



UNIVERSIDADE FEDERAL DE SANTA CATARINA
CENTRO DE CIÊNCIAS FÍSICAS E MATEMÁTICAS
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA

Mateus Henrique Keller

***Covalent triazine frameworks* (CTFs) como suportes de espécies metálicas para catálise heterogênea**

Florianópolis
2025

Mateus Henrique Keller

***Covalent triazine frameworks* (CTFs) como suportes de espécies metálicas para catálise heterogênea**

Tese submetida ao Programa de Pós-Graduação em
Programa de Pós-Graduação em Química da
Universidade Federal de Santa Catarina como requisito
parcial para a obtenção do título de Doutor em Química.

Orientador: Prof. Bruno Silveira de Souza

Florianópolis

2025

Keller, Mateus Henrique

Covalent triazine frameworks (CTFs) como suportes de espécies metálicas para catálise heterogênea / Mateus Henrique Keller ; orientador, Bruno Silveira de Souza, 2025.

240 p.

Tese (doutorado) - Universidade Federal de Santa Catarina, Centro de Ciências Físicas e Matemáticas, Programa de Pós-Graduação em Química, Florianópolis, 2025.

Inclui referências.

1. Química. 2. catálise. 3. triazina. 4. covalent organic frameworks (COFs). 5. química de materiais. I. de Souza, Bruno Silveira. II. Universidade Federal de Santa Catarina. Programa de Pós-Graduação em Química. III. Título.

Mateus Henrique Keller

Covalent triazine frameworks (CTFs) como suportes de espécies metálicas para catálise heterogênea

O presente trabalho em nível de Doutorado foi avaliado e aprovado, em 05 de dezembro de 2025, pela banca examinadora composta pelos seguintes membros:

Prof. Pierre Mothé Esteves, Dr.
Universidade Federal do Rio de Janeiro

Prof. Josiel Barbosa Domingos, Dr.
Universidade Federal de Santa Catarina

Prof.^a Daniela Zambelli Mezalira, Dr.^a
Universidade Federal de Santa Catarina

Certificamos que esta é a versão original e final do trabalho de conclusão que foi julgado adequado para obtenção do título de Doutor em Química.



Documento assinado digitalmente
Adriana Passarella Gerola
Data: 22/12/2025 13:28:10-0300
CPF: ***.536.269-**
Verifique as assinaturas em <https://v.ufsc.br>

Prof.^a Adriana Passarella Gerola, Dr.^a
Coordenadora do Programa de Pós-Graduação



Documento assinado digitalmente
Bruno Silveira de Souza
Data: 22/12/2025 13:44:39-0300
CPF: ***.483.549-**
Verifique as assinaturas em <https://v.ufsc.br>

Prof. Bruno Silveira de Souza, Dr.
Orientador

Florianópolis, 2025.

AGRADECIMENTOS

Agradeço, primeiramente, à minha família. Aos meus pais, Carlos e Nelma, que sempre incentivaram a educação desde a minha infância e cujo apoio incondicional foi, sem dúvida, um dos principais motivos que me permitiram chegar até aqui. Agradeço com muito carinho à minha parceira de muitos anos, Tamara, que esteve sempre presente, oferecendo incentivo, apoio, escuta e compreensão ao longo de toda essa jornada. A força e o amor de vocês foram fundamentais para a conclusão deste trabalho.

Agradeço ao Professor Bruno pela orientação desde a minha iniciação científica, passando pelo mestrado, até o doutorado. Sou grato pelas discussões, pelo empenho, pela parceria, amizade e confiança ao longo de tantos anos de trabalho conjunto.

Agradeço imensamente aos atuais e aos antigos membros do LACFI que fizeram parte da minha trajetória durante esse período. Foi na convivência com os colegas do grupo, desde a iniciação científica, que se moldou grande parte da minha formação profissional. A parceria com o grupo foi fundamental para o meu progresso. Em especial, agradeço à Professora Adriana, que foi uma grande motivadora do processo de escrita desta tese e dos artigos. Durante muitos anos, o LACFI tornou-se minha segunda casa, e a possibilidade de vivenciar um ambiente pautado pela amizade e pelo prazer de fazer parte do grupo tornou a caminhada muito mais leve. Minha gratidão ao grupo do LACFI não cabe em palavras.

Agradeço os amigos que fiz ao longo do curso, tanto no Departamento de Química da UFSC quanto fora dele, agradeço pelas ajudas com o projeto, pelo apoio motivacional e pelos momentos de celebração. O suporte recebido por vocês foi essencial para o meu crescimento profissional e pessoal.

Agradeço ao Prof. Dr. Pascal Van Der Voort, da Universiteit Gent (UGent), por aceitar o convite de supervisão como doutorando visitante por um período de um ano, bem como pelo total apoio e liberdade de pesquisa concedidos em seu grupo de trabalho. Agradeço também a todo o grupo Centre for Ordered Materials, Organometallics and Catalysis (COMOC), onde fui muito bem recebido e respeitado. Esse período foi fundamental para o desenvolvimento da minha pesquisa e para o meu amadurecimento profissional.

Minha gratidão à UGent se estende aos diversos colegas do Departamento de Química que contribuíram tanto no aspecto técnico quanto pessoal. Em especial, agradeço a Katrien Haustraete pelo auxílio nas análises de XRF, a Bram De Smet pelas análises de CHN e a Aleksei Logvinov pelo suporte nas análises de GC-FID.

Agradeço ao Dr. Raphael Moreira e ao Prof. Dr. Marcus Bäumer, da Universität Bremen, pela oportunidade de realizar uma estadia de um mês em seu grupo de pesquisa. Sou especialmente grato ao Raphael pela parceria, amizade e pelo suporte nas análises e no tratamento de dados de XPS, além das análises de HAADF-STEM e PXRD. Agradeço também a Tim Grieb pela condução das análises de HAADF-STEM e a Isabella de Bloom pelas análises de PXRD.

Agradeço ao Prof. Dr. Luis Henrique da Silveira Lacerda, à Jéssica de Bona e ao Grupo de Estrutura Eletrônica Molecular e Materiais (GEEMM) pela condução dos estudos computacionais via DFT. Agradeço também ao Laboratório Nacional de Computação Científica (LNCC/MCTI) pelo fornecimento de recursos de computação de alto desempenho (HPC) no supercomputador SDumont, bem como ao Centro Nacional de Processamento de Alto Desempenho em São Paulo (CENAPAD-SP), cujos recursos foram fundamentais para os resultados apresentados neste trabalho.

Agradeço aos colegas do Laboratório de Eletroforese Capilar (LaBEC), que sempre se mostraram solícitos na condução das análises de GC-MS. Agradeço especialmente ao Prof. Dr. Gustavo Amadeu Micke, ao Prof. Dr. Luciano Vitali e à Maira Balleste.

Agradeço também à Prof.^a Dr.^a Daniela Mezalira, aos colegas do Laboratório de Sistemas Nanoestruturados e Catalíticos (LaSiNC) e ao Cezar Arpini pela disponibilidade e auxílio com o forno tubular.

Agradeço ao Prof. Dr. Carlos E. M. Campos, do Laboratório de Difração de Raios X (LDRX-UFSC), pelo apoio na realização das análises de PXRD.

Agradeço aos Professores Dr. Pierre Mothé Esteves, Dr. Josiel Barbosa Domingos e Prof.^a Dr.^a Daniela Zambelli Mezalira por aceitarem compor a banca examinadora desta tese e pelas valiosas sugestões ao trabalho.

Aos Professores Prof.^a Dr.^a Daniela Zambelli Mezalira, Dr. Elias Paiva Ferreira Neto, Dr. Gustavo Amadeu Micke e Dr. Vanderlei Gageiro Machado, agradeço pelas contribuições, correções e sugestões apresentadas durante a defesa de qualificação deste projeto de doutorado.

Agradeço à Central de Análises do Departamento de Química da UFSC pela infraestrutura disponibilizada para a realização das análises de ¹H NMR, FTIR, CHN, FAAS, TGA e GC-MS. Um agradecimento especial à equipe: Jucélia B. Dario, Nilton C. Pereira, Natália B. Caon, Lais S. de Matos, Paulo A. D. Moraes, Amanda T. Germano, Glauber R. de Lima e Eliane O. Tabalipa.

Agradeço ao Departamento de Química da UFSC, aos professores, aos funcionários e aos técnicos administrativos, em especial à equipe do Programa de Pós-Graduação, Andrezza Rozar e Henrique T. Pilotto.

Por fim, agradeço às instituições que possibilitaram o desenvolvimento desta tese: UFSC, UGent e Universität Bremen. Agradeço também ao CNPq (processo nº 141492/2021–0) pela bolsa de doutorado, à CAPES-PrInt (processo nº 88887.877120/2023-00) pela bolsa de doutorado sanduíche, ao MAPEX Bremen pelo auxílio como doutorando visitante, bem como ao INCT–Catálise e à FAPESC (TO2019TR0847) pelos financiamentos que viabilizaram o desenvolvimento e a conclusão desta tese.

“Wer nichts als Chemie versteht, versteht auch die nicht recht.”
(Georg Christoph Lichtenberg)

RESUMO

Nesta tese estudou-se a funcionalização de *covalent triazine frameworks* (CTFs) com espécies metálicas para aplicação em catálise heterogênea. O documento está dividido em duas etapas principais de desenvolvimento. Na primeira parte, CTFs foram empregados como suportes para óxidos metálicos visando aplicações em catálise básica. Foram desenvolvidos materiais impregnados com óxido de magnésio (MgO) por meio de um processo sequencial envolvendo a impregnação de sais de magnésio, seguida de decomposição térmica. A síntese foi otimizada com base no tipo de precursor metálico e na razão entre este e o CTF. A carga de MgO a 5% em peso apresentou o melhor compromisso entre incremento da basicidade e conservação da porosidade. Os materiais foram extensivamente caracterizados quanto à estrutura, composição e porosidade. O desempenho catalítico foi avaliado na produção de 2-hexil-2-decenal a partir de octanal, com conversão superior a 80% em 4 horas a 170 °C, além da propanólise de 4-nitrofenilacetato (4-NPA) e paraoxon-etil. As taxas de reação foram significativamente ampliadas, com aumentos de 4,5 vezes para 4-NPA e 300 vezes para paraoxon, em relação às reações espontâneas. Estudos a nível da Teoria do Funcional da Densidade indicaram que o CTF interage com propanol e paraoxon-etil, promovendo a aproximação entre as espécies reativas. Essa abordagem demonstrou ser eficaz para introduzir sítios básicos estáveis em CTFs sem comprometer suas propriedades estruturais, ampliando sua atividade catalítica. Na segunda parte desta tese desenvolveram-se CTFs complexados com cobre e estudou-se a aplicação destes como catalisadores na reação de Guerbet para a produção de 2-hexildecanol (2-HD) a partir de octanol. Foram sintetizadas três variantes de CTFs contendo unidades de piridina-triazina e malonila, com distintas propriedades químicas e físicas, às quais foram complexadas espécies de cobre. Os materiais foram caracterizados por FTIR, XRPD, STEM, análise elementar, TGA, XRF e fisissorção de N₂. Um estudo sistemático foi conduzido para avaliar parâmetros como composição e proporção de base, tempo reacional, temperatura e razão entre catalisador e reagentes. Na melhor condição, obteve-se conversão de 2-HD próximo a 80% em 4 horas de reação. Além disso, valores de TON superiores a 2000 foram observados para o CTF mesoporoso do tipo piridina-triazina. Demonstrou-se que os CTFs mesoporosos apresentam desempenho catalítico consideravelmente superior ao microporoso, possivelmente devido à menor restrição difusional nos primeiros. Além disso, o melhor catalisador pode ser reutilizado por até seis ciclos. De forma geral, esta tese apresenta modificações estruturais inovadoras em CTFs e sua aplicação inédita como catalisadores, contribuindo para a expansão do uso desses materiais em catálise heterogênea e para o avanço do conhecimento na área.

Palavras-chave: triazina; catálise; *covalent organic frameworks* (COFs); química de materiais; propanólise; Guerbet.

ABSTRACT

This thesis investigates the functionalization of covalent triazine frameworks (CTFs) with metal species for application in heterogeneous catalysis. The document is structured into two main development stages. In the first part, CTFs were employed as supports for metal oxides, targeting applications in basic catalysis. Materials impregnated with magnesium oxide (MgO) were developed through a sequential process involving the impregnation of magnesium salts followed by thermal decomposition. The synthesis was optimized based on the type of metal precursor and its ratio to the CTF. A MgO loading of 5 wt% provided the best balance between increased basicity and preservation of porosity. The materials were extensively characterized in terms of structure, composition, and porosity. Catalytic performance was evaluated in the production of 2-hexyl-2-decenal from octanal, achieving conversions above 80% after 4 hours at 170 °C. Additionally, the catalysts were applied in the propanolysis of 4-nitrophenylacetate (4-NPA) and paraoxon-ethyl, with reaction rates significantly enhanced, 4.5-fold for 4-NPA and 300-fold for paraoxon, compared to uncatalyzed reactions. Density Functional Theory studies indicated that the CTF interacts with propanol and paraoxon-ethyl, promoting proximity between reactive species. This approach proved effective in introducing stable basic sites into CTFs without compromising their structural properties, thereby enhancing their catalytic activity. In the second part of the thesis, CTFs complexed with copper were developed and evaluated as catalysts in the Guerbet reaction for the production of 2-hexyldecanol (2-HD) from octanol. Three CTF variants containing pyridine-triazine and malonyl units were synthesized, each with distinct chemical and physical properties, and subsequently complexed with copper species. The materials were characterized by FTIR, XRPD, elemental analysis, TGA, STEM, XRF, and N₂ physisorption. A systematic study was conducted to assess parameters such as base composition and ratio, reaction time, temperature, and catalyst-to-reactant ratio. Under optimal conditions, a conversion of approximately 80% to 2-HD was achieved after 4 hours of reaction. Moreover, TON exceeding 2000 were observed for the mesoporous pyridine-triazine CTF. It was demonstrated that mesoporous CTFs exhibit significantly higher catalytic performance than microporous ones, likely due to reduced diffusional constraints. Additionally, the best-performing catalyst could be reused for up to six cycles. Overall, this thesis presents innovative structural modifications of CTFs and their unprecedented application as catalysts, contributing to the expansion of their use in heterogeneous catalysis and advancing knowledge in the field.

Keywords: triazine, catalysis, covalent organic frameworks (COFs); materials chemistry, propanolysis, Guerbet.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1.1. As fronteiras planetárias e seus níveis de risco.	1
Figura 1.2. Os 12 princípios de Química Verde.	2
Figura 1.3. Modelos estruturais de diferentes tipos de zeólitas (A). Imagem de microscopia eletrônica de transmissão de alta resolução para uma zeólita (B). Barra com tamanho de 3 nm. ¹¹	4
Figura 1.4: Modelos estruturais de sílicas mesoporosas (A). Imagem de microscopia eletrônica de transmissão de SBA-15 (B). Barra com tamanho de 200 nm. ¹¹	5
Figura 1.5: Modelos estruturais de MOFs (A). Imagens de microscopia eletrônica de varredura de um MOF (B). Barras com tamanhos igual a 2 μm e 500 nm. ¹¹	6
Figura 1.6. Esquema mostrando a estrutura genérica de um MOF com sítios catalíticos provenientes da estrutura dos ligantes.	7
Figura 1.7. Representação da síntese do PIM-1 (A). Modelo molecular de seção de uma cadeia de PIM-1 (B). ^{17,19}	9
Figura 1.8. Representações estruturais propostas para os COF-1 (A) e COF-5 (B). ²¹	11
Figura 1.9. Distribuição de artigos contando os termos “covalent organic frameworks” ao longo dos anos. Gráfico gerado com dados obtidos a partir de buscas realizadas na plataforma <i>Web of Science</i> em 17/04/2025.	12
Figura 1.10. Representação de formação de COF. Os monômeros polimerizam em uma estrutura plana, que é espontaneamente empilhada. ²³	13
Figura 1.11. Diagramas topológicos para o design de COFs 2Ds e 3Ds. Imagem adaptada da referência. ²³	14
Figura 1.12. Representação da estrutura molecular do COF-108, material com topologia 3D produzido a partir de monômeros tetraédricos. ²⁵	15
Figura 1.13. Evolução temporal dos tipos de ligação explorados para a síntese de COFs. ²⁶ ...	15
Figura 1.14. Perfil da energia livre de Gibbs da formação de produto cristalina ou amorfo (A). Representação elucidativa do mecanismo de erro-correção ao longo do tempo (B). ^{26,28}	17
Figura 1.15. Difratoograma experimental de XRPD do COF-5 sobreposto ao perfil de difração calculado computacionalmente. ²¹	18
Figura 1.16. Gráfico mostrando a influência da concentração de catalisador e de água na cristalinidade do COF formado (A). Rota sintética do COF baseado em ligação imida (B). Espectros de XRPD nas reações de reversibilidade dos polímeros em diferentes quantidades de água (C). ^{27,32}	19

Figura 1.17. Representação estrutural do CTF-1 com padrão de empilhamento alternado e eclipsado.....	20
Figura 1.18. Esquema de design de síntese de diferentes COFs resultando em padrão de empilhamento eclipsado ou alternado (A). Espectros de XRPD de COFs contendo padrão de empilhamento AA e AB (B). ^{33,34}	21
Figura 1.19. Isoterma de adsorção/dessorção de N ₂ (A) e DTP calculado por NLDFT (B)....	22
Figura 1.20. Isoterma de fisissorção de N ₂ e gráfico de distribuição de tamanho de poros para um COF antes e após ativação com CO ₂ supercrítico. ³⁶	23
Figura 1.21. Relação de topologia de COF com o tamanho de poros. ²⁴	24
Figura 1.22. Representação de COFs com topologia kagome (A). Isotermas de fisissorção de N ₂ de COFs kagome, com inset gráfico de distribuição de poros (B). ³⁷	24
Figura 1.23. Isotermas de fisissorção de N ₂ (A) e gráficos de distribuição de poros (B) de um polímero amorfo que foi submetido a um processo de aumento de cristalinidade. Representação gráfica da mudança estrutural do material (C). ²⁷	25
Figura 1.24. Representação de formação do CTF-1 (A). XRPD do CTF-1 (B). ⁴⁰	27
Figura 1.25. Monômeros reportados para síntese de CTFs. Materiais cristalinos foram reportados apenas com os monômeros em destaque.....	28
Figura 1.26. Fotografia de uma membrana de CTF a partir da reação de trimerização do 4,4'-dicianobifenil utilizando TfOH. ⁴⁹	29
Figura 1.27. Esquemas de síntese de CTFs a partir do uso de P ₂ O ₅ (A) e da policondensação de amidinas (B). ^{51,52}	30
Figura 1.28. Aplicações gerais de COFs. ²³	31
Figura 1.29. Representação geral de uma reação de acoplamento cruzado de Suzuki-Miyaura (A). Esquemas de sínteses de catalizadores baseados em COFs 2Ds (B) e 3Ds (C). Imagens adaptadas das referências ^{30,54}	32
Figura 1.30. Esquema sintético de um COF 3D baseado em iminas básicas (A). Estrutura estendida tridimensional do material (B). ⁵⁸	33
Figura 1.31. Esquema da reação em cascata da conversão de um diacetil em produto Knoevenagel (A). Representação estrutural do COF com ambos os sítios catalíticos ácido e básico (B). ⁵⁹	34
Figura 1.32. Esquema da reação de adição de Michael enantiosseletiva (A). Esquema de síntese de um COF com grupos pirrolidina pendentos (B). ⁶¹	35
Figura 1.33. Ilustração da distinção entre sistemas moleculares e particulados em espécies metálicas suportadas em CTFs. ⁷⁶	38

Figura 1.34. Estrutura do catalisador de Periana (A) e do CTF complexado à Pt para a reação de oxidação de metano a metanol. ⁷⁷	39
Figura 1.35. Estrutura simplificada dos CTFs contendo Ir (III) utilizados para a hidrogenação de CO ₂ à ácido fórmico e para a reação reversa (B). ^{79,80}	39
Figura 1.36. Micrografia do Pd/CTF (A) e cinética de oxidação do glicerol utilizando Pd/CTF e Pd/AC. ⁸⁹	42
Figura 1.37. Esquema de funcionalização de um CTF com <i>single atoms</i> e nanopartículas de Ir (A). Imagens de TEM do CTF contendo espécies de Ir ⁺ (B), Ir ⁰ (C) e nanopartículas de Ir (D).	43
Figura 2.1. Geometria utilizada para a derivação simplificada da lei de Bragg.....	54
Figura 2.2. Estrutura cristalina de um COF modelada por cálculo computacional de DFT (A). Refinamento de Pawley para o difratograma de um COF (B).	55
Figura 2.3: Parâmetros utilizados para definir porosidade. ⁷	56
Figura 2.4. Classificação de isotermas de fisissorção. ⁸	57
Figura 2.5. Classificação de ciclos de histerese. ⁸	58
Figura 2.6: Distribuição de ASE calculadas a partir de conjuntos de dados de isotermas idênticas (A). O inset mostra o coeficiente de variação percentual dos resultados. Isoterma de adsorção típica para material microporoso, onde os pontos destacados são os utilizados para o ajuste linear de BET (B). Inset mostra o N _m (exp.) e N _m (eq.) no gráfico, em azul e verde respectivamente. O gráfico mostra a linearização da isoterma pela equação de BET, onde os pontos vermelhos são ajustados pela regressão de mínimos quadrados (C). Inset mostra o gráfico de Rouquerol da isoterma para averiguação do segundo critério de Rouquerol. ^{10,12} ...	60
Figura 2.7. Esquema simplificado de funcionamento do TEM e STEM.	62
Figura 2.8. Ilustração do sistema em fluxo para análise de CO ₂ -TPD (A). Perfil de análise de CO ₂ -TPD para um material básico (B). A linha preta representa o dado obtido após correção de linha base. As linhas azuis correspondem à deconvolução dos dados com curvas gaussianas, enquanto a curva vermelha é a somatória das azuis.	64
Figura 2.9. Espectro de FTIR para o DCB e para o CTF após 10 h e 40 h de reação. As bandas de absorção características para os grupos nitrila e triazina são destacadas.	65
Figura 2.10. Espectro de N 1s de XPS de um CTF. O perfil mostra a deconvolução de diferentes espécies encontradas em CTFs.	66
Figura 2.11. Esquema de geração de fluorescência de raio X (A) e espectro de XRF (B).	67
Figura 3.1. Esquema de introdução de sítios básicos em CTF-1 pela impregnação de K ₂ O. ..	72
Figura 3.2. Espectro de ¹ H-NMR de um experimento de condensação de octanal.....	83
Figura 3.3. Espectro de FTIR para o CTF-1.....	87

