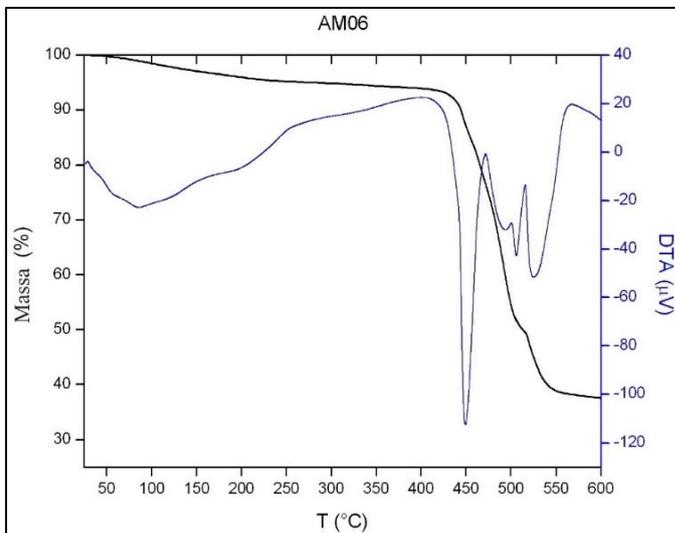


Figura B-4: Análise termogravimétrica da amostra 6.

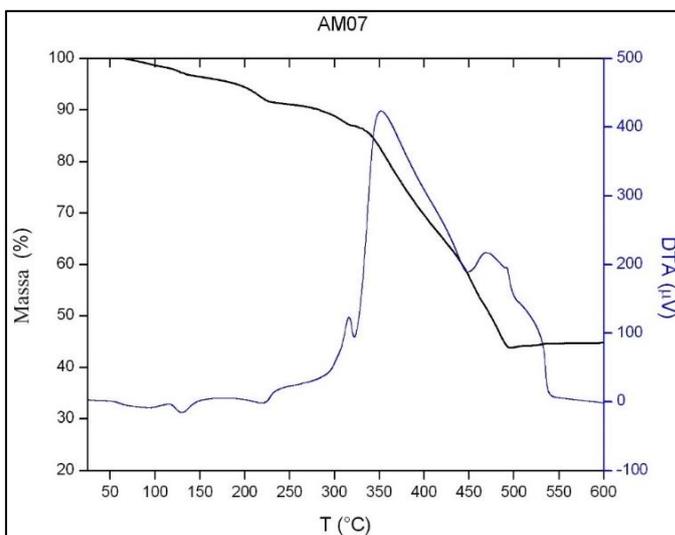


Figura B-5: Análise termogravimétrica da amostra 7.

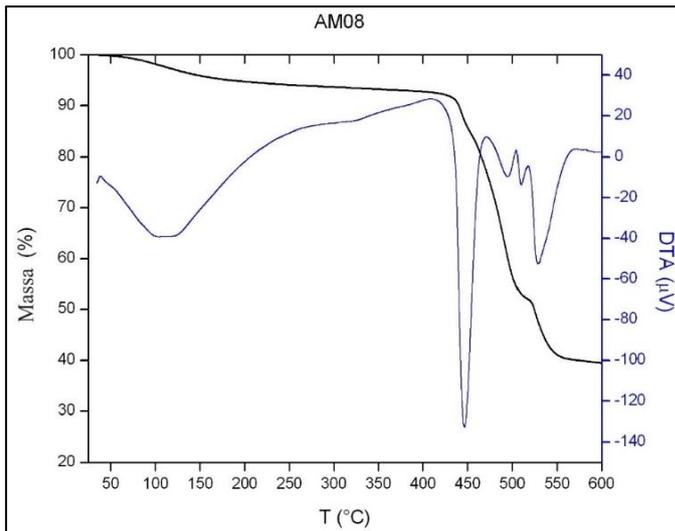


Figura B-6: Análise termogravimétrica da amostra 8.

