

**CENTRO FEDERAL DE EDUCAÇÃO TECNOLÓGICA DE MINAS GERAIS
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO MULTICÊNTRICO EM QUÍMICA DE MINAS GERAIS**

GABRIELA MAGALHÃES MAIA

**SÍNTESE DE REDES METALORGÂNICAS DOPADAS COM TITÂNIO PARA
DESSULFURIZAÇÃO OXIDATIVA DE COMBUSTÍVEIS FÓSSEIS**

BELO HORIZONTE

2022

GABRIELA MAGALHÃES MAIA

**SÍNTESE DE REDES METALORGÂNICAS DOPADAS COM TITÂNIO PARA
DESSULFURIZAÇÃO OXIDATIVA DE COMBUSTÍVEIS FÓSSEIS**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação Multicêntrico em Química de Minas Gerais, do Centro Federal de Educação Tecnológica de Minas Gerais, como requisito para a obtenção do título de Mestre em Química.

Orientador: Prof. Eudes Lorençon

BELO HORIZONTE

2022

Maia, Gabriela Magalhães.
M217s Síntese de redes metalorgânicas dopadas com titânio para
dessulfurização oxidativa de combustíveis fósseis / Gabriela
Magalhães Maia. – 2022.
68 f. : il.

Orientador: Eudes Lorençon

Dissertação (mestrado) – Centro Federal de Educação
Tecnológica de Minas Gerais, Programa de Pós-Graduação
Multicêntrico em Química de Minas Gerais, Belo Horizonte, 2022.
Bibliografia.

1. Catalisadores. 2. Combustíveis fósseis - Dessulfurização. 3.
Redes Metalorgânicas. 4. Titânio. I. Lorençon, Eudes. II. Título.

CDD: 547.05046

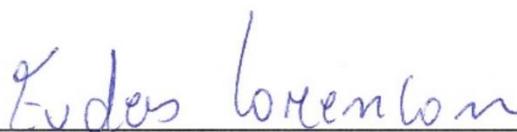
GABRIELA MAGALHÃES MAIA

**SÍNTESE DE REDES METALORGÂNICAS DOPADAS COM TITÂNIO PARA
DESSULFURIZAÇÃO OXIDATIVA DE COMBUSTÍVEIS FÓSSEIS**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação Multicêntrico em Química de Minas Gerais, do Centro Federal de Educação Tecnológica de Minas Gerais, como requisito para a obtenção do título de Mestre em Química.

Belo Horizonte, 15 de julho de 2022.

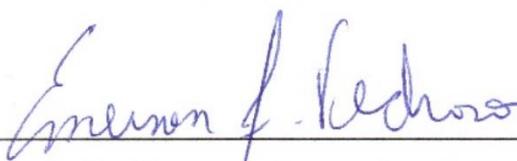
Aprovada pela Banca Examinadora:



Prof. Dr. Eudes Lorençon (Orientador)



Prof^a. Dr^a. Diana Quintão Lima



Prof. Dr. Emerson Fernandes Pedroso



Prof. Dr. Patterson Patrício de Souza

AGRADECIMENTOS

Agradeço inicialmente a Deus, Ele que é a minha luz, a minha força e principalmente o meu guia. Foi a fé e a esperança de que tudo daria certo que me fizeram não desistir, mesmo quando tudo parecia incerto. Sem Deus no comando, nada seria possível e nada faria sentido. Afinal, um sonho sonhado sozinho, é só um sonho, mas um sonho sonhado com Deus, é uma realidade.

Agradeço aos meus pais, Denise e Velcilei, eles que são os meus maiores exemplos nessa vida, por terem acreditado em mim, me apoiado e compartilhado comigo cada sorriso e enxugado cada lágrima desde sempre. Cada vitória ou conquista eu devo e dedico a vocês.

Agradeço também ao meu irmão Miguel, que sempre procurou saber tudo o que acontecia na minha vida tanto pessoal quanto acadêmica e que se orgulha de mim de uma forma que eu nem sei explicar. Sou muito grata por você existir e pela nossa amizade.

Meus avós, Elidinalva, Raymundo e Maria José, vocês são tudo! Minhas segundas mães e meu segundo pai. Muitíssimo obrigada por todo o carinho, todo o acolhimento, ajuda e incentivo. Sorte grande é tornar-se adulto e ainda ter avô e avó vivos e maior sorte ainda é ser neta de vocês!

Meu noivo Matheus, agradeço por me acompanhar nessa caminhada sempre de mãos dadas e me mostrando que eu sou forte e capaz, obrigada por me incentivar a correr atrás dos meus sonhos e por querer compartilhá-los comigo, mas obrigada principalmente por ser o meu refúgio, meu melhor amigo, meu porto seguro.

E, finalmente, agradeço ao CEFET-MG pelo auxílio financeiro pois sem a concessão da bolsa não teria condições de cursar o Mestrado; ao professor Eudes, agradeço por ter me orientado durante esses anos e aos professores Diana, Emerson e Patterson por terem aceito compor a banca avaliadora deste trabalho.

Qual é o teu maior medo?

O nosso maior medo não é sermos inadequados.

O nosso maior medo é sermos infinitamente poderosos.

É a nossa própria luz, não a nossa escuridão, que nos amedronta.

Sermos pequenos não engrandece o mundo.

Não há nada de transcendente em sermos pequenos, pois assim os outros não se sentirão inseguros ao nosso lado.

Todos estamos destinados a brilhar, como as crianças.

Não apenas alguns de nós, mas todos.

E, enquanto irradiamos a nossa admirável luz interior, inconscientemente estamos a permitir aos outros fazer o mesmo.

E, quando nos libertarmos dos nossos próprios medos, a nossa presença automaticamente libertará os medos dos outros.

(Trecho do Filme Coach Carter – Treino para a vida)

RESUMO

A invenção de motores a gasolina e a diesel e o avanço tecnológico para a perfuração de poços intensificaram a exploração e utilização do petróleo. A combustão do petróleo libera para o meio ambiente compostos sulfurados, que são prejudiciais tanto para os seres humanos, como do ponto de vista econômico e ambiental. Nesse contexto, a dessulfurização oxidativa (ODS) surge como uma tecnologia inovadora para produção de diesel com baixos teores de enxofre, em condições mais brandas que as necessárias para o processo conhecido como hidrodessulfurização (HDS), comumente utilizado em processos de refino. Para a reação ODS é necessária a presença de um agente oxidante e um catalisador. Os catalisadores heterogêneos apresentam-se como bastante promissores nesse sentido. As redes metalorgânicas (MOFs - *Metal-Organic frameworks*) são materiais sólidos cristalinos com elevada porosidade formadas por uma forte ligação entre íon metálico e ligante orgânico. A MOF UiO-66, rede metalorgânica à base de zircônio e ácido tereftálico, apresenta-se como um material interessante para aplicação em processos ODS. Desta forma, o objetivo geral deste trabalho é sintetizar MOFs do tipo UiO-66 pura e dopadas com diferentes teores de titânio, visando a dessulfurização oxidativa de uma matriz simulada de petróleo, utilizando o peróxido de hidrogênio como agente oxidante e o diobenzotiofeno (DBT) como composto sulfurado. A síntese, caracterização e aplicação desses materiais foram objetos de estudo, e uma vez que demonstraram ser muito promissores como catalisadores, foram escolhidos para ensaio em reações ODS dentro do escopo deste trabalho. Através das técnicas de caracterização de Difração de Raios X (DRX), Espectroscopia na região do Infravermelho (FT-IR), Análise Termogravimétrica (TG), Fluorescência de Raios X (FRX) e Teoria de Adsorção Multimolecular (B.E.T.), foi possível observar a efetividade do método de síntese proposto e avaliar as propriedades dos materiais sintetizados. Os resultados dos ensaios ODS variando-se parâmetros reacionais, foram obtidos por análise em GC-BID. Para a condição padrão de reação (50 mg de catalisador, 60 °C, razão O/S=15), após 120 min de reação, foi obtida uma remoção de até 96% do conteúdo de DBT para 10TiMOF e o material pôde ser reutilizado em 4 ciclos sem perda significativa de atividade.

Palavras-chave: Catalisador; ODS; UiO-66; Titânio.

ABSTRACT

The invention of gasoline and diesel engines and the technological advance for drilling wells intensified the exploration and use of oil. The combustion of petroleum releases sulfur compounds into the environment, which are harmful to humans, as well as from an economic and environmental point of view. In this context, oxidative desulfurization (ODS) emerges as an innovative technology for the production of diesel with low sulfur contents, under milder conditions than those necessary for the process known as hydrodesulfurization (HDS), commonly used in refining processes. The ODS reaction requires the presence of an oxidizing agent and a catalyst. Heterogeneous catalysts are very promising in this regard. Metal-organic frameworks (MOFs) are solid crystalline materials with high porosity formed by a strong bond between metal ion and organic ligand. MOF UiO-66, a metal-organic framework based on zirconium and terephthalic acid, is an interesting material for application in ODS processes. Thus, the general objective of this work is to synthesize pure and doped UiO-66 MOFs with different titanium contents, aiming at the oxidative desulfurization of a simulated petroleum matrix, using hydrogen peroxide as an oxidizing agent and diobenzothiophene (DBT) as a sulfur compound. The synthesis, characterization and application of these materials was the object of study, and since they proved to be very promising as catalysts, they were chosen for testing in ODS reactions within the scope of this work. Through the characterization techniques of X-Ray Diffraction (XRD), Infrared Spectroscopy (FT-IR), Thermogravimetric Analysis (TG), X-Ray Fluorescence (FRX) and Multimolecular Adsorption Theory (B.E.T.), it was possible to observe the effectiveness of the proposed synthesis method and evaluate the properties of the synthesized materials. The results of the ODS assays varying the reaction parameters were obtained by analysis in GC-BID. For the standard reaction condition (50 mg of catalyst, 60 °C, O/S ratio=15), after 120 min of reaction, up to 96% of the DBT content was removed for 10TiMOF and the material could be reused. in 4 cycles without significant loss of activity.

Keywords: Catalyst; ODS; UiO-66; Titanium.

LISTA DE FIGURAS E GRÁFICOS

Figura 1. Esquema representativo do objetivo proposto.....	17
Figura 2. Ligantes (moléculas aromáticas policarboxiladas, bipyridinas e moléculas poliazoheterocíclicas) comumente utilizados na síntese de MOFs	19
Figura 3. Unidades secundárias de construção (SBUs) comumente observadas nas redes metalorgânicas.....	20
Figura 4. Visão geral dos métodos de síntese, possíveis temperaturas de reação e produtos finais de reação na síntese de MOF.....	21
Figura 5. Fluxo de trabalho HT típico usado na descoberta de novos materiais cristalinos por síntese solvotérmica.....	22
Figura 6. Esquema simplificado de uma reação ODS de compostos de enxofre refratários em seus sulfóxidos e sulfonas correspondentes na presença de catalisador e oxidante.....	28
Figura 7. Representação da estrutura de UiO-66.....	31
Figura 8. Resumo esquemático dos procedimentos realizados no trabalho.....	35
Figura 9. Esquema representativo da síntese dos materiais.....	36
Figura 10. Padrões de DRX dos materiais sintetizados.....	40
Figura 11. Difratoograma ampliado no intervalo de $2\theta = 5^\circ$ e $2\theta = 10^\circ$	41
Figura 12. Estrutura cristalina de UiO-66: (a) Unidade octaédrica de óxido de zircônio de seis centros. (b) unidade estrutural face centrada cúbica de UiO-66.....	42
Figura 13. Espectros vibracionais na região do infravermelho dos materiais sintetizados	44
Figura 14. Curvas de Termogravimetria para os materiais 0TiMOF, 1TiMOF, 5TiMOF e 10TiMOF.....	45
Figura 15. Isotherma de adsorção e dessorção de nitrogênio para o material 10TiMOF....	47
Figura 16. Distribuição microporosa de 10TiMOF.....	48
Figura 17. Estrutura molecular e dimensões do composto dibenzotiofeno (DBT).....	49
Figura 18. Montagem do sistema a vácuo para ativação dos materiais.....	50
Figura 19. Perfil Cromatográfico dos Resultados da ODS.....	51
Gráfico 1. Número de publicações relacionadas à aplicação de MOFs em processos catalíticos nos últimos 10 anos.....	29
Gráfico 2. Teor de DBT oxidado em função do volume de agente oxidante.....	52
Gráfico 3. Teor de DBT oxidado em função da temperatura.....	53

Gráfico 4. Teor de DBT oxidado em função da massa de catalisador.....	53
Gráfico 5. Teor de DBT oxidado em função do catalisador utilizado.....	54
Gráfico 6. Teor de DBT oxidado em função do número de ciclos.....	55

LISTA DE TABELAS E QUADROS

Tabela 1. Aplicação de MOFs em reação de dessulfurização oxidativa.....	30
Tabela 2. Testes de oxidação de Dibenzotiofeno.....	39
Tabela 3. Composição elementar teórica e experimental dos materiais sintetizados.....	49
Quadro 1. Diferentes aplicações de redes metalorgânicas em catálise.....	27

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

- 0TiMOF - Rede metalorgânica UiO-66 pura sintetizada experimentalmente
- 1TiMOF - Rede metalorgânica UiO-66 dopada com 1% titânio sintetizada experimentalmente
- 3D - Tridimensional
- 5TiMOF - Rede metalorgânica UiO-66 dopada com 5% titânio sintetizada experimentalmente
- 10TiMOF - Rede metalorgânica UiO-66 dopada com 10% titânio sintetizada experimentalmente
- AIM - Método de deposição de camada atômica em estruturas metalorgânicas, ou ALD em MOFs (do inglês, *Atomic layer deposition (ALD) in MOFs*)
- ANP - Agência Nacional do Petróleo
- BASF - Fábrica de Anilina e Soda de Baden (do alemão, *Badische Anilin & Soda Fabrik*)
- BDC - ácido 1-4-benzoldicarboxílico ou ácido tereftálico
- BET - Teoria de Adsorção Multimolecular (*Brunauer, Emmett, Teller*)
- BJH - (Barrett–Joyner–Halenda),
- BT - Benzotiofeno
- BTC - 1,3,5-benzenotricarboxílico
- DBT - Dibenzotiofeno
- DFT - Teoria da Densidade Funcional (do inglês, *Density Functional Theory*)
- DMDBT - 4,6-dimetildibenzotiofeno
- DRX - Difração de Raios X
- EDX - Espectroscopia de Raios X por Energia Dispersiva (do inglês, *Energy Dispersive X-ray Spectroscopy*)
- FT-IR - Espectroscopia na região do infravermelho com transformada de Fourier (do inglês, *Fourier-transform Infrared Spectroscopy*)
- FRX - Fluorescência de Raios X
- GC-BID - Cromatografia Gasosa com Detector por Ionização de Descarga de Barreira Dielétrica (do inglês, *Gas Chromatography- Barrier Ionization Discharge*)
- GO_x - Enzimas glicose oxidase
- H₄TBAPy - 1,3,6,8-tetraquis (ácido *p*-benzóico) pireno
- HDS - Hidrodessulfurização

HER - Reação de Evolução do Hidrogênio (do inglês, *Hydrogen Evolution Reaction*)

HRP - Enzima peroxidase de rábano (do inglês, *horseradish peroxidase*)

HT - Métodos de alto rendimento (do inglês, *High-throughput methods*)

IUPAC - União Internacional de Química Pura e Aplicada (do inglês, *International Union of Pure and Applied Chemistry*)

MBT - Metilbenzotiofeno

MOF - Rede Metalorgânica (do inglês, *Metal-Organic Framework*)

NHase - Nitrila hidratase

NHase1229 - Nitrila hidratase do tipo cobalto recombinante isolada de bactérias *Aurantimonas manganoxydans*

ODS - Dessulfurização oxidativa (do inglês, *Oxidative Desulfurization*)

PCPs - Polímeros porosos de coordenação (do inglês, *Porous Coordinating Polymers*)

SALI - Método de incorporação de ligante assistida por solvente (do inglês, *Solvent-Assisted Ligand Incorporation*)

SBU's - Unidades de construção secundárias (do inglês, *Secondary Building Units*)

SO_x - Óxidos de enxofre

TBHP - Hidroperóxido de *tert*-butila (do inglês, *tert-Butyl Hydroperoxide*)

TG - Termogravimetria ou Análise Termogravimétrica

Ti-MOFs - Redes metalorgânicas baseadas em titânio

UiO - Universidade de Oslo (do norueguês, *Universitetet i Oslo*)

UiO-66 - Rede metalorgânica formada por *clusters* [Zr₆O₄(OH)₄] com ligantes orgânicos de ácido 1,4-benzodicarboxílico

UV - Ultravioleta

VAC - Cristalização assistida por vapor (do inglês, *Vapor-assisted Crystallization*)

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO	14
2. OBJETIVOS.....	17
3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	18
3.1 Polímeros de coordenação e redes metalorgânicas: definição e descoberta.....	18
3.2 Métodos de síntese de redes metalorgânicas.....	20
3.3 Propriedades das redes metalorgânicas	23
3.4 Aplicações das redes metalorgânicas em catálise	24
3.4.1 Aplicação das redes metalorgânicas em processos de dessulfurização oxidativa	27
3.5 Rede metalorgânica UiO-66	30
3.6 Redes metalorgânicas contendo Ti⁴⁺	32
4. METODOLOGIA	35
4.1 Síntese dos materiais	35
4.1.1 Materiais sem titânio (0TiMOF)	35
4.1.2 Materiais com 1, 5 e 10% de titânio (1TiMOF, 5TiMOF, 10TiMOF)	36
4.2 Caracterizações	37
4.2.1 Difração de Raios X	37
4.2.2 Espectroscopia na região do Infravermelho	37
4.2.3 Análise Termogravimétrica	37
4.2.4 Teoria de Adsorção Multimolecular (B.E.T.).....	37
4.2.5 Fluorescência de Raios X	38
4.3 Aplicação dos materiais em reações de dessulfurização oxidativa	38
5. RESULTADOS E DISCUSSÃO	40
5.1 Caracterização dos materiais sintetizados	40

5.1.1	Difração de Raios X	40
5.1.2	Espectroscopia na região do Infravermelho	43
5.1.3	Análise Termogravimétrica	45
5.1.4	Teoria de Adsorção Multimolecular (B.E.T.).....	46
5.1.5	Fluorescência de Raios X	49
5.2	Aplicação dos materiais em reações de dessulfurização oxidativa	50
6.	CONCLUSÕES	56
7.	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	57

1. INTRODUÇÃO

Considerando o contexto de agravamento global da situação do meio ambiente, a proteção ambiental tornou-se uma das questões mais reconhecidas mundialmente, com destaque para aspectos atmosféricos.¹ Apesar da imensa busca por novas fontes de energia alternativa, o uso de energia fóssil, como carvão e petróleo ainda é uma fonte dominante na sociedade moderna.^{1,2}

Para a maioria dos países o petróleo ainda é uma importante fonte de energia e estima-se que seu consumo diário no mundo aumentará de 85 milhões de barris em 2006 para 106,6 milhões de barris em 2030.³

O grande marco da exploração petrolífera no Brasil foi em 1953 com a criação da Petrobras durante o governo de Getúlio Vargas, no qual até o final da década de 90, a produção passou de 750 m³/dia para 182000 m³/dia.⁴

Segundo dados da Agência Nacional do Petróleo (ANP), em 2018, o consumo mundial de petróleo totalizou 99,8 milhões de barris/dia.⁵ No ranking de países que mais consumiram petróleo em 2018, os Estados Unidos, ocupando a primeira posição, consumiram 20,5 milhões de barris/dia (20,5% do total mundial); seguido pela China, com consumo médio de 13,5 milhões de barris/dia de petróleo (13,5% do total mundial) e, na terceira colocação, a Índia com 5,2 milhões de barris/dia (5,2% do total mundial).⁵ O Brasil alcançou o sétimo lugar, com consumo de cerca de 3,1 milhões de barris/dia (3,1% do total mundial).⁵

O petróleo e combustíveis derivados de petróleo apresentam compostos de enxofre, o que resulta em graves problemas de poluição ambiental, visto que a combustão desses combustíveis gera óxidos de enxofre (SO_x), que são responsáveis pela chuva ácida e danos sequenciais irreversíveis ao ambiente.²

As rigorosas políticas ambientais em todo o mundo limitam o nível de enxofre nos combustíveis a menos de 15 ppm.⁶

Para se prevenir ou eliminar o problema da liberação de óxidos derivados de enxofre para a atmosfera, a dessulfurização dos combustíveis fósseis tem sido uma das práticas de remediação mais importantes realizadas nas refinarias de petróleo.²

O processo conhecido como hidrodessulfurização (HDS) é um dos processos de dessulfurização mais amplamente praticados na indústria e remove de forma eficiente diferentes espécies de enxofre por meio da conversão catalítica em sulfeto de hidrogênio (H₂S).^{6,7} O H₂S gerado é então removido do fluxo de gás por meio de processos de adsorção.⁷ A produção de combustíveis com nível baixo de enxofre por hidrotratamento requer condições operacionais

severas, que afetam a vida útil do catalisador e também aumentam o consumo de hidrogênio e energia.^{6,8}

A dessulfurização oxidativa (ODS) atualmente vem tornando-se popular como um complemento ou como uma alternativa altamente eficiente e convenientemente operacional à técnica HDS para a remoção de compostos de enxofre em frações de destilado de petróleo, usadas como combustível.^{6,9}

ODS é um processo de duas etapas, que envolve a oxidação dos compostos organossulfurados presentes no combustível em sulfóxidos e/ou sulfonas e a remoção desses compostos oxidados por adsorção ou extração com solvente.^{6,8} A reatividade de oxidação geralmente aumenta com o aumento da densidade eletrônica no átomo de enxofre dos compostos organossulfurados e segue a seguinte ordem: dibenzotiofeno > benzotiofeno > tiofeno, sendo essa uma ordem inversa do HDS.⁶ Como resultado, os compostos de enxofre que são os mais resistentes ao HDS podem ser removidos por ODS.^{6,8}

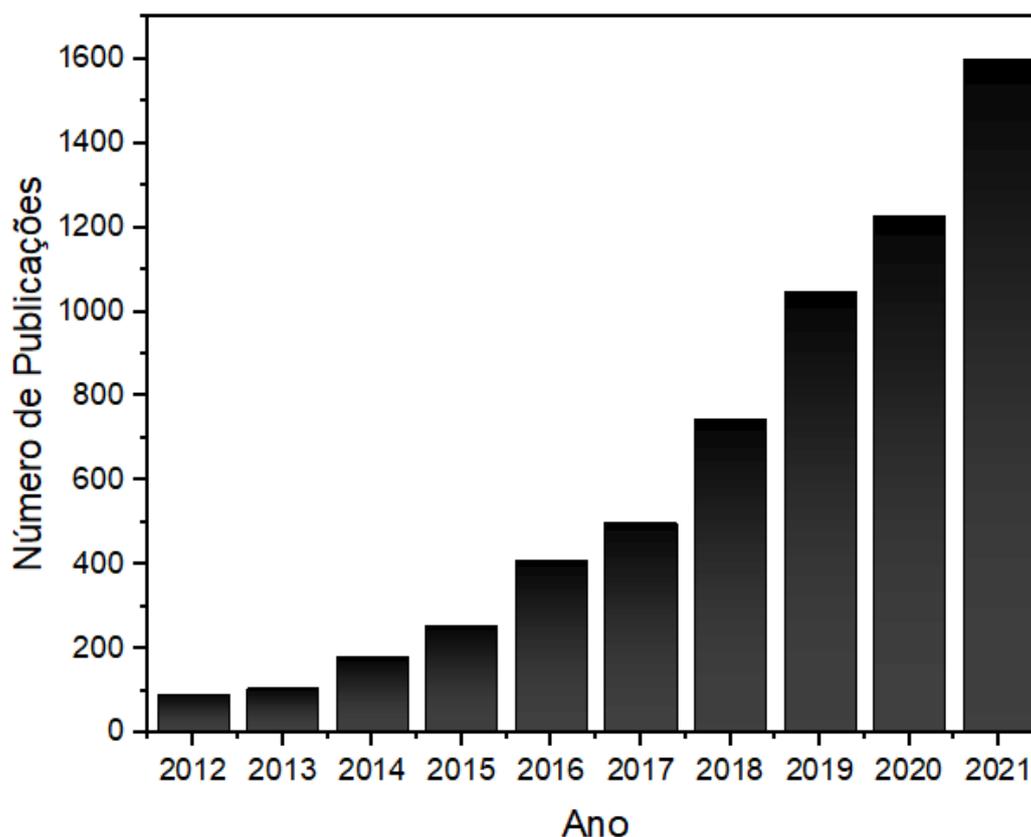
Muitos oxidantes foram investigados para o método ODS, como hidroperóxido de *tert*-butila (TBHP), superóxidos, oxigênio molecular e peróxido de hidrogênio, que tem sido amplamente utilizado, devido a seu baixo custo e notável poder oxidativo.¹⁰

Um processo ODS eficiente é possível com uso de catalisadores heterogêneos apropriados.¹¹

Estruturas metalorgânicas (*Metal-Organic Frameworks* - MOFs) têm se apresentado como de grande interesse nos últimos anos devido às suas características proeminentes e amplo potencial de aplicação.¹² MOFs com área superficial e volume de poros elevados são uma nova classe de materiais cristalinos micro ou mesoporosos formados por íons metálicos e ligantes orgânicos multitópicos conectados por ligações coordenadas, formando uma rede 3D.¹³ Os poros de uma MOF podem ter seu tamanho e forma de poros ajustados para uma aplicação específica através da combinação adequada de metal/ligante.¹⁴ As características específicas das MOFs possibilitam uma grande diversidade de aplicações, como em catálise, sendo a catálise heterogênea sugerida como a aplicação mais promissora para MOFs.¹⁵

O Gráfico 1 abaixo apresenta o crescimento no número de trabalhos e pesquisas entre os anos de 2012 a 2021 segundo dados do *Web of Science*¹⁶, relacionadas à aplicação de MOFs em processos catalíticos. A pesquisa foi realizada cruzando-se os termos “MOF” e “*catalyst*” (catalisador em português) e os resultados foram plotados no aplicativo Origin 9.0®.