Figura 3.4. Perfil de TGA (linha contínua) e análise térmica diferencial (DTA - linha tracejada) do CTF-1.	88
Figura 3.5. Difratoograma experimental de XRPD do CTF-1 (linha preta) e perfil simulado (linha vermelha).	89
Figura 3.6. Modelo estrutural do empilhamento eclipsado do CTF-1.	90
Figura 3.7. Imagem de HRTEM do CTF-1. A dimensão da barra equivale a 20 nm.	91
Figura 3.8. Isoterma de adsorção/dessorção de N ₂ do CTF. Os símbolos pretos e vermelhos representam adsorção e dessorção, respectivamente.	92
Figura 3.9. Distribuição de tamanho de poros (linha vermelha) e volume de poros acumulado (linha preta) para o CTF-1.	92
Figura 3.10. Representação da incorporação de MgO em CTFs.	93
Figura 3.11. Difratoogramas de XRPD de MgO@CTFs. Gráfico A: 10MgNO ₃ @CTF (azul), 5MgNO ₃ @CTF (laranja), CTF (preto). Gráfico B: 5MgAc@CTF (roxo), 2.5MgAc@CTF (verde-escuro), CTF (preto).	94
Figura 3.12. Difratoogramas de XRPD de CTFs impregnados com K ₂ O: 5KAc@CTF (azul), 10KNO ₃ @CTF (verde) 5KNO ₃ @CTF (laranja) CTF (preto).	95
Figura 3.13. Espectros de FTIR de MgO@CTFs. Gráfico A: 10MgNO ₃ @CTF (linha azul), 5MgNO ₃ @CTF (linha verde), 2,5MgNO ₃ @CTF (linha laranja) e CTF (linha preta). Gráfico B: 5MgAc@CTF (linha roxa), 2.5MgAc@CTF (linha verde escuro), and CTF (linha preta).	96
Figura 3.14. Espectros de FTIR de CTFs impregnados com K ₂ O. 10KNO ₃ @CTF (linha azul), 5KNO ₃ @CTF (linha vermelha) e CTF (linha preta).	96
Figura 3.15. Perfis de TGA para 5MgAc@CTF (linha contínua verde), 2.5MgAc@CTF (linha contínua laranja) e CTF (linha contínua preta). Perfis de análise térmica diferencial (DTA) para 5MgAc@CTF (linha tracejada verde), 2.5MgAc@CTF (linha tracejada laranja) e CTF (linha tracejada preta).	97
Figura 3.16. Perfis de TGA para 10MgNO ₃ @CTF (linha contínua azul), 2.5MgNO ₃ @CTF (linha contínua vermelha) e CTF (linha contínua preta). Perfis de análise térmica diferencial (DTA) para 10MgNO ₃ @CTF (linha tracejada azul), 2.5MgNO ₃ @CTF (linha tracejada vermelha) e CTF (linha tracejada preta).	97
Figura 3.17. Imagem de HRTEM do 5MgNO ₃ @CTF (A) and 5MgAc@CTF (B). A dimensão da barra equivale a 20 nm.	98
Figura 3.18. Imagem HAADF-STEM de 5MgNO ₃ @CTF (A) e imagens de mapeamento EDX correspondentes para nitrogênio (B), carbono (C), oxigênio (D), magnésio (E) e carbono e magnésio (F).	99
Figura 3.19. Imagem HAADF-STEM de 5MgAc@CTF (A) e imagens de mapeamento EDX correspondentes para nitrogênio (B), carbono (C), oxigênio (D), magnésio (E) e carbono e magnésio (F).	100

Figura 3.20. Isotermas de adsorção/dessorção de N ₂ (A) e CO ₂ -TPD (B) de CTF (perfil preto) e 5MgAc@CTF (perfil vermelho).....	102
Figura 3.21. Estrutura do CTF com nanopartículas de MgO de 4,0 Å no interior do poro (A). Estrutura do CTF com nanopartículas de MgO de 6,0 Å na entrada do poro (B).....	103
Figura 3.22. Perfil cinético para a conversão de octanal em 2-hexil-2-decenal.....	104
Figura 3.23. Perfil dos experimentos de reciclo para a conversão de octanal em 2-hexil-2-decenal.	106
Figura 3.24. Perfil dos experimentos de reciclagem para a conversão de octanal em 2-hexil-2-decenal utilizando um CTF impregnado com K ₂ O. Condições da reação: 500 mg de octanal (3,9 mmol), 20 mg de 10K ₂ O@CTF, 170°C, reação de 4 horas, em atmosfera de ar.....	107
Figura 3.25. Isotermas de adsorção/dessorção de N ₂ do 5MgAc@CTF fresco (curva preta) e do catalisador usado após a reação de condensação aldólica. A curva azul corresponde ao material usado após degaseificação leve, enquanto a curva vermelha representa o mesmo material após reativação térmica a 400 °C por 2 h em atmosfera inerte.	109
Figura 3.26. Dados cinéticos da propanólise do 4-NPA. Gráfico A: perfil utilizando 30 mg de 5MgAc@CTF (preto), 10 mg de 5MgAc@CTF (vermelho) e sem catalisador (verde). Gráfico B: perfil utilizando 30 mg de 5MgAc@CTF (preto), 30 mg de MgO (laranja), 30 mg de CTF (azul) e sem catalisador (verde). As linhas representam as curvas ajustadas com base na equação não linear de primeira ordem.....	112
Figura 3.27. Dados cinéticos da propanólise do paraoxon etílico. Gráfico A: perfil utilizando 30 mg de 5MgAc@CTF (preto), 10 mg de 5MgAc@CTF (azul) e 30 mg de CTF (verde). Gráfico B: perfil utilizando 30 mg de 5MgAc@CTF (preto), 30 mg de CTF (verde) e na ausência de catalisador (vermelho). As taxas de reação foram comparadas com base nos coeficientes angulares obtidos por regressão linear da seção inicial da reação.....	113
Figura 3.28. Cromatograma de gás (m/z 155) do meio reacional da propanólise do paraoxon etílico utilizando MgO@CTF após 48 horas a 80°C. O pico com tempo de retenção de 5,843 min corresponde ao dietil propil fosfato, enquanto o paraoxon-etil tem um tempo de retenção de 15,481 min (não detectado).	114
Figura 3.29. Espectrometria de massa (MS) do composto eluído a 5,843 min do cromatograma da Figura 3.28.....	114
Figura 3.30. Perfis de cinética da propanólise do paraoxon etílico. Gráfico A: reação utilizando 30 mg de 5MgAc@CTF (preto), 30 mg de MgO (laranja) e 30 mg de CTF (verde). Gráfico B: reação utilizando 30 mg de 5MgAc@CTF (preto), 30 mg de 5MgAc@Al ₂ O ₃ (vermelho) e 30 mg de Al ₂ O ₃ (azul). As linhas servem meramente como guias visuais.....	116
Figura 3.31. Vista superior do modelo de CTF totalmente relaxado (A). Vista lateral da estrutura de CTF totalmente relaxada (B). Vista superior da estrutura de CTF totalmente relaxada com uma molécula de propanol adsorvida (C). Vista lateral da estrutura de CTF totalmente relaxada com uma molécula de propanol adsorvida (D). Vista superior da estrutura de CTF totalmente relaxada com uma molécula de etil paraoxon adsorvida (E). Vista lateral da estrutura de CTF totalmente relaxada com uma molécula de etil paraoxon adsorvida (F). Vista superior da estrutura de CTF totalmente relaxada com molécula de etil paraoxon adsorvida na superfície	

(G). Vista lateral da estrutura de CTF totalmente relaxada com molécula de etil paraoxon adsorvida na superfície (H). As energias de adsorção e as distâncias de interação são representadas. 117

Figura 3.32. Projeção de análises de densidade de estados (DOS) para: (A) CTF; (B) estrutura do CTF com moléculas de propanol adsorvidas no interior do poro; (C) estrutura do CTF com moléculas de etil paraoxon adsorvidas no interior do poro superficial; (D) estrutura do CTF com moléculas de etil paraoxon na superfície do CTF. 119

Figura 4.1. Dados termodinâmicos calculados para a condensação de Guerbet do butanol.. 132

Figura 4.2. Estruturas de complexos de metais de transição empregados como catalisadores em reações de Guerbet. 135

Figura 4.3. Cinética de reação de Guerbet do octanol empregando catalisadores com diferentes razões de Cu e Ni. O gráfico A mostra a conversão de octanol ao longo do tempo e o gráfico B mostra a formação de produtos C16.²⁹ 137

Figura 4.4. Conversão de etanol e seletividade de formação de produtos ao longo do tempo utilizando uma hidroxiapatita como catalisador em um processo de fluxo contínuo. 138

Figura 4.5. Estrutura simplificada do UiO-66 (A) e representação de seus sítios ácidos (B). Representação gráfica de nanopartículas de Pd inclusas no MOF para aplicação em reações de Guerbet.^{35,36} 140

Figura 4.6. Foto do sistema reacional empregado para a produção de 2-HD. 148

Figura 4.7. FTIR do pyCTFmicro. 150

Figura 4.8. FTIR do pyCTFmeso. 150

Figura 4.9. FTIR do mdbCTF. 150

Figura 4.10. XRPD dos CTFs antes (A) e após (B) complexação com Cu: pyCTFmicro (linha preta), pyCTFmeso (linha vermelha), acac-CTF (linha verde). 151

Figura 4.11. Espectro de XPS na região de N 1s para o pyCTFmeso (A), pyCTFmicro (B) e mdbCTF (C). Reações possíveis de degradação de CTFs (D). 153

Figura 4.12. Perfil de TGA (linha sólida) e DTA (linha tracejada) para pyCTFmicro (preto), pyCTFmeso (vermelho) e mdbCTF (verde). 154

Figura 4.13. Isoterma de adsorção/dessorção de N₂ do pyCTFmicro (preto) e Cu@pyCTFmicro (vermelho). 156

Figura 4.14. Distribuição de tamanho de poros do pyCTFmicro. 156

Figura 4.15. Distribuição de tamanho de poros do Cu@pyCTFmicro. 156

Figura 4.16. Isoterma de adsorção/dessorção de N₂ do pyCTFmeso (preto) e Cu@pyCTFmeso (vermelho). 157

Figura 4.17. Distribuição de tamanho de poros do pyCTFmeso. 157

Figura 4.18. Distribuição de tamanho de poros do Cu@pyCTFmeso.....	158
Figura 4.19. Isoterma de adsorção/dessorção de N ₂ do mdbCTF (preto) e Cu@mdbCTF (vermelho).	158
Figura 4.20. Distribuição de tamanho de poros do acac-CTF	159
Figura 4.21. Distribuição de tamanho de poros do Cu@acac-CTF.....	159
Figura 4.22. Espectro de XPS na região de N 1s para o Cu@pyCTFmeso (A), Cu@pyCTFmicro (B) e Cu@mdbCTF (C).	160
Figura 4.23. Espectro de XPS na região de Cu 2p e Cu LMM para o Cu@pyCTFmeso (A, B), Cu@pyCTFmicro (C, D) e Cu@mdbCTF (E, F).	162
Figura 4.24. Imagem HAADF-STEM do Cu@pyCTFmeso (A) e imagens de mapeamento EDX correspondentes para carbono (B), nitrogênio (C), cobre (D), carbono e cobre (E) e nitrogênio e cobre (F).....	163
Figura 4.25. Imagem HAADF-STEM do Cu@pyCTFmicro (A) e imagens de mapeamento EDX correspondentes para carbono (B), nitrogênio (C), cobre (D), carbono e cobre (E) e nitrogênio e cobre (F).	164
Figura 4.26. Imagem HAADF-STEM do Cu@mdbCTF (A) e imagens de mapeamento EDX correspondentes para carbono (B), nitrogênio (C), oxigênio (D), cobre (E) e carbono e cobre (F).	165
Figura 4.27. Cinética do consumo de octanol e formação de 2-HD utilizando Cu@pyCTFmeso como catalisador.	167
Figura 4.28. Correlação entre a quantidade de KOH com o consumo de octanol e rendimento de 2-HD utilizando Cu@pyCTFmeso como catalisador.	168
Figura 4.29. Cinética do consumo de octanol (A) e formação de 2-HD (B) utilizando Cu@pyCTFmeso como catalisador em diferentes temperaturas reacionais.	169
Figura 4.30. Cinética de consumo de octanol (A) e formação de 2-HD (B) utilizando diferentes quantidades de Cu@pyCTFmeso.	170
Figura 4.31. Perfil dos experimentos de reciclo na conversão de octanal em 2-HD utilizando os catalisadores Cu@pyCTFmeso (A), Cu@mdbCTF (B) e CuCl ₂ (C).	173
Figura 4.32. Imagem HAADF-STEM do Cu@pyCTFmeso após primeiro reciclo (A) e imagens de mapeamento EDX correspondentes para carbono (B), nitrogênio (C), cobre (D), carbono e cobre (E) e nitrogênio e cobre (F).	175
Figura A3.1. Difratogramas de XRPD do CTF (preto) e do 2.5MgNO ₃ @CTF (azul).	183
Figura A3.2. Isoterma de adsorção/dessorção de N ₂ do CTF. Os símbolos pretos e vermelhos representam adsorção e dessorção, respectivamente.	184

Figura A3.3. Isoterma de adsorção/dessorção de N ₂ do 10KNO ₃ @CTF. Os símbolos pretos e vermelhos representam adsorção e dessorção, respectivamente.....	184
Figura A3.4. Isoterma de adsorção/dessorção de N ₂ do 5KNO ₃ @CTF. Os símbolos pretos e vermelhos representam adsorção e dessorção, respectivamente.....	185
Figura A3.5. Isoterma de adsorção/dessorção de N ₂ do 5KAc@CTF. Os símbolos pretos e vermelhos representam adsorção e dessorção, respectivamente.....	185
Figura A3.6. Isoterma de adsorção/dessorção de N ₂ do 10MgNO ₃ @CTF. Os símbolos pretos e vermelhos representam adsorção e dessorção, respectivamente.....	186
Figura A3.7. Isoterma de adsorção/dessorção de N ₂ do 5MgNO ₃ @CTF. Os símbolos pretos e vermelhos representam adsorção e dessorção, respectivamente.....	186
Figura A3.8. Isoterma de adsorção/dessorção de N ₂ do 2.5MgNO ₃ @CTF. Os símbolos pretos e vermelhos representam adsorção e dessorção, respectivamente.....	188
Figura A3.9. Isoterma de adsorção/dessorção de N ₂ do 5MgAc@CTF. Os símbolos pretos e vermelhos representam adsorção e dessorção, respectivamente.....	188
Figura A3.10. Isoterma de adsorção/dessorção de N ₂ do 2.5MgAc@CTF. Os símbolos pretos e vermelhos representam adsorção e dessorção, respectivamente.....	188
Figura A3.11. Isoterma de adsorção/dessorção de N ₂ do MgO. Os símbolos pretos e vermelhos representam adsorção e dessorção, respectivamente.	188
Figura A3.12. Perfil de CO ₂ -TPD do CTF. A linha preta representa o sinal experimental, as linhas azuis correspondem às curvas Gaussianas ajustadas ao sinal, e a linha vermelha ilustra a soma cumulativa.	189
Figura A3.13. Perfil de CO ₂ -TPD do 10KNO ₃ @CTF. A linha preta representa o sinal experimental, as linhas azuis correspondem às curvas Gaussianas ajustadas ao sinal, e a linha vermelha ilustra a soma cumulativa.....	189
Figura A3.14. Perfil de CO ₂ -TPD do 5KNO ₃ @CTF. A linha preta representa o sinal experimental, as linhas azuis correspondem às curvas Gaussianas ajustadas ao sinal, e a linha vermelha ilustra a soma cumulativa.....	190
Figura A3.15. Perfil de CO ₂ -TPD do 5KAc@CTF. A linha preta representa o sinal experimental, as linhas azuis correspondem às curvas Gaussianas ajustadas ao sinal, e a linha vermelha ilustra a soma cumulativa.....	190
Figura A3.16. Perfil de CO ₂ -TPD do 10MgNO ₃ @CTF. A linha preta representa o sinal experimental, as linhas azuis correspondem às curvas Gaussianas ajustadas ao sinal, e a linha vermelha ilustra a soma cumulativa.....	191
Figura A3.17. Perfil de CO ₂ -TPD do 5MgNO ₃ @CTF. A linha preta representa o sinal experimental, as linhas azuis correspondem às curvas Gaussianas ajustadas ao sinal, e a linha vermelha ilustra a soma cumulativa.....	191

Figura A3.18. Perfil de CO ₂ -TPD do 2.5MgNO ₃ @CTF. A linha preta representa o sinal experimental, as linhas azuis correspondem às curvas Gaussianas ajustadas ao sinal, e a linha vermelha ilustra a soma cumulativa.	192
Figura A3.19. Perfil de CO ₂ -TPD do 5MgAc@CTF. A linha preta representa o sinal experimental, as linhas azuis correspondem às curvas Gaussianas ajustadas ao sinal, e a linha vermelha ilustra a soma cumulativa.	192
Figura A3.20. Perfil de CO ₂ -TPD do 2.5MgAc@CTF. A linha preta representa o sinal experimental, as linhas azuis correspondem às curvas Gaussianas ajustadas ao sinal, e a linha vermelha ilustra a soma cumulativa.	193
Figura A3.21. Perfil de CO ₂ -TPD do MgO. A linha preta representa o sinal experimental, as linhas azuis correspondem às curvas Gaussianas ajustadas ao sinal, e a linha vermelha ilustra a soma cumulativa.	193
Figura A4.1. Curva de calibração de quantificação de Cu por XRF.	196
Figura A4.2. Espectro de ¹ H NMR do MDBN.	196
Figura A4.3. Curva de calibração obtida via GC-MS para o octanol.	197
Figura A4.4. Curva de calibração obtida via GC-MS para o 2-HD.	197
Figura A4.5. Espectros de FTIR do pyCTFmeso (preto) e Cu@pyCTFmeso (vermelho). ...	198
Figura A4.6. Espectros de FTIR do pyCTFmicro (preto) e Cu@pyCTFmicro (vermelho)...	198
Figura A4.7. Espectros de FTIR do mdbCTF (preto) e Cu@mdbCTF (vermelho).	199
Figura A4.8. Espectro de XPS de varredura ampla do pyCTFmeso.	199
Figura A4.9. Espectro de XPS de varredura ampla do pyCTFmicro.	200
Figura A4.10. Espectro de XPS de varredura ampla do mdbCTF.	200
Figura A4.11. Espectro de XPS de varredura ampla do Cu@pyCTFmeso.	201
Figura A4.12. Espectro de XPS de varredura ampla do Cu@pyCTFmicro.	201
Figura A4.13. Espectro de XPS de varredura ampla do Cu@mdbCTF.	202

LISTA DE ESQUEMAS

Esquema 1.1. Síntese de HCP via reticulação de poliestireno com dicloreto de para-xileno. ¹⁷	9
Esquema 1.2. Representação da ciclização do ácido fenilborônico em trifenilboroxina (A) e da polimerização do ácido p-fenildiborônico para formação do COF-1 (B).	10
Esquema 1.3. Representação da reação do ácido fenilborônico com catecol para formação de um éster borônico (A) e da polimerização do COF-5 (B).	11
Esquema 1.4. Formação de 1,3,5-triazinas a partir da trimerização de nitrilas.	26
Esquema 1.5. Representação da cicloadição de CO ₂ a um epóxido para formação de um carbonato cíclico.	36
Esquema 1.6. Exemplos de reações utilizando CTFs livres de metais. Reação <i>umpolung</i> (A), reação de oxidação de álcoois (B) e reação de clivagem oxidativa de β-O-4 cetonas (C).	37
Esquema 3.1. Síntese de aldeídos α-β insaturados a partir da condensação aldólica de um aldeído.	74
Esquema 3.2. Mecanismo reacional proposto para a condensação aldólica do acetaldeído na superfície de MgO. ⁵⁸	74
Esquema 3.3. Reação de transesterificação de um éster carbonílico.	75
Esquema 3.4. Reação de transesterificação de éster de fosfato.	75
Esquema 3.5. Estrutura molecular do paraoxon metílico e etílico.	76
Esquema 3.6. Representação de síntese do CTF-1.	87
Esquema 3.7. Formação de 2-hexil-2-decenal a partir de octanal.	104
Esquema 3.8. Propanólise do 4-NPA, levando à formação de acetato de propila e 4-nitrofenol como produtos.	111
Esquema 3.9. Propanólise do paraoxon etílico, levando a formação de dietilpropilfosfato a 4-nitrofenol como produtos.	112
Esquema 3.10. Mecanismo de fragmentação do dietilpropilfosfato proposto segundo Ma & Hites. ⁹⁶	115
Esquema 4.1. Rotas sintéticas de produtos obtidos a partir de álcoois ramificados.	130
Esquema 4.2. Rota sintética proposta por Biermann <i>et al</i> para a produção de um álcool β-alquílico. ⁵	131
Esquema 4.3. Reação geral do processo de Guerbet.	132
Esquema 4.4. Múltiplas possíveis reações paralelas que pode ocorrer na reação de Guerbet.	133

Esquema 4.5. Sítios de coordenação em CTFs. Estrutura A representa a coordenação de uma triaizina-piridina e a estrutura B de um acetilacetato.	141
Esquema 4.6. Síntese do MDBN.	144
Esquema 4.7. Síntese do pyCTFmicro.	145
Esquema 4.8. Síntese do pyCTFmeso.	146
Esquema 4.9. Síntese do mdbCTF.....	146
Esquema 4.10. Reação de produção de 2-hexil-1-decanol a partir do octanol.....	166

LISTA DE TABELAS

Tabela 1.1. Comparação de propriedades das seguintes classes de materiais porosos: zeólitas, sílicas mesoporosas, MOFs e COFs. ^{11,16}	7
Tabela 1.2. Exemplos de CTFs complexados à metais para aplicação como catalisadores moleculares em sistemas heterogêneos.....	40
Tabela 1.3. Exemplos de CTFs contendo espécies particuladas de metais como catalisadores heterogêneos.....	42
Tabela 3.1. Descrição dos materiais sintetizados, incluindo o sal utilizado na impregnação, sua quantidade e a quantidade final de óxido metálico presente no material.....	81
Tabela 3.2. Análise elementar do CTF-1.	88
Tabela 3.3. Parâmetros cristalográficos do modelo estrutural mostrado em Figura 3.6.....	90
Tabela 3.4. Propriedades texturais e básicas dos materiais estudados.....	101
Tabela 3.5. Conversão de octanal para 2-hexil-2-decenal mediada por MgO@CTFs.	105
Tabela 3.6. Tolerância à água de materiais CTF impregnados com óxidos básicos avaliada por meio da conversão de octanal em 2-hexil-2-decenal.	108
Tabela 3.7. Avaliação da quantidade de MgO no CTF antes e após uso como catalisador...	109
Tabela 3.8. Comparação de sistemas heterogêneos na conversão de aldeídos alquila em seus respectivos produtos α - β insaturados.	109
Tabela 4.1. Identificação dos Cu@CTFs e respectivos precursores.	147
Tabela 4.2. Análise elementar do pyCTFmicro, pyCTFmeso e mdbCTF.	152
Tabela 4.3. Teor de Cu complexado a cada material suporte.	154
Tabela 4.4. Propriedades texturais de CTFs. As isotermas de fisissorção e distribuição de tamanho de poros são indicados nas Figuras 4.13-21.....	155
Tabela 4.5. Produção de 2-HD a partir do octanol utilizando diferentes catalisadores de condensação aldólica e em diferentes quantidades.	168
Tabela 4.6. Produção de 2-HD a partir do octanol utilizando diferentes catalisadores de transferência de hidrogênio.....	170
Quadro A4.1. Comparação de sistemas heterogêneos na produção de 2-HD a partir de octanol pela reação de Guerbet.....	194