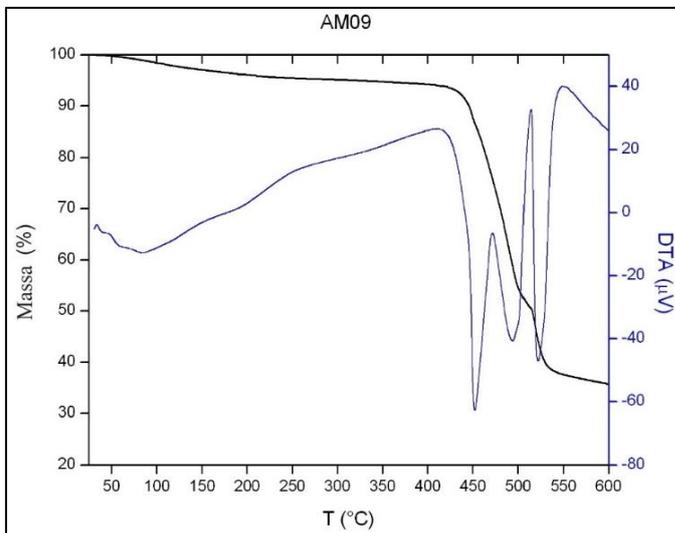


Figura B-7: Análise termogravimétrica da amostra 9.

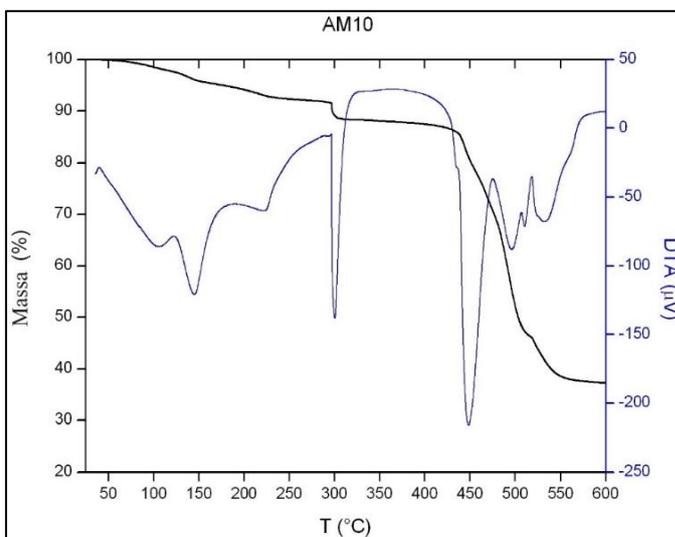


Figura B-8: Análise termogravimétrica da amostra 10.

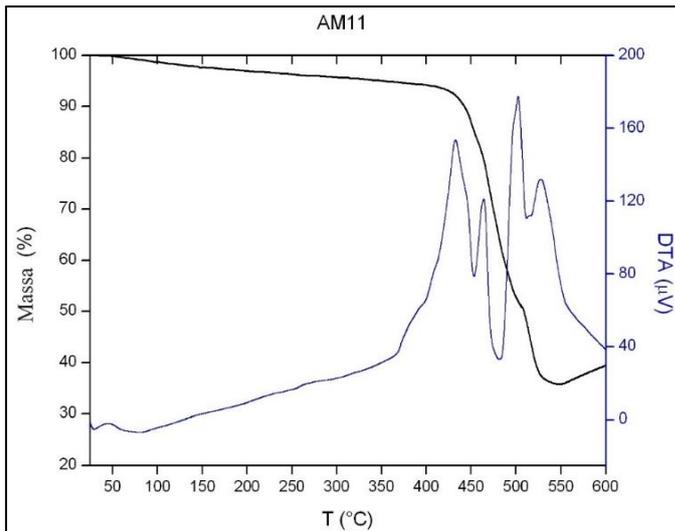


Figura B-9: Análise termogravimétrica da amostra 11.

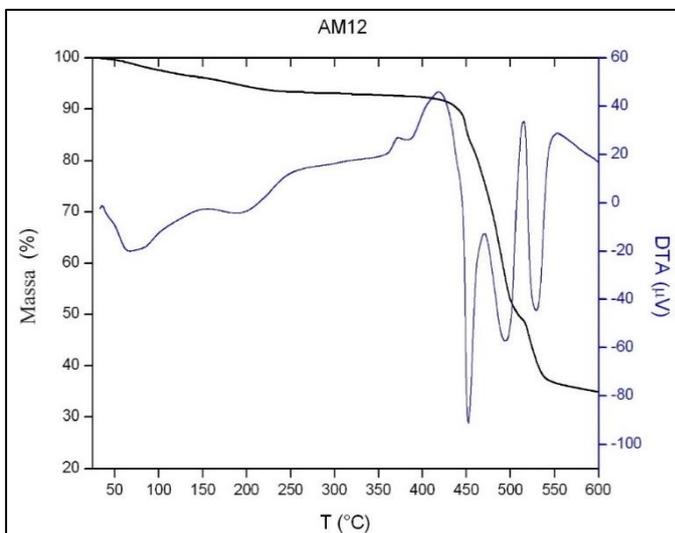


Figura B-10: Análise termogravimétrica da amostra 12.