Gráfico 1. Número de publicações relacionadas à aplicação de MOFs em processos catalíticos nos últimos 10 anos



Curiosamente, foram encontrados apenas um número limitado de estudos sobre MOFs como catalisadores para processos de dessulfurização oxidativa, sendo esses estudos focados na aplicação de MOFs como suportes de sítios ativos e não como catalisador propriamente dito, apesar de apresentarem-se como eficientes e altamente seletivos.¹⁷

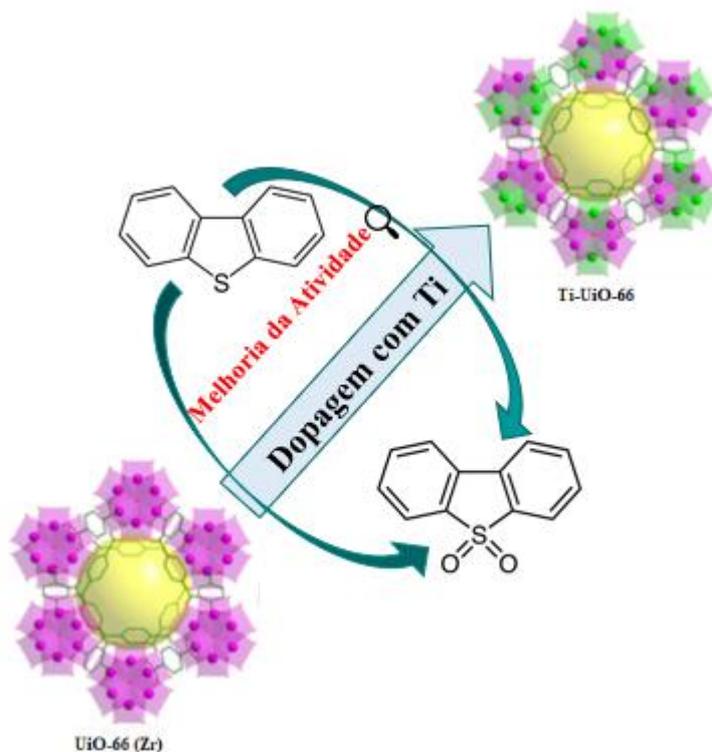
A MOF UiO-66, baseada em unidades de construção secundárias $[Zr_6O_4(OH)_4(CO_2)_{12}]$, apresenta elevada porosidade e área superficial, além de excepcional estabilidade mecânica, química e térmica.^{11,18} Essas propriedades tornam a UiO-66 um material de interesse para aplicação como catalisador heterogêneo para reações de oxidação, em particular processos de dessulfurização oxidativa para obtenção de combustíveis ultra limpos, ou seja, com concentração de enxofre abaixo de 10 ppm.^{19,20}

A adição de titânio à MOF UiO-66 possibilita uma melhor remoção de compostos sulfurados em uma reação ODS, devido à sua elevada capacidade de ativar o peróxido de hidrogênio em reações catalíticas oxidativas. Com base nisso, neste trabalho foram sintetizadas MOFs UiO-66 com adição de diferentes quantidades de titânio e aplicados em processo de dessulfurização oxidativa de uma matriz simulada de petróleo.

2. OBJETIVOS

O objetivo geral do trabalho, representado na Figura 1, é sintetizar redes metalorgânicas do tipo UiO-66 pura e dopadas com diferentes teores de titânio visando a aplicação em processo de dessulfurização oxidativa de uma matriz simulada de petróleo utilizando o peróxido de hidrogênio como agente oxidante e di-benzotiofeno como composto sulfurado a ser oxidado.

Figura 1. Esquema representativo do objetivo proposto



Fonte: Autor (2022)

Os objetivos específicos são:

- Síntese das MOFs 0TiMOF (UiO-66 pura), 1TiMOF (UiO-66 dopada com 1% de titânio), 5TiMOF (UiO-66 dopada com 5% de titânio), 10TiMOF (UiO-66 dopada com 10% de titânio);
- Aplicação das MOFs em processo ODS variando-se parâmetros como temperatura, massa e tipo de catalisador, e volume de agente oxidante;
- Caracterização das MOFs por métodos de DRX, FT-IR, TG, EDX, FRX e B.E.T;
- Análise de remoção do di-benzotiofeno do meio utilizando-se análise em GC-BID.

3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1 Polímeros de coordenação e redes metalorgânicas: definição e descoberta

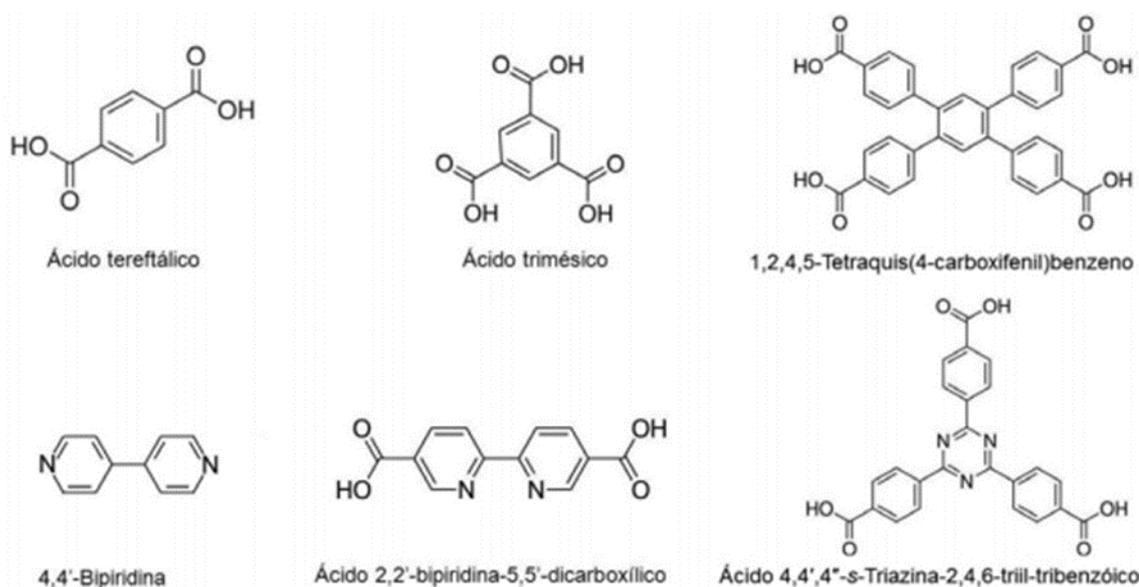
Polímeros de coordenação, também conhecidos como redes de coordenação metalorgânicas, são formados principalmente por ligações covalentes e interações não covalentes do tipo Van der Waals, como as ligações de hidrogênio; são constituídos a partir de íons metálicos e ligantes orgânicos, com ligações que podem se estender formando estruturas, uni, bi ou tridimensionais, conforme a esfera de coordenação do metal e o tipo de ligante.²¹

Estruturas/redes metalorgânicas ou polímeros porosos de coordenação (PCPs)²², têm se apresentado como de grande interesse para cientistas de materiais e químicos devido ao seu elevado desempenho e possibilidades de aplicação, como em processos de adsorção de gases, catálise, processos de separação e como sensores.²³

A definição oficial de MOF recomendada para uso pela IUPAC (União Internacional de Química Pura e Aplicada) é como “uma rede de coordenação com ligantes orgânicos contendo cavidades potencialmente vazias”.^{24,25} As nomenclaturas dadas às redes metalorgânicas são acrônimos, que podem indicar o local ou nome da instituição que o material foi originalmente sintetizado, o tipo de material ou o tipo de estrutura.^{25,26} Pode ser realizada por número sequencial de síntese, no qual o número atribuído à MOF indica a ordem cronológica de sua descoberta ou síntese; por sequência de síntese reticular, com base na topologia de rede; ou por topologia zeólita: tetraedros consistindo de átomos de nitrogênio englobam íons metálicos e estão ligados por meio de anéis de imidazol, que podem exibir diferentes grupos funcionais.²⁶ Essa nomenclatura também pode ser pelo uso das fórmulas empíricas (relação estequiométrica entre: metal (is), ligante (s) e a molécula “visitante”, se houver) ou em relação à sua conectividade e dimensões de rede.²⁵

As MOFs, que consistem em uma classe de materiais porosos formados a partir da interação entre ligantes orgânicos multitópicos, ou seja, que apresentam mais de um centro de coordenação/mo de ligação, com destaque para as bipyridinas, moléculas aromáticas policarboxiladas, e moléculas poliazoheterocíclicas²⁷, apresentadas na Figura 2, sendo o ácido tereftálico um dos ligantes mais utilizados e *clusters* (grupamento de átomos metálicos) ou íons metálicos^{24,28}, despontaram como uma classe inovadora de sólidos cristalinos híbridos formados por uma parte orgânica e outra inorgânica.²⁹ Por se tratarem de compostos de coordenação, a ligação química metal-ligante é de natureza predominantemente covalente, do tipo ácido/base de Lewis para o íon metálico e o ligante, respectivamente.²⁴

Figura 2. Ligantes (moléculas aromáticas policarboxiladas, bipyridinas e moléculas poliazoheterocíclicas) comumente utilizados na síntese de MOFs



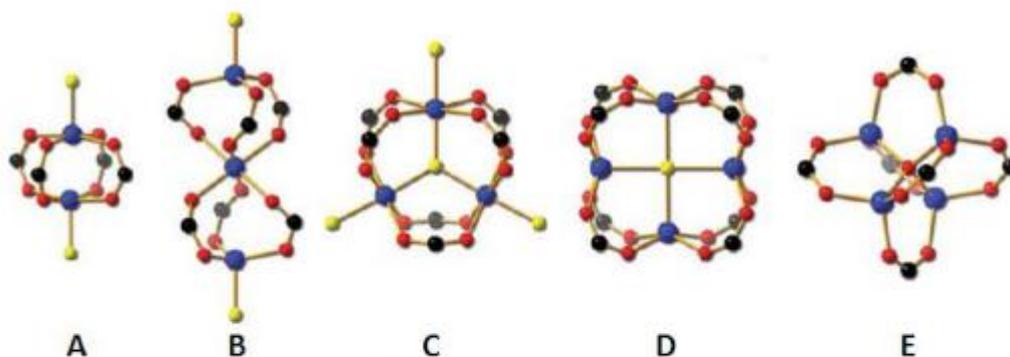
Fonte: Dantas e Tanase (2014)²⁵

A elevada possibilidade de variação da escolha dos componentes orgânicos e inorgânicos, levou a uma expansão cada vez maior da família desses materiais com uma grande variedade de poros e funcionalidades.²² Diferentemente de materiais porosos tradicionais como sílica mesoporosa, carvão ativado e zeólitas, as propriedades e estruturas dos poros podem ser precisamente ajustadas através da escolha dos blocos de construção ou modificações pré e/ou pós-síntese, aumentando-se a seletividade em relação às espécies-alvo e a densidade dos sítios de ligação.^{28,30} Os poros bem ordenados das MOFs aceleram a difusão dos adsorbatos até os locais de ligação³⁰ (centros ativos).

As MOFs são sintetizadas a partir da adição de uma solução contendo o componente orgânico e outra solução contendo o metal, que ao se juntarem levam a um processo de auto-arranjo, no qual as moléculas orgânicas compartilham os elétrons atuando como ligantes na ligação coordenada com os centros nos quais o metal está localizado, formando as chamadas “hastes” e os clusters ou íons metálicos formam os “nós”.²⁵

A forma como o metal está coordenado é representado pelas SBUs, conforme apresentado na Figura 3:

Figura 3. Unidades secundárias de construção (SBUs) comumente observadas nas redes metalorgânicas



Código de cores: preto: carbono; vermelho: oxigênio; azul: metal; amarelo: outros.

(A) haste-roda (*paddle-wheel*) binuclear

(B) ampulheta trinuclear

(C) prisma trinuclear

(D) cubóide tetranuclear

(E) octaedro tetranuclear.

Fonte: Adaptado de Dantas e Tanase (2014)²⁵

Em 1959, Kinoshita e colaboradores publicaram o primeiro trabalho acerca dessa classe de materiais, descrevendo a estrutura do composto de cobre com adiponitrila e ânions nitrato.^{24,25} A partir do ano de 1999, alguns livros e mais de uma centena de artigos relacionados à síntese, *design*, aplicações, análise estrutural, propriedades, análise topológica, e estudos de modelagem molecular de MOFs têm sido publicados.²⁴

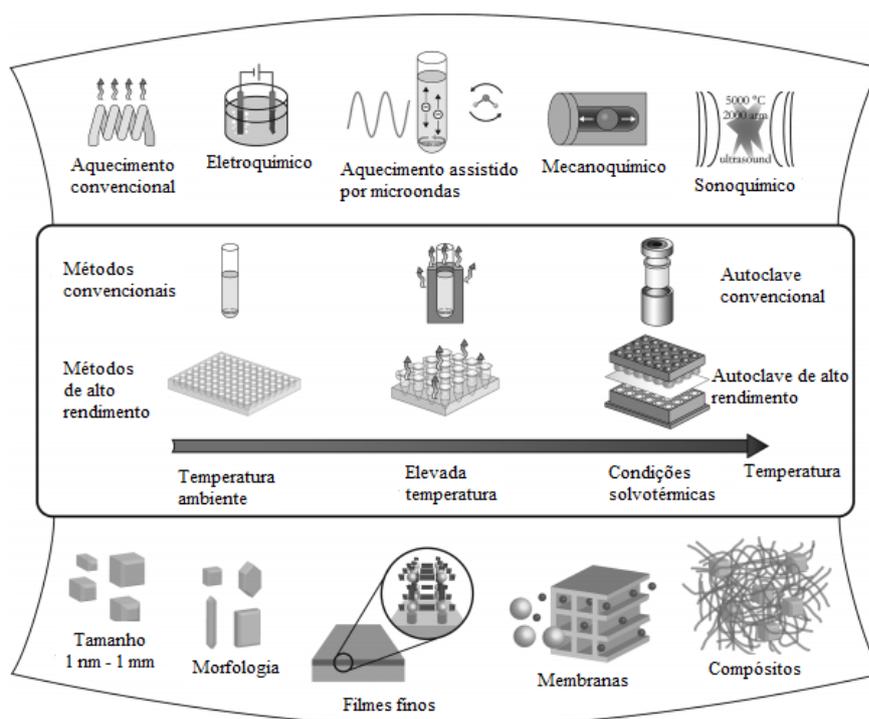
Nos últimos 30 anos o rápido crescimento da literatura sobre MOFs destacou a descoberta de mais de 20000 estruturas, abrangendo uma ampla gama de aplicações em química como na detecção química, na catálise, armazenamento de gás, distribuição de drogas e fármacos, separação de líquidos ou gases, entre outros.²⁸

3.2 Métodos de síntese de redes metalorgânicas

Tradicionalmente, as MOFs são sintetizadas pelo método convencional de síntese, que consiste basicamente na mistura, via difusão lenta ou adição direta de uma solução que contenha a parte orgânica, a uma solução que contenha os íons metálicos de interesse, podendo haver ou não a adição de moléculas auxiliares. A reação pode ser realizada em condições solvotérmicas (usando-se aquecimento elétrico), hidrotérmicas ou à temperatura ambiente.^{24,25}

Algumas rotas alternativas de síntese de MOFs são: a síntese assistida por microondas, que depende da interação das cargas elétricas móveis (íons/ elétrons em um sólido ou íons/moléculas de um solvente polar em uma solução) com as ondas eletromagnéticas; a síntese eletroquímica, que segundo Stock e Biswas (2012)³¹ foi relatada pela primeira vez em 2005 por pesquisadores da empresa BASF no qual, com o objetivo de excluir ânions nitrato, perclorato ou cloreto durante as sínteses em larga escala, em vez de usar sais metálicos, os íons metálicos foram continuamente introduzidos por meio de dissolução anódica no meio reacional contendo as moléculas de ligantes dissolvidas e um sal condutor; a síntese mecanoquímica (em reator específico ou almofariz, à temperatura ambiente e livre de solventes)²⁴ na qual ocorre a quebra mecânica das ligações intramoleculares seguida pela transformação química; e a síntese sonoquímica que se baseia no uso de ultrassom: vibração mecânica cíclica com uma frequência entre 20 kHz, que não interage diretamente com as moléculas, mas ao interagir com líquidos, há uma rápida liberação de energia a partir do processo de cavitação, que consiste na formação, crescimento e implosão de bolhas levando a um aquecimento local elevado em líquidos e no caso de superfícies sólidas, essa cavitação leva à formação de microjatos que corroem, limpam ou ativam a superfície.³¹ Uma visão geral desses métodos é apresentada na Figura 4 abaixo:

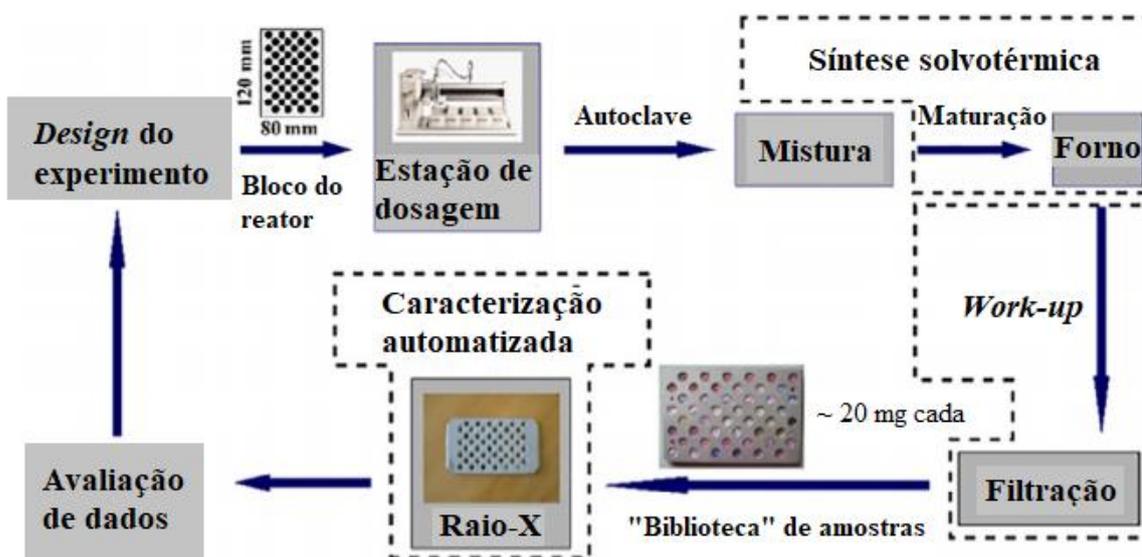
Figura 4. Visão geral dos métodos de síntese, possíveis temperaturas de reação e produtos finais de reação na síntese de MOF



Fonte: Adaptado de Stock e Biswas (2012)³¹

Em escala industrial, os chamados “*High-throughput methods*”, ou métodos de alto rendimento (HT) apresentam grande importância. Esse método se baseia na automatização dos processos de síntese e caracterização e na miniaturização e paralelização de reatores, possibilitando uma investigação acelerada e eficiente de parâmetros como composição (solvente, razão molar dos materiais de partida, pH, entre outros) e parâmetros de processo (pressão, tempo de reação e temperatura) e a influência da variação desses parâmetros na formação do produto.³² A Figura 5 apresenta um fluxo de trabalho HT típico. Para a síntese de MOFs por esses métodos, geralmente são utilizados reatores paralelos, contendo misturas reacionais com variações de volumes entre microlitros e mililitros (μL e mL), aquecimento por irradiação de microondas e ultrassom como fontes de energia ou utilização de fornos com gradiente de temperatura.^{31–33} De modo a facilitar a síntese e a caracterização rápida dos produtos, as configurações do método HT são totalmente automatizadas, desde o manuseio de líquidos e dosagens de sólidos, até a caracterização por difração de raios-X (DRX) e testes de adsorção para avaliação da porosidade das amostras analisadas.^{32,33}

Figura 5. Fluxo de trabalho HT típico usado na descoberta de novos materiais cristalinos por síntese solvotérmica



Fonte: Adaptado de Evans *et al.* (2019)³²

Visando a obtenção de MOFs com funcionalidades, tamanhos de poro e formas específicas, Yaghi e colaboradores (2003)³⁴ desenvolveram uma metodologia de síntese reticular, baseando-se na química reticular.^{24,35} Essa síntese consiste no processo de montagem de blocos de construção moleculares rígidos criteriosamente projetados em estruturas/redes

predeterminadas, que são mantidas unidas por uma ligação forte.³⁴ A determinação ou desenho dessas redes de coordenação envolve três etapas: o conhecimento das possíveis redes, conhecidas como plataformas, que podem ser obtidas; a seleção das características geométricas como pontos de extensão e simetria dos blocos de construção secundários; e o desenho do ligante.³⁵

3.3 Propriedades das redes metalorgânicas

O crescente interesse em MOFs se deve a algumas características como a existência de fortes interações metal-ligante, cristalinidade e porosidade.³⁶ A estrutura microporosa das redes metalorgânicas apresentam área superficial de até $5900 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$, volume específico de poros de até $2 \text{ cm}^3\text{g}^{-1}$ com uma elevada variedade de dimensões e topologias de poros.³⁶ O elevado volume de poros levaram a uma elevada investigação sobre sua aplicabilidade em armazenamento e separação de gases.^{36,37} A presença de fortes ligações metal-ligante possibilita a remoção completa de moléculas de solvente para a liberação do espaço interno do material sem ocasionar o colapso da estrutura, ou seja, pode conferir estabilidade permanente ao material.^{36,37} Essa propriedade possibilita a classificação dos polímeros de coordenação em materiais de primeira geração, que são materiais com um sistema poroso sustentado por moléculas-hóspedes que colapsam de forma irreversível após a remoção dessas moléculas; materiais de segunda geração, que possuem um sistema robusto de poros, no qual após a remoção das moléculas-hóspedes, a porosidade permanece; e os materiais de terceira geração, que apresentam sistemas de poros flexível, ou seja, muda reversivelmente de acordo com as moléculas-hóspedes ou em resposta a estímulos externos como campo elétrico, luz ou temperatura; sendo por isso conhecidos como “polímeros porosos de coordenação dinâmicos” ou materiais “respiráveis”.³⁶ De acordo com essa classificação, as MOFs pertencem aos polímeros de coordenação de segunda ou terceira geração.