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

2D	Bidimensional
3D	Tridimensional
Abs	Absorbância
Acac	acetilacetato
ASE	Área superficial específica ($\text{m}^2 \text{g}^{-1}$)
BE	Energia de ligação (do inglês, <i>binding energy</i>)
BET	Brunauer-Emmett-Teller
BETSI	<i>BET Surface Identification</i>
BFDN	4,4'-bifenildicarbonitrila
BJH	Barrett-Joyner-Halenda
BSSE	Erro de superposição de base (do inglês, <i>basis set superposition error</i>)
CB	Banda de condução (do inglês, <i>conduction band</i>)
CHN	Análise elementar de CHN
COF	<i>Covalent organic framework</i>
CTF	<i>Covalent triazine framework</i>
Cu@CTF	CTF complexado com Cu
(D)TP	(Distribuição de) tamanho de poros
DCB	1,4-dicianobenzeno
DFT	Teoria do funcional da densidade (do inglês, <i>density functional theory</i>)
DH	Dollimore-Heal
DOS	densidade de estados (do inglês, <i>density of states</i>)
DTA	Análise térmica diferencial (do inglês, <i>differential thermal analysis</i>)
EDX	Espectroscopia de raios X por dispersão em energia (do inglês, <i>energy-dispersive X-ray spectroscopy</i>)
FAAS	Espectrometria de absorção atômica em chama (do inglês, <i>flame atomic absorption spectroscopy</i>)
FTIR	Espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier (do inglês, <i>Fourier transform infrared spectroscopy</i>)
GAI	Isoterma de adsorção generalizada (do inglês, <i>general adsorption isotherm</i>)
GC	Cromatografia gasosa (do inglês, <i>gas chromatography</i>)
HAADF	Imagem de campo escuro anular de alto ângulo (do inglês, <i>high-angle annular dark-field imaging</i>)
HCP	<i>Hypercrosslinked polymer</i>
2-HD	2-hexildecanol

¹ H-NMR	ressonância magnética nuclear de prótons (do inglês, <i>proton nuclear magnetic resonance</i>)
(HR)TEM	Microscopia eletrônica de transmissão (de alta resolução) (do inglês, <i>[high resolution] transmission electronic microscopy</i>)
ICP-MS	Espectrometria de massa por plasma acoplado indutivamente (do inglês, <i>inductively coupled plasma mass spectrometry</i>)
IUPAC	União Internacional de Química Pura e Aplicada (do inglês, <i>International Union of Pure and Applied Chemistry</i>)
MCM-41	<i>Mobil Composition of Matter No. 41</i>
MDBN	4,4'-malonildibenzonitrila
MgO@CTF	CTFs impregnados com MgO
MOF	Redes metalorgânicas (do inglês, <i>Metal Organic Frameworks</i>)
MS	Espectrometria de massas (do inglês, <i>mass spectrometry</i>)
NHC	carbenos N-heterocíclicos
4-NPA	Acetato de 4-nitrofenila
PDN	2,6-piridinadicarbonitrila
PET	Polietileno tereftalato
PIM	Polímeros de microporosidade intrínseca (do inglês, <i>polymers of intrinsic microporosity</i>)
POP	Polímero orgânico poroso
SBA-15	<i>Santa Barbara Amorphous-15</i>
SCF	Campo autoconsistente (do inglês, <i>self-consistent field</i>)
STEM	Microscopia eletrônica de transmissão de varredura (do inglês, <i>scanning transmission electronic microscopy</i>)
TCD	Detector de condutividade térmica (do inglês, <i>thermal conductivity detector</i>)
TGA	Análise termogravimétrica (do inglês, <i>thermogravimetric analysis</i>)
TOF	<i>turnover frequency</i>
TON	<i>turnover number</i>
TPD	Dessorção a temperatura programada (do inglês, <i>temperature programmed desorption</i>)
UV-Vis	Ultravioleta-visível
VB	Banda de valência (do inglês, <i>valence band</i>)
VP	Volume de poros específico (cm ³ g ⁻¹)
XPS	Espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios X (do inglês, <i>X-ray photoelectron spectroscopy</i>)
XRF	Análise por fluorescência de raios X (do inglês, <i>X-ray fluorescence analysis</i>)
XRPD	Difração de raios X de pó (do inglês, <i>X-ray powder diffraction</i>)
xTB	<i>extended Tight Binding</i>
ΔG	Energia livre de Gibbs

ÍNDICE

1	INTRODUÇÃO	1
1.1	INTRODUÇÃO A MATERIAIS POROSOS	3
1.2	POLÍMEROS ORGÂNICOS POROSOS (POPS) E OS PRIMEIROS COVALENT ORGANIC FRAMEWORKS (COFS)	8
1.3	TOPOLOGIA E TIPOS DE LIGAÇÃO EM COFS	12
1.4	CRISTALINIDADE E REVERSIBILIDADE DE LIGAÇÃO EM COFS.....	16
1.5	POROSIDADE EM COFS	21
1.6	COVALENT TRIAZINE FRAMEWORKS (CTFS).....	26
1.7	COFS EM CATÁLISE E OUTRAS APLICAÇÕES.....	30
1.8	CTFS EM CATÁLISE	36
1.9	OBJETIVOS DA TESE.....	44
1.10	REFERÊNCIAS	45
2	TÉCNICAS.....	53
2.1	CRISTALINIDADE	53
2.1.1	Difração de Raios-X em Pó e Lei de Bragg	53
2.1.2	Cristalinidade de COFs.....	55
2.2	POROSIDADE.....	55
2.2.1	Isotermas de adsorção, modelos matemáticos e área superficial.....	56
2.2.2	Distribuição de tamanho de poros	61
2.3	IMAGENS POR MICROSCOPIA ELETRÔNICA.....	61
2.4	BASICIDADE	63
2.5	COMPOSIÇÃO QUÍMICA	64
2.6	REFERÊNCIAS	68
3	COVALENT TRIAZINE FRAMEWORKS COMO SUPORTES DE ÓXIDOS METÁLICOS PARA CATÁLISE HETEROGÊNEA BÁSICA.....	71
3.1	INTRODUÇÃO.....	71
3.1.1	Incorporação de sítios básicos em materiais.....	71
3.1.2	Aplicações catalíticas de materiais básicos	74
3.1.3	Objetivos.....	77
3.2	PROCEDIMENTOS EXPERIMENTAIS	77
3.2.1	Materiais	77
3.2.2	Técnicas de caracterização	78

3.2.2.1	<i>Ressonância magnética nuclear de prótons ($^1\text{H-NMR}$)</i>	78
3.2.2.2	<i>Análise elementar</i>	78
3.2.2.3	<i>Difração de raios X em pó (XRPD)</i>	78
3.2.2.4	<i>Microscopia eletrônica de transmissão de alta resolução (HRTEM)</i>	78
3.2.2.5	<i>Microscopia eletrônica de varredura por campo escuro anular de alto ângulo (HAADF-STEM)</i>	78
3.2.2.6	<i>Espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier (FTIR)</i>	79
3.2.2.7	<i>Análise termogravimétrica (TGA)</i>	79
3.2.2.8	<i>Isotermas de fisissorção de nitrogênio</i>	79
3.2.2.9	<i>Experimentos de dessorção a temperatura programada de CO_2 ($\text{CO}_2\text{-TPD}$)</i>	79
3.2.2.10	<i>Cromatografia gasosa acoplada à espectrometria de massas (GC-MS)</i>	80
3.2.3	Procedimentos sintéticos.....	80
3.2.3.1	<i>Síntese do CTF-1</i>	80
3.2.3.2	<i>Síntese de CTFs impregnados com óxidos metálicos</i>	81
3.2.4	Experimentos de catálise.....	82
3.2.4.1	<i>Condensação cruzada do octanal para 2-hexil-2-decenal</i>	82
3.2.4.2	<i>Propanólise do acetato de 4-nitrofenila</i>	84
3.2.4.3	<i>Propanólise do paraoxon etílico</i>	84
3.2.5	Detalhes computacionais.....	85
3.3	RESULTADOS.....	86
3.3.1	Síntese e caracterização do CTF-1	86
3.3.2	Impregnação de óxidos básicos em CTF-1	92
3.3.3	Atividade catalítica na preparação de 2-hexil-2-decenal a partir de octanal	103
3.3.4	Atividade catalítica na propanólise do acetato de 4-nitrofenila	111
3.3.5	Atividade catalítica na propanólise do paraoxon etílico	112
3.4	CONCLUSÕES	120
3.5	REFERÊNCIAS.....	121
4	COVALENT TRIAZINE FRAMEWORKS COMO CATALISADORES EM REAÇÕES DE GUERBET	129
4.1	INTRODUÇÃO	129
4.1.1	Reação de Guerbet	131
4.1.2	Sistemas catalíticos para a reação de Guerbet	134
4.1.3	Suportes porosos para reações de Guerbet.....	139
4.1.4	Objetivos	141

4.2	PROCEDIMENTOS EXPERIMENTAIS	141
4.2.1	Materiais	141
4.2.2	Técnicas de caracterização	142
4.2.2.1	<i>Isotermas de fisissorção de nitrogênio</i>	142
4.2.2.2	<i>Espectroscopia de fluorescência de raios X (XRF)</i>	142
4.2.2.3	<i>Espectroscopia de fotoelétrons por raios X (XPS)</i>	143
4.2.2.4	<i>Cromatografia gasosa acoplada à espectrometria de massas (GC-MS)</i>	143
4.2.3	Procedimentos sintéticos	144
4.2.3.1	<i>Síntese do MDBN</i>	144
4.2.3.2	<i>Síntese dos CTFs</i>	144
4.2.3.3	<i>Síntese dos Cu@CTFs</i>	146
4.2.4	Experimentos catalíticos	147
4.2.4.1	<i>Reação de Guerbet para produção de 2-HD a partir de octanol</i>	147
4.3	RESULTADOS	148
4.3.1	Síntese e caracterização dos Cu@CTFs	148
4.3.2	Conversão catalítica do octanol em 2-HD	165
4.4	CONCLUSÕES	176
4.5	REFERÊNCIAS	177
5	CONCLUSÃO	181
A	APÊNDICE	183
A.1	INFORMAÇÕES SUPLEMENTARES	183
A.1.1	Referências	203
A.2	PUBLICAÇÕES EM REVISTAS CIENTÍFICAS	204
A.3	CONTRIBUIÇÕES EM CONFERÊNCIAS	205
A.4	COORIENTAÇÕES DE ALUNOS DE INICIAÇÃO CIENTÍFICA	206

PREFÁCIO

Esta tese de doutorado aborda o uso de *covalent triazine frameworks* (CTFs) como suportes para espécies metálicas aplicadas em catálise heterogênea. O trabalho está estruturado em cinco seções, apresentadas de forma breve a seguir para orientar a leitura.

Na **Seção 1**, é introduzido o tema da tese. Parte-se do conceito de porosidade em materiais em geral, avançando para a descrição dos *covalent organic frameworks* (COFs) e, em particular, dos CTFs. São discutidos aspectos de topologia, cristalinidade e porosidade, bem como exemplos de aplicações em catálise relatados na literatura.

A **Seção 2** apresenta as principais técnicas utilizadas para a caracterização dos materiais estudados. Os fundamentos de cada técnica são abordados de forma sucinta, fornecendo o contexto necessário para a compreensão dos resultados.

Na **Seção 3**, inicia-se a primeira etapa de desenvolvimento do trabalho, explorando CTFs como suportes de espécies básicas estáveis, com foco em sua aplicação como catalisadores heterogêneos de caráter básico.

A **Seção 4** trata da segunda etapa de desenvolvimento do trabalho, na qual CTFs com diferentes propriedades químicas e físicas são empregados como suportes de cobre, visando sua utilização como catalisadores em reações de Guerbet.

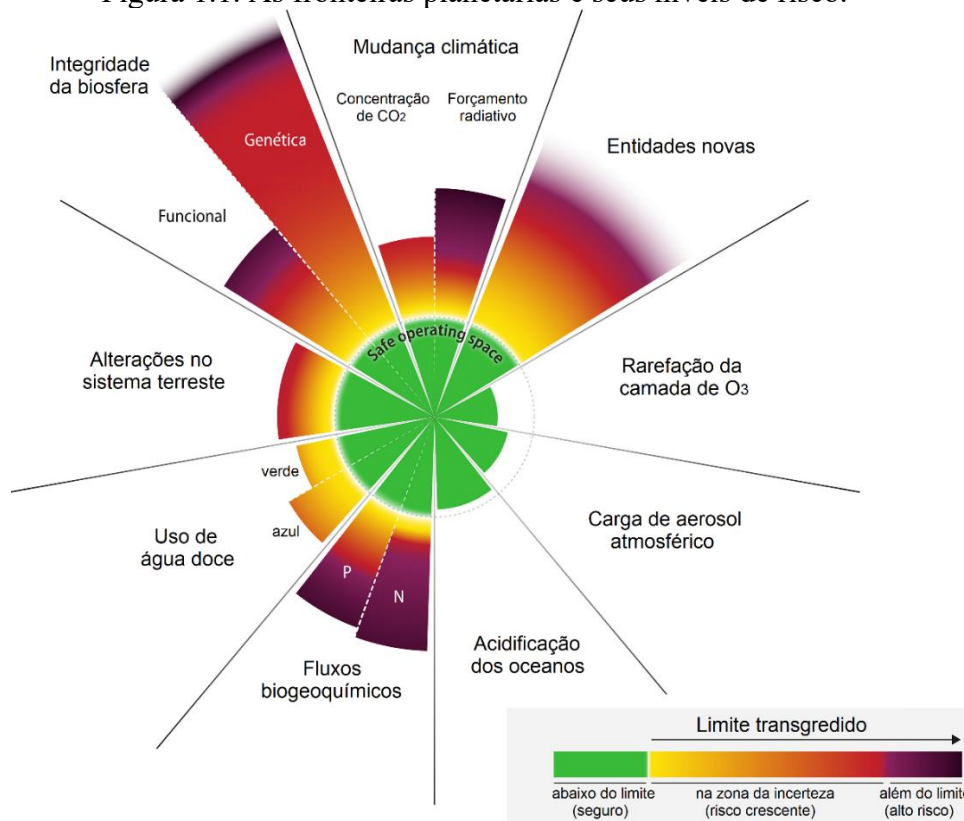
Por fim, a **Seção 5** reúne as conclusões obtidas ao longo do estudo e apresenta as perspectivas do autor quanto ao avanço das pesquisas envolvendo CTFs e suas aplicações em catálise heterogênea.

Introdução

1

A população mundial apresentou um crescimento exponencial ao longo do último século. Em menos de 100 anos, o número de habitantes do planeta quadruplicou, atingindo a marca atual de 8 bilhões de pessoas. Esse aumento foi impulsionado por uma combinação de fatores, como os avanços na agricultura, na indústria e na tecnologia. No entanto, esse sucesso no crescimento demográfico contrasta com os impactos ambientais severos causados pela atividade humana. Para evitar que o planeta ultrapasse limites críticos relacionados às mudanças climáticas, foi proposta a abordagem das fronteiras planetárias, que define zonas seguras de exploração sem comprometer a estabilidade dos sistemas terrestres. Entre essas fronteiras estão o esgotamento da camada de ozônio, os níveis de aerossóis atmosféricos e os fluxos de fósforo e nitrogênio em efluentes (Figura 1.1).^{1,2}

Figura 1.1. As fronteiras planetárias e seus níveis de risco.



O diagrama acima apresenta as nove fronteiras planetárias propostas, juntamente com seus respectivos status atuais, indicados pelas cores. A cor verde representa condições dentro do limite seguro; as tonalidades entre amarelo e vermelho indicam uma zona de incerteza, com risco crescente; e a cor roxa sinaliza que a fronteira foi ultrapassada, estando além do limite considerado seguro.

Fonte: Imagem adaptada de Richardson *et al.*, Sci. Adv., 9, eadh2458 (2023).² Trabalho publicado em acesso aberto aos termos da licença Creative Commons CC BY

Nesse contexto, destaca-se o papel fundamental da comunidade científica no desenvolvimento de metodologias que promovam a melhoria das condições humanas com o menor impacto ambiental possível. No campo da química, esse movimento ganhou força na década de 1990 com o surgimento da área conhecida como Química Verde, cujo objetivo é estabelecer parâmetros críticos para orientar o desenvolvimento de processos químicos mais sustentáveis e menos agressivos ao ecossistema. Como marco conceitual, foram definidos os 12 Princípios da Química Verde, que norteiam o design de metodologias químicas sustentáveis (Figura 1.2).^{3,4} Entre esses princípios, a catálise se destaca como uma das ferramentas-chave para alcançar a sustentabilidade em processos químicos. Em determinados casos, o uso racional de catalisadores permite atender simultaneamente a diversos princípios da Química Verde.⁵ Por exemplo, catalisadores podem acelerar reações em várias ordens de magnitude mesmo sob condições reacionais brandas, o que contribui para maior eficiência energética e maior segurança operacional.⁶ Além disso, podem reduzir ou eliminar a formação de subprodutos indesejáveis e frequentemente tóxicos, aumentando a economia atômica do processo.⁶

Figura 1.2. Os 12 princípios de Química Verde.



Fonte: Imagem de Silva Júnior *et al.* Química Nova. **45**, 1010-1019 (2022).⁷ Trabalho publicado em acesso aberto aos termos da licença Creative Commons CC BY.

A catálise desempenha um papel essencial na indústria de diversos setores, sendo responsável por cerca de 80% da produção de compostos químicos industriais, por meio de processos mediados por catalisadores.⁸ Tradicionalmente, a catálise é dividida em homogênea e heterogênea. A catálise heterogênea representa aproximadamente três quartos do uso industrial de catalisadores, especialmente em processos petroquímicos de larga escala.^{8,9} Por outro lado, em indústrias de especialidades químicas e farmacêuticas, há uma preferência pela catálise homogênea, que geralmente apresenta maior eficiência reacional. No entanto, essa

abordagem acarreta maior impacto ambiental, devido ao elevado volume de resíduos gerados, principalmente durante as etapas de separação entre produtos e catalisadores dissolvidos.

Na catálise heterogênea, o catalisador e os reagentes estão em fases distintas, e a reação ocorre na superfície ativa do catalisador, facilitando a separação dos produtos^{8,9} Essa vantagem, contudo, é frequentemente acompanhada por menor eficiência catalítica em comparação à catálise homogênea.⁹ Nesse cenário, a busca por catalisadores heterogêneos mais eficientes é crucial para o avanço científico e industrial sustentável, alinhado aos princípios da Química Verde. Catalisadores heterogêneos com desempenho comparável ao de sistemas homogêneos seriam altamente desejáveis, pois reduzem a geração de resíduos associados à separação de catalisadores solúveis e facilitam a reciclabilidade.

1.1 INTRODUÇÃO A MATERIAIS POROSOS

Em catálise heterogênea um material sólido converte reagentes líquidos ou gasosos em seus produtos em uma sequência de etapas:¹⁰

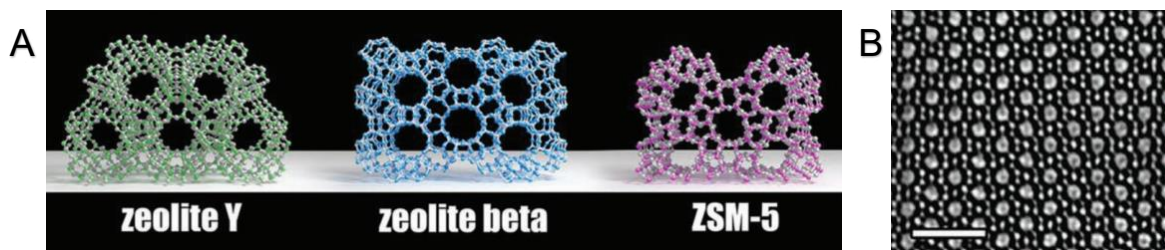
- i. Os reagentes difundem do meio para a superfície do catalisador;
- ii. Os reagentes são adsorvidos na superfície;
- iii. Ocorre a difusão superficial dos reagentes nos sítios ativos;
- iv. As espécies adsorvidas reagem;
- v. Os produtos são dessorvidos;
- vi. Ocorre a difusão dos produtos para o meio.

Todas as etapas do processo catalítico ocorrem exclusivamente na superfície do catalisador. Por esse motivo, materiais de alto valor econômico são frequentemente utilizados em escala nanométrica, seja por meio da dispersão de nanopartículas sobre suportes sólidos, seja pela aplicação de materiais com elevada porosidade.⁶ Muitos materiais porosos apresentam cavidades nanométricas, o que resulta em uma maximização da área superficial disponível para interação com os reagentes. Essa característica é essencial para aumentar a eficiência das etapas envolvidas na catálise heterogênea, promovendo maior conversão e seletividade nos processos.

O conceito de porosidade foi introduzido no final do século XIX, a partir de observações das propriedades físicas de zeólitas. Estas são uma classe de materiais com fórmula geral $M_{1/n}^{n+} \cdot AlO_2^- \cdot xSiO_2 \cdot yH_2O$, sendo M um cátion metálico ou um próton. A estrutura espacial é formada por uma rede cristalina altamente reticulada de tetraedros $[SiO_4]^{4-}$ e $[AlO_4]^{5-}$ compartilhando os vértices (Figura 1.3). Os tetraedros são dispostos de forma que cavidades e canais são intrinsicamente formados. Desse modo, microporos (poros com

diâmetros menores que 2 nm) são formados nesses materiais, acarretando em valores de área superficial específica (ASE) que chegam até $700 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$.¹¹

Figura 1.3. Modelos estruturais de diferentes tipos de zeólitas (A). Imagem de microscopia eletrônica de transmissão de alta resolução para uma zeólita (B). Barra com tamanho de 3 nm.¹¹



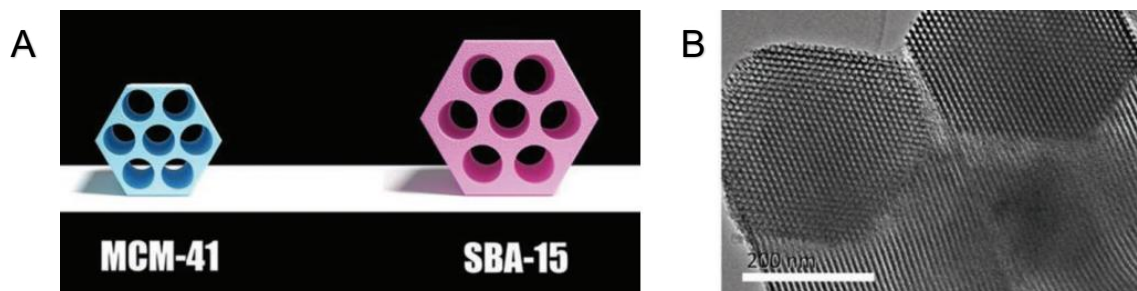
Fonte: Imagem adaptada de Zhao *et al*, Adv. Mater., **29**, 1701139 (2017).¹¹ Reprodução autorizada por © 2017 WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim.