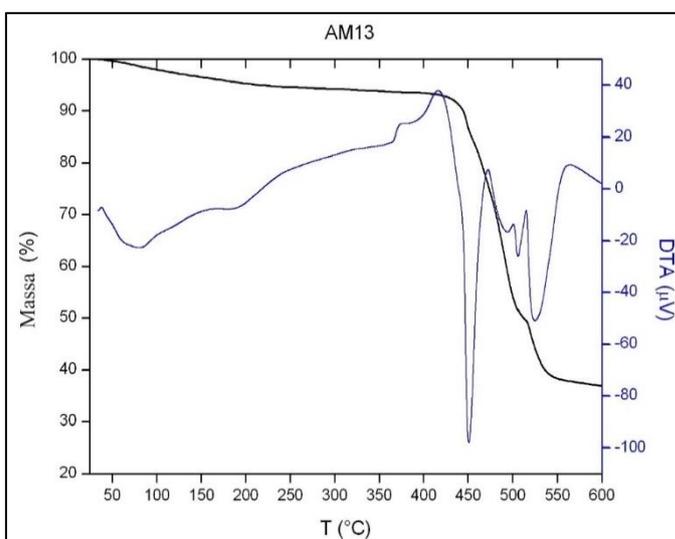


Figura B-11: Análise termogravimétrica da amostra 13.

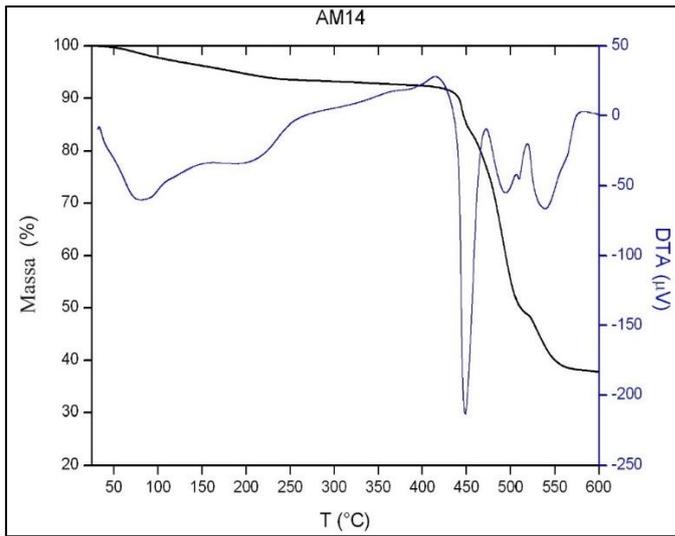


Figura B-12: Análise termogravimétrica da amostra 14.

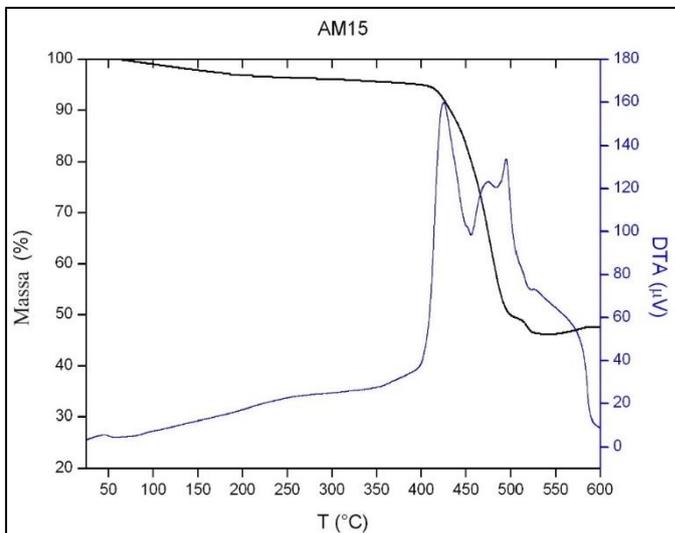


Figura B-13: Análise termogravimétrica da amostra 15.