O ambiente químico; a forma; o tamanho de poro; a quiralidade, que possibilita sua aplicação em separações enantioseletivas; e a dimensionalidade das MOFs pode ser determinada com precisão através de uma seleção criteriosa dos seus blocos de construção, ou seja, ligante orgânico e metal e a forma como eles estão conectados.^{36,37} A possibilidade de funcionalizar e modificar esses blocos permite adaptar essas estruturas metalorgânicas para aplicações específica como peneiras moleculares por exemplo, selecionando as moléculas que podem se difundir no interior dos poros.³⁶

A combinação única de propriedades características das MOFs, os torna uma classe de materiais bastante especial, sendo estudadas em diversas aplicações como em sistemas

avançados de armazenamento de energia eletroquímica, como carreador eficiente em sistemas de distribuição de drogas e fármacos, como adsorvente eficaz para diversos compostos, como sensores eletroquímicos baratos e sensíveis, como eletrocatalisador bifuncional e principalmente como catalisadores constantes e de baixo custo.^{36,38}

3.4 Aplicações das redes metalorgânicas em catálise

As propriedades características das redes metalorgânicas as tornam interessantes para a aplicação em diferentes processos catalíticos em fase líquida ou gasosa, como fotocatalise, biocatalise, eletrocatalise e algumas reações de oxidação.^{38,39}

Corma e García (2010)³⁶ descrevem três diferentes tipos de catalisadores baseados em MOFs: MOFs com sítios metálicos ativos, na qual a atividade catalítica observada está diretamente relacionada aos seus componentes metálicos, seja como centros metálicos isolados ou como clusters (dímeros, trímeros, tetrâmeros...), cadeias ou folhas, conectados pelos ligantes orgânicos; MOFs com grupos funcionais reativos, em que a atividade catalítica é associada aos grupos funcionais do componente orgânico; e MOFs como matrizes hospedeiras ou como cavidades para reações em escala nanométrica, em que nenhum dos componentes da MOF está diretamente envolvida em catálise, servindo apenas como uma matriz hospedeira para encapsulamento dos centros catalíticos ou fornecendo um espaço físico para ocorrência da catálise (cavidade de reação nanométrica).

Alguns exemplos de trabalhos recentes de redes metalorgânicas aplicadas à catálise são apresentados a seguir.

George e Chowdhury (2021)⁴⁰ realizaram um estudo de desempenho fotocatalítico de degradação de azul de metileno sob luz visível utilizando o catalisador MIL-53(Fe) dopado com íons sulfeto (S^{2-}) em porcentagens estequiométricas variando de 1 a 10% na mistura reacional. MIL-53(Fe) ou Fe (III) (OH)(1,4-BDC) é uma classe típica de MOFs gerada por uma combinação entre cátions de ferro (III) e ácido 1,4-dicarboxílico que apresenta potencial comprovado em processos fotocatalíticos como a degradação de corantes orgânicos. O material foi sintetizado através de uma rota de síntese assistida por microondas e a dopagem com íons S^{2-} foi realizada buscando-se melhorar a atividade fotoativa do material. Observou-se o melhor desempenho para MIL-53(Fe)(1S), material dopado com 1% de S^{2-} , com uma degradação de 97,14% do azul de metileno e em teste de repetibilidade o material apresentou-se estável mesmo após cinco ciclos de uso. Outro trabalho buscando-se avaliar a atividade catalítica de MOFs na fotodegradação de azul de metileno foi realizado por Fu e Ren (2020)⁴¹. Os autores sintetizaram nanopartículas ocas de dióxido de titânio (TiO_2), um importante fotocatalisador, a partir de

nanopartículas núcleo-casca dióxido de silício (sílica)-dióxido de titânio ($\text{SiO}_2@\text{TiO}_2$). ZIF-8, um tipo de MOF constituída por ligantes 2-metilimidazol e íons zinco (II) foi sintetizada na superfície das nanopartículas de TiO_2 , em um processo assistido por ultrassom, formando nanopartículas de camada dupla $\text{TiO}_2@\text{ZIF-8}$. A junção de TiO_2 com ZIF-8 foi realizada buscando-se melhorar a atividade fotocatalítica do material. O ensaio de degradação do corante azul de metileno foi realizado sob luz ultravioleta e observou-se uma maior eficiência (99,1%) das nanopartículas de $\text{TiO}_2@\text{ZIF-8}$ quando comparado com as atividades catalíticas de ZIF-8, TiO_2 e $\text{SiO}_2@\text{TiO}_2$. Portanto, os estudos realizados por George e Chowdhury (2021)⁴⁰ e Fu e Ren (2020)⁴¹ sugeriram uma abordagem promissora do uso de MOFs em processos fotocatalíticos como a degradação de corantes.

Ahmad e colaboradores (2020)⁴², buscando melhorar a estabilidade e desempenho de enzimas a partir de sua imobilização em suporte sólido, realizaram um estudo com as enzimas glicose oxidase (GO_x) e peroxidase de rábano (*horseradish peroxidase* - HRP) em MOFs UiO-66 e UiO-66- NH_2 , que são complexos formados por óxido de zircônio ligados a ácido 1,4-benzenodicarboxílico, produzindo um biocatalisador eficiente na oxidação do ácido pirogálico (1,2,3-benzenotriol). As MOFs empregadas como suportes foram escolhidas para investigar como as modificações dos ligantes afetam a estabilidade na interface enzima/MOF e a atividade do sistema enzimático. Os estudos de imobilização e lixiviação de enzimas mostraram que $\text{HRP}/\text{GO}_x@\text{UiO-66-NH}_2$ imobilizou 6% a mais que $\text{HRP}/\text{GO}_x@\text{UiO-66}$ e perdeu por lixiviação apenas 36% das enzimas imobilizadas, após três dias em contato com a solução. Os materiais sintetizados apresentaram maior atividade enzimática quando comparados ao sistema de enzimas livres e os resultados foram apresentados em unidades de atividade (U por mg) das enzimas contidas: $\text{HRP}/\text{GO}_x@\text{UiO-66-NH}_2$ apresentou atividade de 189 U mg^{-1} e $\text{HRP}/\text{GO}_x@\text{UiO-66}$ 143 U mg^{-1} , enquanto a enzima livre mostrou atividade enzimática de 100 U mg^{-1} . O grupo ligante amina da MOF $\text{HRP}/\text{GO}_x@\text{UiO-66-NH}_2$ leva a um aumento das interações eletrostáticas na interface enzima/MOF, levando a um aumento na atividade e na estabilidade. Outro trabalho de imobilização de enzimas para obtenção de biocatalisadores mais eficientes foi realizado por Pei *et al.* (2019)⁴³, no qual realizaram o encapsulamento de uma nitrila hidratase (NHase) do tipo cobalto recombinante isolada de bactérias *Aurantimonas manganoxydans* (NHase1229) em MOF ZIF-67 e sua aplicação em uma reação de hidratação da 3-cianopiridina para preparo da nicotinamida. A ZIF-67 trata-se de uma isoestrutura da ZIF-8, ou seja, a estrutura é praticamente idêntica, diferindo apenas no metal ligante, que neste caso é o cobalto. O catalisador $\text{NHase1229}@ZIF-67$ apresentou elevada atividade catalítica (atividade específica de 29 U mg^{-1}) para a hidratação da 3-cianopiridina a nicotinamida, além

de mostrar melhoria na estabilidade térmica da enzima (temperatura ótima de reação de 50 a 55 °C e 40% da atividade máxima retida a 70 °C), apresentou rendimento de 110 g L⁻¹ h⁻¹, e tempos de meia-vida de 102,0 h e 26,5 h a 30 e 40 °C, respectivamente. Já a enzima livre perdeu completamente sua atividade catalítica a 70 °C. Em ambos os estudos, observou-se que a imobilização de enzimas em MOFs aumenta a estabilidade e a atividade catalítica dessas enzimas, sendo, portanto, de grande relevância a aplicação desses materiais em processos biocatalíticos.

Nivetha *et al.* (2020)⁴⁴ realizaram a síntese solvotérmica da rede metalorgânica baseada em cobre com ligantes orgânicos 1,3,5-tricarboxilato de benzeno (Cu-BTC, que os autores chamaram de Meso-Cu-BTC) e aplicaram em uma reação eletroquímica de evolução de hidrogênio (HER) em meio alcalino. Um eletrocatalisador eficiente que possui propriedades catalíticas adequadas para a reação de evolução de hidrogênio deve ter menor sobrepotencial e estabilidade com uma baixa inclinação de Tafel, que fornece a variação do potencial por decaimento de corrente. O catalisador mostrou um baixo sobrepotencial (89,32 mV), potencial de início (25 mV), baixa inclinação de Tafel (33,41 mV dec⁻¹) com uma alta densidade de corrente (6 mA cm⁻²) e durabilidade de longo prazo (1000 ciclos). Também explorando a ideia de se desenvolver um catalisador eletroquímico renovável e de baixo custo para a reação HER, Zhou, Luo e Wan (2020)⁴⁵ sintetizaram o catalisador MOF CdS@PCN-224(Ni) usando-se pontos quânticos de sulfeto de cádmio (CdS) e porfirina bimetálica PCN-224(Ni) por método hidrotérmico, mas diferentemente de Nivetha *et al.* (2020)⁴⁴, a reação foi realizada em meio ácido. PCN-224(Ni) consiste em um material formado por ligantes de porfirina de níquel (Ni) com íons zircônio como centro de coordenação. Os pontos quânticos são nanomateriais semelhantes a pontos com dimensão zero, com comprimento inferior a 100 nm, compostos principalmente de elementos do grupo II – VI, III – V e IV – VI da tabela periódica. Pontos quânticos de CdS e foram introduzidos para melhorar ainda mais o desempenho das amostras catalíticas, ampliando a área catalítica, o que pode aumentar a taxa de transferência de elétrons e os locais de reação. Combinado com íons de Ni ativos, a propriedade HER do catalisador composto alcançou melhores efeitos. O efeito sinérgico dos pontos quânticos de CdS com PCN-224(Ni), mostrou uma grande atividade eletrocatalítica, com um baixo potencial (120 mV) e uma densidade de corrente de 10 mA cm⁻² com uma inclinação Tafel de 90,8 mV dec⁻¹, além da elevada durabilidade em meio ácido. Os resultados destes trabalhos indicaram os materiais como bons candidatos para as reações HER em meio alcalino em meio ácido, apresentando além de elevada eficiência e estabilidade, baixo custo.

O Quadro 1 resume os trabalhos presentes na literatura sobre aplicação de MOFs em reações catalíticas discutidos acima.

Quadro 1. Diferentes aplicações de redes metalorgânicas em catálise

Material	Aplicação	Ano/Referência
MIL-53(Fe) dopado com S ²⁻	Fotodegradação de azul de metileno sob luz visível	(2021) ⁴⁰
TiO ₂ @ZIF-8	Fotodegradação de azul de metileno sob luz ultravioleta	(2020) ⁴¹
HRP/GO _x @UiO-66-NH ₂ e HRP/GO _x @UiO-66	Biocatalisador para oxidação do piragalol	(2020) ⁴²
NHase1229@ZIF-67	Biocatalisador para síntese de nicotinamida	(2019) ⁴³
Meso-Cu-BTC	Eletrocatalisador para reação de evolução de hidrogênio (HER) em meio alcalino	(2020) ⁴⁴
CdS@PCN-224(Ni)	Eletrocatalisador para reação de evolução de hidrogênio (HER) em meio ácido	(2020) ⁴⁵

3.4.1 Aplicação das redes metalorgânicas em processos de dessulfurização oxidativa

Diversos estudos relacionados à aplicação de MOFs em reações de oxidação são encontradas na literatura. A dessulfurização oxidativa (ODS) consiste na oxidação, geralmente com uso de peróxidos dos compostos de enxofre como os sulfetos, a sulfóxidos e sulfonas, seguida de uma extração líquido-líquido geralmente realizada com solventes polares, dos produtos da oxidação.¹³

A reação ODS envolve uma reação química entre o enxofre e um agente oxidante que facilita a dessulfurização.^{46,47} Recentemente, esse método tem atraído atenção para dessulfurização de produtos de refinaria devido às suas condições moderadas de reação, como temperaturas entre 40 – 100 °C, pressões ambiente, menores custos de capital e operacionais, não há demanda de hidrogênio, menor complexidade e maior seletividade na dessulfuração de compostos de enxofre aromáticos.⁴⁸ Em relação ao método, esquematizado na Figura 6, os compostos de enxofre (S) são oxidados pela adição eletrofílica de um átomo de oxigênio ao átomo de enxofre divalente utilizando um oxidante apropriado (como oxigênio molecular (O₂), ozônio (O₃), peróxido de hidrogênio (H₂O₂) e *tert*-butil hidroperóxido (TBHP) e superóxidos) na presença de um catalisador originando os sulfóxidos e/ou sulfonas.^{10,46,48} Oxidar os

compostos orgânicos de enxofre em seus sulfóxidos e/ou sulfonas correspondentes, aumenta sua polaridade, peso molecular e temperatura de ebulição, facilitando sua separação do meio por métodos como adsorção e extração por exemplo.^{10,46,49}

Figura 6. Esquema simplificado de uma reação ODS de compostos de enxofre refratários em seus sulfóxidos e sulfonas correspondentes na presença de catalisador e oxidante



Fonte: Adaptado de Taghizadeh, Mehrvarz e Taghipour (2020)⁴⁶

Jamali, Arvani e Amini (2021)¹⁰ realizaram a síntese de espécies de vanádio, que é amplamente aplicado como catalisador em reações ODS, nas estruturas metalorgânicas de tereftalato de cromo (III) (MIL-101), fumarato de alumínio (A520) e tereftalato de zinco, $Zn_4O(1,4\text{-benzenodicarboxilato})_3$, (MOF-5); usando oxitributóxido de vanádio (V) como precursor por método de impregnação úmida. As três MOFs foram selecionadas por apresentarem-se como suportes promissores para aplicações catalíticas. Os materiais sintetizados (denominados pelos autores de $OV(O^tBu)_{3-x}(OH)_x@MIL-101(Cr)$, $OV(O^tBu)_{3-x}(OH)_x@A520$ e $OV(O^tBu)_{3-x}(OH)_x@MOF-5$) foram utilizados como catalisadores para a oxidação de dibenzotiofeno (DBT) em um combustível diesel modelo. A oxidação catalítica de DBT a DBT-sulfona foi realizada na presença de hidroperóxido de terc-butila (TBHP) em uma razão oxidante/enxofre (O/S) de 5 equivalentes. Os catalisadores heterogêneos $OV(O^tBu)_{3-x}(OH)_x@MIL-101(Cr)$, $OV(O^tBu)_{3-x}(OH)_x@A520$ e $OV(O^tBu)_{3-x}(OH)_x@MOF-5$ demonstraram atividades de 98, 98 e 10%, respectivamente, no processo de dessulfurização

oxidativa (ODS) a 60°C. Os catalisadores foram facilmente reciclados e reutilizados sem diminuição significativa de sua atividade.

Hao *et al.* (2020)⁴⁹ realizaram um estudo de aplicação da MOF baseada em zircônio com ligantes 1,3,6,8-tetraquis (ácido *p*-benzóico) pireno (H₄TBAPy), NU-1000 como catalisador em uma reação ODS de um combustível modelo contendo DBT. O NU-1000 foi selecionado como o catalisador no processo ODS devido à presença de mesoporos e sítios ácidos de Lewis intrínsecos, que facilitam o transporte de massa e catalisam a reação de oxidação. O material foi sintetizado seguindo o procedimento proposto por Wang *et al.* (2015)⁵⁰ por modificações no método de incorporação de ligante assistida por solvente (SALI) e método de deposição de camada atômica em estruturas metalorgânicas (AIM). As amostras foram ativadas sob vácuo a 120 °C por 12 h antes dos experimentos de adsorção de gás. A reação de ODS foi realizada em presença de H₂O₂, numa razão O/S = 6. A conversão de DBT atingiu 100% em 180 min. Avaliou-se também a remoção de outros compostos organossulfurados (4,6-dimetildibenzotiofeno (DMDBT), 3-metilbenzotiofeno (MBT) e benzotiofeno (BT)). A eficiência de remoção para BT, MBT e DMDBT não foi tão boa quanto a de DBT, possivelmente devido aos grupos menos doadores de elétrons em BT e impedimento estérico em MBT e DMDBT. O material exibiu excelente estabilidade no sistema reacional e pode ser reutilizado por quatro ciclos sem perda significativa de estabilidade. Os autores concluíram que a elevada eficiência e robustez tornam NU-1000 um material promissor para aplicação em dessulfurização de combustíveis.

Gu *et al.* (2020)⁵¹ realizaram a remoção de ânions formadores da MOF baseada em zircônio (MOF-808(Zr)), para criação de mais sítios ativos na estrutura, visto que apesar da MOF-808(Zr) apresentar boa estabilidade, elevada área superficial e centros metálicos ricos em zircônio, estes centros são inativos em muitas reações catalíticas por serem bem coordenados com ligantes orgânicos como o ácido 1,3,5-benzenotricarboxílico (BTC) e seus ânions de formato ([Zr₆O₄(μ₃-OH)₄(OH)₆(H₂O)₆(BTC)₂].*n*H₂O). Esses ligantes de formato foram removidos por tratamento com etanol aquecido e o material obtido exibiu elevada atividade catalítica na reação ODS de DBT em presença de hidroperóxido de cumeno (C₉H₁₂O₂) com uma razão molar O/S = 3. Assim como observado no estudo realizado por Hao *et al.* (2020)⁴⁹, ao se avaliar a reação ODS para BT e DMDBT, observa-se que a conversão é muito menor que para DBT. A conversão de DBT no óleo diesel modelo pode chegar a mais que 99% em um tempo de reação de 20 min a 323 K, que é cinco vezes maior que a conversão obtida pela MOF-808 (Zr) original, ou seja, sem modificações. Como resultado, o teor de enxofre diminuiu de 1000 ppm para menos de 10 ppm. Tal desempenho catalítico foi atribuído principalmente à

criação de sítios mais ativos na estrutura do MOF-808 (Zr) após a remoção dos ânions de formato. Além disso, o catalisador apresentou estabilidade e pôde ser reutilizado sem grande perda de atividade catalítica.