Devido à sua estrutura porosa e à elevada estabilidade térmica e química, as zeólitas são amplamente produzidas, tanto por extração mineral quanto por síntese, visando aplicações em processos industriais, especialmente como catalisadores heterogêneos. O craqueamento de petróleo para a geração de combustíveis de maior valor, a alquilação e isomerização de hidrocarbonetos e a produção de olefinas a partir de metanol são algumas das aplicações mais exploradas.⁶ Após uso, o material pode ser novamente aplicado posteriormente à reativação pela combustão de resíduos de hidrocarbonetos do material.¹¹

Apesar da propícia aplicação em indústria petroquímica, o uso de zeólitas em outros campos é limitado em decorrência do baixo diâmetro de poro, o que impede a difusão de moléculas maiores. Ademais, a limitada versatilidade de composição química restringe seu uso principalmente como um catalisador ácido.¹¹ Assim, as limitações inerentes a essa classe de materiais impulsionaram o desenvolvimento de estruturas porosas com maior diversidade estrutural e de composição, ampliando significativamente as possibilidades de aplicações catalíticas ao longo dos anos seguintes.

Na década de 90 difundiu-se o desenvolvimento de sílicas mesoporosas como a MCM-41 e a SBA-15. A síntese desses materiais consiste da formação de dióxido de silício (SiO_2) a partir de uma fonte de sílica hidrolisável, como tetraetóxisilano, em uma solução contendo micelas cilíndricas de surfactantes ou copolímeros em blocos.⁶ Dessa forma, o crescimento da sílica ocorre na superfície das micelas, formando tubos ocos após remoção do *template* via calcinação (Figura 1.4).⁶ O resultado são materiais com poros na faixa mesoporosa (entre 2 e 50 nm) e ASE tipicamente em torno de $1500 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$.

Figura 1.4: Modelos estruturais de sílicas mesoporosas (A). Imagem de microscopia eletrônica de transmissão de SBA-15 (B). Barra com tamanho de 200 nm.¹¹



Fonte: Imagem adaptada de Zhao *et al*, Adv. Mater., **29**, 1701139 (2017).¹¹ Reprodução autorizada por © 2017 WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim.

Em comparação às zeólitas, as sílicas mesoporosas oferecem um espectro mais amplo de possibilidades em catálise, devido ao maior diâmetro de poros e à elevada capacidade de funcionalização da superfície. No entanto, essas vantagens vêm acompanhadas de menor estabilidade relativa e da necessidade do uso de *templates* durante a síntese.

Esses materiais são classificados como semicristalinos: os poros apresentam estrutura altamente ordenada, porém os átomos que compõem as paredes são distribuídos aleatoriamente, com característica amorfa. A falta de cristalinidade da sílica a torna mais suscetível a degradação, como exemplo a MCM-41, que é completamente destruída ao ser exposta ao ar e à temperatura ambiente por cerca de 3 meses.^{6,11}

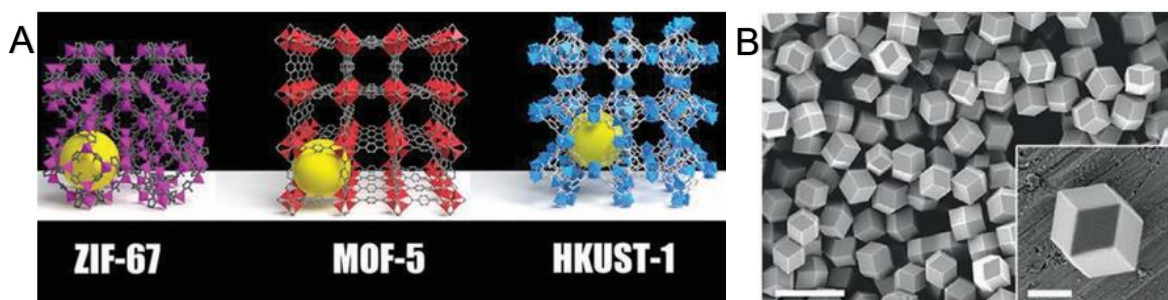
Embora as sílicas mesoporosas, por natureza, não apresentem atividade catalítica significativa, elas são amplamente empregadas como suportes catalíticos após modificações estruturais e químicas. Entre essas modificações, destacam-se a impregnação com metais (como por exemplo Al^{3+} e Ti^{4+}), a introdução de grupos funcionais orgânicos ou a incorporação de complexos organometálicos.⁶

No final do século XX uma nova classe de materiais porosos cristalinos foi descoberta independentemente por 3 grupos de pesquisa distintos,^{*} sendo batizados como *Metal-Organic Frameworks* (MOFs).⁶ Os materiais dessa classe são construídos a partir da ligação de nós inorgânicos, seja um íon metálico individual ou um cluster, com ligantes orgânicos rígidos para formar uma rede tridimensional (Figura 1.5).¹¹ O principal diferencial desta classe em relação às demais é que as paredes ou as colunas da estrutura tem as dimensões de somente alguns átomos, a depender das dimensões do ligante orgânico. Isso permite que materiais com ASE entre cerca de 1000 à 7000 $\text{m}^2 \text{g}^{-1}$ sejam sintetizados, figurando entre a classe de materiais com

^{*} Grupos liderados pelos Profs. Omar Yaghi, Susumi Kitagawa e Gerard Férey.

a maior porosidade conquistada.^{11,12} Além disso, as dimensões de tamanho de poros podem ser finamente ajustadas em uma faixa entre 0,5 e 10 nm, decorrentes das estruturas e composições dos ligantes e centros metálicos.

Figura 1.5: Modelos estruturais de MOFs (A). Imagens de microscopia eletrônica de varredura de um MOF (B). Barras com tamanhos igual a 2 μm e 500 nm.¹¹

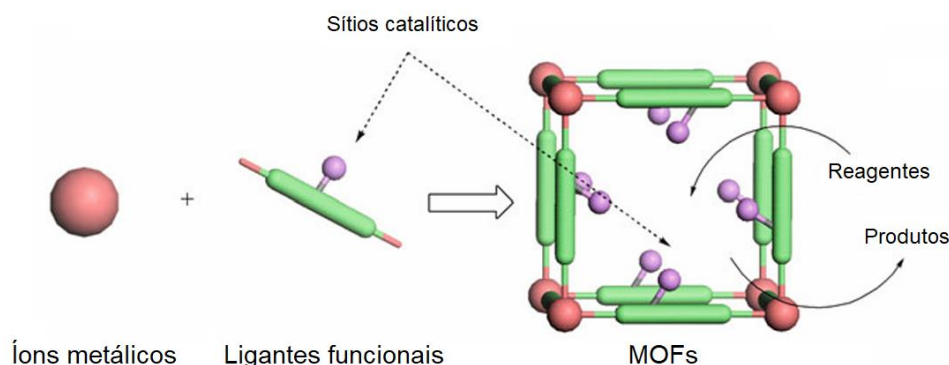


Fonte: Imagem adaptada de Zhao *et al*, Adv. Mater., **29**, 1701139 (2017).¹¹ Reprodução autorizada por © 2017 WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim.

A ampla variedade de ligantes orgânicos disponíveis, aliada à possibilidade de combinação com praticamente qualquer metal de transição, torna as possibilidades de síntese desses materiais virtualmente ilimitadas.^{6,11} Até os dias atuais, mais de 20 mil estruturas diferentes de MOFs foram alcançadas.¹³ Essa diversidade sintética permite um design estrutural altamente ajustável, ideal para aplicações que exigem controle preciso das dimensões porosas do material. Por este motivo, MOFs vem sendo largamente explorados em aplicações como adsorção e separação de gases, captura de CO₂ e armazenagem de hidrogênio e metano.^{6,12} Em processos de separação de gases, como no caso de hidrocarbonetos, pequenas variações no diâmetro e na geometria dos poros podem influenciar significativamente a seletividade, favorecendo a retenção de determinadas espécies em detrimento de outras.¹²

Apesar de apresentar tal controle estrutural impossível de se alcançar com materiais porosos rígidos, como zeólitas e sílicas mesoporosas, o uso de MOFs em catálise é relativamente limitado.^{6,12} Em alguns casos, o centro metálico ou o cluster da estrutura pode atuar como sítio catalítico ativo, atuando como ácido de Lewis. Entretanto, usualmente o metal não apresenta centros de coordenação disponíveis para a interação de outras espécies além dos próprios ligantes da estrutura tridimensional.⁶ Desse modo, a principal estratégia do uso de MOFs em catálise se sustenta principalmente na utilização de ligantes orgânicos funcionalizados com grupos pendentes (Figura 1.6). Esses grupos podem atuar diretamente como catalisador ou ainda para coordenação com íons metálicos, que funcionariam como centros metálicos ativos na catálise.⁶

Figura 1.6. Esquema mostrando a estrutura genérica de um MOF com sítios catalíticos provenientes da estrutura dos ligantes.



Fonte: Imagem adaptada de Ma & Lin, *Designing Metal-Organic Frameworks for Catalytic Applications*. In: Schröder, M. (eds) *Functional Metal-Organic Frameworks: Gas Storage, Separation and Catalysis*. Topics in Current Chemistry, vol 293. Springer, Berlin, Heidelberg.¹⁴ Reprodução autorizada por © 2009, Springer.

Contudo, a principal limitação dessa classe de materiais para aplicação em catálise é a sua estabilidade estrutural.⁶ Alguns dos MOFs mais amplamente estudados e reconhecidos por sua estabilidade foram submetidos a testes de integridade estrutural, sendo expostos a diferentes meios, como água em distintos pHs, solução de peróxido de hidrogênio ou simplesmente armazenados na presença de ar atmosférico. Ao longo de dias ou meses, a integridade das estruturas foi avaliada com base na perda de cristalinidade e porosidade, revelando que poucos MOFs resistem sem degradação ou deterioração parcial sob a maioria das condições impostas.¹⁵ Apesar da baixa lixiviação de metal devido à forte interação com os ligantes orgânicos, a estabilidade limitada nessas condições restringe sua aplicabilidade. Além disso, os MOFs apresentam estabilidade térmica inferior quando comparados a materiais porosos clássicos, como zeólitas e sílicas mesoporosas (Tabela 1.1).⁶

Tabela 1.1. Comparação de propriedades das seguintes classes de materiais porosos: zeólitas, sílicas mesoporosas, MOFs e *covalent organic frameworks* (COFs).^{11,16}

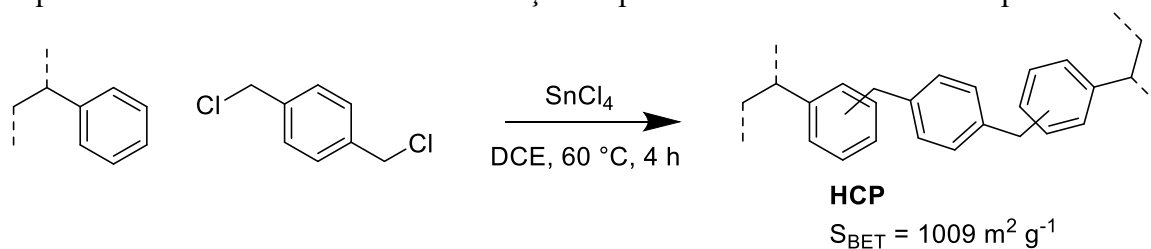
Propriedades	Zeólitas	Sílicas Mesoporosas	MOFs	COFs
Cristalino	Sim	Parede amorfa	Sim	Sim
Diâmetro de Poro	≤ 1 nm	2-50 nm	0.5 – 10 nm	Usualmente até ± 5 nm
Área Superficial Específica	< 700 m ² /g	< 2000 m ² /g	1000-7000 m ² /g	< 4200 m ² /g
Estabilidade Térmica	Alta	Média	De baixa à média	De média a alta (até 600 °C)
Estabilidade Química	Alta	De baixa à média	De baixa à média	De baixa à alta

Versatilidade Química	Baixa	De média à baixa	Alta	Alta
Exemplos	Tipo Y, Tipo beta, ZSM-5	MCM-41, SBA-15	MOF-5, UiO-66, ZIF-8, NU-100	COF-5, CTF-1, COF-300

No contexto de materiais porosos para aplicação em catálise, busca-se materiais com versatilidade química equiparável aos MOFs, porém com estabilidades química e térmica mais próximas aos materiais rígidos. Assim, pesquisas acerca do desenvolvimento de polímeros orgânicos porosos (POPs) estáveis e de baixa densidade vem sendo difundidas.¹⁷ Nessa classe de materiais, elementos de baixo peso molecular são unidos por ligações covalentes fortes em redes bi/tridimensionais, conferindo alta área superficial específica ao material devido à porosidade formada.¹⁷

1.2 POLÍMEROS ORGÂNICOS POROSOS (POPS) E OS PRIMEIROS COVALENT ORGANIC FRAMEWORKS (COFS)

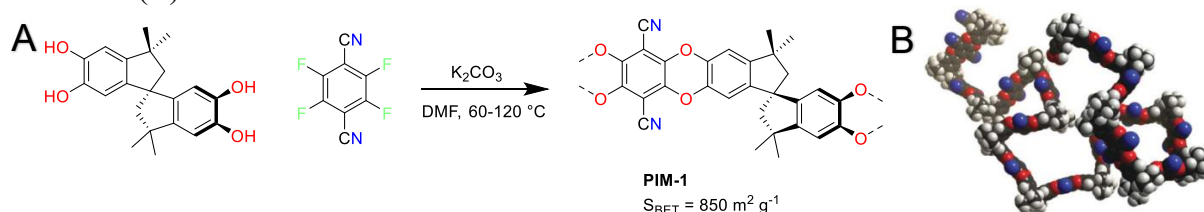
Os POPs podem ser convenientemente classificados em diversas subclasses, dependendo da cristalinidade do material e dos tipos de ligações químicas formadas durante a síntese.¹⁷ Embora o campo dos POPs tenha ganhado destaque nos últimos anos, há registros de materiais que se enquadram nessa categoria há cerca de 90 anos, como os *hypercrosslinked polymers* (HCPs). Esses materiais são geralmente obtidos por meio de reticulação intensiva de polímeros em solução, utilizando moléculas rígidas como agentes de *crosslinking*. O processo de reticulação restringe a conformação das cadeias poliméricas, fixando-as em posições definidas e resultando em materiais com alta porosidade intrínseca. Um exemplo clássico foi reportado na década de 1970 por Davankov e colaboradores, que desenvolveram um HCP a partir da reticulação de poliestireno com agentes como dicloreto de para-xileno, via reações de Friedel-Crafts (Esquema 1.1). Observou-se que ao se fornecer condições experimentais que favorecessem um maior grau de reticulação, a ASE do material aumentava significativamente, sendo possível atingir valores de até $1009 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$. O elevado grau de reticulação confere à cadeia polimérica rigidez suficiente para evitar o colapso estrutural após a remoção do solvente.^{17,18}

Esquema 1.1. Síntese de HCP via reticulação de poliestireno com dicloreto de para-xileno.¹⁷

Fonte: elaborada pelo autor.

Outra classe de POP que merece destaque são os polímeros de microporosidade intrínseca (PIMs), descobertos ainda no início deste século. Diferentemente das outras subclasses de POPs, esses polímeros são completamente lineares, porém com seções completamente rígidas e regiões que mudam a direção de crescimento da cadeia, fazendo com que o empacotamento das moléculas poliméricas seja dificultado, gerando assim regiões porosas (Figura 1.7).¹⁹ Uma característica exclusiva dos PIMs em relação aos POPs convencionais é sua solubilidade em solventes orgânicos, o que permite a processabilidade desses materiais, por exemplo, para a produção de membranas porosas.¹⁹ Os primeiros PIMs baseavam-se na reação de substituição nucleofílica aromática de benzenodíols com difluorobenzenos, como o PIM-1, que apresenta um ASE de até $850 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ (Figura 1.7). Desde então, o estudo e desenvolvimento de novas estruturas de PIMs se expandiu significativamente, com a introdução de arquiteturas baseadas na formação de imidas, bases de Tröger, entre outras variações estruturais.²⁰

Figura 1.7. Representação da síntese do PIM-1 (A). Modelo molecular de seção de uma cadeia de PIM-1 (B).^{17,19}



Fonte: (A) elaborada pelo autor. (B) Imagem de McKeown & Budd, *Chem. Soc. Rev.*, **35**, 675-683 (2006).¹⁹ Reprodução autorizada por © *Royal Society of Chemistry*

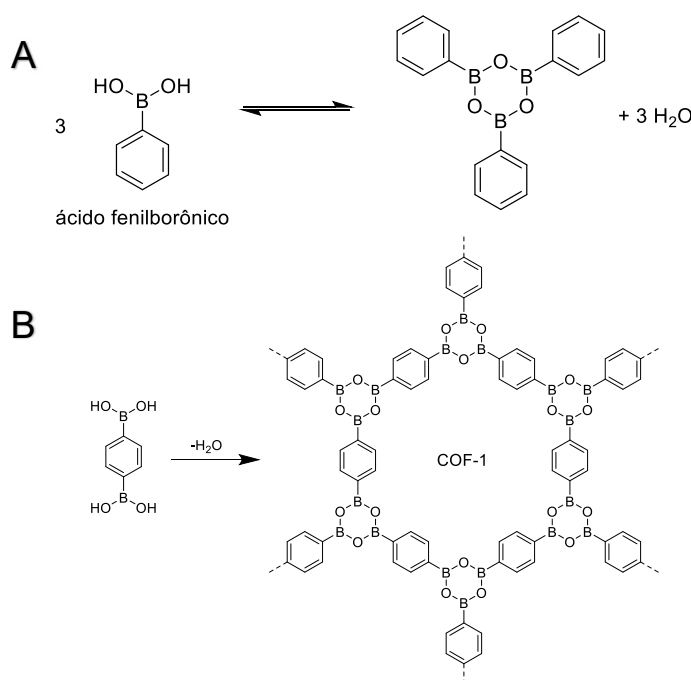
Embora frequentemente considerados uma classe distinta, os *covalent organic frameworks* (COFs)[†] podem ser interpretados como uma subcategoria dos POPs. Os COFs foram primeiramente relatados em 2005, pelo grupo do Prof. Omar Yaghi, também creditado

[†] Os termos “*covalent organic framework*” e “*covalent triazine framework*” podem ser traduzidos, respectivamente, como “rede orgânica covalente” e “rede de triazina covalente”. No entanto, opta-se por manter as expressões e siglas em inglês ao longo do texto, uma vez que são predominantemente utilizadas dessa forma na literatura científica.

pela descoberta dos MOFs.²¹ Nesse trabalho pioneiro, observou-se que um ácido diborônico poderia polimerizar consigo mesmo ou com o hexahidroxitrifênileno, resultando na formação de estruturas altamente ordenadas.

Ácidos borônicos podem sofrer reações de desidratação reversível para a formação da boroxina substituídas, molécula plana com grupos substituintes dispostos a 120° uns dos outros (Esquema 1.2A). Inspirado por essa reação, foi averiguada a desidratação do ácido p-fenilendiborônico em uma série de condições experimentais para a formação de polímeros. Observou-se que ao aquecer uma solução do monômero em uma mistura de solventes 1:1 mesitileno e dioxano à 120 °C por 3 dias, um sólido branco é formado (COF-1, Esquema 1.2B).²¹

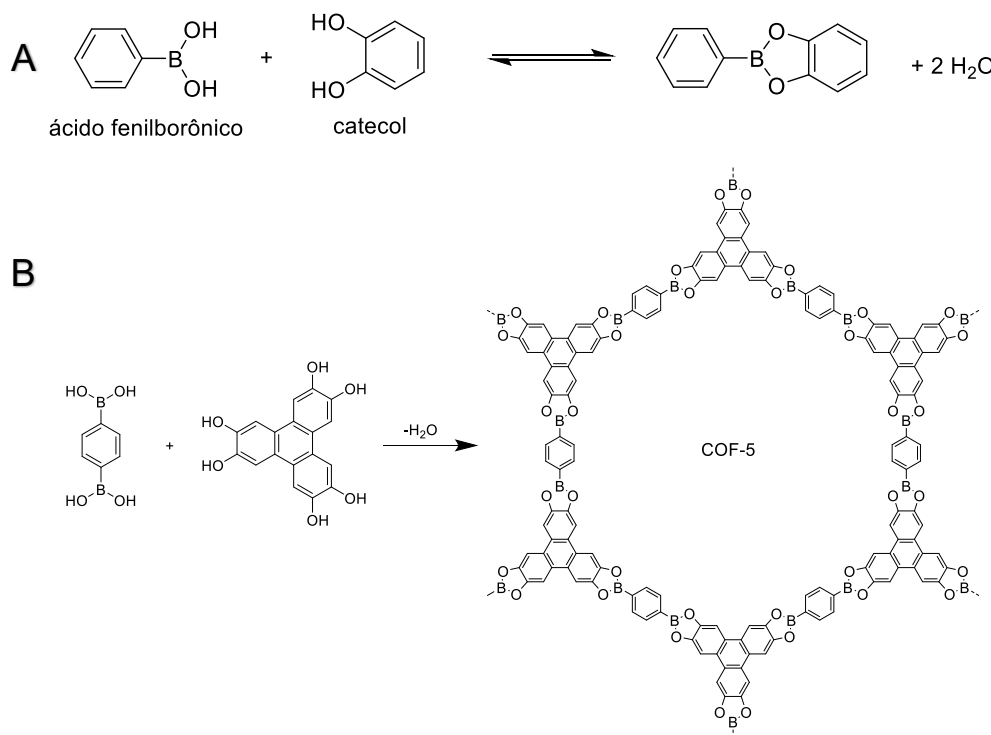
Esquema 1.2. Representação da ciclização do ácido fenilborônico em trifenilboroxina (A) e da polimerização do ácido p-fenildiborônico para formação do COF-1 (B).



Fonte: elaborado pelo autor.

Em uma segunda abordagem, investigou-se a reação de polimerização pela formação de éster borônico, como na reação modelo entre ácido fenilborônico com catecol (Esquema 1.3A). A partir de uma molécula com três grupos benzenodíols fundidos em uma estrutura plana, fez-se a polimerização juntamente com o ácido borônico na mesma mistura de solvente anterior à 100 °C por 3 dias, obtendo-se o produto COF-5 como um sólido cinza claro (Esquema 1.3B).²¹

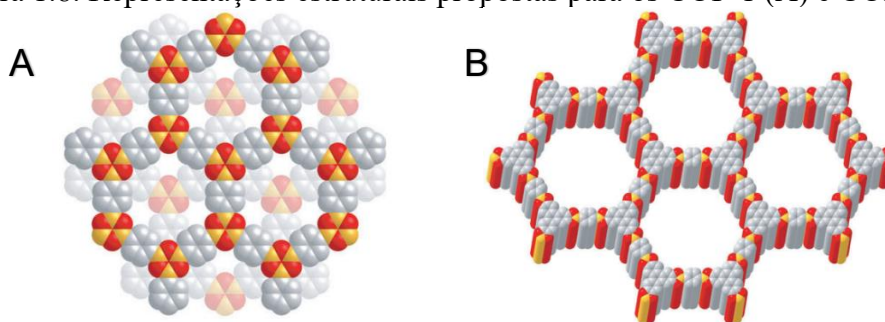
Esquema 1.3. Representação da reação do ácido fenilborônico com catecol para formação de um éster borônico (A) e da polimerização do COF-5 (B).



Fonte: elaborado pelo autor.