## Apêndice C – Microscopia Eletrônica de Varredura

Cada figura abaixo reúne imagens das estruturas antes e após o tratamento térmico de calcinação, o qual provocou mudança no material.

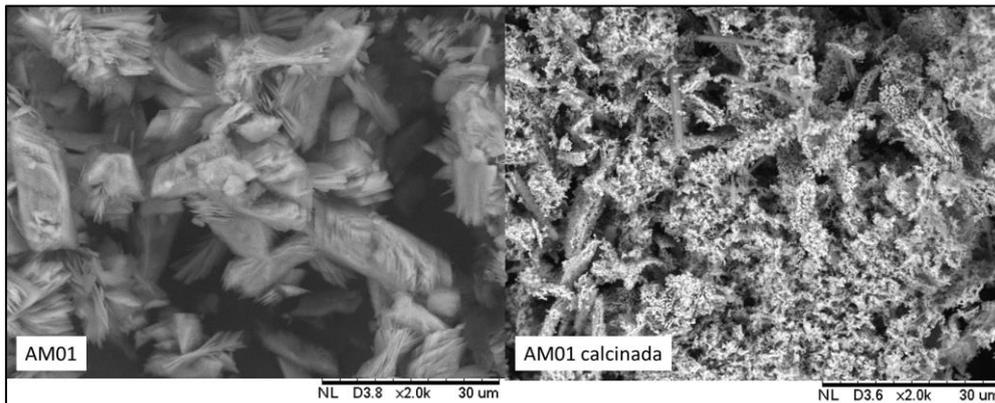


Figura C-1: MEV da amostra 01 antes e após calcinação.

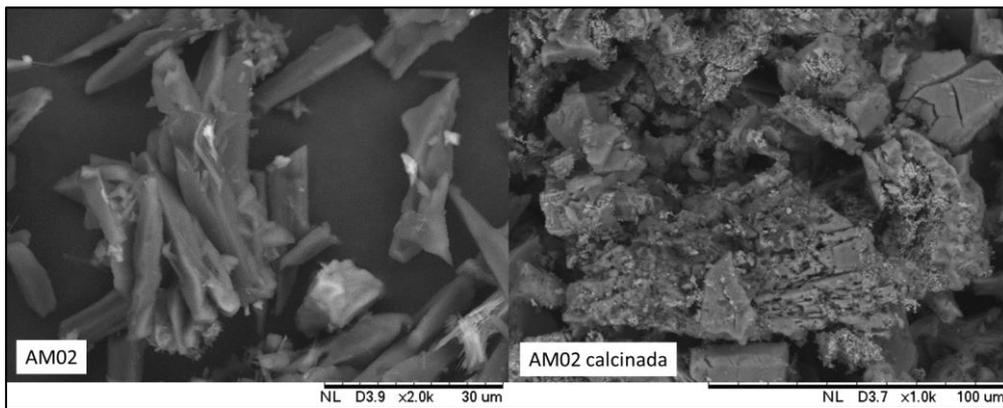


Figura C-2: MEV da amostra 02 antes e após calcinação.

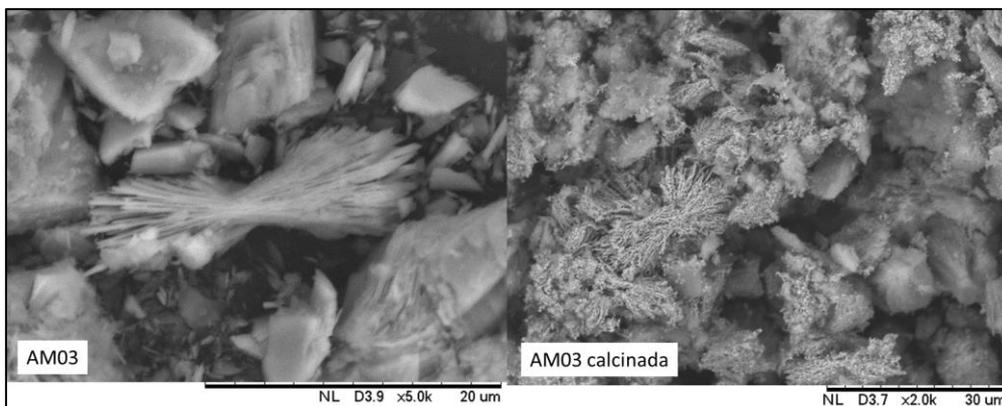


Figura C-3: MEV da amostra 03 antes e após calcinação.