Os trabalhos discutidos anteriormente são resumidos na Tabela 1, apresentada a seguir:

Tabela 1. Aplicação de MOFs em reação de dessulfurização oxidativa

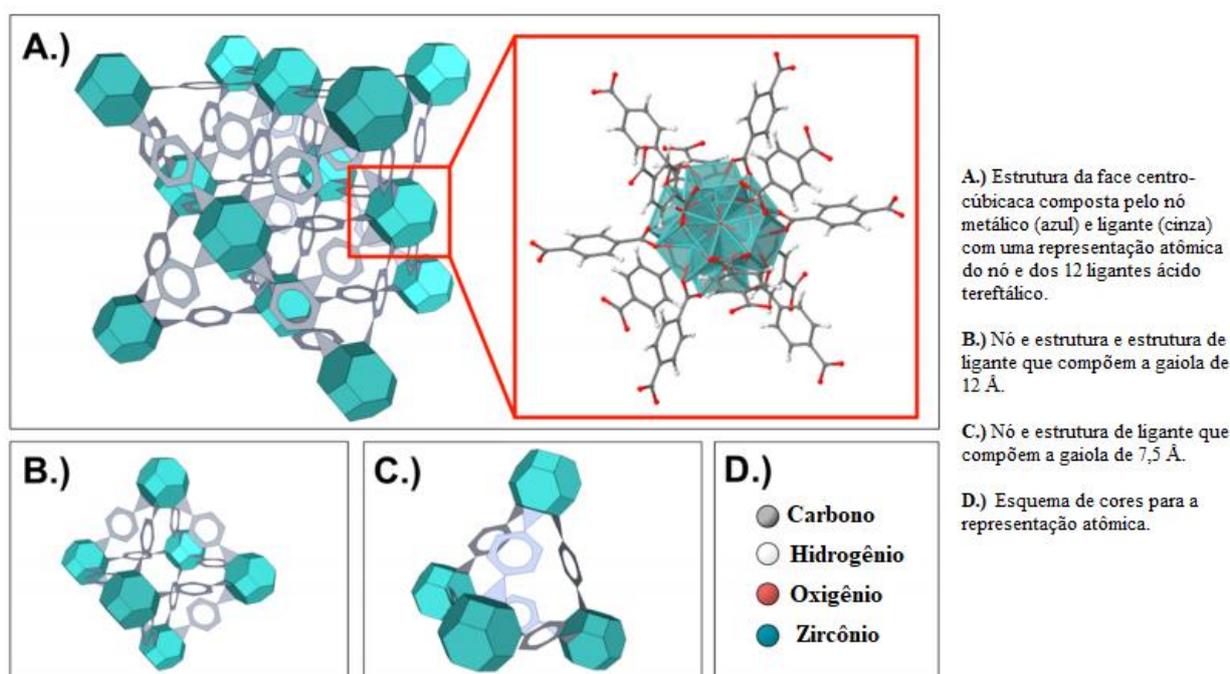
Rede metalorgânica			Reação ODS				Ano/Ref		
Ligante	Metal	Metal ativo	Substrato (ppmS)	Oxidante (razão O/S)	Temp. (°C)	Conv. (%)	Reuso	OBS	
Ac. Tereftálico	Cr ³⁺	V ⁺⁵	DBT (500 ppm)	Hidroperóxido de terc-butila (O/S = 5)	60	98%	Sim. 5 Ciclos	Ligeira diminuição na remoção de DBT durante a segunda e terceira execuções	(2021) ¹⁰
Ac. Fumárico	Al ³⁺	V ⁺⁵	DBT (500 ppm)	Hidroperóxido de terc-butila (O/S = 5)	60	98%	Sim. 5 Ciclos	Ligeira diminuição na remoção de DBT durante a segunda e terceira execuções	(2021) ¹⁰
Ac. Tereftálico	Zn ²⁺	V ⁺⁵	DBT (500 ppm)	Hidroperóxido de terc-butila (O/S = 5)	60	10%	Não.	-	(2021) ¹⁰
H ₄ TBAPy	Zr ⁴⁺	-	DBT (1000 ppm) BT, MBT, DMBDT (500 ppm)	Peróxido de hidrogênio (O/S = 6)	60	100% (DBT) ≅60% (BT) ≅80% (MBT) ≅65% (DMBDT)	Sim. 4 Ciclos	Resultados de conversão de BT, MBT, DMBDT estimados por análise gráfica	(2020) ⁴⁹
BTC	Zr ⁴⁺	Zr ⁴⁺	DBT, BT (1000 ppm) DMBDT (500 ppm)	Hidroperóxido de cumeno (O/S = 3)	49,85 (323K)	> 99% (DBT) ≅35% (BT) ≅15% (DMBDT)	Sim. 5 Ciclos	⁽¹⁾ Após cinco reciclagens, a conversão de DBT diminui, indicando perda de catalisador ⁽²⁾ Resultados de conversão estimados por análise gráfica	(2020) ⁵¹

3.5 Rede metalorgânica UiO-66

A MOF UiO-66 foi sintetizada pela primeira vez na Universidade de Oslo, por isso recebeu o nome da universidade (UiO).⁵² Por apresentar uma elevada estabilidade relativa, fácil síntese em escala laboratorial e propriedades importantes para diversas aplicações⁵², desde sua descoberta em 2008, a síntese de análogos da UiO-66 tem sido muito investigada, como por exemplo a tentativa de adição de íons metálicos tetravalentes e ligantes do tipo ácido tereftálico (ácido 1-4-benzoldicarboxílico – BDC).⁵³

UiO-66 é uma rede metalorgânica porosa baseada em zircônio (Zr), de fórmula $Zr_6O_4(OH)_4(BDC)_6$, na qual a parte inorgânica consiste em uma unidade de construção secundária $Zr_6O_4(OH)_4$ como núcleo, ligado por doze carboxilatos ($-CO_2$) originários dos ácidos dicarboxílicos formando uma rede cúbica de face centrada (em sua forma mais estável, chamada de forma hidroxilada).^{11,12,52,53} Os nós $Zr_6O_4(OH)_4$ apresentam seis íons zircônio (Zr^{4+}) na geometria octaédrica e quatro átomos de oxigênio ou hidroxila nos centros de cada uma das faces do octaedro.⁵⁴ A Figura 7 apresenta uma representação estrutural da MOF UiO-66.

Figura 7. Representação da estrutura de UiO-66



Fonte: Adaptado de Winarta *et al.* (2020)⁵²

UiO-66 apresenta uma gaiola tetraédrica de 7,5 Å e outra octaédrica de 12 Å, com abertura de poro de 6 Å, volume teórico de poros de $0,77 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$ e área superficial depende do método de preparo e da presença de defeitos, podendo variar de 800 a $1200 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$.^{52,54,55}

É uma MOF que apresenta elevada área superficial, estabilidade térmica, química e mecânica, além de ser conhecida pela sua capacidade de suportar defeitos estruturais do centro de aglomerado metálico sem perda de sua integridade estrutural, potencializando suas propriedades e sua aplicabilidade como adsorvente, sensor e catalisador.¹¹

A elevada estabilidade estrutural explica sua ampla aplicação em catálise heterogênea, podendo ser aquecido a temperaturas de cerca de 375 °C e apresentando-se estável em uma ampla faixa de pH (em temperaturas moderadas), em contato a uma ampla gama de solventes orgânicos, reagentes corrosivos, como aminas e ácido clorídrico (HCl) por exemplo, e em contato com a água.⁵⁴

Por ser um material robusto que permite a síntese modulada e diferentes modificações pós sintéticas, apresenta-se como um material atraente para aplicações catalíticas como reações de dessulfurização oxidativa.^{11,19} Viana e colaboradores (2019)¹¹ realizaram um trabalho relacionado a essa aplicação, no qual sintetizaram UiO-66 por método solvotérmico síntese por microondas para aplicação em processo ODS usando um diesel modelo contendo derivados de benzotiofeno e dibenzotiofeno nas concentrações de 500 ppm em presença de peróxido de hidrogênio como agente oxidante em uma razão O/S=13. O material apresentou uma eficiência de remoção de 99,5% após 3 horas de reação, para o sintetizado solvotermicamente e 96% para o sintetizado com auxílio de microondas. Para os ensaios de reciclabilidade e estabilidade, o material sintetizado com auxílio de microondas apresentou maior capacidade de reciclagem em ciclos e o material solvotérmico apresentou perda de atividade após o segundo ciclo.

Outro estudo relacionado à aplicação de MOF UiO-66 em reação ODS foi realizado por Piscopo *et al.* (2019)¹⁹, no qual sintetizaram uma MOF UiO-66 funcionalizada com titânio buscando-se aumentar a atividade catalítica do material. Foi empregado dibenzotiofeno em uma concentração de 1000 ppm como fonte de enxofre no combustível modelo, em presença de H₂O₂ como agente oxidante, em uma razão O/S=40. Foi alcançada uma dessulfurização parcial de 46,5%, no entanto, a MOF funcionalizada mostrou melhores desempenhos (72,4%) se comparado a UiO-66 não-funcionalizado. Os resultados obtidos aplicando a metodologia de fluxo contínuo foram notavelmente menores se comparados com o experimento em lote: 91,8% para UiO-66 não funcionalizado e 92,5% para UiO-66 funcionalizado com titânio. Não foram realizados testes de reciclabilidade e estabilidade, mas observou-se que as MOFs mantiveram sua porosidade após os experimentos.

3.6 Redes metalorgânicas contendo Ti⁴⁺

Apesar das propriedades positivas relacionadas às redes metalorgânicas, estas apresentam baixa estabilidade quando submetidas a certas condições de trabalho como elevada temperatura e umidade, bem como em solventes fluidos, limitando as aplicações práticas desses materiais.⁵⁶ Buscando-se contornar essa situação, diversos estudos relacionados a MOFs contendo unidades de ligação carboxilato e metais de alta valência, como zircônio e titânio tetravalentes (Zr⁴⁺ e

Ti⁴⁺) vêm sendo desenvolvidos, visto que MOFs contendo esses metais apresentam ligações metal-carboxilato fortes, estruturas rígidas e boas propriedades fotocatalíticas.^{56,57}

O titânio apresenta-se como um candidato muito interessante na construção de redes metalorgânicas devido à obtenção de materiais que apresentam elevada estabilidade térmica e química, diversidade estrutural com características exclusivas e propriedades optoeletrônicas.⁵⁸

Os desafios encontrados na síntese de MOFs baseadas em titânio (Ti-MOFs), faz com que poucos trabalhos relacionados à utilização desses materiais seja encontrado na literatura⁵⁸, com apenas 15 Ti-MOFs descritas até 2019, embora precursores de titânio sejam de baixo custo, atóxicos e o fato de que esses materiais tendam a apresentar boa atividade redox e fotoatividade.⁵⁹

Rahmani *et al.* (2018)⁶⁰ realizaram um estudo com uma estrutura metalorgânica MIL-125 (MOF formada por TiO₂/1,4-benzenodicarboxilato) incorporada à sulfeto de cádmio (CdS), um semiconductor através de uma síntese solvotérmica. O CdS foi escolhido por apresentar uma energia de gap ideal, ou seja, baixa o suficiente para absorver fótons visíveis e suficiente para decomposição da água. A deposição em MIL-125 foi realizada buscando-se prevenir a fotocorrosão do CdS, e melhorar a atividade catalítica e a robustez do catalisador. Os compósitos resultantes foram testados para a produção fotocatalítica de hidrogênio através da decomposição da água sob irradiação ultravioleta (UV), com uso de platina como co-catalisador e ácido láctico como agente de sacrifício. Após otimização das condições de reação, a amostra com cerca de 8% em peso de CdS mostrou mais de 1,8 vezes a atividade de MIL-125 e 2,8 vezes a atividade de CdS separados, além de manter sua estabilidade em experimentos de longo prazo e provar ser reciclável em pelo menos 3 execuções de reação.

Outro estudo relacionado à MOF MIL-125, foi realizado por McNamara e Hicks (2015)⁶¹, no qual foram sintetizados os materiais MIL-125 microporoso por método solvotérmico (solv-micro-MIL-125), e MIL-125 micro e mesoporoso usando-se um método de cristalização assistida por vapor sem uso de agente quelante (VAC-micro-MIL-125 e meso-MIL-125). Os materiais foram avaliados e comparados como catalisadores ativos para a oxidação de dibenzotiofeno em uma concentração de 500 ppm, com terc-butil hidroperóxido como agente oxidante em uma razão O/S = 10. Ao comparar-se os materiais, observou-se que meso-MIL-125 exibiu mesoporosidade interpartícula aumentada e sua atividade superou o análogo microporoso. A constante da taxa de reação para meso-MIL-125 foi de $22,9 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$, enquanto as constantes de solv-micro-MIL-125 e VAC-micro-MIL-125 foram de $11,8 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$ e $11,6 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$, respectivamente. Os resultados obtidos foram atribuídos ao maior acesso do substrato aos sítios ativos em meso-MIL-125, uma vez que os poros nos análogos

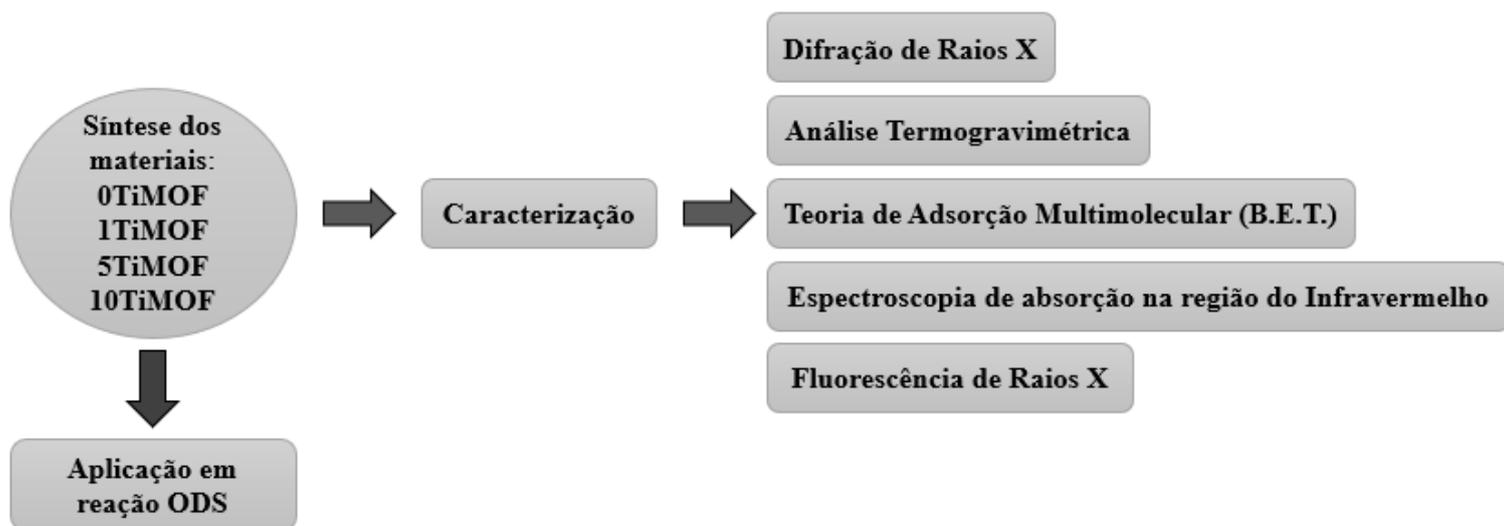
microporosos eram de tamanho inadequado para acomodar as moléculas de DBT. Além disso, o material meso-MIL-125 manteve sua cristalinidade e elevada atividade catalítica após as reações de reciclagem.

Ambos os estudos apresentam as MOFs contendo titânio como materiais potenciais para uso como catalisador heterogêneo devido às suas propriedades semicondutoras em reações de fotocatalise e sua tendência em ativar peróxidos para reações de oxidação como no exemplo de reação ODS apresentado acima e o exemplo apresentado no tópico 3.5 deste trabalho.

4. METODOLOGIA

No presente trabalho foram sintetizadas MOFs UiO-66 dopadas com titânio (Ti) em porcentagens de 0, 1, 5 e 10%, denominadas 0TiMOF, 1TiMOF, 5TiMOF e 10TiMOF, respectivamente. Esses materiais foram caracterizados e aplicados em reação de dessulfurização oxidativa (ODS) como mostra a Figura 8.

Figura 8. Resumo esquemático dos procedimentos realizados no trabalho



Fonte: Autor (2021)

Os reagentes e solventes utilizados neste trabalho foram adquiridos de fontes comerciais (Vetec®, Synth®, Anidrol®, Merck®, Acros Organics®, Dinâmica®, Neon®, Êxodo Científica® ou Sigma-Aldrich®) e utilizados sem prévia purificação ou tratamento adicional.

4.1 Síntese dos materiais

4.1.1 Materiais sem titânio (0TiMOF)

A um béquer contendo 50 mL de dimetilformamida ((CH₃)₂NC(O)H) foram adicionados 412,5 mg (1,77 mmol) de tetracloreto de zircônio (ZrCl₄) e 294,1 mg (1,77 mmol) de ácido tereftálico (C₆H₄(COOH)₂).

Após solubilização completa dos reagentes sólidos, o conteúdo do béquer foi transferido para um balão de fundo redondo e o sistema foi submetido a um sistema de refluxo em banho de silicone por 24 horas, à 120 °C sob agitação.

O material obtido foi separado por centrifugação a 5000 rpm por 10 minutos, lavado duas vezes com dimetilformamida e uma vez com metanol (CH₃OH) e secado em estufa por 12 horas a 70 °C. Uma parte do material passou por processo de ativação em um sistema a vácuo, em pressão de 695 mmHg, à temperatura de 80 °C por 12 horas.

4.1.2 Materiais com 1, 5 e 10% de titânio (1TiMOF, 5TiMOF, 10TiMOF)

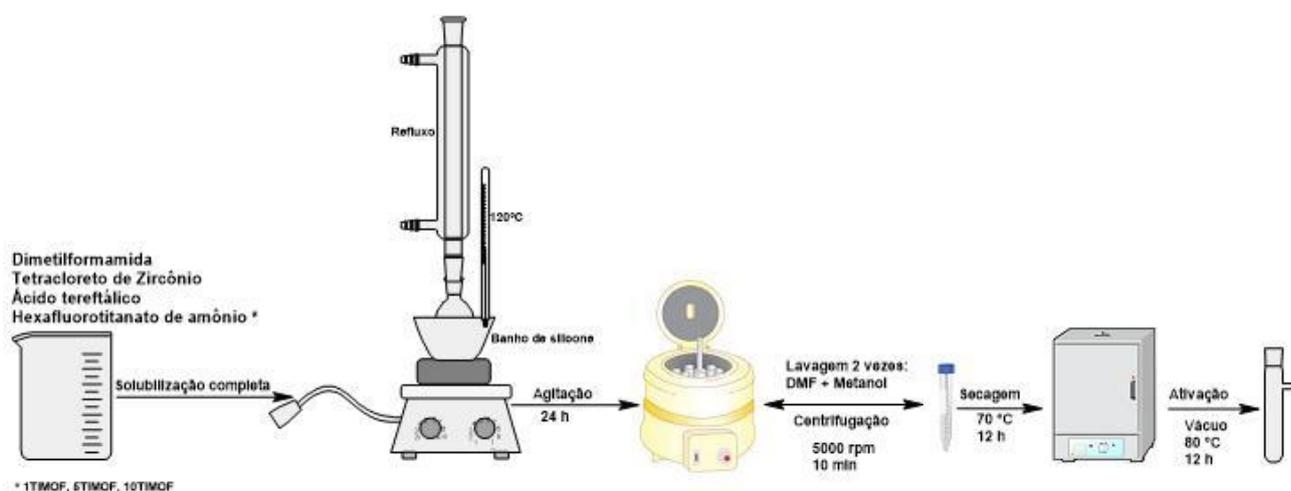
Para a síntese dos demais materiais, além do ZrCl₄ e do ácido tereftálico foram adicionados ao béquer contendo a dimetilformamida, 3,50 mg (0,0177 mmol), 17,52 mg (0,0884 mmol) e 35,04 mg (0,177 mmol) de hexafluorotitanato de amônio ((NH₄)₂TiF₆) para as sínteses de 1TiMOF (1% de titânio), 5TiMOF (5% de titânio) e 10TiMOF (10% de titânio), respectivamente.

Após solubilização completa dos reagentes sólidos, o conteúdo do béquer foi transferido para um balão de fundo redondo e o sistema foi submetido a um sistema de refluxo em banho de silicone por 24 horas, à 120 °C sob agitação.

O material obtido foi separado por centrifugação a 5000 rpm por 10 minutos, lavado duas vezes com dimetilformamida e uma vez com metanol (CH₃OH) e secado em estufa por 12 horas a 70 °C. Uma parte do material passou por processo de ativação em um sistema a vácuo, em pressão de 695 mmHg, à temperatura de 80 °C por 12 horas.

O resumo desses procedimentos é apresentado na Figura 9.

Figura 9. Esquema representativo da síntese dos materiais



Fonte: Autor (2021)

4.2 Caracterizações

Os materiais sintetizados foram caracterizados após a secagem em estufa, pelos métodos de Difração de Raios X (DRX), Espectroscopia na região do infravermelho (FT-IR) e Análise Termogravimétrica (TG), Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV), Espectroscopia de Raios X por Dispersão de Energia (EDS), Teoria de Adsorção Multimolecular (B.E.T.) e Fluorescência de Raios X (FRX).

4.2.1 Difração de Raios X

Os padrões de difração de raios X (DRX) foram obtidos em um aparelho Shimadzu, modelo XRD-7000 *X-Ray diffractometer*, automático com tubo de Raios X de cobre (Cu), utilizando o método de pó. As análises foram obtidas em corrente de 30 mA e tensão de 40 kV. Foram feitas varreduras nos ângulos $4^\circ < 2\theta < 80^\circ$ e velocidade de 2° min^{-1} . As análises foram realizadas no Laboratório da Engenharia Civil no CEFET-MG.

4.2.2 Espectroscopia na região do Infravermelho

As análises de espectroscopia de absorção na região do infravermelho (IV) foram realizadas no equipamento SHIMADZU modelo IRPrestige-21, com varredura de 4000 a 400 cm^{-1} , utilizando o método ATR. As análises foram realizadas no Laboratório de Caracterização de Materiais do Departamento de Química do CEFET-MG.

4.2.3 Análise Termogravimétrica

As análises termogravimétricas (TG) foram realizadas no equipamento DTG-60H Shimadzu, sob as seguintes condições: massa da amostra de aproximadamente 3 a 5 mg, fluxo de ar sintético de 50 mL min^{-1} , submetidos ao aquecimento até $800 \text{ }^\circ\text{C}$ com razão de aquecimento de $10 \text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$. As análises foram realizadas no Laboratório de Caracterização de Materiais do Departamento de Química do CEFET-MG.

4.2.4 Teoria de Adsorção Multimolecular (B.E.T.)

A análise de adsorção e dessorção de nitrogênio para o material 10TiMOF foi realizada em um equipamento *Autosorb* da *Quantachrome Coporation* a 298 K e temperatura de degaseificação de $200 \text{ }^\circ\text{C}$ durante 12 h. A área superficial dos materiais foi determinada pelo método BET (Brunauer- Emmett-Teller), volume total de poros foi determinado pelo método

BJH (Barrett–Joyner–Halenda), já a distribuição de microporos foi determinada pelo método DFT. A análise foi realizada no Laboratório de Caracterização do Departamento de Engenharia de Materiais do CEFET-MG.

4.2.5 Fluorescência de Raios X

As análises de fluorescência de Raios X foram realizadas em um equipamento *Shimadzu EDX-720 Ray Ny*, sob vácuo, com modo de aquisição quantitativo e colimador 10 mm. A análise foi realizada no Laboratório da Engenharia de Materiais do CEFET-MG.

4.3 Aplicação dos materiais em reações de dessulfurização oxidativa

Os ensaios de dessulfurização oxidativa foram realizados utilizando uma solução de DBT em ciclohexano como matriz simulada de combustível, segundo as condições determinadas na Tabela 2. A partir dos ensaios com melhores resultados, foi estabelecido como ensaio padrão (condição 1): 10 mL de solução de DBT em ciclohexano a 500 ppm de enxofre, 10 mL de acetonitrila P.A., 200 µL de H₂O₂ P.A., 50 mg de TiMOF, em balão de 50 mL, em banho de óleo a 60 °C sob refluxo por 120 min. Foram retiradas amostras de 1 mL da fase superior apolar de ciclohexano ao fim da reação.

As amostras foram analisadas por cromatografia gasosa acoplada com detector de ionização de descarga de barreira dielétrica (CG-BID, *Agilent Technologies 6890N Network GC System*). Os gráficos de cinética de conversão de DBT foram obtidos por meio da integração do pico do sinal correspondente ao composto sulfurado.