Os materiais obtidos apresentaram sinais bem resolvidos de difração de raios X de pó (XRPD), evidenciando a alta cristalinidade decorrente do elevado grau de ordenação no empilhamento das estruturas formadas. Com base nas análises de XRPD e em simulações computacionais, foram propostas as estruturas representadas na Figura 1.8. A elevada cristalinidade permitiu a obtenção de informações detalhadas sobre a topologia e as distâncias intercamadas dos materiais. Além disso, os materiais apresentaram porosidade permanente considerável, sendo calculados valores de ASE igual a 640 m² g⁻¹ e 1590 m² g⁻¹ para COF-1 e COF-5, respectivamente.²¹

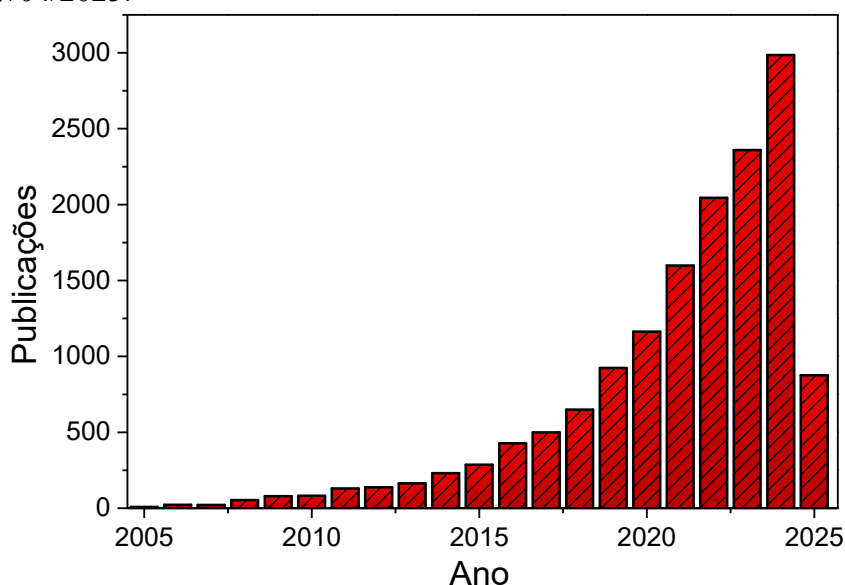
Figura 1.8. Representações estruturais propostas para os COF-1 (A) e COF-5 (B).²¹



Fonte: Imagens de Côté *et al*, Science, **310**, 1166-1170 (2005).²¹ Reprodução autorizada por © 2005, The American Association for the Advancement of Science

As características excepcionais desses materiais, como a elevada porosidade e a alta cristalinidade, têm motivado diversos grupos de pesquisa a explorar com maior profundidade suas propriedades físicas e químicas. Esse interesse crescente também impulsionou a síntese de uma gama mais diversificada de estruturas, bem como a investigação em várias aplicações. Até o momento, os estudos sobre COFs vêm apresentando um crescimento exponencial, refletindo avanços expressivos tanto na ciência básica quanto na pesquisa aplicada (Figura 1.9).²²

Figura 1.9. Distribuição de artigos contando os termos “covalent organic frameworks” ao longo dos anos. Gráfico gerado com dados obtidos a partir de buscas realizadas na plataforma *Web of Science* em 17/04/2025.



Fonte: elaborado pelo autor.

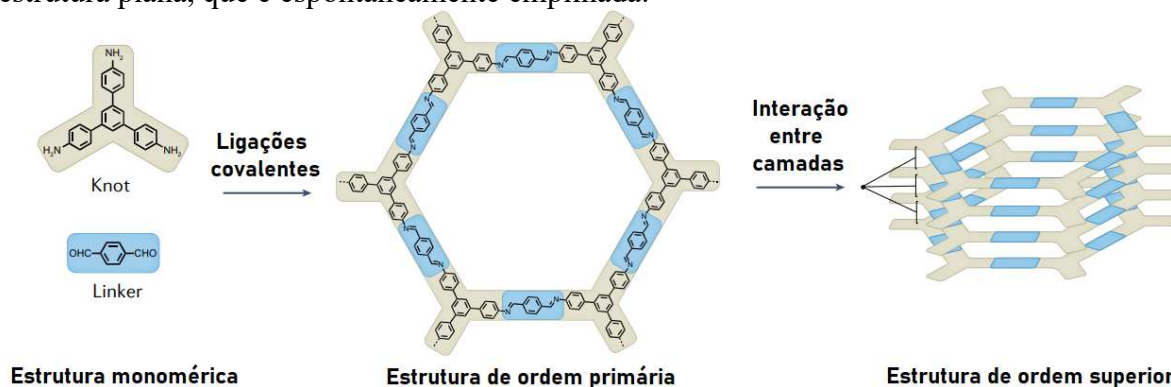
1.3 TOPOLOGIA E TIPOS DE LIGAÇÃO EM COFS

Em ambas as abordagens sintéticas do COF-1 e COF-5, tem-se monômeros planos e rígidos que direcionam o padrão geométrico do crescimento da cadeia polimérica de modo ordenado ao longo de um plano. Tal ordenamento dos centros reativos dos monômeros, também conhecido por *building blocks* no contexto de COFs, é conquistado com moléculas com átomos em posições fixas no espaço tridimensional, geralmente por moléculas com anéis aromáticos fundidos ou altamente conjugadas. Preferencialmente evitam-se moléculas com muitos graus de liberdade rotacionais de modo a minimizar a população de diferentes conformeros. Os centros reativos dos monômeros direcionam a posição da próxima unidade monomérica, onde a repetição do processo dá sequência a uma topologia pré-designada.^{23,24}

Nos casos das sínteses do COF-1 e COF-5, o confinamento de crescimento das cadeias ao longo do plano resulta em uma estrutura hexagonal. No caso do COF-1, a ciclização em

boroxina requer 3 ácidos borônicos, induzindo precisamente a um alinhamento de 120° entre os grupos fenilas. Dessa forma, a geometria hexagonal é definida pela rigidez dos grupos fenilas e do direcionamento que é imposto à molécula pela formação de boroxina. No caso do COF-5, o padrão hexagonal é especificamente conquistado a partir da estrutura dos monômeros. Neste material a polimerização ocorre a partir da reação de moléculas distintas, formando uma conexão linear entre as unidades de trifenileno. Desse modo, a geometria de reticulação é completamente proveniente da geometria molecular dos monômeros. Assim, emprega-se uma molécula contendo grupos dióis igualmente espaçados em um plano fixo, que acarreta no direcionamento de polimerização e na indução da geometria presumível. No âmbito dos COFs, geralmente os *building blocks* podem ser divididos em *knots* e *linkers*: os primeiros sendo moléculas com múltiplos pontos reativos que permitem a reticulação da polimerização e que se situam no vértice da geometria formada, e os segundos sendo moléculas com múltiplos pontos reativos responsáveis por conectar os *knots* (Figura 1.10).²³

Figura 1.10. Representação de formação de COF. Os monômeros polimerizam em uma estrutura plana, que é espontaneamente empilhada.²³



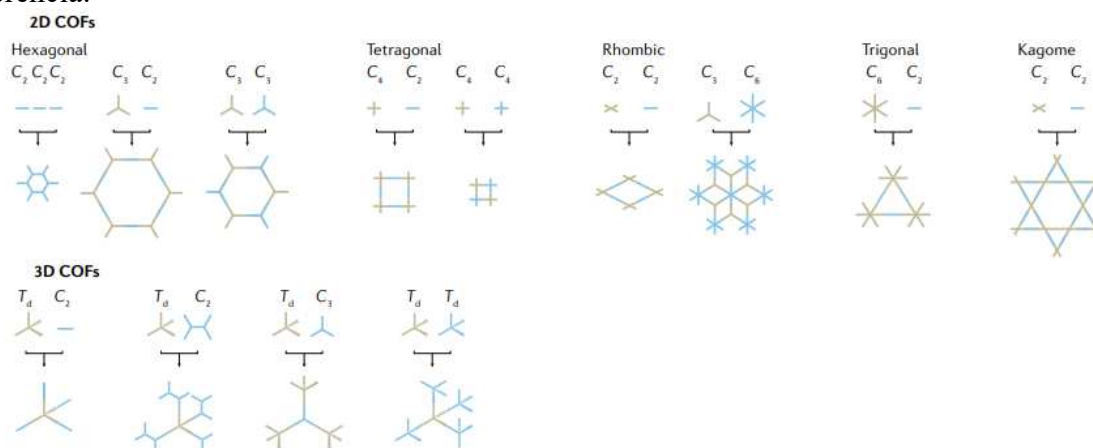
Fonte: Imagens de Tan *et al*, Nature Reviews Methods Primers, **3**, 1 (2023).²³ Reprodução autorizada por © 2023, Springer Nature Limited.

O processo de polimerização leva à formação de nanofolhas, que se empilham espontaneamente em estruturas de ordem superior devido às interações não covalentes π - π , originando materiais com camadas estendidas denominadas como COFs. A cristalinidade desses materiais decorre do arranjo organizado a longo alcance, enquanto a porosidade resulta da presença de nanocanais monodimensionais, formados pelo empilhamento estrutural altamente ordenado.

A partir de diferentes geometrias e simetrias de *building blocks* desenvolvidos, foi possível obter COFs com diferentes topologias. Além da topologia hexagonal, mais comumente alcançada devido a relativa simplicidade simétrica dos monômeros, COFs de topologia

tetragonal, rômbrica, trigonal e kagome já puderam ser sintetizadas, além de outros (Figura 1.11).²³ Todas essas topologias são características de COFs bidimensionais, onde o crescimento da cadeia polimérica ocorre nos eixos x e y, enquanto o empilhamento via interações intermoleculares ocorre no eixo z.

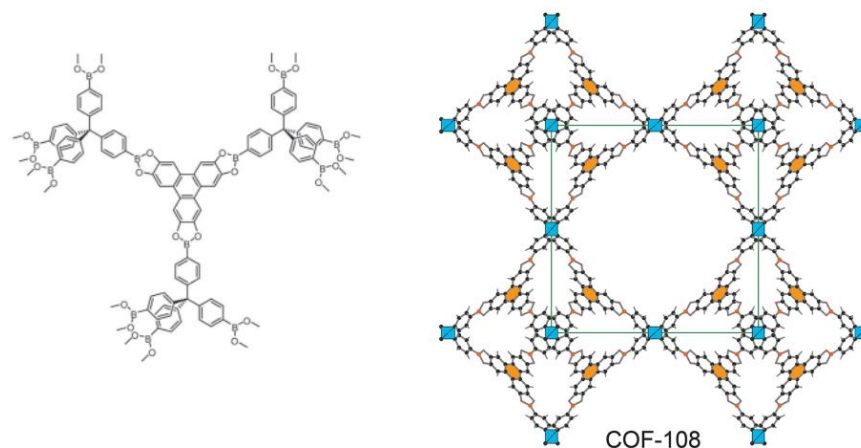
Figura 1.11. Diagramas topológicos para o design de COFs 2Ds e 3Ds. Imagem adaptada da referência.²³



Fonte: Imagens de Tan *et al*, Nature Reviews Methods Primers, **3**, 1 (2023).²³ Reprodução autorizada por © 2023, Springer Nature Limited.

Pouco tempo após a descoberta dos primeiros materiais dessa classe, foi relatada a síntese dos primeiros COFs com topologia tridimensional (3D).²⁵ Baseado novamente na formação de boroxinas e ésteres borônicos, *building blocks* com geometria tetraédrica foram polimerizados para um crescimento ordenado e rígido ao longo de um espaço tridimensional (Figura 1.12).²⁵ Apesar de frequentemente apresentarem porosidade maior em comparação aos COFs 2D, uma série de fatores são vistos como desvantajosos para esses materiais. As redes poliméricas frequentemente se emaranham e interpenetram, tornando o design de síntese mais difícil e a estrutura imprevisível.²³ Para alcançar topologias 3Ds, é frequentemente necessário que um dos *building blocks* contenha um átomo central com hibridização sp^3 , geralmente C ou Si, que direcionam suas ligações em ângulos igualmente espaçadas ao longo do espaço tridimensional. Dessa forma, a conjugação ao longo da estrutura é descontinuada pelos centros sp^3 , o que restringe os COFs 3Ds frente aos 2Ds em aplicações onde a condução de elétrons ao longo da rede polimérica é essencial.²³ Além disso, a obtenção de *building blocks* tetraédricos frequentemente exige uma série de etapas sintéticas, o que restringe as aplicações devido ao alto custo dos reagentes empregados.

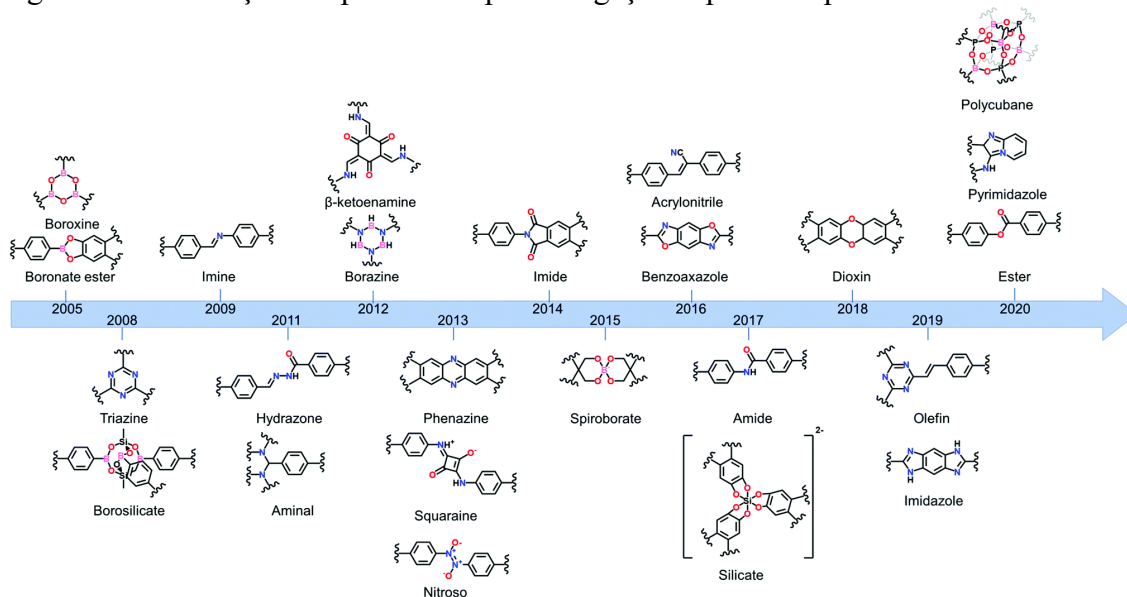
Figura 1.12. Representação da estrutura molecular do COF-108, material com topologia 3D produzido a partir de monômeros tetraédricos.²⁵



Fonte: Imagens de El-Kaderi *et al*, Science, **316**, 268-272 (2007).²⁵ Reprodução autorizada por © 2007, The American Association for the Advancement of Science

Inicialmente restritas à formação de ligações B–O, as metodologias de síntese de COFs evoluíram significativamente, permitindo a obtenção de materiais baseados em uma ampla variedade de ligações covalentes.²⁶ A formação de triazinas a partir da ciclização/trimerização de grupos ciano e a formação de iminas a partir da condensação de grupos amina e aldeídos são atualmente as estratégias sintéticas mais amplamente empregadas para a síntese de COFs.²³ Contudo, materiais sintetizados a partir da formação de outros tipos de ligação como C=N, como em azinas e hidrazonas, C–N, em amidas e imidas, C=C, via reações de acoplamento ou condensação aldólica, e C–O, em ésteres, já foram reportados (Figura 1.13).

Figura 1.13. Evolução temporal dos tipos de ligação explorados para a síntese de COFs.²⁶



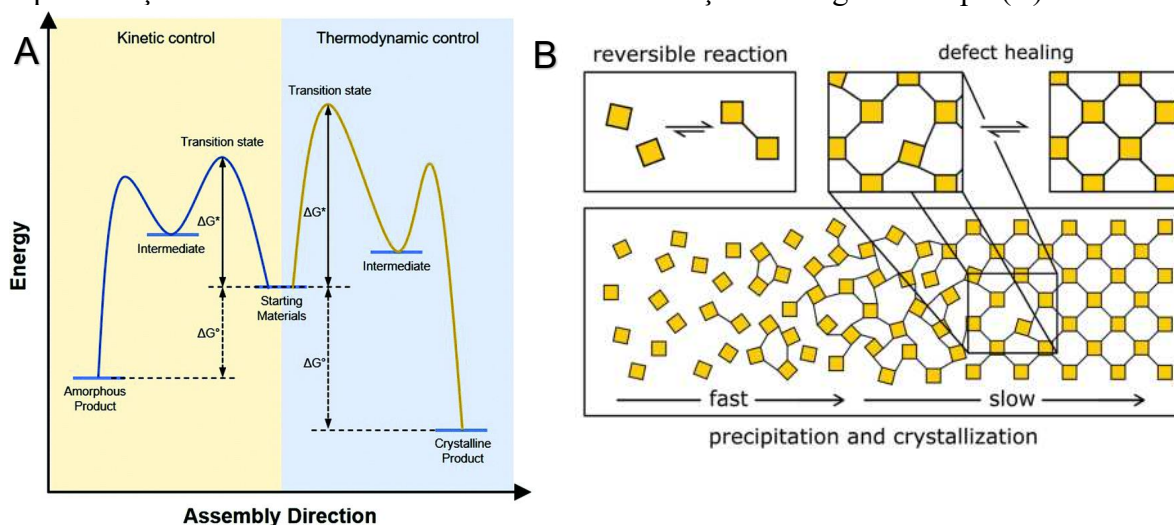
Fonte: Imagem de Bourda *et al*, Mater. Adv., **2**, 2811-2845 (2021).²⁶ Trabalho publicado em acesso aberto aos termos da licença Creative Commons CC BY.

1.4 CRISTALINIDADE E REVERSIBILIDADE DE LIGAÇÃO EM COFS

Um fator crítico para a obtenção de um material cristalino é a reversibilidade da ligação formada. Os primeiros materiais dessa classe, COF-1 e COF-5, são extremamente sensíveis a presença de água, uma vez que as ligações B-O são rompidas em uma reação de hidrólise. De fato, as condições reacionais empregadas para a síntese desses COFs intencionalmente permitem que a reação reversa ocorra. Tomando o COF-1 como exemplo, assim que um grupo boroxina é formado, três moléculas de água são liberadas no meio reacional. Quando a reação é conduzida em sistema aberto, a água escapa, impedindo a reversibilidade e, conseqüentemente, levando à formação de um sólido amorfo.²¹

A estrutura de menor energia livre dos COFs projetados tem caráter cristalino. Tomando como exemplo os COFs 2Ds, a cristalinidade é um indicativo do empilhamento ordenado e simétrico dos planos dispostos em alta ordem estrutural devido às interações intermoleculares π - π e de efeito hidrofóbico. Contudo, é sugerido que a formação de ligações no sistema reacional resulta na polimerização com orientação aleatória, resultando em uma estrutura amorfa em um primeiro momento.²⁷ A estratégia mais amplamente empregada para a síntese de COFs com alta cristalinidade é de fornecer tempo e energia necessária para que a reversibilidade de reação no sistema leve a uma estrutura com mínimos defeitos topológicos, e logo à um produto cristalino (Figura 1.14). Tal estratégia é frequentemente referida como mecanismo de erro-correção.^{26,28} Contrariamente, outro trabalho relatado sugere, a partir do estudo de cinética de formação dos COFs, que esses materiais se originam inicialmente por meio da geração de nanofolhas no meio reacional. Essas nanofolhas passam por um estágio de agregação desordenada inicial, seguido por uma organização gradual e crescimento ao longo dos planos poliméricos, culminando na formação de partículas cristalinas ao longo do tempo.²⁹

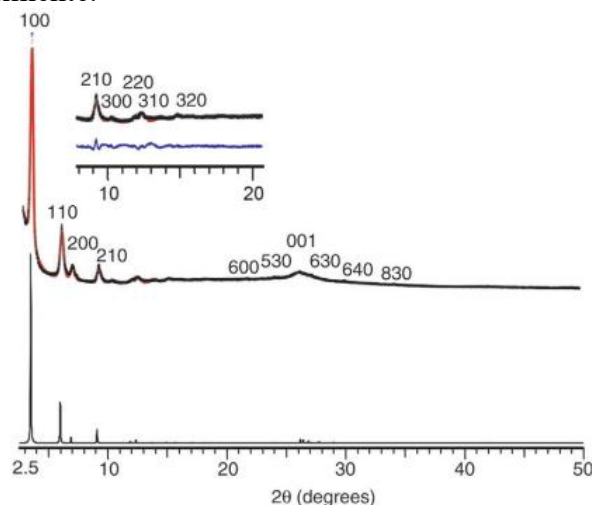
Figura 1.14. Perfil da energia livre de Gibbs da formação de produto cristalino ou amorfo (A). Representação elucidativa do mecanismo de erro-correção ao longo do tempo (B).^{26,28}



Fonte: (A) Imagem de Bourda et al, Mater. Adv., **2**, 2811-2845, (2021).²⁶ Trabalho publicado em acesso aberto aos termos da licença Creative Commons CC BY. (B) Imagem de Haase & Lötsch, Chem. Soc. Rev., **49**, 8469-8500, (2020).²⁸ Trabalho publicado em acesso aberto aos termos da licença Creative Commons CC BY.

Nas condições empregadas para a síntese do COF-1 (com o frasco fechado, à 120°C por 3 dias), a boroxina formada é constantemente hidrolisada e recomposta, em um processo dinâmico que ocorre repetidamente. Essa reversibilidade permite o rearranjo estrutural gradual, favorecendo o desenvolvimento de cristalinidade ao longo do tempo. De fato, há uma relação inversa entre a cristalinidade e a estabilidade da ligação química formada, onde quanto mais reversível a ligação, maior a possibilidade de reorganização estrutural.²⁸ Assim, COFs baseados na formação de ligações B-O, altamente reversíveis, são consequentemente muito cristalinos, com sinais de XRPD extremamente definidos (Figura 1.15A). Por outro lado, a baixa estabilidade da ligação formada limita severamente as aplicações desse tipo de COF.