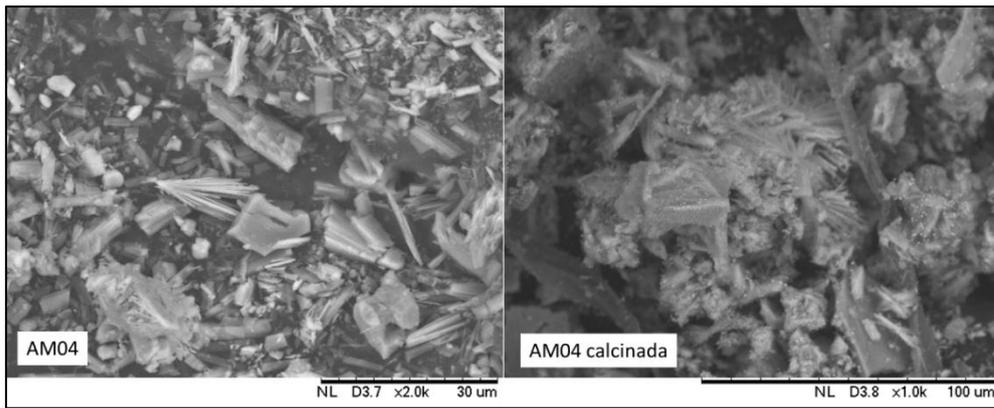


Figura C-4: MEV da amostra 04 antes e após calcinação.

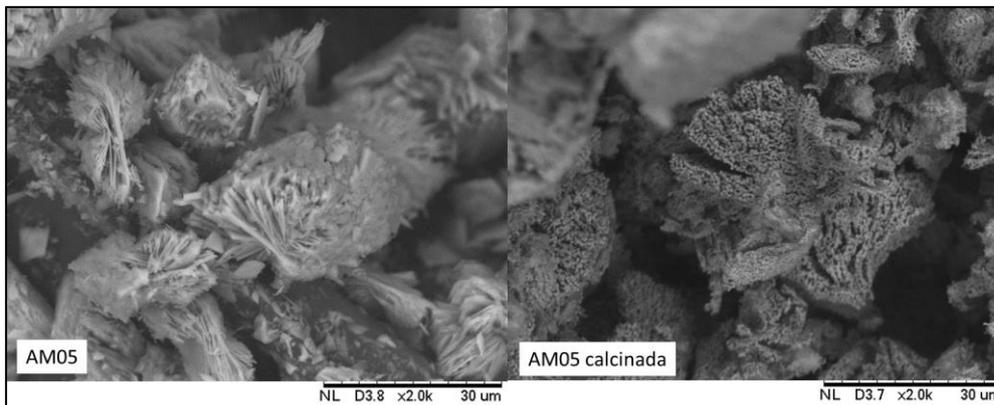


Figura C-5: MEV da amostra 05 antes e após calcinação.

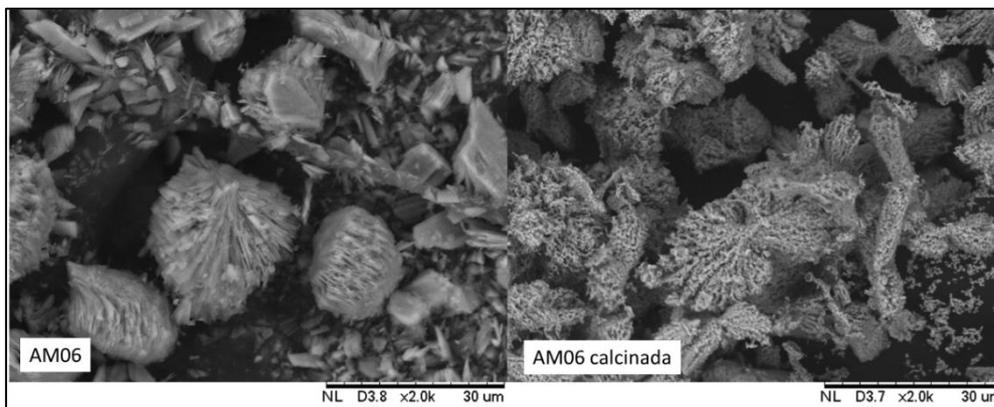


Figura C-6: MEV da amostra 06 antes e após calcinação.