Para avaliar o potencial de reuso do catalisador foi realizado um total de 3 ciclos em condições equivalentes à condição do ensaio n° 14-16 da Tabela 2. Ao final de cada ciclo, o 10TiMOF foi separado da fase polar por centrifugação e lavado duas vezes com 5 mL de álcool isopropílico seguido de uma lavagem com 5 mL de acetona. O material foi então seco a 80 °C, e sua massa mensurada. O ciclo foi então repetido com volumes de acetonitrila, solução de DBT e volumes de peróxido proporcionais à massa recuperada de catalisador de modo equivalente à condição do ensaio n° 1.

Tabela 2. Testes de oxidação de Dibenzotiofeno

Ensaio	Catalisador	Massa (mg)	H ₂ O ₂ (μL)	Temperatura (°C)	Parâmetro Variado
1		50	200	60	Padrão
2		50	100	60	
3		50	400	60	H ₂ O ₂
4		50	800	60	
5	10TiMOF	50	200	40	
6		50	200	70	Temperatura
7		50	200	90	
8		100	200	60	
9		200	200	60	Massa de Catalisador
10	1TiMOF	50	200	60	
11	5TiMOF	50	200	60	
12	0TiMOF	50	200	60	Catalisador
13	Sem catalisador	-	200	60	
14		41	164	60	
15	10TiMOF	35	140	60	Reuso
16		30	120	60	

Fonte: Autor (2021)

5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

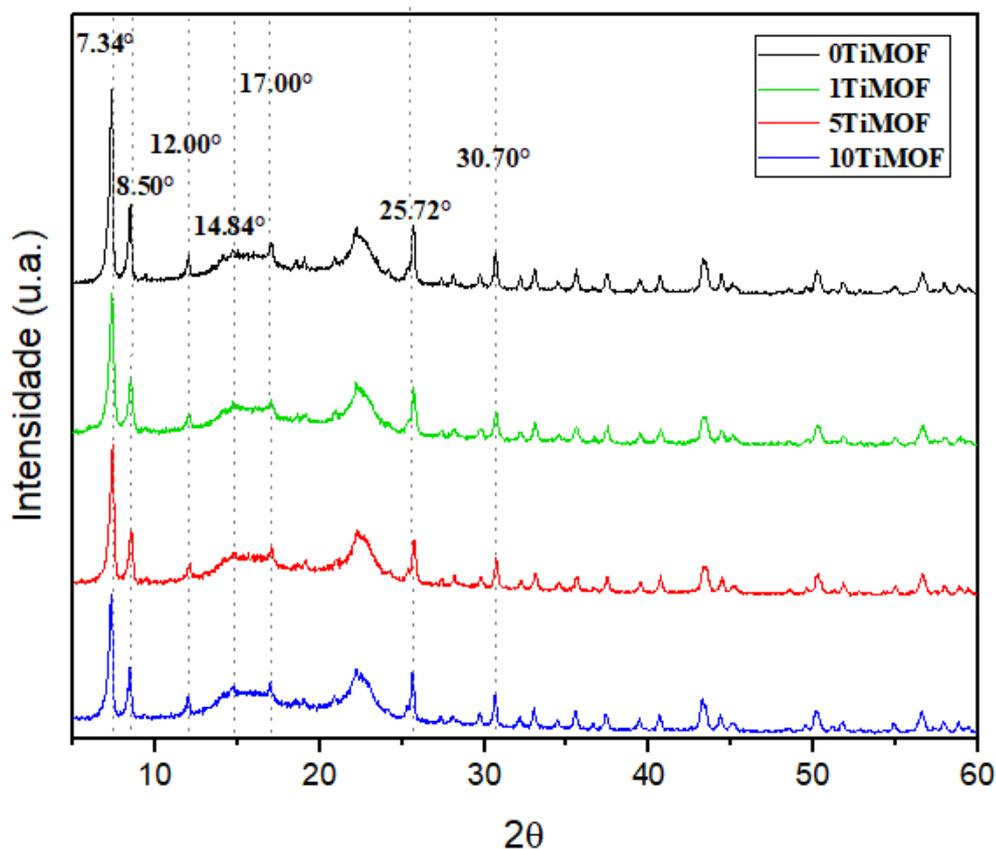
5.1 Caracterização dos materiais sintetizados

Os materiais sintetizados apresentaram-se como sólidos de coloração branca em forma de pó. Tais características físicas condizem com o descrito na literatura por Cavka e colaboradores (2008)⁶². Para a massa de reagente utilizada na síntese, esperava-se obter uma massa de 480 mg de material. Após as sínteses foram obtidas massas de aproximadamente 420 mg, configurando rendimentos próximos a 88%.

5.1.1 Difração de Raios X

A cristalinidade das amostras sintetizadas foi estudada pelos padrões de difração de raios X (DRX), apresentados na Figura 10. Os padrões de DRX para UiO-66 relatados na literatura mostram reflexões nítidas em torno de valores 2θ de $7,4^\circ$; $8,5^\circ$; $14,9^\circ$; $17,2^\circ$; $25,8^\circ$ e $31,1^\circ$.^{63,64}

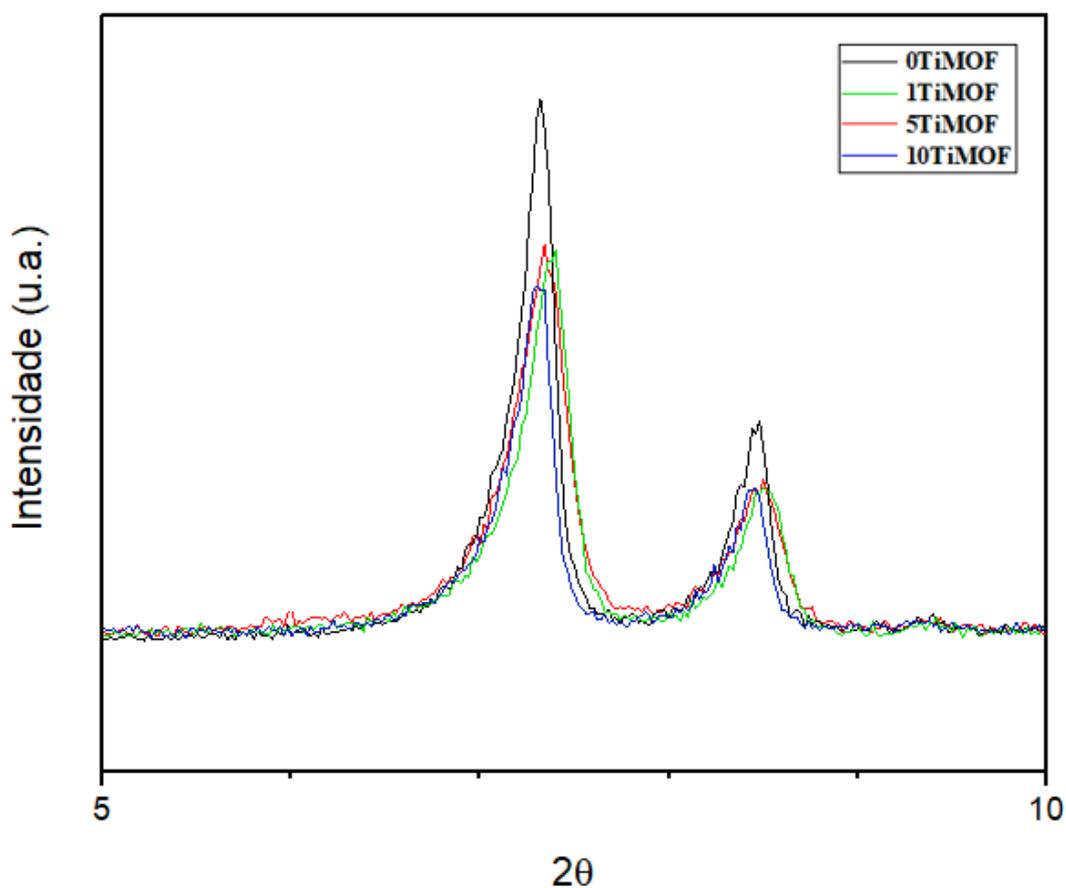
Figura 10. Padrões de DRX dos materiais sintetizados



Os padrões de difração de 1TiMOF, 5TiMOF e 10TiMOF combinam perfeitamente com o padrão de 0TiMOF, correspondente à MOF UiO-66 pura, confirmando que a estrutura é

mantida intacta após a dopagem com diferentes porcentagens de titânio. Nenhum pico característico de espécies de titânio é encontrado nos padrões de difração das MOFs sintetizadas.⁶⁵ A ausência de picos de titânio pode implicar que as espécies de titânio estejam bem dispersas e/ou a concentração de titânio é muito baixa para gerar um sinal.⁶⁵ Nenhum pico de difração relacionado a TiO_2 foi observado, indicando a pureza de fase dos materiais.⁶⁶ Ao se ampliar o difratograma para valores baixos de 2θ (entre 5° e 10°) como apresentado na Figura 11, observa-se pequenos deslocamentos e diminuição das intensidades dos picos, que podem ser explicados pela contração das cavidades, devido à mudança de tamanho de Zr^{+4} para Ti^{+4} , visto que o raio iônico do titânio tetravalente é menor que o raio atômico do zircônio tetravalente.⁶⁷ Essa mudança é maior quanto maior o teor de titânio, indicando que parte do Zr no cluster é de fato substituído por Ti, conforme relatado em outros estudos.⁶⁷

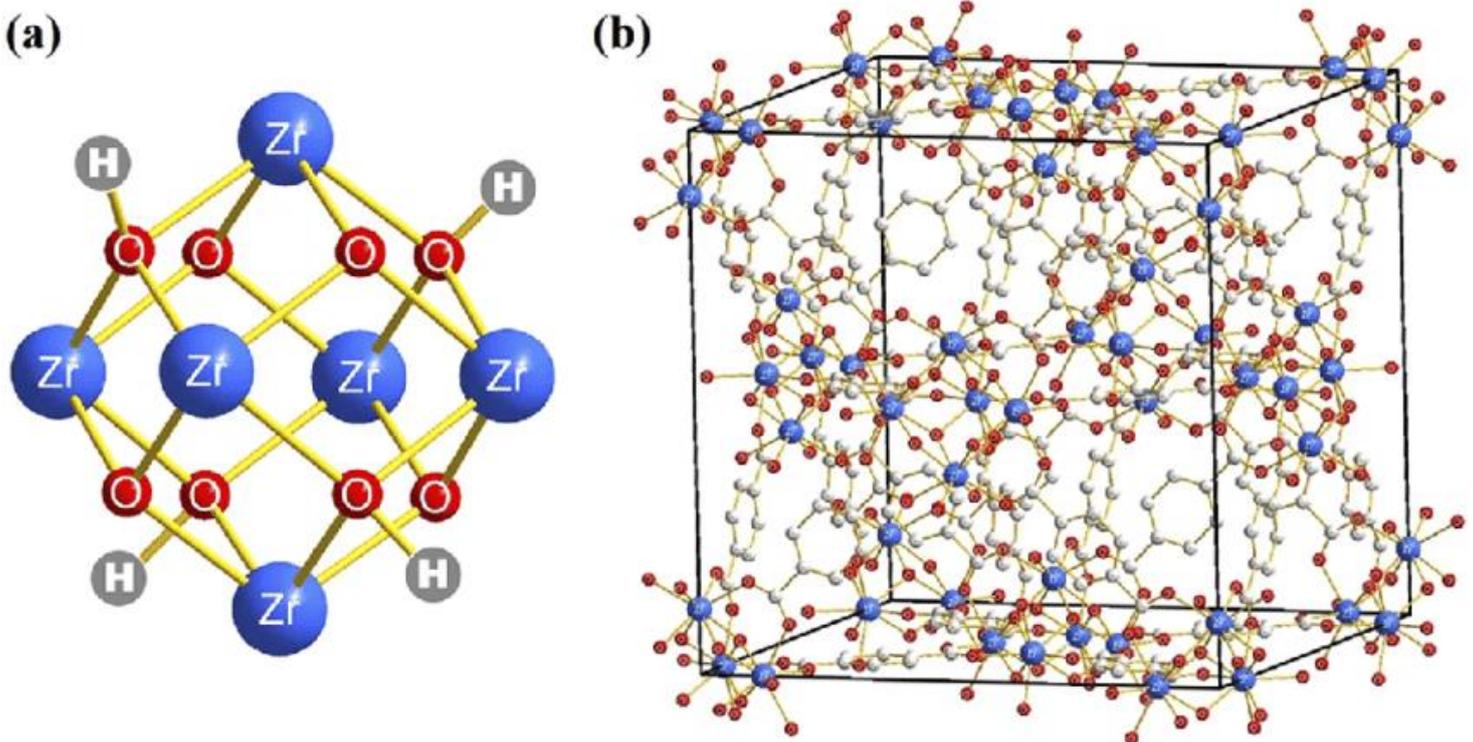
Figura 11. Difratograma ampliado no intervalo de $2\theta = 5^\circ$ e $2\theta = 10^\circ$



Os principais picos característicos de amostras de UiO-66 obtidas usando-se cloreto de zircônio como precursor do metal são $2\theta = 7,4$ e $8,5^\circ$, correspondente a planos cristalográficos (111) e (200), respectivamente, específicos dessa estrutura.⁶⁸ Esses picos foram observados no

difratograma, confirmando que os materiais podem ser adequadamente obtidos pelo método de síntese proposto no trabalho. Observa-se ainda picos de difração próximos a $2\theta = 17^\circ$ e 26° relacionados às superfícies (400) e (531), que são característicos das superfícies octaédricas cúbicas, em boa concordância com padrões de DRX para MOF UiO-66.⁶⁹ Na estrutura octaédrica cúbica de UiO-66, representada na Figura 12, as oito faces triangulares do octaedro Zr_6 são cobertas por oito grupos $\mu_3\text{-O}$ em cada núcleo Zr_6O_8 interno.⁶⁹ Ou seja, três átomos de zircônio estão ligados em ponte ao oxigênio do ligante BDC.

Figura 12. Estrutura cristalina de UiO-66: (a) Unidade octaédrica de óxido de zircônio de seis centros. (b) unidade estrutural face centrada cúbica de UiO-66



Fonte: Gu *et al.*(2020)⁷⁰

Considerando o pico de maior intensidade dos difratogramas dos materiais, calculou-se o tamanho de cristalito através da equação de Scherrer.⁷¹

$$T = \frac{0,9\lambda}{\beta \cos\theta}$$

Onde:

λ = comprimento de onda da lâmpada utilizada

β = largura a meia altura do pico de maior intensidade

Θ = ângulo do pico de maior intensidade

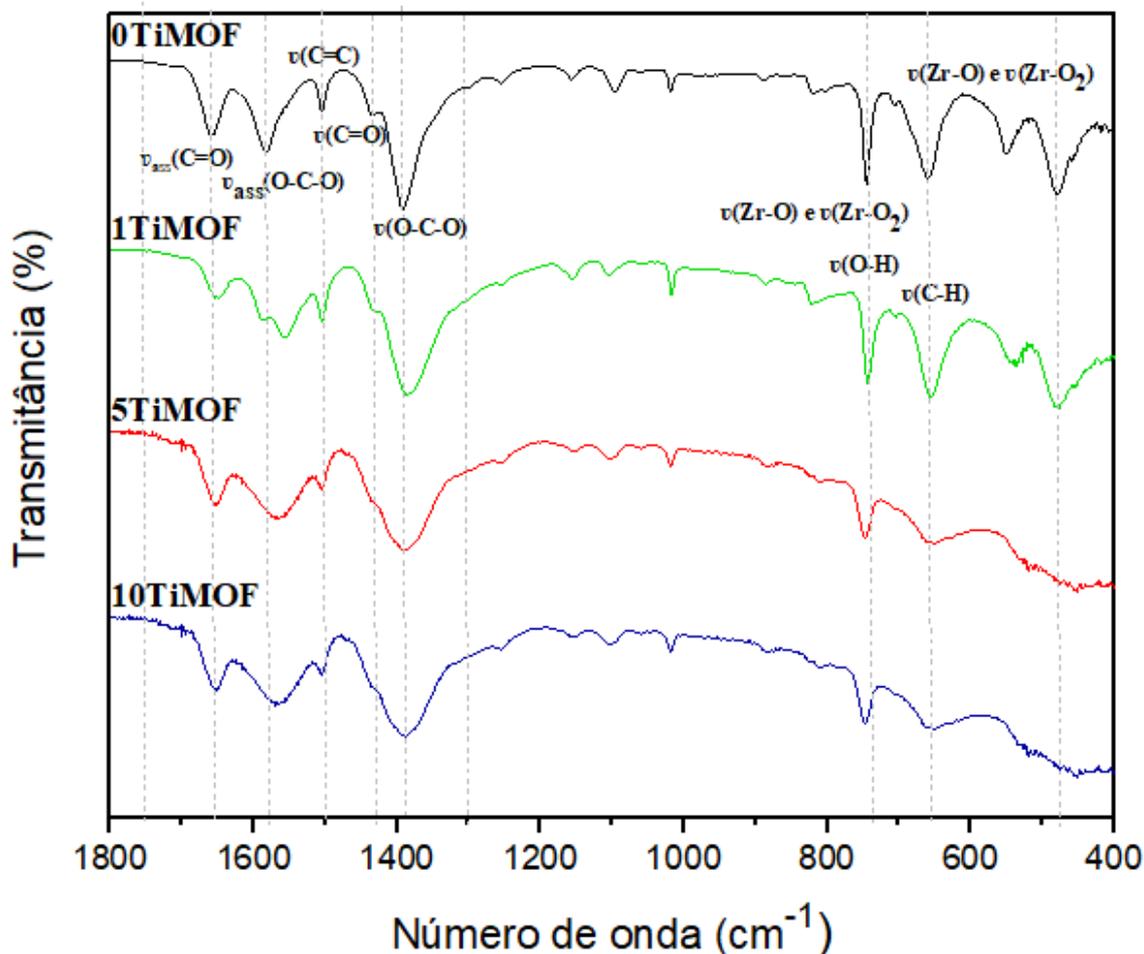
Para $\lambda = 1,54060 \text{ \AA}$, $\beta = 0,28^\circ$ ($0,00488692 \text{ rad}$) e $\Theta = 3,67^\circ$; o tamanho médio de cristalito para as MOFs sintetizadas é de $284,307640 \text{ \AA}$ ($28,430764 \text{ nm}$).

Os padrões de DRX, intensidades e posições de pico indicam a formação de um sólido altamente cristalino e nenhum pico adicional foi observado, indicando que nenhuma fase cristalina impura é formada.

5.1.2 Espectroscopia na região do Infravermelho

Os espectros FT-IR obtidos para os materiais sintetizados são apresentados na Figura 13. As bandas de vibração observadas entre 1300 e 1750 cm^{-1} são atribuídas principalmente à vibração dos grupos carboxilato dos ligantes orgânicos.⁷² A banda aguda próxima de 1400 cm^{-1} representa o estiramento simétrico do grupo carboxilato O-C-O de ligantes BDC, e a vibração de estiramento assimétrico está localizada em cerca de 1587 cm^{-1} ; a banda em 1670 cm^{-1} é atribuído às vibrações de estiramento assimétrico do grupo carbonila C=O e a banda em 1429 cm^{-1} às vibrações de estiramento simétrico do grupo carbonila dos ligantes BDC e a banda em 1503 cm^{-1} representa as vibrações C=C dos anéis benzênicos.⁷³⁻⁷⁵ As vibrações de estiramento das ligações Zr-O e Zr-O₂ são representadas pelas bandas de 771 cm^{-1} , 658 cm^{-1} e 478 cm^{-1} .⁷⁶ Na faixa inferior dos números de onda, as bandas acentuadas em 745 cm^{-1} e 656 cm^{-1} observadas em 0TiMOF e 1TiMOF são atribuídas às vibrações das ligações O-H e C-H nos ligantes BDC e sobrepõe o modo Zr-O.⁷³ Já para 5TiMOF e 10TiMOF, é observada somente a banda em 745 cm^{-1} , sendo a banda em 656 cm^{-1} muito pouco expressiva. Uma possível explicação para a menor intensidade dessas bandas nos espectros de 5TiMOF e 10TiMOF é a maior quantidade de titânio presente nestes materiais, que pode ter provocado mudanças vibracionais alterando os seus espectros, como o também observado alargamento do pico em 1384 cm^{-1} . As diferenças vibracionais observadas na faixa de $400-800 \text{ cm}^{-1}$ são observadas devido à vibração de alongamento do Ti-O do cluster de TiO₆.^{75,77-80}

Figura 13. Espectros vibracionais na região do infravermelho dos materiais sintetizados



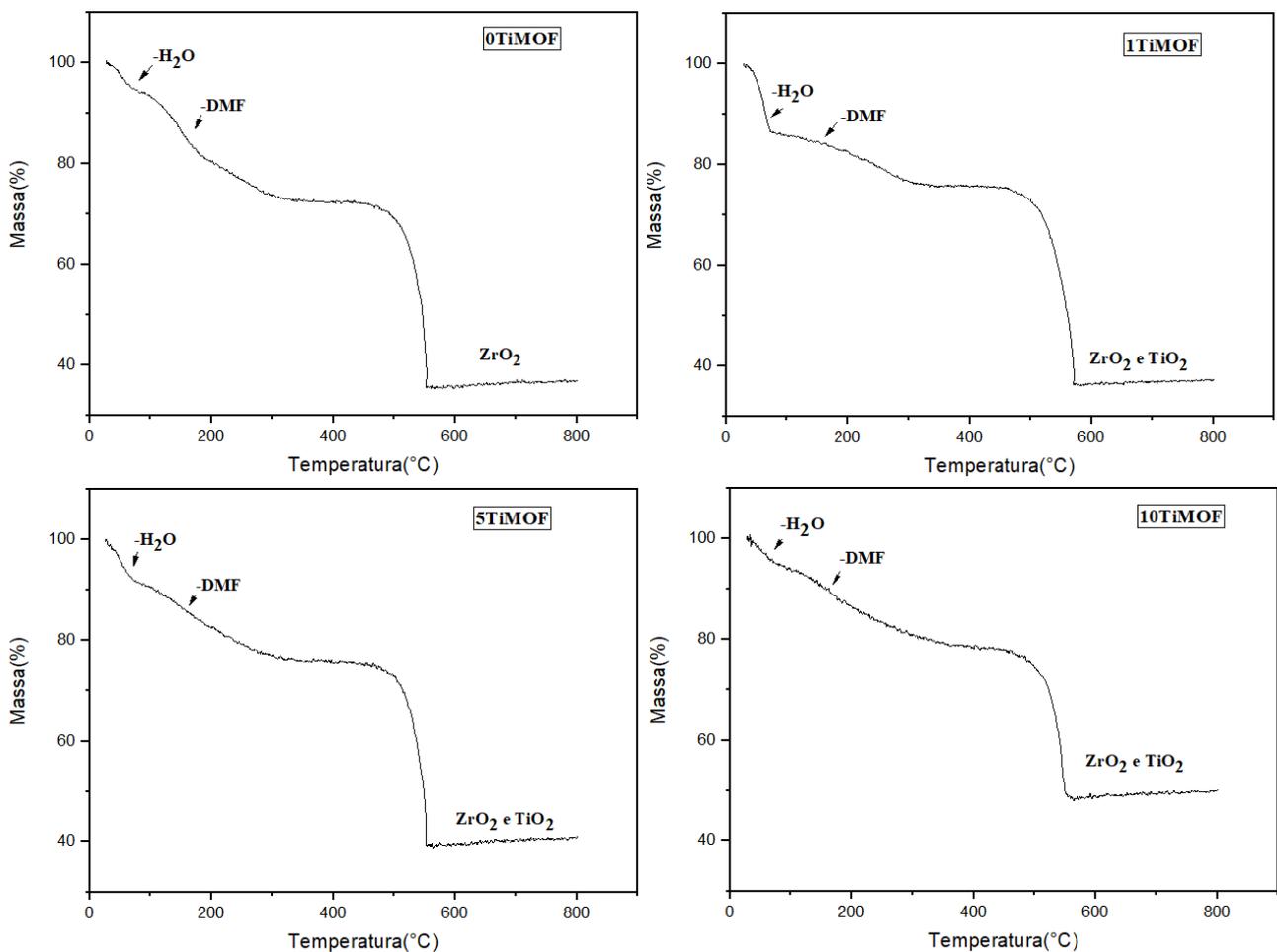
Os espectros para UiO-66 encontrados na literatura apresentam bandas semelhantes às observadas para os materiais 0TiMOF e 1TiMOF, e as similaridades identificadas entre esses materiais através das análises demonstram semelhança estrutural química entre os dois, indicando que a adição de 1% equimolar de titânio não alterou de forma significativa o material.