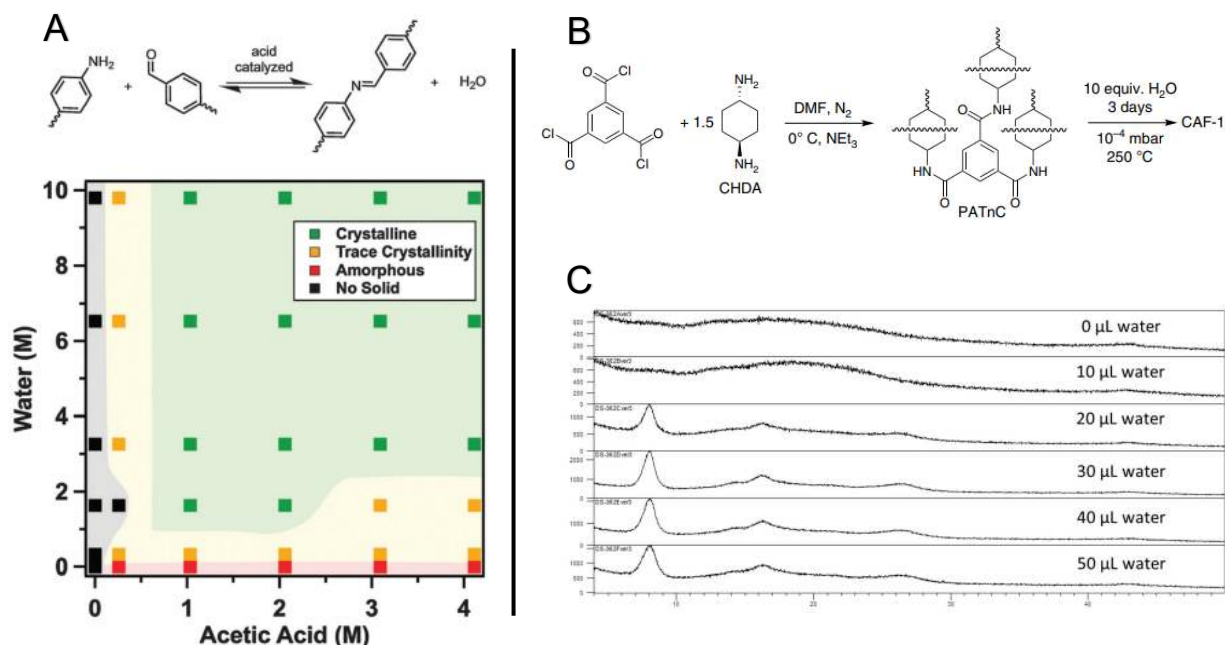
Figura 1.15. Difratoograma experimental de XRPD do COF-5 sobreposto ao perfil de difração calculado computacionalmente.²¹



Fonte: Imagens de Côté *et al*, Science, **310**, 1166-1170 (2005).²¹ Reprodução autorizada por © 2005, The American Association for the Advancement of Science

Os conceitos que relacionam cristalinidade e reversibilidade das reações são amplamente aplicáveis à maioria dos COFs. A síntese de COFs baseados na formação de iminas geralmente é realizada em mistura de solventes, como dioxano e ácido acético aquoso.³⁰ Estudos demonstraram que a cristalinidade desses materiais depende fortemente da quantidade de água presente no meio reacional, essencial para permitir a reação reversa, bem como da concentração do catalisador ácido.²⁷ Sem a adição do catalisador nenhum produto sólido é formado, enquanto que a ausência de água promove somente a formação de sólidos amorfos. Com o aumento da concentração de água no meio, o mecanismo de correção de erros estruturais é favorecido, e o material formado passa a apresentar cristalinidade (Figura 1.16A).²⁷ Em outro estudo recente, COFs baseados na formação de grupos imida puderam ser sintetizados com alto grau de cristalinidade em atmosfera de gás inerte ou mesmo de ar atmosférico. Contudo, quando o frasco reacional é evacuado previamente à reação, somente um produto amorfo é obtido. Devido as alta temperaturas de síntese (160-170 °C), a água presente no meio reacional previamente evacuado vaporiza completamente, em oposição à reação feita a pressão atmosférica, onde parte da água adicionada permanece em solução e permite promover a hidrólise das ligações formadas.³¹

Figura 1.16. Gráfico mostrando a influência da concentração de catalisador e de água na cristalinidade do COF formado (A). Rota sintética do COF baseado em ligação imida (B). Espectros de XRPD nas reações de reversibilidade dos polímeros em diferentes quantidades de água (C).^{27,32}



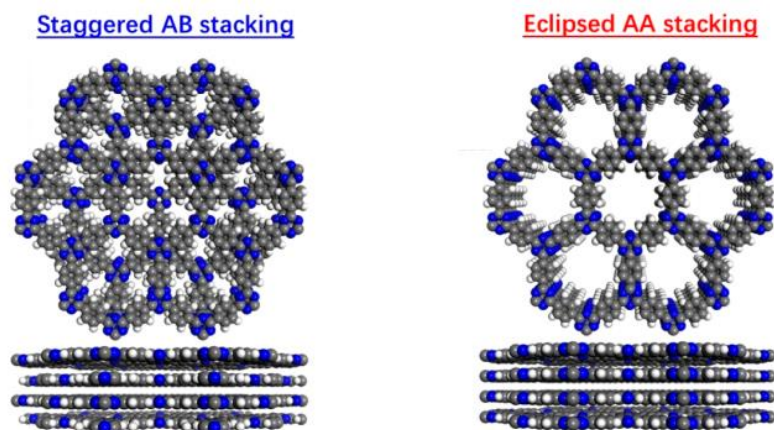
Fonte: (A) Imagem de Smith *et al.*, Chem. Commun., **52**, 3690-3693 (2016).²⁷ Reprodução autorizada por © The Royal Society of Chemistry. (B) e (C) Imagens de Stewart *et al.*, Nature Communications, **8**, 1102, (2017).³² Trabalho publicado em acesso aberto aos termos da licença Creative Commons CC BY.

A polimerização direta de *building blocks* é a abordagem mais comum para a obtenção de COFs, mas não é a única. Também é possível gerar estruturas cristalinas a partir de polímeros amorfos previamente formados. Um exemplo foi relatado por Stewart *et al.*, que sintetizaram um material amorfo baseado em ligações amida, conhecidas por sua alta resistência à hidrólise.³² Inicialmente, o polímero de partida foi obtido por meio da formação de amidas, via reação entre aminas e cloretos de acila. O sólido amorfo resultante foi então submetido a tratamento térmico em reator Parr, a 250 °C por 3 dias, com a adição de diferentes volumes de água (Figura 1.16B). Observou-se que na presença de água um sólido cristalino é formado, resultado do mecanismo de autocorreção, enquanto que na ausência de água o polímero mantém as mesmas características estruturais e continua amorfo (Figura 1.16C).³²

Como já descrito, as camadas poliméricas planas são organizadas para dar origem aos COFs. De modo geral, o empilhamento ocorre de duas formas: eclipsado ou alternado, também podendo ser denominados por empacotamento AA e AB, respectivamente (Figura 1.17). Com a escolha adequada de *building blocks* e de método de condução de síntese, a topologia dos planos poliméricos é bastante previsível.¹² Contudo, o método de empilhamento é regido pelas interações π - π e é dificilmente predito.¹² Por exemplo, nas sínteses pioneiras dos COF-1 e COF-

5, a topologia hexagonal e parâmetros como o diâmetro de poro foram preditos a partir do design de síntese, contudo o empilhamento alternado do COF-1 e eclipsado do COF-5 foram acasos intrinsicamente regidos pelo material formado (Figura 1.8).^{12,21}

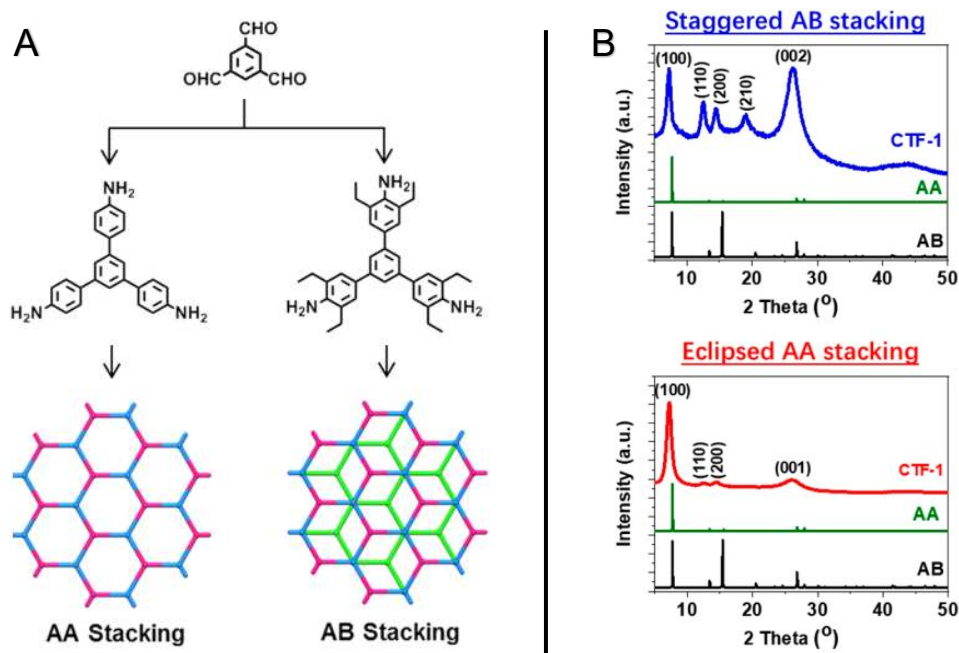
Figura 1.17. Representação estrutural do CTF-1 com padrão de empilhamento alternado e eclipsado.



Fonte: Imagem de Yang *et al.*, J. Am. Chem. Soc., **142**, 6856-6860 (2020).³³ Reprodução autorizada por © 2020, American Chemical Society.

Mudanças estruturais mínimas dos *building blocks* são suficientemente capazes de alterar o padrão de empilhamento dos COFs. Ao adicionar substituintes alquílicos à *knots* contendo grupos amina, os COFs baseados em ligação imina transitam de um empilhamento eclipsado para um padrão alternado devido ao impedimento estérico que os grupos volumosos teriam em um padrão AA (Figura 1.18A).³⁴ Além disso, mesmo mudanças nas condições sintéticas impactam no padrão de empilhamento. Conforme Yang *et al.*, um COF cristalino com padrão de empilhamento alternado sintetizado a partir de metodologias relativamente brandas pôde ser posteriormente convertido ao padrão de empilhamento eclipsado com o emprego de tratamento térmico (Figura 1.18B). Calcula-se que para o material em questão o padrão AA é mais estável por uma diferença de 36 kJ mol^{-1} , contudo a estrutura somente é alcançada em condições sintéticas mais extremas.³³

Figura 1.18. Esquema de design de síntese de diferentes COFs resultando em padrão de empilhamento eclipsado ou alternado (A). Espectros de XRPD de COFs contendo padrão de empilhamento AA e AB (B).^{33,34}



Fonte: (A) Imagem de Wu *et al*, J. Am. Chem. Soc., **140**, 16124-16133 (2018).³³ Reprodução autorizada por © 2018, American Chemical Society. (B) Imagem de Yang *et al*, J. Am. Chem. Soc., **142**, 6856-6860 (2020).³³ Reprodução autorizada por © 2020, American Chemical Society.

1.5 POROSIDADE EM COFS

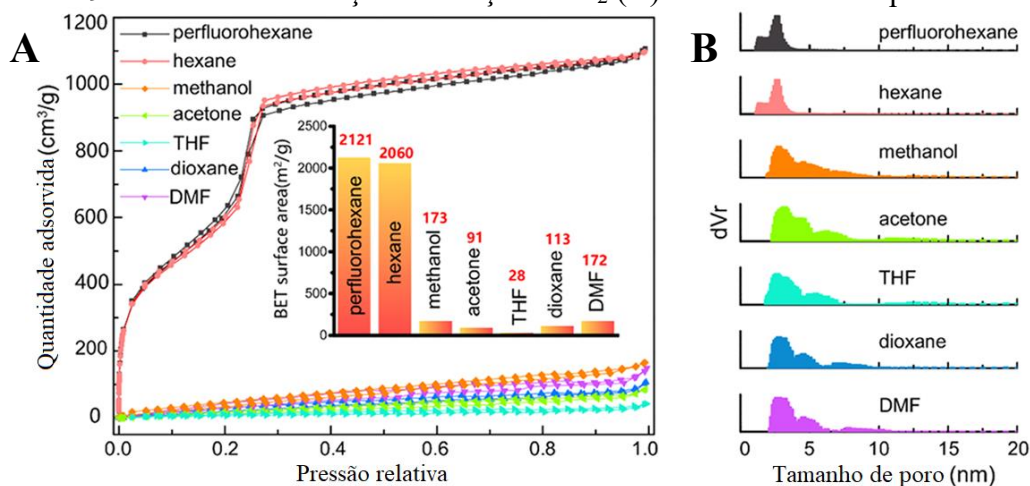
Uma das propriedades mais notáveis dos COFs, e que amplia o leque de aplicações, é a alta porosidade intrínseca, combinada com o controle preciso das dimensões porosas. A porosidade surge da formação de canais cujo sentido de direção é o mesmo do empilhamento das camadas poliméricas. Devido à forte ligação covalente entre os átomos que formam a estrutura e à estabilidade de empilhamento entre os planos, moléculas de solvente e eventuais resíduos de reagentes de síntese podem ser removidos sem que haja colapso estrutural, atribuindo, dessa forma, porosidade permanente aos COFs.¹² Diversos fatores contribuem para a robustez estrutural de COFs, como o tamanho de cristais, tamanho de poros, topologia e funcionalidade.²⁹

Previamente às análises de fisissorção de N₂, devem ser feitas considerações sobre o preparo de amostras dos COFs. Dependendo das características do material e das condições sintéticas, uma etapa de degaseificação muito severa, isto é, com uma temperatura final muito elevada ou com uma rampa de aquecimento muito brusca, pode levar ao colapso estrutural e a perda de porosidade. Para evitar este processo, geralmente faz-se uma etapa de ativação do

material, que neste âmbito se refere ao processo de remoção de moléculas voláteis por meio da troca de solventes contidos nos poros da estrutura e subsequente evacuação.^{6,12} Após a síntese dos COFs, frequentemente faz-se a lavagem do sólido com o mesmo solvente de síntese e com outros de diferentes polaridades para remoção de reagentes e frações oligoméricas. Em sequência são feitos múltiplos ciclos de troca de solvente, tipicamente com etanol e/ou acetona. A baixa tensão superficial desses solventes diminui a energia de adesão do líquido com as paredes do material, o que diminui a energia necessária para a remoção do solvente e minimiza a tensão aplicada à estrutura no momento da evaporação.¹²

A ativação com solventes com baixa tensão superficial é especialmente importante para COFs que são mais susceptíveis a colapso de poros. Enquanto COFs tidos como resistentes tem relativamente a mesma ASE independente do solvente utilizado para ativação, COFs considerados frágeis tem impacto drástico na ASE ao alterar o solvente de ativação, conforme Figura 1.19. Como exemplo, para um COF tido como frágil, a ativação com hexano ou perfluorohexano, solventes de baixa tensão superficial, leva a valores de ASE acima de 2000 m² g⁻¹, em contraste aos demais solventes estudados para ativações, os quais renderam ASE comparativamente baixas (< 180 m² g⁻¹).³⁵

Figura 1.19. Isoterma de adsorção/dessorção de N₂ (A) e DTP calculado por NLDFT (B).

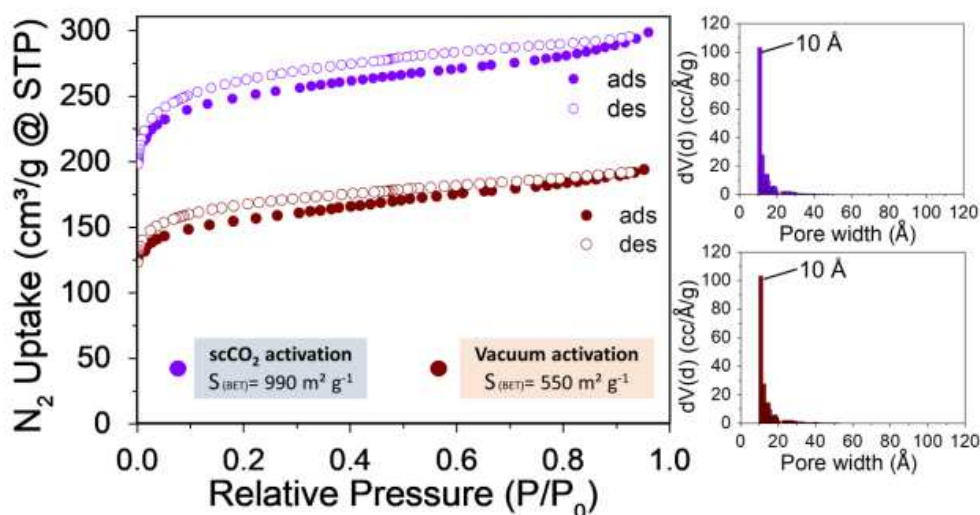


Fonte: Imagens adaptadas de Zhu & Verduzco. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **12**, 33121–33127 (2020).³⁵ Reprodução autorizada pela © 2020, American Chemical Society.

A estratégia atual mais eficiente de ativação envolve o uso de CO₂ supercrítico como solvente de extração. Um fluido supercrítico tem tensão superficial nula, minimizando impactos estruturais. Ademais a remoção poder ser conduzida a frio ou a temperatura ambiente.¹² Em outro exemplo, um COF baseado na formação de iminas apresentou um acréscimo de 80% da

ASE pela ativação empregando CO₂ supercrítico em relação a ativação em extração com etanol com posterior evacuação (Figura 1.20).³⁶

Figura 1.20. Isoterma de fisissorção de N₂ e gráfico de distribuição de tamanho de poros para um COF antes e após ativação com CO₂ supercrítico.³⁶

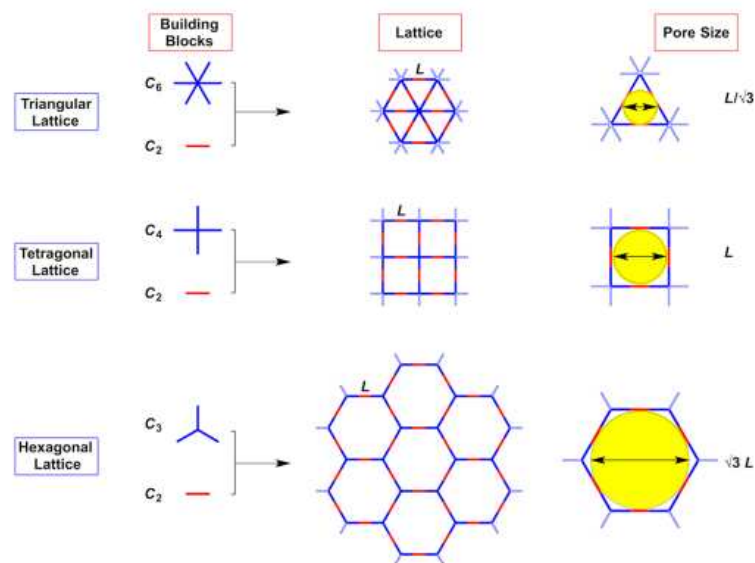


Fonte: Imagem de Freitas *et al*, Chemistry–A European Journal, **27**, 2342-2347 (2021).³³ Reprodução autorizada por © 2020 Wiley-VCH GmbH.

Os COFs destacam-se não apenas por sua alta porosidade, mas também pelo preciso controle sobre morfologia e tamanho de poros, que podem variar de alguns Å até 10 nm, abrangendo tanto regiões microporosas quanto mesoporosas.[‡] Através da seleção racional dos *building blocks* e do ajuste das condições reacionais, é possível obter a topologia predita dos materiais com poros permanentes, cujos tamanhos, formatos e ambientes são altamente definidos e previsíveis (Figura 1.21).^{23,24} COFs com topologia hexagonal, os mais largamente reportados, tendem a gerar poros na interface micro e mesoporosa e permitem a obtenção de COFs com abertura de poro com tamanho recorde, além de geralmente apresentarem menor densidade entre os COFs 2Ds.²³ Por outro lado, COFs com topologia trigonal costumam apresentar os menores tamanhos de poros, sendo amplamente explorados em processos de separação de gases por meio do mecanismo de exclusão por tamanho.²³

[‡] A IUPAC distingue materiais porosos em três classes: i) microporosos, cuja tamanho de poros não excede 2 nm; ii) mesoporosos, com poros entre 2 nm e 50 nm; iii) macroporosos, para poros acima de 50 nm.¹²

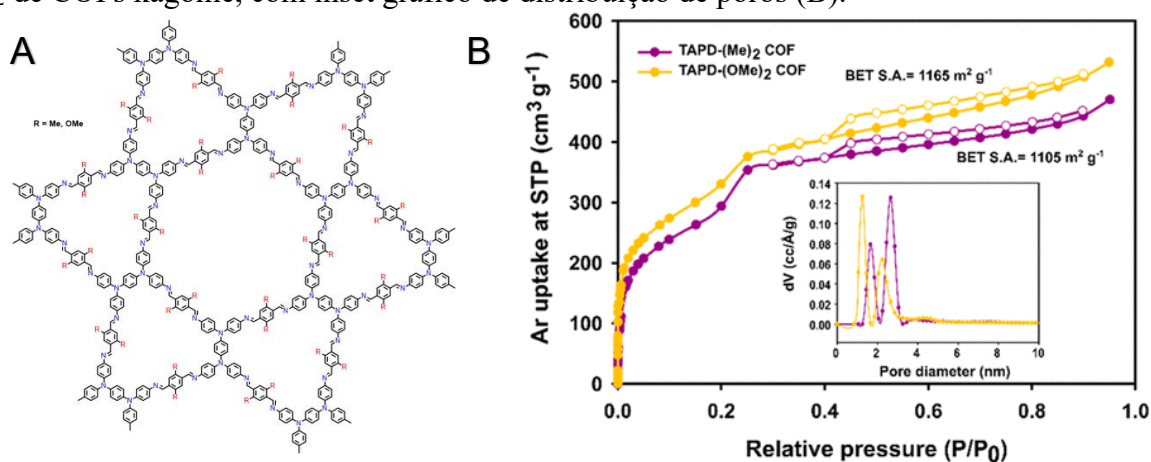
Figura 1.21. Relação de topologia de COF com o tamanho de poros.²⁴



Fonte: Imagens adaptadas de Geng *et al*, Chemical Reviews, **120**, 8814–8933 (2020).²⁴ Reprodução autorizada pela © 2020, American Chemical Society.

Os COFs com topologia kagome são característicos por apresentarem poros altamente definidos de diferentes tamanhos.²³ Em um exemplo recente, COFs kagome foram sintetizados com parâmetros de porosidade altamente correlatos ao calculado computacionalmente (Figura 1.22A). Um dos COFs apresentou poros com tamanhos de 1,7 e 2,7 nm vide isotermas de adsorção de N₂, muito próximo aos valores teóricos (1,5 e 2,5 nm). Outro material mostrou correlação semelhante: 1,3 e 2,5 nm experimentais e 1,4 e 2,4 nm teóricos (Figura 1.22B).³⁷

Figura 1.22. Representação de COFs com topologia kagome (A). Isotermas de fisissorção de N₂ de COFs kagome, com inset gráfico de distribuição de poros (B).³⁷

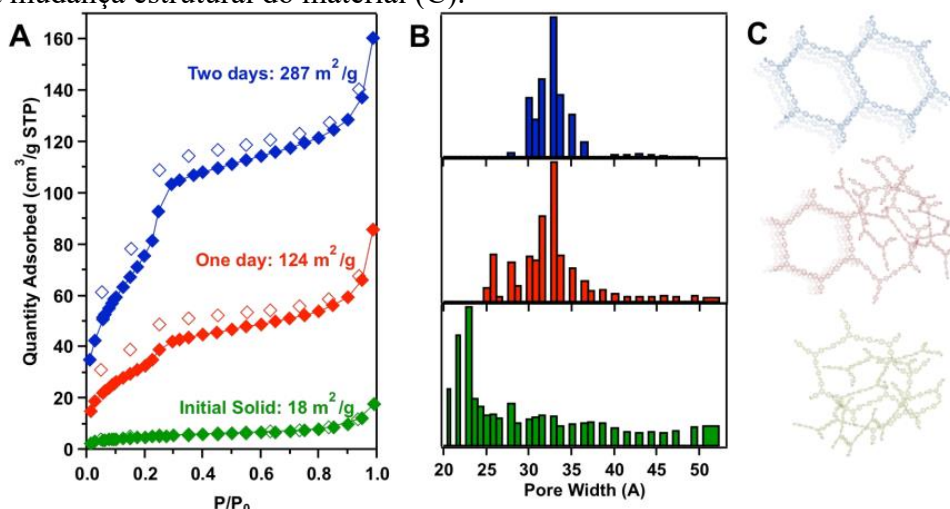


Fonte: Imagem de Krishnaraj *et al*, J. Am. Chem. Soc., **142**, 20107-20116 (2020).³⁷ Reprodução autorizada por © 2020, American Chemical Society. Trabalho publicado em acesso aberto aos termos da licença Creative Commons CC BY.