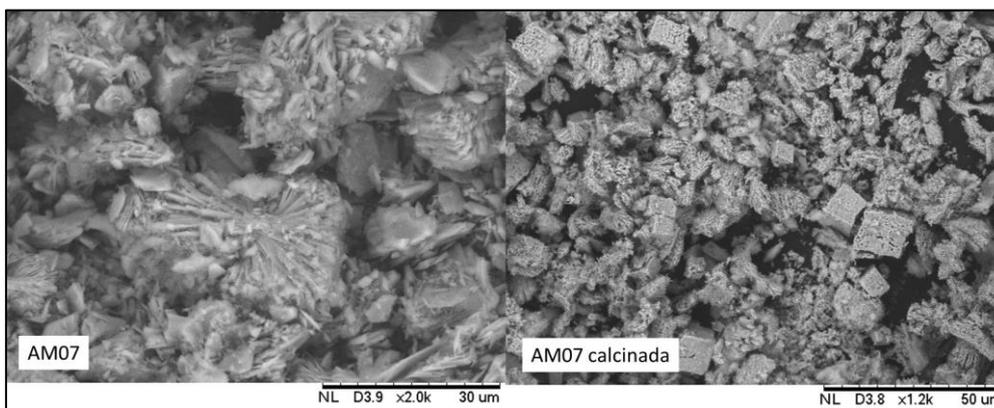


Figura C-7: MEV da amostra 07 antes e após calcinação.

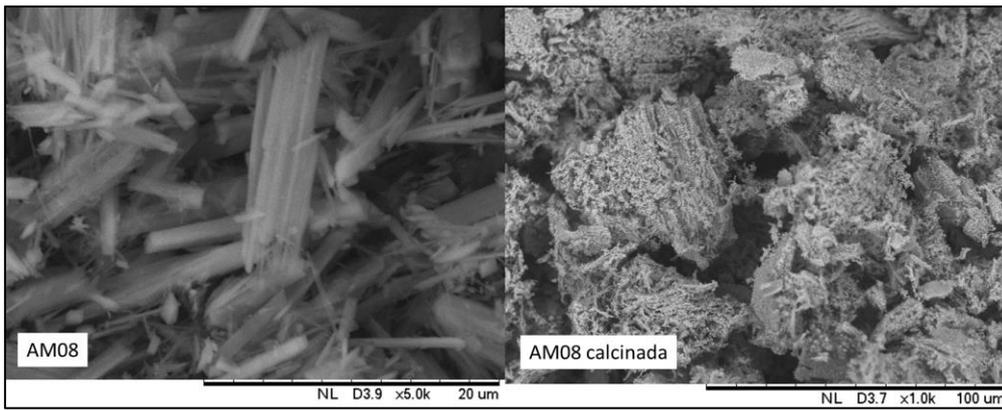


Figura C-8: MEV da amostra 08 antes e após calcinação.

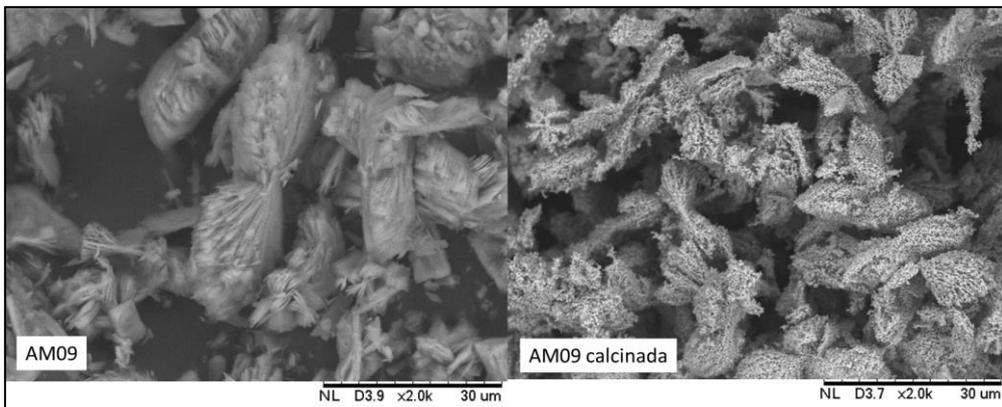


Figura C-9: MEV da amostra 09 antes e após calcinação.