A lacuna, ou seja, a diferença entre o número de onda das bandas de carboxilato (aproximadamente 1300-1400 cm⁻¹ e 1500-1700 cm⁻¹), pode fornecer informações sobre os modos de coordenação entre BDC e átomos de zircônio: quando a lacuna é maior que 200 cm⁻¹, o BDC atua como um ligante monodentado; lacuna na faixa de 130-200 cm⁻¹ indica que o BDC comporta como um ligante em ponte e quando a lacuna está na faixa de 50-150 cm⁻¹, o BDC atua como um ligante bidentado.⁷³ Observa-se nos espectros uma divisão de 87 cm⁻¹, seguida de uma divisão de 111 cm⁻¹ e uma de 79 cm⁻¹, o que indica que os modos de coordenação de BDC nos materiais consiste principalmente em ligantes bidentados.

5.1.3 Análise Termogravimétrica

A estabilidade térmica dos materiais foi avaliada usando-se análise termogravimétrica (TG). Observou-se uma elevada similaridade entre as curvas obtidas, conforme apresentado na Figura 14 abaixo.

Figura 14. Curvas de Termogravimetria para os materiais 0TiMOF, 1TiMOF, 5TiMOF e 10TiMOF antes da ativação



Analisando-se os resultados da análise termogravimétrica, observa-se inicialmente uma perda em massa de aproximadamente 5% para 0TiMOF, 10% para 1TiMOF, 8% para 5TiMOF e 4% para 10TiMOF a 65 °C, correspondendo à remoção de moléculas de água, seguido por outra perda de aproximadamente 11% para 0TiMOF, 6% para 1TiMOF e 7% para 5TiMOF e 10TiMOF a 160 °C devido à dessorção das moléculas-hóspedes de DMF presentes nos poros do material.⁸¹

A termogravimetria oferece informações importantes relacionadas à presença de defeitos no material.⁸² Para uma MOF UiO-66 perfeita, cada núcleo $Zr_6O_4(OH)_4$ se conecta a 12

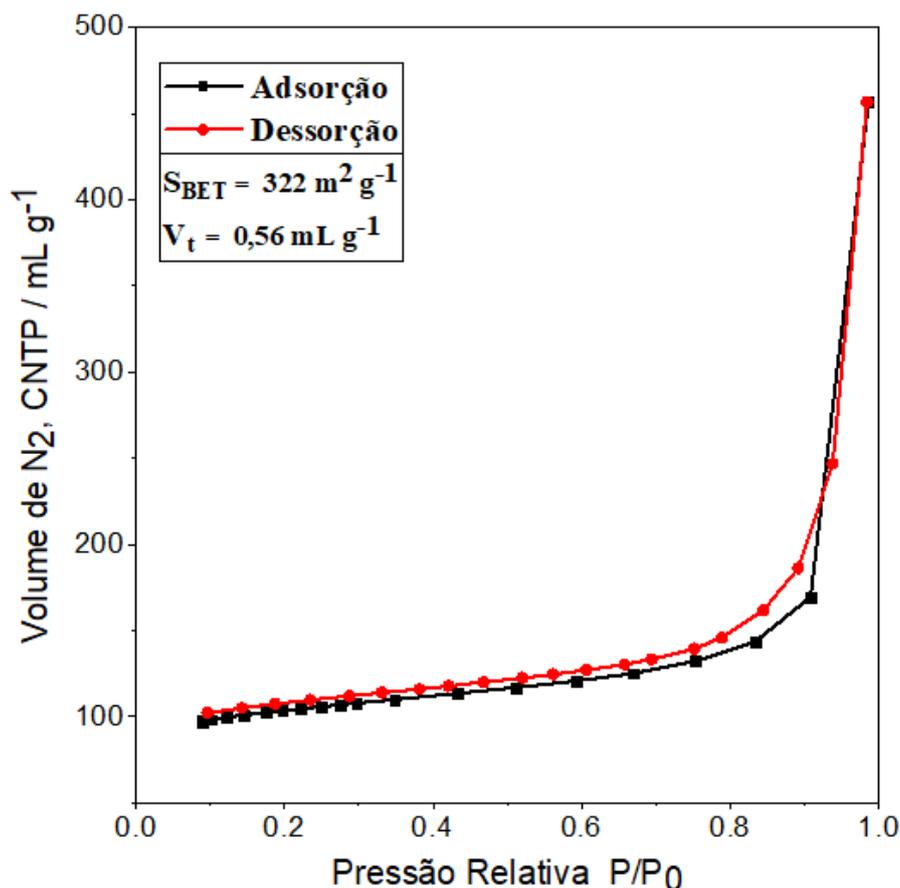
ligantes, enquanto um ligante conecta dois núcleos metálicos, portanto, a unidade estrutural é $Zr_6O_4(OH)_4(BDC)_6$.¹⁸ Após tratamento térmico, a remoção de solventes e a desidratação do grupamento Zr_6 da MOF UiO-66 são concluídas a uma temperatura de aproximadamente 400 °C, formando um cluster interno de $Zr_6O_6(BDC)_6$ e a decomposição do ligante BDC se inicia em aproximadamente 450 °C, formando óxido de zircônio (ZrO_2).¹⁸ Se o peso final for normalizado como 100%, o peso em torno de 400 °C para o $Zr_6O_6(BDC)_6$ deve atingir idealmente 220%.^{18,82} O peso normalizado em torno de 400 °C para todas as amostras está claramente abaixo do valor esperado (220%). As concentrações aparentes de ligantes perdidos para 0TiMOF, 1TiMOF, 5TiMOF e 10TiMOF são estimados em 17%, 20%, 30% e 64%, respectivamente, o que indica que as amostras sintetizadas possuem abundante ausência de ligantes (defeitos de ligante), o que pode criar mais sítios ácidos nos materiais.

A estabilidade do material é indicada pela ausência de uma perda significativa de massa até temperatura de aproximadamente 480 °C. Observa-se também que após a degradação térmica, há uma variação de até 13% na porcentagem de massa remanescente em cada uma das amostras, o que pode ser explicado pelas diferentes quantidades de titânio que as constituem. Ao final do processo, para 0TiMOF é esperado a formação somente de ZrO_2 , enquanto para 1TiMOF, 5TiMOF e 10TiMOF é esperado a formação de ZrO_2 e óxido de titânio (TiO_2), portanto, para os materiais contendo maiores teores de titânio, espera-se uma maior porcentagem de massa remanescente. As análises das MOFs contendo Ti mostram que o valor percentual dos resíduos inorgânicos aumentou após a dopagem: aproximadamente 36% para 0TiMOF, 37% para 1TiMOF, 40% para 5TiMOF e 49% para 10TiMOF. Este fato indica que o Ti não está apenas trocando parte do Zr do *cluster* como mostrado pelo DRX, mas também pode ser encontrado dentro das cavidades das MOFs ou coordenado ao *cluster*, pois para uma troca total seria esperado um decréscimo do teor de resíduos inorgânicos, visto que a massa do titânio menor que a do zircônio.⁸³ Os padrões de comportamento dos materiais submetidos à análise termogravimétrica estão de acordo com os observados na literatura.^{62,84}

5.1.4 Teoria de Adsorção Multimolecular (B.E.T.)

As curvas de adsorção e dessorção de nitrogênio, a área superficial e o volume total de poros para o material 10TiMOF são observados na Figura 15.

Figura 15. Isoterma de adsorção e dessorção de nitrogênio para o material 10TiMOF



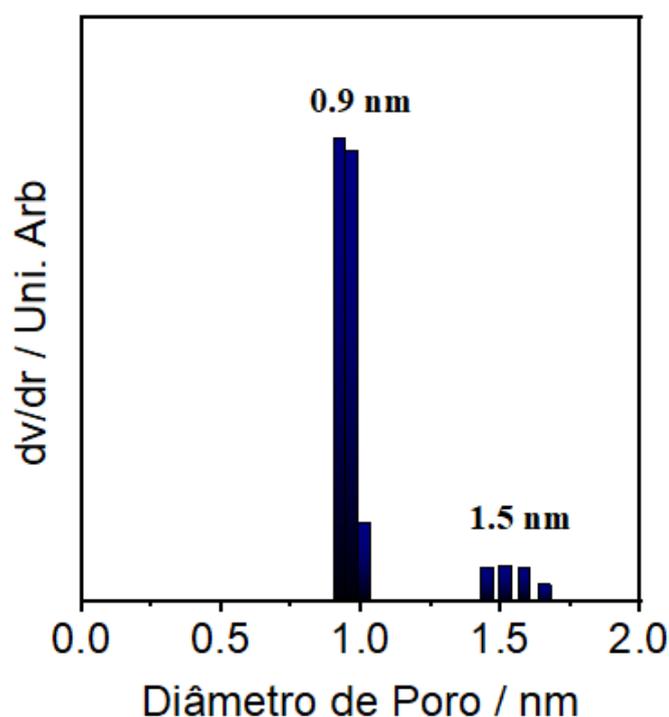
Observando-se as curvas da isoterma de adsorção e dessorção de N₂ do material 10TiMOF, percebe-se que à baixas pressões relativas apresenta um comportamento típico de isotermas do tipo I, como definido pela IUPAC⁸⁵, comuns em materiais que apresentam microporos.^{85,86} Observa-se ainda que em alta pressão relativa exibe um comportamento típico de isotermas do tipo IV, com histerese do tipo H3, revelando a presença de mesoporos.^{85,86}

O material analisado apresenta área de superfície BET 322 m² g⁻¹ e volume total de poros 0,56 mL g⁻¹. O resultado encontrado para a área superficial é comparável a resultados obtidos para MOFs contendo Ti e ligante BDC em sua estrutura⁸⁷⁻⁸⁹, mas menor que para MOFs do tipo UiO-66^{19,90,91}, encontrados na literatura para aplicação e em reações ODS. Já o volume total de poros apresentou resultado consistente com os valores relatados na literatura para ambos os materiais.^{87,90}

A dopagem com Ti fez com que a área superficial específica e o volume de poros dos catalisadores diminuíssem, devido à incorporação de titânio à estrutura ter ocupado alguns sítios ativos na superfície do material.^{92,93}

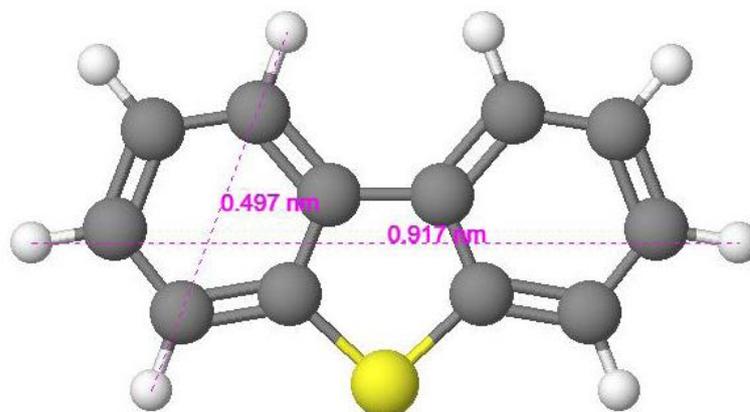
Além disso, sua distribuição de poros, obtidas por meio de análise DFT e apresentada na Figura 16, indica que o material possui estrutura hierárquica de poros.⁸⁷ Essa análise não é aplicável na região de mesoporos e por isso não é representada acima de 2 nm, portanto, na figura está representada somente a distribuição de diâmetro de poros para os microporos presentes no material.

Figura 16. Distribuição microporosa de 10TiMOF



A distribuição de tamanho de poro é uma característica muito importante na atividade catalítica do material, pois se o tamanho da molécula do substrato for maior que o tamanho dos poros, menor será o acesso desse substrato aos sítios ativos do material e, conseqüentemente, menor será a atividade catalítica do mesmo.⁹⁴ A molécula de DBT, representada na Figura 17, possui tamanho menor que os diâmetros de poros encontrados para 10TiMOF: ($d_{\text{longitudinal}} = 0,917 \text{ nm} \times d_{\text{médio}} = 0,497 \text{ nm}$)⁹⁵.

Figura 17. Estrutura molecular e dimensões do composto dibenzotiofeno (DBT)



Fonte: Autor (2022)

Portanto, foi possível o acesso do dibenzotiofeno tanto aos sítios ativos presentes na superfície da MOF quanto àqueles presentes nos poros do material, possibilitando, então, a ocorrência da reação ODS e consequente remoção do DBT presente no meio.

5.1.5 Fluorescência de Raios X

Realizou-se a análise FRX para determinar a composição elementar de cada um dos materiais sintetizados (Tabela 3).

Tabela 3. Composição elementar teórica e experimental dos materiais sintetizados

	Zr (%)	Ti (%)	Outros (%)	Desvio do valor teórico (%)	
				Zr	Ti
0TiMOF	98,3 experimental 100 teórica	0 experimental 0 teórico	1,7	~ 1,7	-
1TiMOF	97,0 experimental 99 teórica	0,9 experimental 1 teórico	2,1	~ 2,0	~ 10
5TiMOF	92,7 experimental 95 teórica	4,8 experimental 5 teórica	2,5	~ 2,4	~ 4
10TiMOF	88,4 experimental 90 teórica	9,2 experimental 10 teórica	2,4	~ 1,8	~ 8

Os valores foram arredondados para a primeira casa decimal, preservando-se a primeira casa depois da vírgula. Observa-se que os materiais sintetizados apresentam uma baixa quantidade de contaminantes, com uma variação entre 1,7 e 2,4%.

Os teores de zircônio e titânio dos materiais encontram-se com valores bem próximos aos valores propostos de 100% de Zr e 0% de Ti no material 0TiMOF, 99% de Zr e 1% de Ti no material 1TiMOF, 95% de Zr e 5% de Ti no material 5TiMOF e, por fim 90% de Zr e 10% de Ti no material 10TiMOF. Os materiais 1TiMOF, 5TiMOF e 10TiMOF apresentam um teor de titânio inferior ao esperado, apresentando erros de aproximadamente 10, 4 e 8%, respectivamente. Já para o teor de zircônio, todos os materiais apresentaram erros próximos a 2%.

5.2 Aplicação dos materiais em reações de dessulfurização oxidativa

Ao se adicionar peróxido de hidrogênio ao meio reacional, observou-se mudança de coloração dos materiais 1TiMOF, 5TiMOF e 10TiMOF de branco para levemente amarelado. Essa mudança de coloração se deve à formação dos grupos peroxo-Ti⁴⁺ superficiais.⁹⁶ Tal fato reforça a eficácia da síntese dos materiais visando a atividade catalítica dos mesmos.

Como verificado através da análise dos resultados obtidos para os testes de caracterização por TG e FT-IR, os materiais sintetizados possuíam dentro de seus poros DMF remanescente da síntese. É possível que outras moléculas-hóspedes, como BDC também proveniente da síntese ou metanol proveniente da etapa de limpeza, estivessem alojadas no interior dos poros dos materiais. Por isso, foi realizada a ativação das amostras através do aquecimento à vácuo, conforme representado na Figura 18.

Figura 18. Montagem do sistema a vácuo para ativação dos materiais



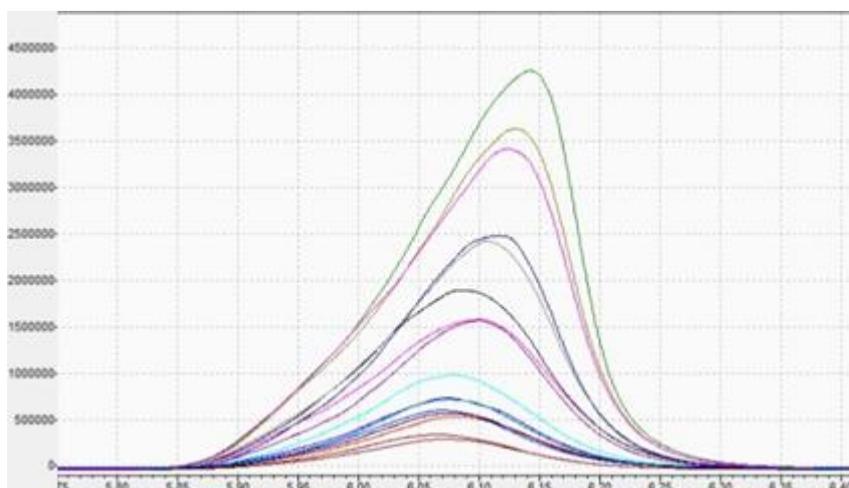
Após o processo de ativação, observou-se perda de massa dos materiais indicando a remoção das moléculas-hóspedes. Somente então os materiais foram aplicados para as reações de dessulfurização oxidativa.

Para as análises dos resultados, foi utilizado GC-bID sob as seguintes condições:

- Temperatura do injetor 300 °C;
- Fluxo de coluna 1,06 mL min⁻¹;
- Split 10/ fase móvel He;
- *High Pressure Injection* 250 kPa;
- Forno: coluna (30 m, 0,32 mm de diâmetro e 0,25 mm de espessura de filme) com temperatura inicial de 230 °C durante 5,5 min, com aumento de 10 °C min⁻¹ até 250 °C por mais 0,5 min;
- BID: temperatura de 320°C, com fluxo de descarga de 50 mL min⁻¹, sob atmosfera de gás He.

A Figura 19 apresenta as curvas de perfil cromatográfico obtidas para os resultados analisados:

Figura 19. Perfil Cromatográfico dos Resultados da ODS



Fonte: Autor (2022)

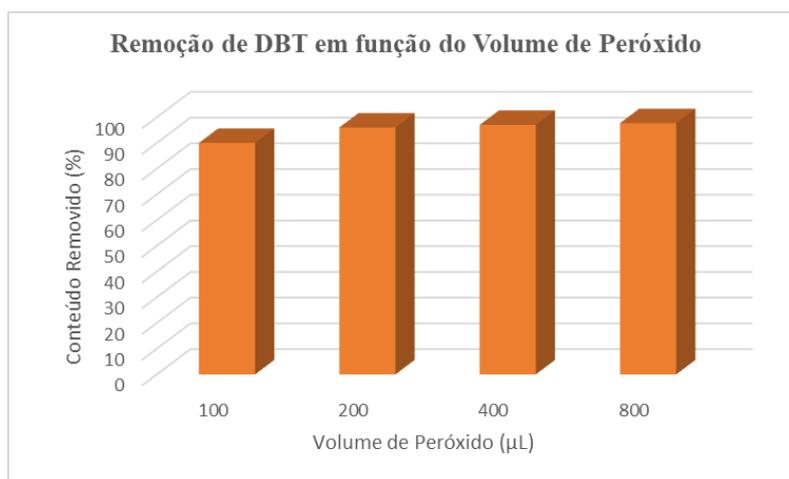
Para se determinar a porcentagem de DBT removida por oxidação em cada condição de ensaio catalítico, foi dividida a área da curva obtida, pela área da curva correspondente à solução de DBT com concentração de 500 ppm e o resultado foi multiplicado por 100.

Os resultados obtidos através das reações de oxidação de DBT com os materiais tratados à vácuo e seu comportamento frente à variação de parâmetros, são apresentados nos gráficos.

O Gráfico 2 apresenta os resultados de remoção de DBT do meio variando-se o volume de peróxido utilizado na reação (100, 200, 400 e 800 μL), mantendo-se fixa a massa e o tipo de catalisador (50 mg de 10TiMOF), o tempo (120 minutos) e a temperatura (60 $^{\circ}\text{C}$).

A razão de agente oxidante/ teor de enxofre é calculada dividindo-se o número de mols de H_2O_2 pelo número de mols de dibenzotiofeno utilizado na reação. Portanto, foram empregadas razões O/S= 7,5, 15, 30 e 60, respectivamente, para os volumes utilizados.

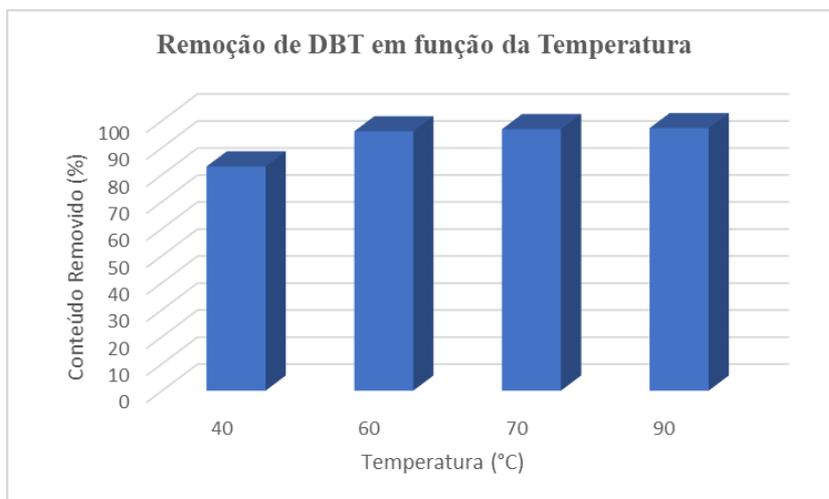
Gráfico 2. Teor de DBT oxidado em função do volume de agente oxidante



Observa-se a partir do gráfico que a melhor remoção de DBT por oxidação foi obtida ao se adicionar 800 μL de peróxido, com uma remoção de 97,7%. O peróxido forma peroxi-espécies tanto com o titânio quanto com o zircônio que constituem o material, fazendo com que haja maior formação de sítios ácidos ativos, quando maior a concentração de H_2O_2 no meio.⁹⁶ No entanto, observa-se que de 200 a 800 μL houve somente 1,7% de aumento na taxa de oxidação do DBT, logo, seguindo-se os princípios da Química Verde⁹⁷, como a diferença nos resultados é muito pequena, preferencialmente utiliza-se o menor volume de agente oxidante, ou seja 200 μL .