O controle do padrão de empilhamento de formação dos COFs também é fundamental para que o potencial de porosidade do material seja maximizado. Com o empilhamento eclipsado tem-se a formação de nanocanais unidimensionais com dimensões definidas pela topologia, enquanto que no padrão alternado existe uma descontinuidade dos poros, acarretando em baixas áreas superficiais. No exemplo já mostrado de transição de padrão de empilhamento de um COF de AB para AA (Figura 1.17), existe um acréscimo substancial de porosidade de $22 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ para $626 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$.³³

A correlação entre cristalinidade e porosidade vai ainda mais além. A alta organização de empilhamento nas camadas em COFs induz a formação de longos canais sem perda de descontinuidade, enquanto o correspondente amorfo tem sua porosidade relativa à morfologia superficial. A transição de POPs amorfos para COFs mostra a evolução nas propriedades de porosidade com o aumento de cristalinidade. Inicialmente, um polímero amorfo baseado em ligações imina apresenta área superficial ínfima, com uma distribuição de tamanhos de poro desordenada. Com a disposição de tempo e energia ao polímero para que o mecanismo de correção de erros ocorra, a cristalinidade é incrementada e concomitantemente a área superficial específica é elevada e a distribuição de tamanhos de poros é estreitada (Figura 1.23).²⁷

Figura 1.23. Isotermas de fisissorção de N_2 (A) e gráficos de distribuição de poros (B) de um polímero amorfo que foi submetido a um processo de aumento de cristalinidade. Representação gráfica da mudança estrutural do material (C).²⁷



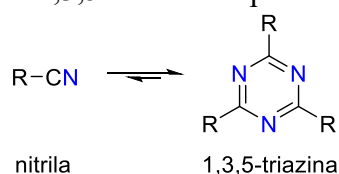
Fonte: Imagem de Smith *et al*, Chem. Commun., **52**, 3690-3693 (2016).²⁷ Reprodução autorizada por © The Royal Society of Chemistry.

1.6 COVALENT TRIAZINE FRAMEWORKS (CTFS)

A síntese de COFs pode ser realizada sob condições solvotérmicas e temperaturas moderadas, devido à reversibilidade das ligações formadas.²⁹ No entanto, para obter COFs com maior estabilidade termodinâmica e cinética, é necessária a formação de ligações que só se tornam reversíveis em condições extremas, como altas temperaturas. Ainda assim, poucas funções orgânicas são capazes de suportar tais condições experimentais severas, o que limita a variedade de COFs altamente estáveis que podem ser sintetizados.

Grupos nitrila podem formar 1,3,5-triazinas a partir de reações de cicloadição [2+2+2] (Esquema 1.4). Por conta da baixa reatividade do grupo nitrila, a formação de triazinas frequentemente é reportada em condições de alta temperatura (350-500 °C) e altas pressões (3500-5000 MPa). Pode-se fazer o uso de sais de metais de transição como Co, Mn, Co, Zn e Y como catalisadores da reação de trimerização, além do uso de ácidos fortes como H₂SO₄ e anidrido trifílico (Tf₂O) ou bases fortes como NaH e EtONa.³⁸

Esquema 1.4. Formação de 1,3,5-triazinas a partir da trimerização de nitrilas.

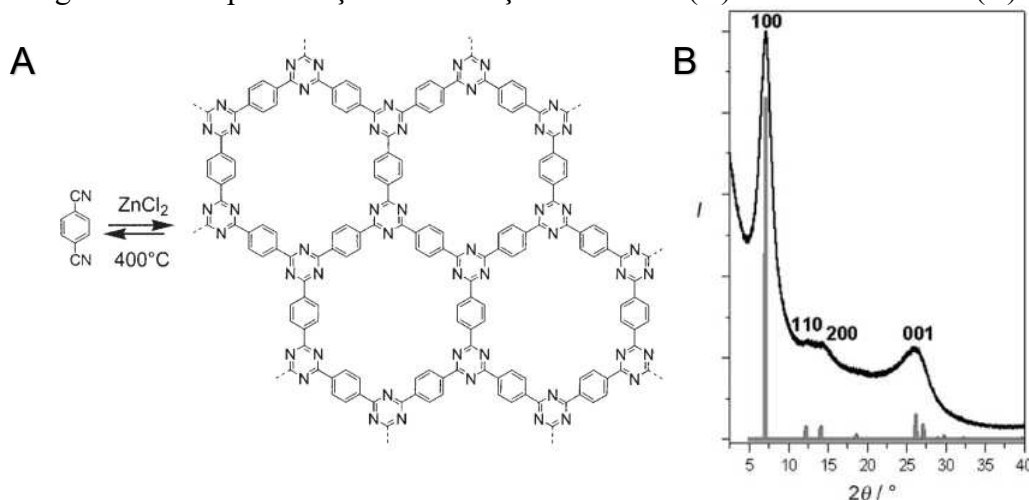


COFs baseados na formação de triazina podem ser formados de tal maneira, levando a formação de materiais também denominados como *Covalent triazine frameworks* (CTFs). Esses materiais foram primeiramente relatados em 2008[§], onde fez-se uso de 1,4-dicianobenzeno (DCB) como monômero para a formação de um material cristalino e alta porosidade denominado de CTF-1 (Figura 1.24A).⁴⁰ Para a síntese, o monômero foi misturado a ZnCl₂ e a mistura então aquecida a 400 °C por 40 h, dando origem a um monólito preto, que foi posteriormente moído e lavado com solução aquosa ácida e solventes orgânicos para remover o catalisador residual e frações oligoméricas. O sal de zinco, com ponto de fusão de 290 °C, atua como solvente na reação ionotérmica, além de ser catalisador na reação de trimerização. As condições extremas na síntese permitem a reversibilidade da reação e consequentemente mecanismo de correção estruturais, levando a materiais cristalinos (Figura

[§] O estudo pioneiro teve autoria do Dr. P. Kuhn, Prof. Dr. M. Antonietti e Dr. A. Thomas, do Instituto Max Planck de Colóides e Interfaces, Alemanha. Apesar de CTFs serem reportados neste trabalho, o material muito provavelmente foi obtido pela primeira vez em 1973, em patente da Texaco ®.³⁹ Neste trabalho, materiais poliméricos com a mesma descrição são obtidos com a trimerização do DCB com ZnCl₂ à 450 °C. Contudo, porosidade e cristalinidade não foram averiguadas.

1.24B). As estruturas bidimensionais são empacotadas formando poros hexagonais, exibindo topologia hexagonal.⁴⁰

Figura 1.24. Representação de formação do CTF-1 (A). XRPD do CTF-1 (B).⁴⁰



Fonte: Imagens de Kuhn *et al*, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **47**, 3450-3433 (2008).⁴⁰ Reprodução autorizada por © 2008 Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim.

A área superficial específica e o volume de poros dos CTFs são diretamente influenciados pelas condições sintéticas, incluindo temperatura e a razão molar entre ZnCl₂ e monômero. De maneira geral, o aumento da temperatura ou da proporção ZnCl₂/monômero favorece mecanismos de reações irreversíveis, resultando na decomposição de grupos ciano e na formação de ligações C–C nas estruturas aromáticas, acompanhada da perda de nitrogênio. Este processo, tido como carbonização, acarreta em materiais com maior área superficial e volume de poros, com deslocamento de distribuição de poros na região mesoporosa sem que a fração microporosa seja comprometida. O processo de carbonização também é acompanhado da perda de cristalinidade.^{6,40,41}

Além do DCB, muitos outros monômeros contendo grupos nitrila pode ser utilizados para a síntese de CTFs (Figura 1.25). No entanto, tais condições extremas de síntese são incomuns em química orgânica devido a estabilidade térmica de compostos. De fato, a obtenção de CTFs cristalinos se limitam a três monômeros: DCB, 1,3,5-tricianobenzene e 2,6-naftalenodinitrila.^{40,42,43} A alta possibilidade de monômeros para a construção de CTFs permite alto controle de porosidade, introdução de heteroátomos e cargas localizadas e inclusão de unidades funcionalizáveis, os tornando materiais muito versáteis para múltiplas aplicações.^{44,45} Embora os CTFs apresentem, em geral, menor cristalinidade em comparação aos COFs, essa desvantagem é compensada pela superior estabilidade química e física conferida pelos grupos triazina.⁴⁶

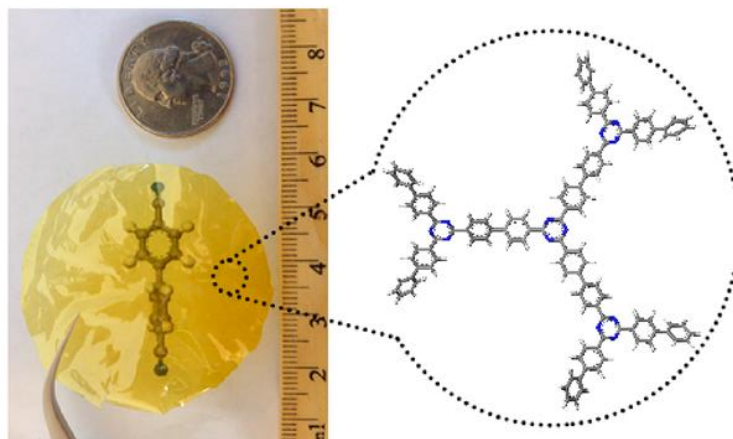
[illegible]

Embora a metodologia proposta por Kuhn *et al.* seja simples e direta, diversas variações têm sido investigadas para possibilitar rotas de síntese mais brandas. Em um estudo recente, CTF-1 foi obtido via síntese ionotérmica utilizando uma mistura eutética de NaCl-KCl-ZnCl₂, cuja temperatura de fusão (~200 °C) permitiu a formação de CTFs em condições moderadas, minimizando carbonização.⁴⁷ Além disso, tem sido explorado o uso de cloretos metálicos alternativos, como CuCl e SnCl₂, para a obtenção de CTFs. No entanto, o alto potencial de oxidação do CuCl leva a uma maior taxa de carbonização, enquanto a remoção dos resíduos de Sn apresenta desafios significativos, tornando essas opções menos viáveis.⁴¹

Uma alternativa mais branda para a síntese de CTFs é o uso de ácidos de Brønsted fortes em substituição ao ZnCl_2 na trimerização, como o ácido trifluormetanossulfônico (TfOH).⁴⁸ Esse método permite a obtenção de CTFs fluorescentes, com coloração variando de amarelo a marrom, em reações conduzidas à temperatura ambiente. Além disso, essa abordagem viabiliza a síntese de CTFs em membranas porosas e flexíveis, proporcionando alta aplicabilidade em separação de gases e transporte de íons (Figura 1.26).^{49,50} Outra vantagem é a prevenção da carbonização estrutural, tornando os materiais mais adequados para aplicações em luminescência e fotocatalise. No entanto, a síntese do CTF-1 utilizando TfOH como

catalisador resulta em materiais não porosos, destacando a importância do ZnCl_2 na introdução de porosidade, possivelmente devido a um efeito *template* ou a outros mecanismos que ocorrem sob altas temperaturas.⁴⁸

Figura 1.26. Fotografia de uma membrana de CTF a partir da reação de trimerização do 4,4'-dicianobifenil utilizando TfOH.⁴⁹

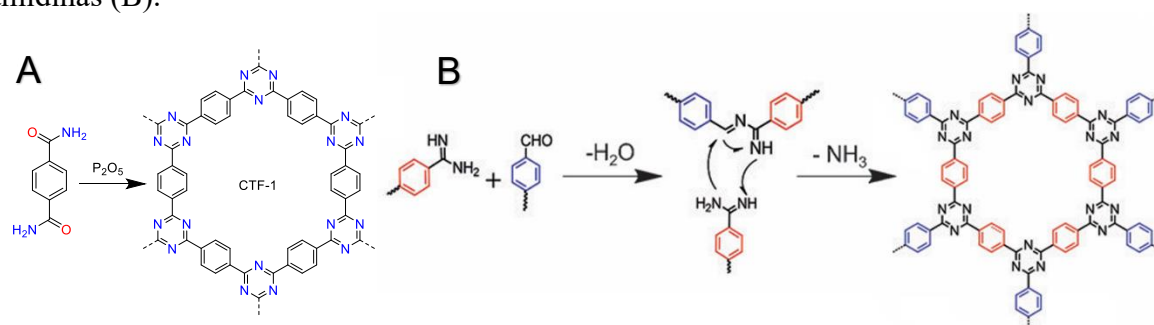


Fonte: Imagens adaptadas de Zhu *et al.* *J. Am. Chem. Soc.*, **134**, 10478–10484, (2012). Reprodução autorizada pela © *American Chemical Society*.

Outras abordagens reportadas demonstram que monômeros com diferentes grupos funcionais também podem ser utilizados na síntese de CTFs. Por exemplo, amidas podem ser utilizadas como monômeros na presença de pentóxido de fósforo (P_2O_5), que inicialmente converte os grupos amida em nitrila, permitindo a trimerização subsequente e resultando em CTFs com elevada área superficial específica (Figura 1.27A).⁵¹ Essa abordagem apresenta a vantagem da fácil remoção do catalisador em comparação ao ZnCl_2 , apesar de que processos de carbonização inevitavelmente ocorrem devido a altas temperaturas de síntese (400 °C).

Outra abordagem de formação de triazinas é a partir da condensação de amidinas e aldeídos, onde a reação envolve a formação de uma base de Schiff seguida por uma adição de Michael, conforme mecanismo indicado na Figura 1.27B. A reação é conduzida em condições brandas, como à 120 °C e sem necessidade de ácidos fortes, formando CTFs cristalinos e com alta área superficial específica.⁵²

Figura 1.27. Esquemas de síntese de CTFs a partir do uso de P_2O_5 (A) e da policondensação de amidinas (B).^{51,52}



Fonte: (A) Elaborado pelo autor. (B) Imagem de Wang *et al. Angew.Chem. Int. Ed.*, **56**,14149–14153 (2017). Trabalho publicado em acesso aberto aos termos da licença Creative Commons CC BY.

Recentemente, um método geral de síntese de CTFs foi reportado fazendo uso de ácido polifosfórico ($H_6P_4O_{13}$) como solvente/catalisador e monômeros contendo grupos nitrila. O método é atrativo devida a alta porosidade e cristalinidade dos materiais formados, sendo que, por exemplo, o CTF-1 apresentou uma área superficial específica de 1500 m² g⁻¹. Além disso, a abordagem possibilita o escalonamento para escala quilograma, representando um avanço significativo para a industrialização dos CTFs.⁵³

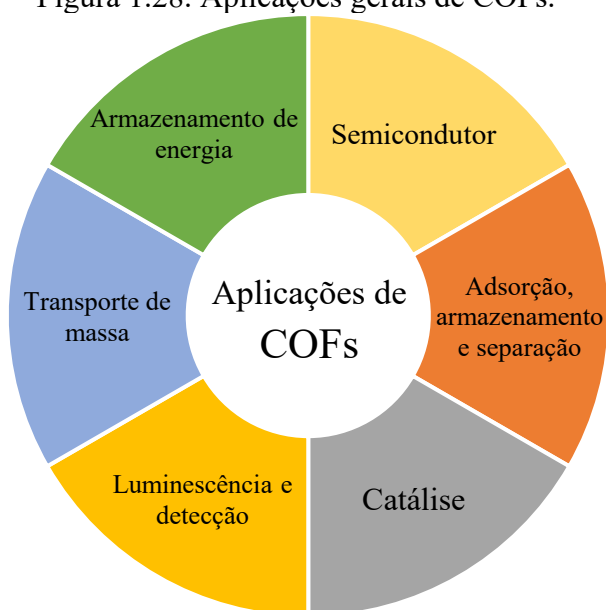
Embora diversas estratégias sintéticas tenham sido desenvolvidas, nenhuma das abordagens é considerada definitiva para a obtenção de CTFs, onde a metodologia sintética ideal depende da aplicação desejada. No entanto, a síntese ionotérmica utilizando $ZnCl_2$ é, sem dúvida, a mais amplamente empregada. Essa metodologia se destaca pela simplicidade, utilizando monômeros de fácil acesso, e pela capacidade de produzir materiais funcionais sem que a carbonização parcial da estrutura comprometa sua aplicabilidade em diversos campos.

1.7 COFS EM CATÁLISE E OUTRAS APLICAÇÕES

Os COFs apresentam diversas possibilidades de aplicações em vários campos devido ao amplo leque de estruturas possíveis de serem sintetizadas, com diferentes topologias, composições químicas e propriedades porosas (Figura 1.28).²³ COFs 2Ds altamente conjugados, com planos poliméricos bem definidos e com colunas empacotadas via interações π apresentam excelentes propriedades em transporte de cargas, o que os tornam altamente aplicáveis como semicondutores.²³ Devido ao alto controle de design de poros, COFs são largamente utilizados em processos adsortivos.²³ Podem ser empregados em separações de misturas gasosas, tanto por processos de exclusão de tamanho quanto via mecanismo de separação cinética, na captura de H_2O e CO_2 , na adsorção de espécies iônicas em solução e na

separação de racematos.²³ Em alguns COFs o empilhamento das camadas poliméricas resulta em luminescência fraca devido ao efeito de *quenching* causado por agregação.²⁴ O fenômeno frequentemente é explorado para uso dos materiais como sensores de explosivos, metais tóxicos e biomoléculas, por exemplo, devido às influências que tais analitos ocasionam nas propriedades luminescentes do material.^{23,24} Propriedades acerca da condução de elétrons e da difusão iônica e a presença de centros redox conferem aos materiais características para uso em armazenamento de energia.^{23,24} Ainda, os nanocanais formados em COFs 2Ds são explorados na condução de prótons e íons em processos denominados transferência de massa.^{23,24}

Figura 1.28. Aplicações gerais de COFs.²³



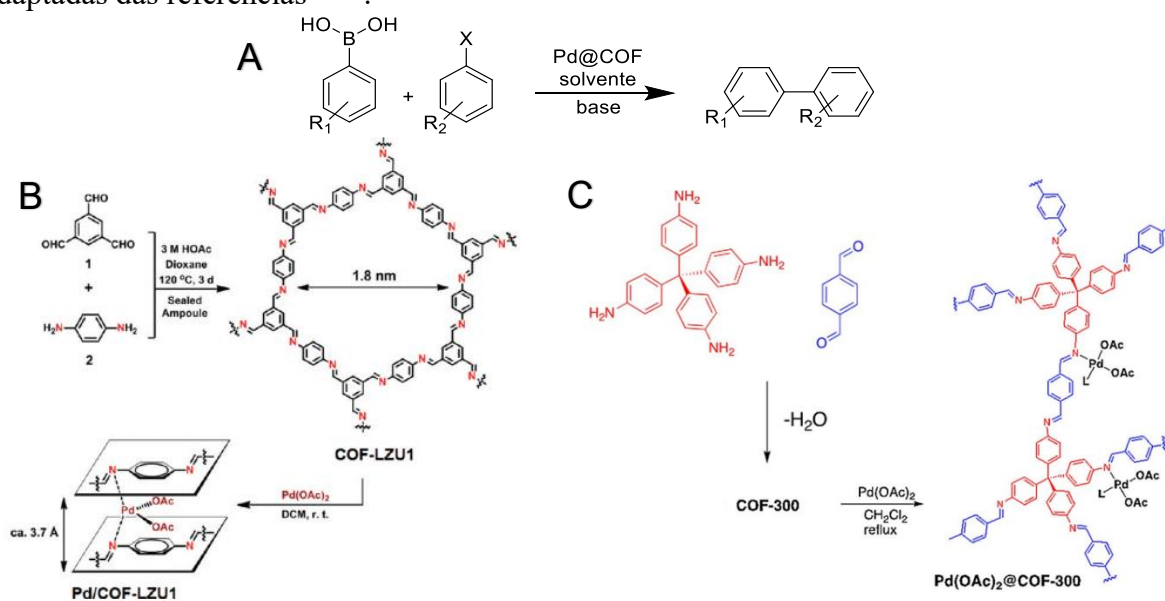
Fonte: imagem elaborada pelo autor

O desenvolvimento de COFs também permitiu criação de catalisadores com propriedades únicas. A possibilidade de síntese de estruturas altamente definidas com alto controle de poros permite a acomodação de sítios catalíticos com posições altamente precisas. Devido à alta insolubilidade na maioria dos solventes, a síntese de COFs permite a obtenção de nanoporos que atuam como nanorreatores em processos heterogêneos. Desse modo, tem-se um material que pode ser facilmente separado do meio reacional via centrifugação e/ou filtração e que é passível de ser reativado para ciclos catalíticos posteriores, além da alta eficiência conquistada devido à alta área de contato dos sítios catalíticos com os reagentes.²⁴

A primeira demonstração de COFs para uso em catálise foi reportada em 2011, 6 anos após o artigo pioneiro de Yaghi *et al.*⁵⁴ O catalisador desenvolvido constituiu de um COF 2D baseado em ligações imina complexado à Pd(II), o qual foi aplicado em reações de acoplamento cruzado C-C de Suzuki-Miyaura (Figura 1.29A). A abordagem proposta de obtenção do

catalisador foi referência para muitos trabalhos posteriores. Inicialmente o COF foi sintetizado por metodologia já previamente conhecida, cujos planos poliméricos se encontram empilhados em padrão eclipsado com distância de aproximadamente 3.7 Å. Isso faz com que os átomos de nitrogênio dos grupos imina se encontrem em distância ideal para a complexação com Pd(II) (Figura 1.29B). A ligação com os íons metálicos em questão é realizada pela dispersão do COF a uma solução do sal de paládio. Interessantemente, a impregnação com o metal não modifica drasticamente o perfil de distribuição de poros do COF, apesar da diminuição considerável da área superficial específica do material, de 410 para 146 m² g⁻¹. Isso é um indicativo de que a incorporação do metal não obstrui os poros, mas somente aumenta a densidade do material significativamente.⁵⁴ Análogo ao material bidimensional, a incorporação de Pd(II) à COFs 3Ds baseados em iminas foi posteriormente reportado, também indicando um decréscimo drástico da ASE do material, de 1373 para 270 m² g⁻¹ (Figura 1.29C).³⁰ Nesses materiais as reações conduzidas ocorrem exclusivamente pela presença do centro metálico, de modo que o COF atua apenas como suporte, evitando a aglomeração de espécies reduzidas do metal e induzindo a melhor e mais prática reciclabilidade do uso nas reações.³⁰

Figura 1.29. Representação geral de uma reação de acoplamento cruzado de Suzuki-Miyaura (A). Esquemas de sínteses de catalizadores baseados em COFs 2Ds (B) e 3Ds (C). Imagens adaptadas das referências ^{30,54}.