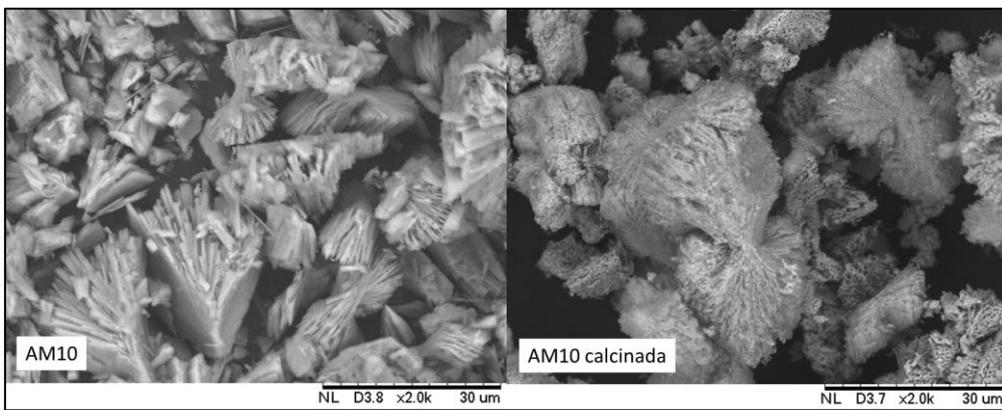


Figura C- 10: MEV da amostra 10 antes e após calcinação.

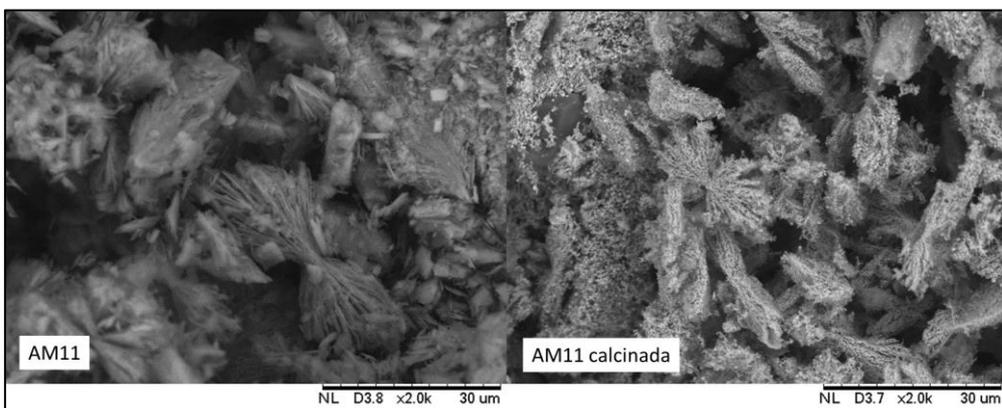


Figura C- 11: MEV da amostra 11 antes e após calcinação.

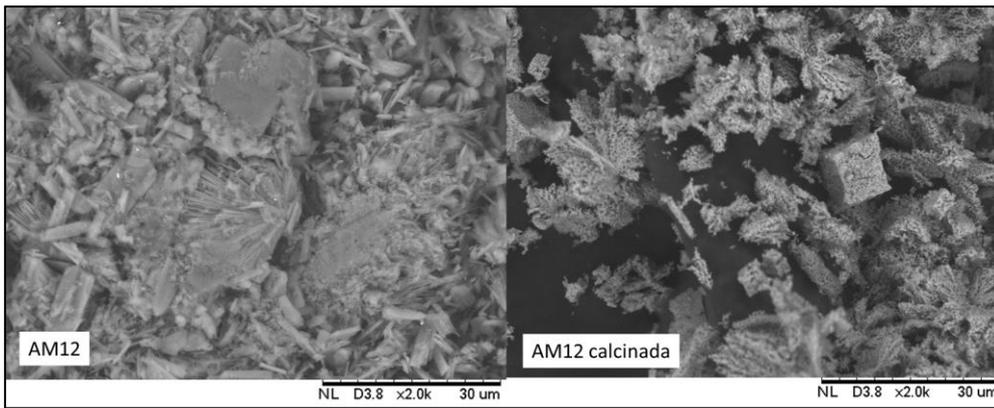


Figura C- 12: MEV da amostra 12 antes e após calcinação.