O Gráfico 3 apresenta os resultados de remoção de DBT do meio variando-se a temperatura de reação (40, 60, 70 e 90 $^{\circ}\text{C}$), mantendo-se fixa a massa e o tipo de catalisador (50 mg de 10TiMOF), o tempo (120 minutos) e o volume de peróxido (200 μL).

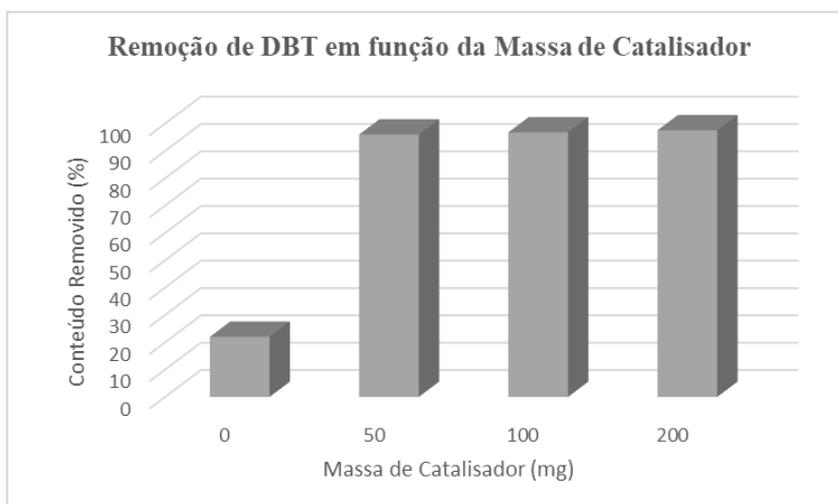
Gráfico 3. Teor de DBT oxidado em função da temperatura



Comparando-se eficiência de dessulfurização a 40, 60, 70 e 90 °C, observa-se que a eficiência da reação seguiu a regra: quanto maior a temperatura, maior a velocidade de reação e, conseqüentemente, maior a remoção do DBT. No entanto, as eficiências de dessulfurização foram basicamente as mesmas nas temperaturas de 60, 70 e 90 °C, pois as altas temperaturas causaram a decomposição de H_2O_2 , o que não levou a nenhum aumento significativo na eficiência da dessulfurização.⁹² Portanto, seguindo-se os princípios da Química Verde⁹⁷, como a diferença nos resultados é muito pequena, preferencialmente utiliza-se a menor temperatura de reação que apresenta melhor resultado, ou seja 60°C.

O Gráfico 4 apresenta os resultados de remoção de DBT do meio variando-se a massa de catalisador (0, 50, 100 e 200 mg), mantendo-se fixo o tipo de catalisador (10TiMOF), o tempo (120 minutos), a temperatura (60°C) e o volume de peróxido (200 μ L).

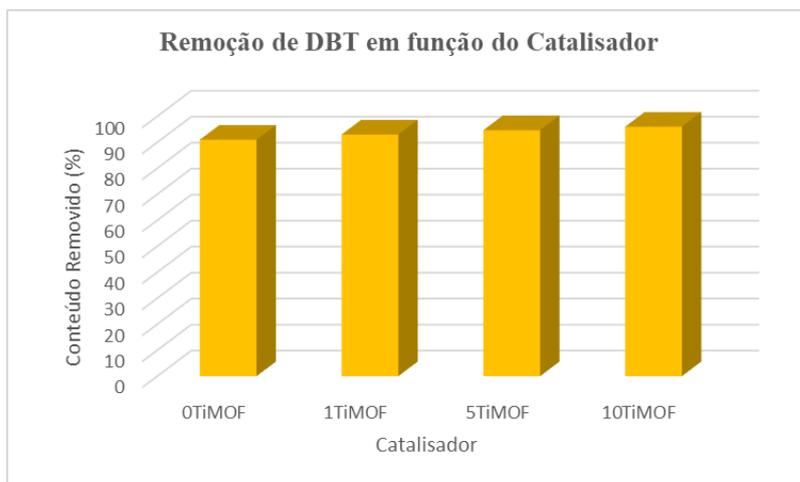
Gráfico 4. Teor de DBT oxidado em função da massa de catalisador



Para a reação em ausência de catalisador, observou-se uma remoção de 22%, logo a ação oxidante do peróxido é insuficiente para remover de forma satisfatória o DBT do meio reacional. A eficiência de remoção de DBT aumentou muito pouco com o aumento da massa de catalisador utilizada. Observou-se uma variação de aproximadamente 1,5% na dessulfurização para a quantidade de catalisador entre 50 mg e 200 mg. A razão é que o catalisador forneceu um número próximo de sítios ativos para a reação de dessulfuração oxidativa¹¹ para as três massas utilizadas. Portanto, a menor massa foi preferencialmente escolhida.

O Gráfico 5 apresenta os resultados de remoção de DBT do meio variando-se o tipo de catalisador (0TiMOF, 1TiMOF, 5TiMOF e 10TiMOF), mantendo-se fixa a massa de catalisador (50 mg), o tempo (120 minutos), a temperatura (60°C) e o volume de peróxido (200 µL).

Gráfico 5. Teor de DBT oxidado em função do catalisador utilizado

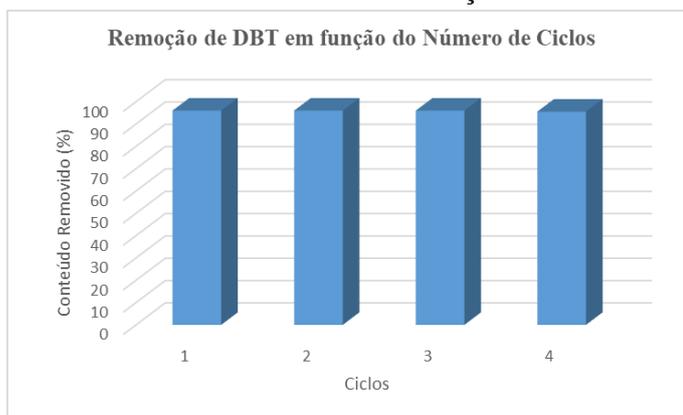


Para todos os materiais, inclusive 0TiMOF foi observada atividade catalítica, isso se deve ao fato de todos os íons de metais de transição contendo orbitais d vazios (d^0), como titânio, zircônio, nióbio, vanádio e tungstênio (Ti^{4+} , Zr^{4+} , Nb^{5+} , V^{5+} e W^{+6} , respectivamente) poderem interagir com o peróxido de hidrogênio produzindo peroxi-espécies. Como é possível se observar, há um aumento de aproximadamente 7% da remoção de DBT com o aumento do teor de titânio na MOF UiO-66. Uma possível explicação é que com a dopagem da MOF com Ti, ou seja, com a troca de íons titânio, os sítios ativos de Zr podem ser parcialmente substituídos por sítios ativos de Ti, que, como esperado, apresentam maior capacidade oxidante

e, conseqüentemente, maior atividade catalítica em processo ODS.²⁸ Além disso, alguns sítios insaturados de coordenação em torno de sítios de Ti são possivelmente formados durante a troca iônica, o que também resulta na presença de sítios mais ativos.^{6,28} Esses fatores podem explicar as razões pelas quais 10TiMOF exibiu atividade ODS 6% maior do que 0TiMOF. Devido ao melhor resultado catalítico observado, o material 10TiMOF foi escolhido como catalisador para ser aplicado em ensaios de reciclabilidade para se avaliar a estabilidade do mesmo.

O Gráfico 6 apresenta os resultados obtidos para os ensaios de reuso do catalisador 10TiMOF. Para esses ensaios, após cada ciclo, foi mensurada a massa de catalisador recuperada e calculada proporcionalmente os volumes de solvente acetonitrila, de solução de DBT e de agente oxidante (H₂O₂) a ser utilizado.

Gráfico 6. Teor de DBT oxidado em função do número de ciclos



Como foi possível observar, o material apresentou praticamente nenhuma variação em sua atividade catalítica mesmo após 4 ciclos, o que indica que o material sintetizado apresenta uma boa estabilidade.

Dessa forma, os estudos demonstraram que os materiais sintetizados são promissores para serem aplicados em reação de dessulfurização oxidativa devido aos seus baixos custos e boa eficiência, além da alta capacidade de reutilização.

Quando comparado a outros estudos encontrados na literatura utilizando-se MOFs à base de zircônio e titânio, os resultados obtidos são muito promissores, visto que se observou uma remoção de DBT maior que a encontrada para esses estudos, fato que pode ser justificado pela adição de titânio e/ou pela presença de defeitos do material e, conseqüentemente, sua maior disponibilidade de sítios ativos.

6. CONCLUSÕES

A partir da metodologia proposta foi possível sintetizar as redes metalorgânicas UiO-66 pura e dopadas com titânio de forma satisfatória, visto que os resultados obtidos para os testes de caracterização são coerentes com os resultados encontrados na literatura e as reações de síntese obtiveram bons rendimentos.

Tendo em vista os resultados obtidos para as reações ODS, determinou-se os parâmetros experimentais, observou-se que o aumento do teor de titânio influencia na atividade catalítica do material, aumentando em até 7% a atividade catalítica do mesmo. Além disso, observou-se que o material apresenta boa estabilidade, podendo ser reutilizado por até 4 ciclos sem perda significativa de atividade.

Dessa forma, os estudos demonstraram que os materiais sintetizados são promissores para serem aplicados em reação de dessulfurização oxidativa devido aos seus baixos custos e boa eficiência, além da alta capacidade de reutilização.

7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- (1) Li, F. M.; Hua, M. Q.; Wei, Y. C.; Liu, J. X.; Gong, J. H.; Wang, C.; Wu, P. W.; Huang, Y.; Li, H. M.; Zhu, W. S. Insight into the Oxidative Desulfurization of High-Sulfur Petroleum Coke under Mild Conditions: A Journey of Vanadium-Substituted Dawson-Type Phosphotungstic Acid. *Pet. Sci.* **2021**, No. 0123456789. <https://doi.org/10.1007/s12182-021-00553-2>.
- (2) Chen, K.; Li, W.; Biney, B. W.; Li, Z.; Shen, J.; Wang, Z. Evaluation of Adsorptive Desulfurization Performance and Economic Applicability Comparison of Activated Carbons Prepared from Various Carbon Sources. *RSC Adv.* **2020**, *10* (66), 40329–40340. <https://doi.org/10.1039/d0ra07862j>.
- (3) Piccioli, M.; Aanesen, S. V.; Zhao, H.; Dudek, M.; Øye, G. Gas Flotation of Petroleum Produced Water: A Review on Status, Fundamental Aspects, and Perspectives. *Energy and Fuels* **2020**. <https://doi.org/10.1021/acs.energyfuels.0c03262>.
- (4) Costa, W. M. da. A Petrobrás e a Indústria de Petróleo No Brasil: Geopolítica e Estratégia Nacional de Desenvolvimento. *Confins* **2019**, No. 39. <https://doi.org/10.4000/confins.17645>.
- (5) ANP - Agência Nacional do Petróleo, G. N. e B. P. SEÇÃO 1- Panorama Internacional Petróleo <http://www.anp.gov.br/arquivos/central-conteudos/anuario-estatistico/2019/anuario-2019-texto-secao-1.pdf> (accessed Apr 5, 2021).
- (6) Vedachalam, S.; Boahene, P.; Dalai, A. K. Oxidative Desulfurization of Heavy Gas Oil over a Ti–TUD-1-Supported Keggin-Type Molybdenum Heteropolyacid. *Energy and Fuels* **2020**, *34* (12), 15299–15312. <https://doi.org/10.1021/acs.energyfuels.0c01527>.
- (7) Optenhostert, T.; Puthenkalam, S.; Stegmann, N.; Steffen, M.; Schmidt, W. Catalytic Hydrodesulfurization of Gaseous Fuels with Autogenously Formed Hydrogen. *Chemie-Ingenieur-Technik* **2021**, No. 6, 1–6. <https://doi.org/10.1002/cite.202000173>.
- (8) Syntyhaki, E.; Detsi, A.; Karonis, D. Assessment of the Oxidative Desulfurization of Middle Distillate Surrogate Fuels with Spectroscopic Techniques. *J. Anal. Methods Chem.* **2020**, *2020*. <https://doi.org/10.1155/2020/8876082>.
- (9) Ahmad, W.; Rahman, A. U.; Ahmad, I.; Yaseen, M.; Jan, B. M.; Stylianakis, M. M.; Kenanakis, G.; Ikram, R. Oxidative Desulfurization of Petroleum Distillate Fractions Using Manganese Dioxide Supported on Magnetic Reduced Graphene Oxide as Catalyst. *Nanomaterials* **2021**, *11* (1), 1–16. <https://doi.org/10.3390/nano11010203>.
- (10) Jamali, M. A.; Arvani, A.; Amini, M. M. Vanadium Containing Metal-organic

- Frameworks as Highly Efficient Catalysts for the Oxidation of Refractory Aromatic Sulfur Compounds. *ChemCatChem* **2021**, *13* (1), 293–303. <https://doi.org/10.1002/cctc.202001327>.
- (11) Viana, A. M.; Ribeiro, S. O.; de Castro, B.; Balula, S. S.; Cunha-Silva, L. Influence of UiO-66(Zr) Preparation Strategies in Its Catalytic Efficiency for Desulfurization Process. *Materials (Basel)*. **2019**, *12* (18). <https://doi.org/10.3390/ma12183009>.
- (12) Ding, Z.; Zhang, X. M.; Chang, X.; Wang, S.; Wang, D. H.; Zhang, M. H.; Zhang, T. H. Synergistic Effect between Zr-MOF and Phosphomolybdic Acid with the Promotion of TiF₄ Template. *Molecules* **2020**, *25* (20). <https://doi.org/10.3390/molecules25204673>.
- (13) Piscopo, C. G.; Granadeiro, C. M.; Balula, S. S.; Bošković, D. Metal-Organic Framework-Based Catalysts for Oxidative Desulfurization. *ChemCatChem* **2020**, *12* (19), 4721–4731. <https://doi.org/10.1002/cctc.202000688>.
- (14) Qin, L.; Zheng, Y.; Zhao, Z.; Zhou, Y.; Zhang, L.; Zuhra, Z.; Tang, F.; Li, C. One-Pot Synthesis and Characterization of a Dual-Function Hierarchical Multiporous Composite H₃PW₁₂O₄₀@HKUST-1/γ-Al₂O₃ with Enhanced Performance in Adsorptive Desulfurization and Acid Catalysis. *J. Coord. Chem.* **2020**, 1–20. <https://doi.org/10.1080/00958972.2020.1790536>.
- (15) Zhang, X. min; Zhang, Z.; Zhang, B.; Yang, X.; Chang, X.; Zhou, Z.; Wang, D. H.; Zhang, M. H.; Bu, X. H. Synergistic Effect of Zr-MOF on Phosphomolybdic Acid Promotes Efficient Oxidative Desulfurization. *Appl. Catal. B Environ.* **2019**, *256*, 117804. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2019.117804>.
- (16) Web of Science [v.5.34] - Web of Science Análise de resultados http://wcs.webofknowledge.com/RA/analyze.do?product=WOS&SID=7EERiEZarQNJ4xgBNvU&field=PY_PublicationYear_PublicationYear_en&yearSort=true (accessed Apr 12, 2021).
- (17) Zheng, H. Q.; Zeng, Y. N.; Chen, J.; Lin, R. G.; Zhuang, W. E.; Cao, R.; Lin, Z. J. Zr-Based Metal-Organic Frameworks with Intrinsic Peroxidase-Like Activity for Ultradeep Oxidative Desulfurization: Mechanism of H₂O₂ Decomposition. *Inorg. Chem.* **2019**, *58* (10), 6983–6992. <https://doi.org/10.1021/acs.inorgchem.9b00604>.
- (18) Xiao, W.; Dong, Q.; Wang, Y.; Li, Y.; Deng, S.; Zhang, N. Time Modulation of Defects in UiO-66 and Application in Oxidative Desulfurization. *CrystEngComm* **2018**, *20* (38), 5658–5662. <https://doi.org/10.1039/c8ce00795k>.
- (19) Piscopo, C. G.; Voellinger, L.; Schwarzer, M.; Polyzoidis, A.; Bošković, D.; Loebbecke, S. Continuous Flow Desulfurization of a Model Fuel Catalysed by Titanium

- Functionalized UiO-66. *ChemistrySelect* **2019**, *4* (9), 2806–2809. <https://doi.org/10.1002/slct.201900342>.
- (20) Ye, G.; Qi, H.; Zhou, W.; Xu, W.; Sun, Y. Green and Scalable Synthesis of Nitro- and Amino-Functionalized UiO-66(Zr) and the Effect of Functional Groups on the Oxidative Desulfurization Performance. *Inorg. Chem. Front.* **2019**, *6* (5), 1267–1274. <https://doi.org/10.1039/c9qi00172g>.
- (21) Da Cunha, T. T.; Stumpf, H. O.; Pereira, C. L. M.; Pires, H. S.; De Oliveira, L. F. C.; Pedroso, E. F.; Nunes, W. C. Síntese, Caracterização e Estudo Das Propriedades Magnéticas de Um Polímero de Coordenação Contendo Cobalto(II) e Cobre(II). *Quim. Nova* **2012**, *35* (9), 1776–1781. <https://doi.org/10.1590/S0100-40422012000900014>.
- (22) Huang, Z.; Grape, E. S.; Li, J.; Inge, A. K.; Zou, X. 3D Electron Diffraction as an Important Technique for Structure Elucidation of Metal-Organic Frameworks and Covalent Organic Frameworks. *Coordination Chemistry Reviews*. Elsevier B.V. January 15, 2021, p 213583. <https://doi.org/10.1016/j.ccr.2020.213583>.
- (23) Wu, B.; Wang, Y.; Li, K.; Liu, X.; Li, Z.; Pei, C. Novel Energetic Coordination Compounds Based on 3,5-Dinitro-4-Oxypyrazolate Ligand with Excellent Thermostability and Low Sensitivity. *Inorganica Chim. Acta* **2021**, *515*, 120042. <https://doi.org/10.1016/j.ica.2020.120042>.
- (24) Frem, R. C. G.; Arroyos, G.; Flor, J. B. da S.; Alves, R. C.; Lucena, G. N.; Da Silva, C. M.; Coura, M. F. MOFs (METAL-ORGANIC FRAMEWORKS): UMA FASCINANTE CLASSE DE MATERIAIS INORGÂNICOS POROSOS. *Quim. Nova*. SP, Brasil 2018, pp 1178–1191. <https://doi.org/10.21577/0100-4042.20170285>.
- (25) Dantas Ramos, A. L.; Tanase, S.; Rothenberg, G. Redes Metalorgânicas e Suas Aplicações Em Catálise. *Quim. Nova* **2014**, *37* (1), 123–133. <https://doi.org/10.1590/S0100-40422014000100021>.
- (26) Tajik, S.; Beitollahi, H.; Nejad, F. G.; Kirlikovali, K. O.; Le, V.; Jang, H. W.; Varma, R. S.; Farha, O. K.; Shokouhimehr, M. Recent Electrochemical Applications of Metal–Organic Framework-Based Materials. **2020**. <https://doi.org/10.1021/acs.cgd.0c00601>.
- (27) Paz, F. A. A.; Klinowski, J.; Vilela, S. M. F.; Tomé, J. P. C.; Cavaleiro, J. A. S.; Rocha, J. Ligand Design for Functional Metal–Organic Frameworks. *Chem. Soc. Rev.* **2012**, *41* (3), 1088–1110. <https://doi.org/10.1039/c1cs15055c>.
- (28) Yang, S.; Karve, V. V.; Justin, A.; Kochetygov, I.; Espín, J.; Asgari, M.; Trukhina, O.; Sun, D. T.; Peng, L.; Queen, W. L. Enhancing MOF Performance through the

- Introduction of Polymer Guests. *Coordination Chemistry Reviews*. Elsevier B.V. January 15, 2021, p 213525. <https://doi.org/10.1016/j.ccr.2020.213525>.
- (29) Otake, K. I.; Otsubo, K.; Kitagawa, H. A Mixed-Valent Metal–Organic Ladder Linked by Pyrazine. *J. Phys. Condens. Matter* **2020**, *33* (3), 6. <https://doi.org/10.1088/1361-648X/abbbc7>.
- (30) Jin, K.; Lee, B.; Park, J. Metal–Organic Frameworks as a Versatile Platform for Radionuclide Management. *Coordination Chemistry Reviews*. Elsevier B.V. January 15, 2021, p 213473. <https://doi.org/10.1016/j.ccr.2020.213473>.
- (31) Stock, N.; Biswas, S. Synthesis of Metal–Organic Frameworks (MOFs): Routes to Various MOF Topologies, Morphologies, and Composites. *Chemical Reviews*. February 8, 2012, pp 933–969. <https://doi.org/10.1021/cr200304e>.
- (32) Evans, J. D.; Garai, B.; Reinsch, H.; Li, W.; Dissegna, S.; Bon, V.; Senkovska, I.; Fischer, R. A.; Kaskel, S.; Janiak, C.; Stock, N.; Volkmer, D. Metal–Organic Frameworks in Germany: From Synthesis to Function. *Coordination Chemistry Reviews*. Elsevier B.V. February 1, 2019, pp 378–418. <https://doi.org/10.1016/j.ccr.2018.10.002>.
- (33) Stock, N. High-Throughput Investigations Employing Solvothermal Syntheses. *Microporous Mesoporous Mater.* **2010**, *129* (3), 287–295. <https://doi.org/10.1016/J.MICROMESO.2009.06.007>.
- (34) Yaghi, O. M.; O’Keeffe, M.; Ockwig, N. W.; Chae, H. K.; Eddaoudi, M.; Kim, J. Reticular Synthesis and the Design of New Materials. *Nature* **2003**, *423* (6941), 705–714. <https://doi.org/10.1038/nature01650>.
- (35) Martins, V.; Ronconi, C. M. Coordination Networks: Design, Synthesis, Topology and Photophysical Properties. *Revista Virtual de Quimica*. 2017, pp 1318–1341. <https://doi.org/10.21577/1984-6835.20170077>.
- (36) A. Corma, H. García, and F. x. L. i X. Engineering Metal Organic Frameworks for Heterogeneous Catalysis. **2010**, 4606–4655. <https://doi.org/10.1021/cr9003924>.
- (37) James, S. L. Metal–Organic Frameworks. *Chem. Soc. Rev.* **2003**, *32* (5), 276–288. <https://doi.org/10.1039/b200393g>.
- (38) Safaei, M.; Foroughi, M. M.; Ebrahimpoor, N.; Jahani, S.; Omid, A.; Khatami, M. A Review on Metal–Organic Frameworks: Synthesis and Applications. *TrAC - Trends in Analytical Chemistry*. Elsevier B.V. September 1, 2019, pp 401–425. <https://doi.org/10.1016/j.trac.2019.06.007>.
- (39) Shen, Q.; Li, X.; Li, R.; Wu, Y. Application of Metal–Organic Framework Materials and Derived Porous Carbon Materials in Catalytic Hydrogenation. *ACS Sustainable*