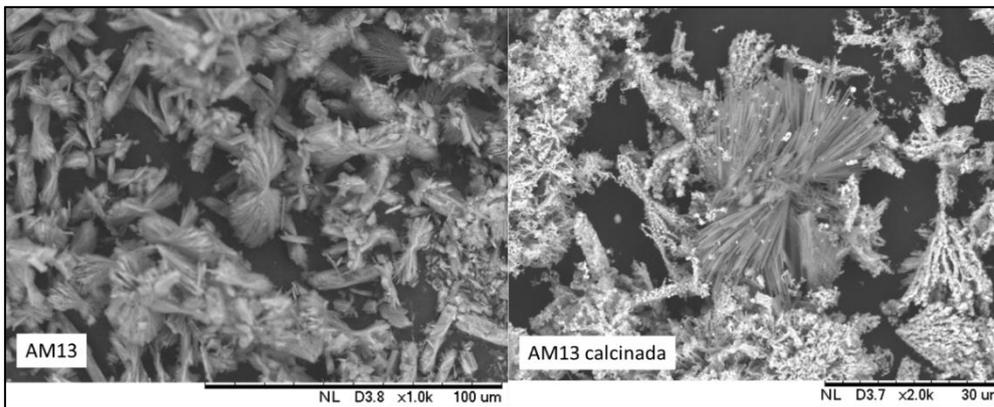


Figura C-13: MEV da amostra 13 antes e após calcinação.

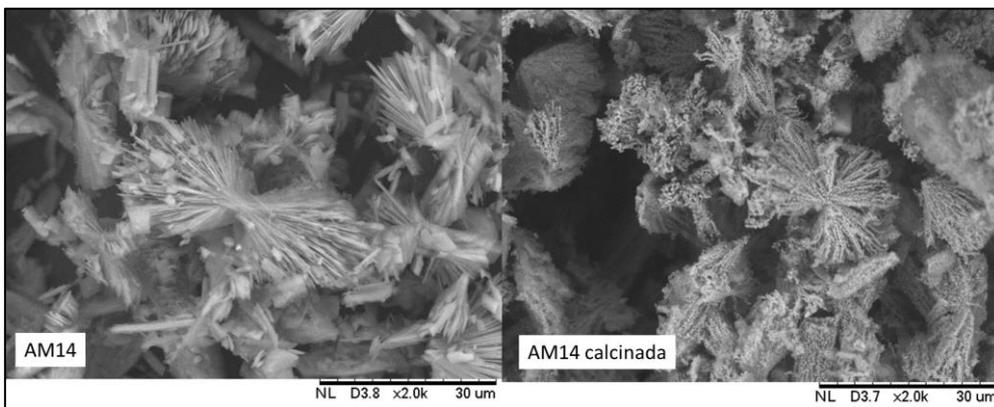


Figura C-14: MEV da amostra 14 antes e após calcinação.

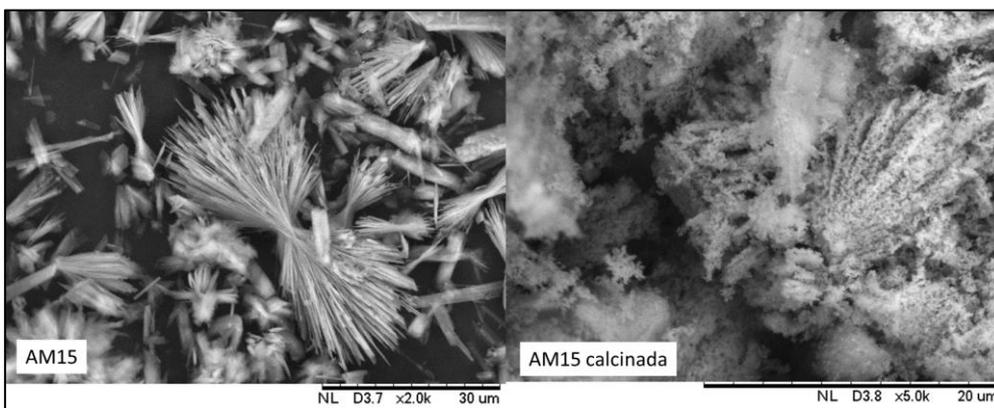


Figura C-15: MEV da amostra 15 antes e após calcinação.