- Chemistry and Engineering*. American Chemical Society December 7, 2020, p 7. <https://doi.org/10.1021/acssuschemeng.0c06849>.
- (40) George, P.; Chowdhury, P. Enhanced Photocatalytic Performance of Novel S²⁻-Doped MIL-53(Fe) under Visible Light. *J. Alloys Compd.* **2021**, *850*, 156578. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2020.156578>.
- (41) Fu, N.; Ren, X. Synthesis of Double-Shell Hollow TiO₂ @ ZIF-8 Nanoparticles With Enhanced Photocatalytic Activities. **2020**, *8* (October), 1–10. <https://doi.org/10.3389/fchem.2020.578847>.
- (42) Ahmad, R.; Shanahan, J.; Rizaldo, S.; Kissel, D. S.; Stone, K. L. Co-Immobilization of an Enzyme System on a Metal-Organic Framework to Produce a More Effective Biocatalyst. *Catalysts* **2020**, *10* (5). <https://doi.org/10.3390/catal10050499>.
- (43) Pei, X.; Wu, Y.; Wang, J.; Chen, Z.; Liu, W.; Su, W.; Liu, F. Biomimetic Mineralization of Nitrile Hydratase into a Mesoporous Cobalt-Based Metal-Organic Framework for Efficient Biocatalysis †. *Nanoscale* **2019**, *12*, 967. <https://doi.org/10.1039/c9nr06470b>.
- (44) Nivetha, R.; Sajeev, A.; Paul, A. M.; Gothandapani, K.; Gnanasekar, S.; Bhardwaj, P.; Jacob, G.; Sellappan, R.; Raghavan, V.; Chandar N, K.; Pitchaimuthu, S.; Jeong, S. K.; Grace, A. N. Cu Based Metal Organic Framework (Cu-MOF) for Electrocatalytic Hydrogen Evolution Reaction. *Mater. Res. Express* **2020**, *7*, 114001. <https://doi.org/10.1088/2053-1591/abb056>.
- (45) Zhou, Y.; Luo, Y.; Wan, J. A CdS Quantum Dots-Sensitized Porphyrin-Based MOFs for Hydrogen Evolution Reaction in Acid Media. *J. Mater. Sci. Mater. Electron.* **2020**, *31* (23), 21214–21221. <https://doi.org/10.1007/s10854-020-04634-7>.
- (46) Taghizadeh, M.; Mehrvarz, E.; Taghipour, A. Polyoxometalate as an Effective Catalyst for the Oxidative Desulfurization of Liquid Fuels: A Critical Review. *Reviews in Chemical Engineering*. De Gruyter Open Ltd October 1, 2020, pp 831–858. <https://doi.org/10.1515/revce-2018-0058>.
- (47) Hossain, M. N.; Park, H. C.; Choi, H. S. A Comprehensive Review on Catalytic Oxidative Desulfurization of Liquid Fuel Oil. **2019**, 1–12. <https://doi.org/10.3390/catal9030229>.
- (48) Shafiq, I.; Shafique, S.; Akhter, P.; Abbas, G.; Qurashi, A.; Hussain, M. Efficient Catalyst Development for Deep Aerobic Photocatalytic Oxidative Desulfurization: Recent Advances, Confines, and Outlooks. *Catal. Rev. - Sci. Eng.* **2021**. <https://doi.org/10.1080/01614940.2020.1864859>.
- (49) Hao, L.; Hurlock, M. J.; Li, X.; Ding, G.; Kriegsman, K. W.; Guo, X.; Zhang, Q. Efficient

- Oxidative Desulfurization Using a Mesoporous Zr-Based MOF. *Catal. Today* **2020**, *350*, 64–70. <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2019.04.012>.
- (50) Wang, T. C.; Vermeulen, N. A.; Kim, I. S.; Martinson, A. B. F.; Stoddart, J. F.; Hupp, J. T.; Farha, O. K. Scalable Synthesis and Post-Modification of a Mesoporous Metal-Organic Framework Called NU-1000. *Nat. Protoc.* **2015**, *11* (1), 149–162. <https://doi.org/10.1038/nprot.2016.001>.
- (51) Gu, Y.; Ye, G.; Xu, W.; Zhou, W.; Sun, Y. Creation of Active Sites in MOF-808(Zr) by a Facile Route for Oxidative Desulfurization of Model Diesel Oil. *ChemistrySelect* **2020**, *5* (1), 244–251. <https://doi.org/10.1002/slct.201903376>.
- (52) Winarta, J.; Shan, B.; McIntyre, S. M.; Ye, L.; Wang, C.; Liu, J.; Mu, B. A Decade of UiO-66 Research: A Historic Review of Dynamic Structure, Synthesis Mechanisms, and Characterization Techniques of an Archetypal Metal-Organic Framework. *Cryst. Growth Des.* **2020**, *20* (2), 1347–1362. <https://doi.org/10.1021/acs.cgd.9b00955>.
- (53) Liu, X. Metal-Organic Framework UiO-66 Membranes. *Front. Chem. Sci. Eng.* **2020**, *2019*, 216–232. <https://doi.org/10.1007/s11705-019-1857-5>.
- (54) Dhakshinamoorthy, A.; Santiago-Portillo, A.; Asiri, A. M.; Garcia, H. Engineering UiO-66 Metal Organic Framework for Heterogeneous Catalysis. *ChemCatChem*. Wiley Blackwell February 6, 2019, pp 899–923. <https://doi.org/10.1002/cctc.201801452>.
- (55) Ru, J.; Wang, X.; Wang, F.; Cui, X.; Du, X.; Lu, X. UiO Series of Metal-Organic Frameworks Composites as Advanced Sorbents for the Removal of Heavy Metal Ions: Synthesis, Applications and Adsorption Mechanism. *Ecotoxicology and Environmental Safety*. Academic Press January 15, 2021, p 111577. <https://doi.org/10.1016/j.ecoenv.2020.111577>.
- (56) Nguyen, H. L. The Chemistry of Titanium-Based Metal-Organic Frameworks. *New J. Chem.* **2017**, *41* (23), 14030–14043. <https://doi.org/10.1039/c7nj03153j>.
- (57) Assi, H.; Mouchaham, G.; Steunou, N.; Devic, T.; Serre, C. Titanium Coordination Compounds: From Discrete Metal Complexes to Metal-Organic Frameworks. *Chemical Society Reviews*. Royal Society of Chemistry June 7, 2017, pp 3431–3452. <https://doi.org/10.1039/c7cs00001d>.
- (58) Zhu, J.; Li, P. Z.; Guo, W.; Zhao, Y.; Zou, R. Titanium-Based Metal–Organic Frameworks for Photocatalytic Applications. *Coordination Chemistry Reviews*. Elsevier B.V. March 15, 2018, pp 80–101. <https://doi.org/10.1016/j.ccr.2017.12.013>.
- (59) Smolders, S.; Willhammar, T.; Krajnc, A.; Sentosun, K.; Wharmby, M. T.; Lomachenko, K. A.; Bals, S.; Mali, G.; Roeffaers, M. B. J.; De Vos, D. E.; Bueken, B. A Titanium(IV)-

- Based Metal–Organic Framework Featuring Defect-Rich Ti-O Sheets as an Oxidative Desulfurization Catalyst. *Angew. Chemie - Int. Ed.* **2019**, *58* (27), 9160–9165. <https://doi.org/10.1002/anie.201904347>.
- (60) Rahmani, A.; Emrooz, H. B. M.; Abedi, S.; Morsali, A. Synthesis and Characterization of CdS/MIL-125 (Ti) as a Photocatalyst for Water Splitting. *Mater. Sci. Semicond. Process.* **2018**, *80*, 44–51. <https://doi.org/10.1016/j.mssp.2018.02.013>.
- (61) McNamara, N. D.; Hicks, J. C. Chelating Agent-Free, Vapor-Assisted Crystallization Method to Synthesize Hierarchical Microporous/Mesoporous MIL-125 (Ti). *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2015**, *7* (9), 5338–5346. <https://doi.org/10.1021/am508799d>.
- (62) Cavka, J. H.; Jakobsen, S.; Olsbye, U.; Guillou, N.; Lamberti, C.; Bordiga, S.; Lillerud, K. P. A New Zirconium Inorganic Building Brick Forming Metal Organic Frameworks with Exceptional Stability. *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130* (42), 13850–13851. <https://doi.org/10.1021/ja8057953>.
- (63) Nagarjun, N.; Jacob, M.; Varalakshmi, P.; Dhakshinamoorthy, A. UiO-66(Ce) Metal-Organic Framework as a Highly Active and Selective Catalyst for the Aerobic Oxidation of Benzyl Amines. *Mol. Catal.* **2021**, *499*, 111277. <https://doi.org/10.1016/j.mcat.2020.111277>.
- (64) Mirhosseini-Eshkevari, B.; Zamani, F.; Ghasemzadeh, M. A. Environmentally Benign One-pot Synthesis of Benzo-Fused Seven-Membered Heterocyclic Compounds Using UiO-66 Metal-Organic Framework as Efficient and Reusable Catalyst. *ChemistrySelect* **2020**, *5* (46), 14554–14558. <https://doi.org/10.1002/slct.202004107>.
- (65) Guan, Q.; Wang, B.; Chai, X.; Liu, J.; Gu, J.; Ning, P. Comparison of Pd-UiO-66 and Pd-UiO-66-NH₂ Catalysts Performance for Phenol Hydrogenation in Aqueous Medium. *Fuel* **2017**, *205*, 130–141. <https://doi.org/10.1016/J.FUEL.2017.05.029>.
- (66) Sankar, V.; Karthik, P.; Neppolian, B.; Sivakumar, B. Metal–Organic Framework Mediated Expeditious Synthesis of Benzimidazole and Benzothiazole Derivatives through an Oxidative Cyclization Pathway. *New J. Chem.* **2020**, *44* (3), 1021–1027. <https://doi.org/10.1039/C9NJ04431K>.
- (67) Amador, R. N.; Carboni, M.; Meyer, D. Sorption and Photodegradation under Visible Light Irradiation of an Organic Pollutant by a Heterogeneous UiO-67–Ru–Ti MOF Obtained by Post-Synthetic Exchange. *RSC Adv.* **2016**, *7* (1), 195–200. <https://doi.org/10.1039/C6RA26552A>.
- (68) Wang, Y.; Wang, S.; Li, Z.; Sun, L.; Yang, X.; Tang, S. Synthesis of UiO-66 in Supercritical CO₂ and Its Application in Dye Adsorption. *Cite This Ind. Eng. Chem. Res*

- 2021**, *60*, 771–780. <https://doi.org/10.1021/acs.iecr.0c04201>.
- (69) Davoodian, N.; Nakhaei Pour, A.; Izadyar, M.; Mohammadi, A.; Vahidi, M. Fischer–Tropsch Synthesis over a Novel Cobalt Catalyst Supported on UiO-66. *J. Iran. Chem. Soc.* **2021**, *18* (5), 1043–1050. <https://doi.org/10.1007/S13738-020-02091-X/TABLES/2>.
- (70) Crystal structure of UiO-66: (a) Six-center octahedral zirconium oxide... | Download Scientific Diagram https://www.researchgate.net/figure/Crystal-structure-of-UiO-66-a-Six-center-octahedral-zirconium-oxide-unit-b-FCC_fig1_340369983 (accessed Aug 2, 2022).
- (71) Haghghi, M.; Shahlai, M.; Bahrami, K.; Targhan, H. Reduced Graphene Oxide Supported Ti-Based Metal–Organic Framework as a Novel Electrochemical Sensor for Electro-Oxidation of Propranolol. *J. Mater. Sci. Mater. Electron.* **2021**, *32* (7), 8396–8409. <https://doi.org/10.1007/S10854-021-05439-Y/TABLES/2>.
- (72) Dianwen Hu, Xiaojing Song, Shujie Wu, Xiaotong Yang, Hao Zhang, Xinyu Chang, M. J. Solvothermal Synthesis of Co-substituted Phosphomolybdate Acid Encapsulated in the UiO-66 Framework for Catalytic Application in Olefin Epoxidation. *Chinese J. Catal.* **2021**, *42* (0), 356–366. [https://doi.org/10.1016/S1872-2067\(20\)63665-8](https://doi.org/10.1016/S1872-2067(20)63665-8).
- (73) Hu, Y.; Mei, Y.; Lin, B.; Du, X.; Xu, F.; Xie, H.; Wang, K.; Zhou, Y. An Active and Stable Multifunctional Catalyst with Defective UiO-66 as a Support for Pd over the Continuous Catalytic Conversion of Acetone and Hydrogen †. **2021**. <https://doi.org/10.1039/d0ra09217g>.
- (74) Dyosiba, X.; Ren, J.; Musyoka, N. M.; Langmi, H. W.; Mathe, M.; Onyango, M. S. Feasibility of Varied Polyethylene Terephthalate Wastes as a Linker Source in Metal–Organic Framework UiO-66(Zr) Synthesis. *Ind. Eng. Chem. Res.* **2019**, *58* (36), 17010–17016. <https://doi.org/10.1021/acs.iecr.9b02205>.
- (75) Li, C. H.; Huang, C. L.; Chuah, X. F.; Senthil Raja, D.; Hsieh, C. T.; Lu, S. Y. Ti-MOF Derived $Ti_xFe_{1-x}O_y$ Shells Boost Fe_2O_3 Nanorod Cores for Enhanced Photoelectrochemical Water Oxidation. *Chem. Eng. J.* **2019**, *361*, 660–670. <https://doi.org/10.1016/J.CEJ.2018.12.097>.
- (76) Wang, Y.; Zhang, N.; Chen, D.; Ma, D.; Liu, G.; Zou, X.; Chen, Y.; Shu, R.; Song, Q.; Lv, W. Facile Synthesis of Acid-Modified UiO-66 to Enhance the Removal of Cr(VI) from Aqueous Solutions. *Sci. Total Environ.* **2019**, *682*, 118–127. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2019.04.407>.
- (77) Zhang, M.; Hu, D.; Chen, Y.; Jin, Y.; Liu, B.; Lam, C. H.; Yan, K. Electrocatalytic

- Reductive Amination and Simultaneous Oxidation of Biomass-Derived 5-Hydroxymethylfurfural. *Ind. Eng. Chem. Res.* **2022**, *61* (4), 1912–1919. https://doi.org/10.1021/ACS.IECR.1C04508/SUPPL_FILE/IE1C04508_SI_001.PDF.
- (78) Zhang, M. Y.; Li, J. K.; Wang, R.; Zhao, S. N.; Zang, S. Q.; Mak, T. C. W. Construction of Core–Shell MOF@COF Hybrids with Controllable Morphology Adjustment of COF Shell as a Novel Platform for Photocatalytic Cascade Reactions. *Adv. Sci.* **2021**, *8* (19), 2101884. <https://doi.org/10.1002/ADVS.202101884>.
- (79) Huang, H.; Wang, X. S.; Philo, D.; Ichihara, F.; Song, H.; Li, Y.; Li, D.; Qiu, T.; Wang, S.; Ye, J. Toward Visible-Light-Assisted Photocatalytic Nitrogen Fixation: A Titanium Metal Organic Framework with Functionalized Ligands. *Appl. Catal. B Environ.* **2020**, *267*, 118686. <https://doi.org/10.1016/J.APCATB.2020.118686>.
- (80) Hussain, M. Z.; Yang, Z.; Linden, B. van der; Huang, Z.; Jia, Q.; Cerrato, E.; Fischer, R. A.; Kapteijn, F.; Zhu, Y.; Xia, Y. Surface Functionalized N-C-TiO₂/C Nanocomposites Derived from Metal-Organic Framework in Water Vapour for Enhanced Photocatalytic H₂ Generation. *J. Energy Chem.* **2021**, *57*, 485–495. <https://doi.org/10.1016/J.JECHEM.2020.08.048>.
- (81) Li, H.; Eddaoudi, M.; Groy, T. L.; Yaghi, O. M. Establishing Microporosity in Open Metal-Organic Frameworks: Gas Sorption Isotherms for Zn(BDC) (BDC = 1,4-Benzenedicarboxylate) [28]. *Journal of the American Chemical Society*. August 26, 1998, pp 8571–8572. <https://doi.org/10.1021/ja981669x>.
- (82) Santiago-Portillo, A.; Navalón, S.; Álvaro, M.; García, H. Generating and Optimizing the Catalytic Activity in UiO-66 for Aerobic Oxidation of Alkenes by Post-Synthetic Exchange Ti Atoms Combined with Ligand Substitution. *J. Catal.* **2018**, *365*, 450–463. <https://doi.org/10.1016/j.jcat.2018.07.032>.
- (83) Amador, R. N.; Carboni, M.; Meyer, D. Sorption and Photodegradation under Visible Light Irradiation of an Organic Pollutant by a Heterogeneous UiO-67–Ru–Ti MOF Obtained by Post-Synthetic Exchange. *RSC Adv.* **2016**, *7* (1), 195–200. <https://doi.org/10.1039/C6RA26552A>.
- (84) Kandiah, M.; Nilsen, M. H.; Usseglio, S.; Jakobsen, S.; Olsbye, U.; Tilset, M.; Larabi, C.; Quadrelli, E. A.; Bonino, F.; Lillerud, K. P. Synthesis and Stability of Tagged UiO-66 Zr-MOFs. *Chem. Mater.* **2010**, *22* (24), 6632–6640. <https://doi.org/10.1021/cm102601v>.
- (85) Sing, K. S. W.; Everett, D. H.; Haul, R. A. W.; Moscou, L.; Pierotti, R. A.; Rouquerol, J.; Siemieniewska, T. Reporting Physisorption Data for Gas/Solid Systems with Special

- Reference to the Determination of Surface Area and Porosity. *Pure Appl. Chem.* **1985**, 57 (4), 603–619. <https://doi.org/10.1351/PAC198557040603/MACHINEREADABLECITATION/RIS>.
- (86) DEL ROCIO SILVA CALPA, L. ESTUDO PRELIMINAR DA SINTERIZAÇÃO DE MEMBRANAS MACROPOROSAS DE ÓXIDO DE MAGNÉSIO. **2011**. <https://doi.org/10.17771/PUCRIO.ACAD.19423>.
- (87) Ye, G.; Sun, Y.; Zhang, D.; Zhou, W.; Lancelot, C.; Rives, A.; Lamonier, C.; Xu, W. Hierarchical Porous Titanium Terephthalate Based Material with Highly Active Sites for Deep Oxidative Desulfurization. *Microporous Mesoporous Mater.* **2018**, 270, 241–247. <https://doi.org/10.1016/J.MICROMESO.2018.05.025>.
- (88) Li, N.; Zhang, Z. W.; Zhang, J. N.; Ma, Y.; Chen, X. Y.; Fan, Y. Size Modulation of MIL-125 Nanocrystals to Promote the Catalytic Performance towards Oxidative Desulfurization. *Dalt. Trans.* **2021**, 50 (19), 6506–6511. <https://doi.org/10.1039/D1DT00774B>.
- (89) Liu, W.; Que, W.; Shen, X.; Yin, R.; Xu, X.; Zheng, D.; Feng, J.; Dai, X.; Niu, X.; Wu, F.; Shi, W.; Cao, X. Unlocking Active Metal Site of Ti-MOF for Boosted Heterogeneous Catalysis via a Facile Coordinative Reconstruction. *Nanotechnology* **2021**, 33 (2), 025401. <https://doi.org/10.1088/1361-6528/AC2DC6>.
- (90) Jiao, Y.; Liu, Y.; Zhu, G.; Hungerford, J. T.; Bhattacharyya, S.; Lively, R. P.; Sholl, D. S.; Walton, K. S. Heat-Treatment of Defective UiO-66 from Modulated Synthesis: Adsorption and Stability Studies. *J. Phys. Chem. C* **2017**, 121 (42), 23471–23479. https://doi.org/10.1021/ACS.JPCC.7B07772/ASSET/IMAGES/LARGE/JP-2017-07772V_0004.JPEG.
- (91) Zhang, P.; Xu, Y.; Guo, K.; Yin, Y.; Wang, J.; Zeng, Y. Hierarchical-Pore UiO-66 Modified with Ag⁺ for π -Complexation Adsorption Desulfurization. *J. Hazard. Mater.* **2021**, 418, 126247. <https://doi.org/10.1016/J.JHAZMAT.2021.126247>.
- (92) Ma, Y.; Li, A.; Wang, C.; Ge, X. Preparation of HPW@UiO-66 Catalyst with Defects and Its Application in Oxidative Desulfurization. *Chem. Eng. J.* **2021**, 404, 127062. <https://doi.org/10.1016/J.CEJ.2020.127062>.
- (93) Liao, X.; Wang, X.; Wang, F.; Yao, Y.; Lu, S. Ligand Modified Metal Organic Framework UiO-66: A Highly Efficient and Stable Catalyst for Oxidative Desulfurization. *J. Inorg. Organomet. Polym. Mater.* **2021**, 31 (2), 756–762. <https://doi.org/10.1007/S10904-020-01808-Y/TABLES/2>.
- (94) Katasonova, O. N.; Savonina, E. Y.; Maryutina, T. A. Extraction Methods for Removing

- Sulfur and Its Compounds from Crude Oil and Petroleum Products. *Russ. J. Appl. Chem.* **2021**, *94* (4), 411–436. <https://doi.org/10.1134/S1070427221040017/TABLES/2>.
- (95) Ma, X.; Sakanishi, K.; Mochida, I. Hydrodesulfurization Reactivities of Various Sulfur Compounds in Diesel Fuel. *Ind. Eng. Chem. Res.* **1994**, *33* (2), 218–222. https://doi.org/10.1021/IE00026A007/ASSET/IE00026A007.FP.PNG_V03.
- (96) Bonino, F.; Damin, A.; Ricchiardi, G.; Ricci, M.; Spanò, G.; Aloisio, R. D. ’; Zecchina, A.; Lamberti, C.; Prestipino, C.; Bordiga, S. Ti-Peroxo Species in the TS-1/H₂O₂/H₂O System. **2004**. <https://doi.org/10.1021/jp036166e>.
- (97) Lenardão, E. J.; Freitag, R. A.; Dabdoub, M. J.; Ferreira Batista, A. C.; Da Cruz Silveira, C. “Green Chemistry”: Os 12 Princípios Da Química Verde e Sua Inserção Nas Atividades de Ensino e Pesquisa. *Quim. Nova* **2003**, *26* (1), 123–129. <https://doi.org/10.1590/S0100-40422003000100020>.