Fonte: (A) Elaborado pelo autor. (B) Imagem de Ding *et al.*, *J. Am. Chem. Soc.*, **133**, 19816–19822, (2011). Reprodução autorizada pela © American Chemical Society. (C) Imagem de Gonçalves *et al.*, *ChemCatChem*, **8**, 743–750, (2016). Reprodução autorizado pela © 2016 WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim..

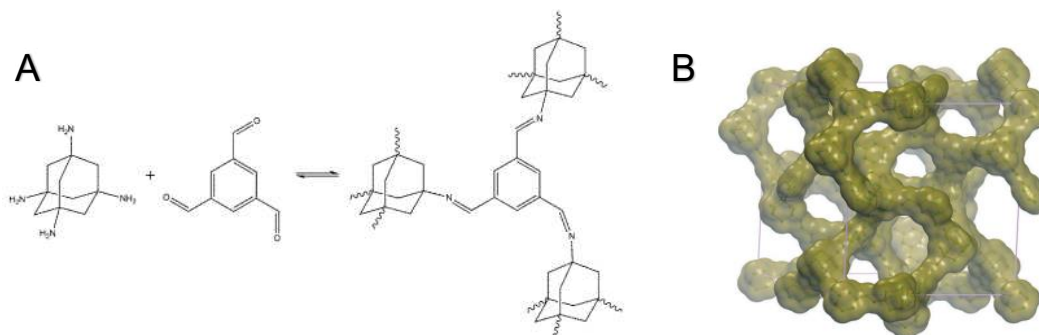
Além do emprego de COFs ligados à Pd para catálise, diversos outros metais de transição podem ser incorporados a esses materiais para uso como catalisadores. Cobre

suportado em COFs para oxidação seletiva de estireno à benzaldeído, vanádio para reações do tipo Mannich, molibdênio para reações de epoxidação de ciclohexeno, níquel para reações de acoplamento cruzado de Suzuki-Miyaura, ferro para reações de acoplamento cruzado descarboxilativa do ácido cinâmico e manganês para cianosilação de aldeídos aromáticos são alguns exemplos.⁵⁵ Nanopartículas metálicas também podem ser suportadas em COFs para posterior uso em catálise.⁵⁵ Certos grupos laterais do suporte poroso, como tioéteres, atuam na ligação de centros metálicos e no controle de crescimento de partículas. Desse modo, partículas de Pd e Pt podem ser formadas com tamanhos limitados à 2 nm.⁵⁶

COFs e POPs em geral são extensivamente aplicados como catalisadores após incorporação de metais. Contudo, os materiais podem também ser utilizados diretamente como organocatalisadores em processos isentos de metais, sendo os mecanismos mais comuns via catálise ácida, básica e nucleofílica.^{17,57}

A catálise ácida é alcançada com a presença de certos grupos funcionais na estrutura no polímero, como grupos fenóis e ácidos sulfônicos, os quais apresentam hidrogênios ionizáveis em meio aquoso (acidez de Brønsted).⁵⁷ O emprego de COFs em catálise básica, como nas reações de Knoevenagel, transesterificação e em reações multicomponentes é ainda mais comum.¹⁷ A síntese de COFs 3Ds baseados em ligação imina utilizando um *building block* com aminas não aromáticas, resulta em sítios básicos com potencial uso em catalise básica (Figura 1.30A). Nesse exemplo, os grupos básicos foram explorados em reações de condensação de Knoevenagel. Na condensação entre benzaldeído e malononitrila, o produto pôde ser formado com 96-98% rendimento, onde o catalisador atua na etapa limitante de desprotonação do carbono- α nitrila.⁵⁸ Quando aldeídos de maior volume molecular são empregados na reação, como o para-tolualdeído, apenas traços de produtos são observados. Propõem-se que as cavidades do material poroso atuam na seletividade do tamanho das moléculas formadas e difundidas ao meio reacional (Figura 1.30B).⁵⁸

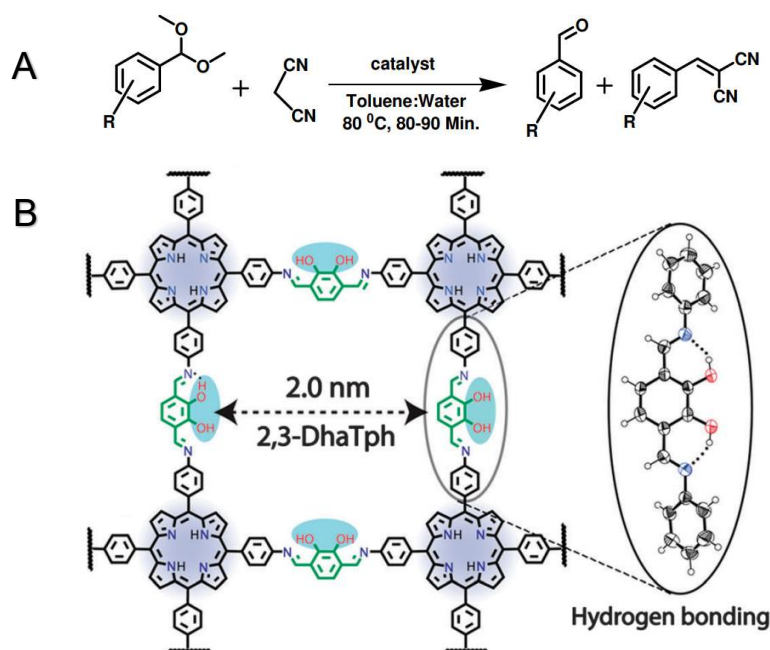
Figura 1.30. Esquema sintético de um COF 3D baseado em iminas básicas (A). Estrutura estendida tridimensional do material (B).⁵⁸



Fonte: Imagem de Fang *et al.* Angew.Chem. Int. Ed., **53**, 2878–2882 (2014).⁵⁸ Reprodução autorizada pela © 2014 Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim.

Materiais com múltiplos sítios catalíticos são frequentemente incorporados para uso em reações em cascata, onde múltiplas etapas sintéticas ocorrem em um único sistema para dar origem ao produto desejado. No estudo reportado por Shinde *et al.*, COFs com ambos sítios ácidos e básicos, associados a grupos fenóis e iminas do anel porfirínico respectivamente, atuaram nas reações *one-pot* de desproteção e de Knoevenagel do acetal de dimetil benzaldeído (Figura 1.31).⁵⁹ Na primeira etapa catalítica, os sítios ácidos atuam na hidrólise do reagente em benzaldeído, onde posteriormente é convertido ao produto Knoevenagel pelo auxílio dos sítios básicos.

Figura 1.31. Esquema da reação em cascata da conversão de um diacetal em produto Knoevenagel (A). Representação estrutural do COF com ambos os sítios catalíticos ácido e básico (B).⁵⁹

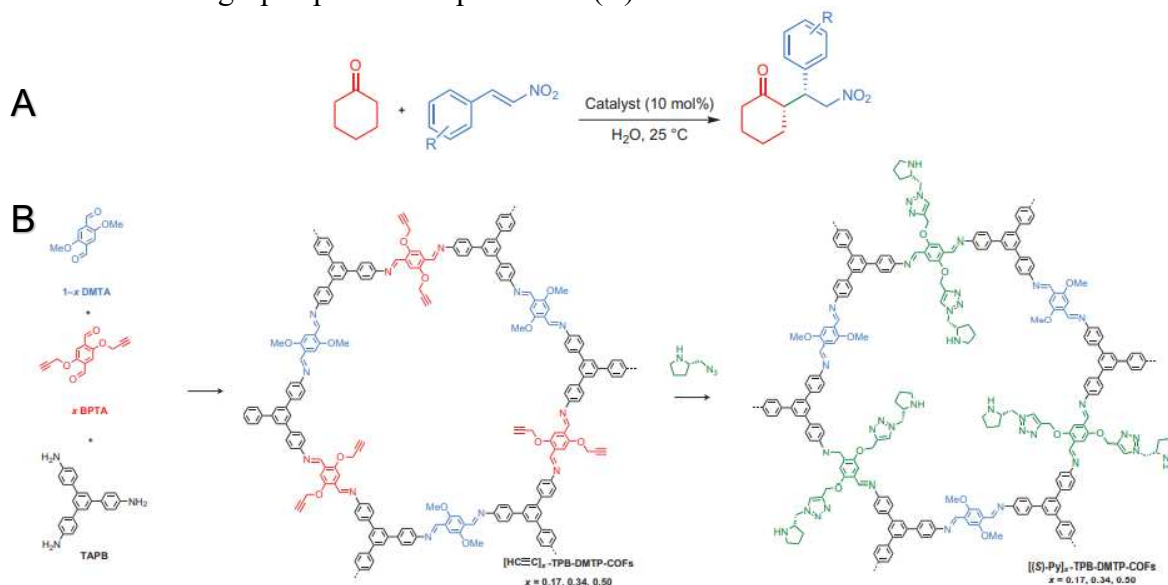


Fonte: Imagem de Shinde *et al.* Chem. Commun., **51**, 310-313 (2015).⁵⁹ Reprodução autorizada por © Royal Society of Chemistry.

COFs também já foram relatados para uso em catálise assimétrica. Compostos quirais, como a prolina, são classicamente conhecidos por atuarem como catalisadores em síntese enantiosseletiva. Reações de adição de Michael entre cetonas e nitroolefinas tem um produto enantiomérico favorecido pela presença do aminoácido (Figura 1.32A).⁶⁰ Baseado nesse sistema, COFs decorados com a pirrolidina com configuração do centro estereogênico definida foram sintetizadas e aplicadas nas reações de Michael (Figura 1.32B).⁶¹ O material apresentou

altos rendimentos de produto mesmo em condições brandas de síntese (95% à 25°C por 12 h), com excelentes enantio e diastereosseletividades para diferentes nitroestirenos empregados.⁶¹

Figura 1.32. Esquema da reação de adição de Michael enantiosseletiva (A). Esquema de síntese de um COF com grupos pirrolidina pendentes (B).⁶¹



Fonte: Imagem de Xu *et al.*, Nature Chemistry, 7, 905-912 (2015).⁶¹ Reprodução autorizada por © 2015, Springer Nature Limited.

De modo geral, existem duas abordagens para o preparo de COFs para uso em catálise. Uma delas é a pós-modificação de uma material base, seja pela inserção de metais, crescimento de nanopartículas ou inserção de um grupo funcional.⁵⁷ Para isso é necessário que a estrutura inicial tenha centros de coordenação ou de grupos reativos. No exemplo do COF com grupos quirais descrito anteriormente, o grupo funcional é adicionado a partir de uma reação click com grupos alcino provenientes da estrutura do *building block* de partida (Figura 1.32B).⁶¹ Além de reações click, outra estratégia é a pós-funcionalização de grupos fenóis laterais com o anidrido succínico, resultando em COFs decorados com grupos carboxilatos.²² Contudo, a pós-modificação dos COFs tem uma série de desvantagens. Como já exemplificado, a modificação do material frequentemente reduz a ASE drasticamente, principalmente com a complexação de metais de transição.⁶² Além disso, mesmo grupos orgânicos podem afetar negativamente a porosidade através da obstrução dos canais.⁶²

A outra abordagem para o desenvolvimento de novos COFs para catálise é pela estratégia *bottom-up*, onde os sítios catalíticos do material final resultam da própria estrutura ou da ligação formada pelos *building blocks*.⁵⁷ Nos materiais para uso em catálise ácida e básica exemplificados anteriormente, os grupos ativos já estão contidos no monômero de partida ou são formados a partir da polimerização. As principais vantagens da adoção dessa estratégia

incluem a eliminação de etapas sintéticas subsequentes, o aumento da densidade de funcionalização e a consequente preservação da porosidade e cristalinidade desejadas.

1.8 CTFS EM CATÁLISE

Os CTFs se diferenciam dos COFs principalmente por sua maior estabilidade térmica e química, resultado da formação de ligações altamente estáveis. Essa característica permite que CTFs sejam aplicados como catalisadores em ambientes de alta energia, suportando altas temperaturas e pressões, além de meios reacionais agressivos com reagentes altamente reativos, sem comprometer a integridade estrutural do material. De modo geral, os CTFs são utilizados como catalisadores em três tipos de sistemas⁶³:

- i. Catalisadores livre de metais, onde os nitrogênios da estrutura são os sítios catalíticos ativos;
- ii. Suportes para catálise molecular, onde os nitrogênios são ligantes para centros metálicos;
- iii. Suporte para catalisadores nanoparticulados, onde os nitrogênios são responsáveis por ancorar nanopartículas.

Materiais como o CTF-1 podem ser empregados diretamente, sem necessidade de modificações, como catalisadores em reações de cicloadição de CO₂ a epóxidos em processos isentos de metais. Os grupos triazina formados na estrutura do CTF-1 apresentam características básicas, permitindo a quimissorção de CO₂ e induzindo a localização de carga negativa na molécula, tornando-a nucleofílica para o ataque a epóxidos e consequentemente resultando na formação de carbonatos cíclicos (Esquema 1.5).⁶⁴ Em um estudo utilizando CTF como catalisador, a epicloridrina foi completamente convertida após 4 horas de reação, sob condições de 130 °C e 6,9 bar de CO₂, sem adição de solvente. O processo manteve uma seletividade superior a 90% na formação de carbonato de cloropropileno, mesmo após cinco reusos.⁶⁴ Esse avanço inspirou novas investigações sobre a cicloadição de CO₂, explorando diferentes epóxidos e CTFs.^{42,65,66}

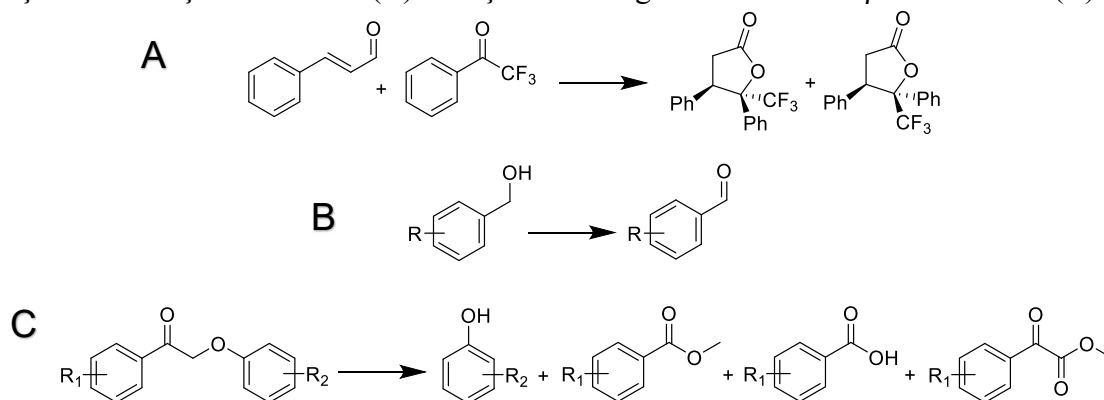
Esquema 1.5. Representação de adição de CO₂ a um epóxido para formação de um carbonato cíclico.



Fonte: Elaborado pelo autor.

CTFs livres de metais podem ser explorados em diversos outros sistemas como organocatalisadores. CTFs contendo unidades de anel imidazólico na estrutura podem formar carbenos N-heterocíclicos (NHC) em meio básico. Isso permite que tais materiais sejam ativos em reações *umpolung*, conforme Esquema 1.6A.⁶⁷ CTFs também se mostraram eficientes em reações de oxidação aeróbica seletiva de álcoois primários e secundários para aldeídos e cetonas, sem que a formação de ácidos carboxílicos ocorra, além da acoplamento seletivo de aminas para o produto imina (Esquema 1.6B).⁶⁸ CTFs também já se mostraram eficientes na clivagem oxidativa de β -O-4 cetonas, os quais são investigadas como substratos modelo para a despolimerização oxidativa de lignina (Esquema 1.6C).⁶⁹ Esse estudo mostrou que substratos podem ser qualitativamente convertidos na presença do catalisador, enquanto o valor é reduzido para 20 % na ausência do materiais.

Esquema 1.6. Exemplos de reações utilizando CTFs livres de metais. Reação *umpolung* (A), reação de oxidação de álcoois (B) e reação de clivagem oxidativa de β -O-4 cetonas (C).



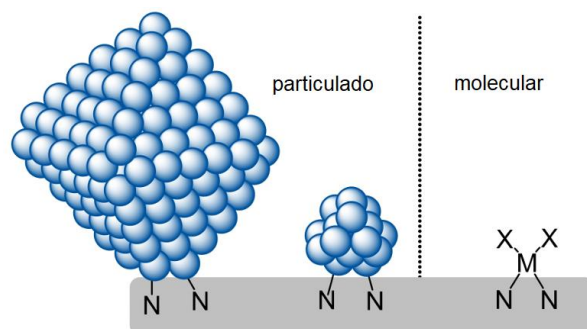
Fonte: Elaborado pelo autor.

CTFs livres de metais são também amplamente explorados em processos eletrocatalíticos e fotocatalíticos. Entre os avanços recentes mais relevantes destacam-se: a redução de CO_2 a CO ,⁷⁰ a geração de H_2 ,⁷¹ e a oxidação da água para peróxido de hidrogênio H_2O_2 ⁷² por via eletrocatalítica. Também se evidenciam progressos em processos fotocatalíticos na síntese de produtos químicos finos,⁷³ na produção de hidrogênio⁷⁴ e em reações oxidativas, como o acoplamento de aminas.⁷⁵

A alta estabilidade química em meio ácido e básico e a alta estabilidade térmica e mecânica, além da possibilidade de inclusão de funcionalidades orgânicas em superfícies porosas, tornam os CTFs excelentes suportes para espécies metálicas para aplicação em catálise heterogênea, que vão desde a sistemas particulados e clusters subnanométricos a complexos homogêneos imobilizados (Figura 1.33).⁷⁶ Visando etapas de pós funcionalização do material, monômeros com múltiplos sítos de coordenação podem ser utilizados para a síntese dos

suportes. Assim, a incorporação estratégica de unidades de triazina, piridina, bipyridina e carbenos na estrutura do suporte é prática comum para a posterior inclusão de complexos metálicos.

Figura 1.33. Ilustração da distinção entre sistemas moleculares e particulados em espécies metálicas suportadas em CTFs.⁷⁶

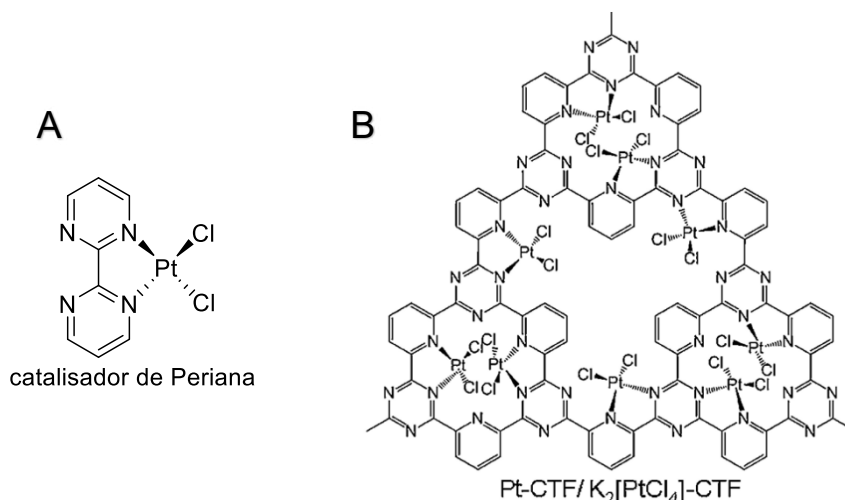


Fonte: Imagem de Iemhoff *et al.* *Angew. Chem. Int. Ed.*, **62**, e202212015, (2023). Reprodução autorizada pela © Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA.

A primeira imobilização de um complexo metálico para catálise molecular foi relatada em 2009, sendo aplicada na oxidação de metano a metanol em baixas temperaturas. Industrialmente, a produção de metanol requer duas etapas reacionais e alto consumo energético, sendo a primeira etapa a produção de gás de síntese (mistura equimolar de CO e H₂) e a seguinte a hidrogenação de CO a metanol, fazendo uso de óxido de zinco suportado em alumina. Inspirados pela alta eficiência do catalisador de Periana no processo de conversão de metano em metanol em uma única etapa (Figura 1.34A), um CTF contendo unidades estruturais similares a tal catalisador foi investigada no processo (Figura 1.34B). O sistema permite a síntese de metanol pela mistura de 40 bar de metano, 15 ml de H₂SO₄ e 62 mg de catalisador após 2,5 h de reação a 215 °C. O catalisador heterogêneo demonstrou atividade comparável ao sistema homogêneo, mantendo 6 ciclos de usos reprodutíveis, com *turnover number* (TON)** de aproximadamente 300.⁷⁷

** TON é definido como a quantidade de ciclos reacionais que ocorrem por sítio catalítico, sendo um valor adimensional.

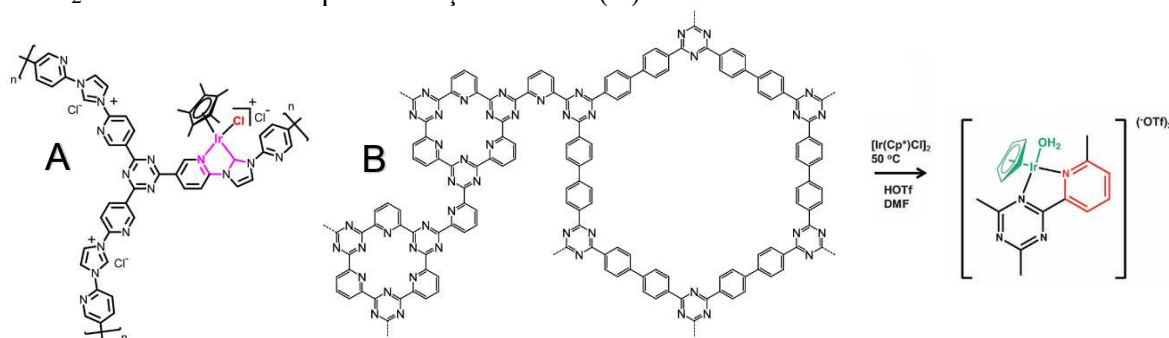
Figura 1.34. Estrutura do catalisador de Periana (A) e do CTF complexado à Pt para a reação de oxidação de metano a metanol.⁷⁷



Fonte: (B) Imagem de Palkovits *et al. Angew. Chem. Int. Ed.*, **48**, 6909–6912, (2009). Reprodução autorizada pela © Wiley -VCH Verlag GmbH & Co. KGaA.

Em outro exemplo, um CTF contendo unidades de NHC complexada com Ir (III) foi empregado em reações de hidrogenação de CO_2 a ácido fórmico. A catálise homogênea já foi extensivamente explorada utilizando complexos metálicos, sendo os complexos de Ir(III) especialmente ativos e seletivos. No entanto, um grande desafio desses sistemas é a decomposição do produto, revertendo ácido fórmico a CO_2 e H_2 durante as etapas de separação.⁷⁸ Baseados nestes sistemas homogêneos, foi desenvolvido um CTF funcionalizado com sítios bidentados piridina-NHC, permitindo a complexação de Ir(III), o qual foi empregado na reação de formação de ácido fórmico (Figura 1.35A). Na reação, 10 mg do Ir-CTF foram dispersos em 30 mL de solução aquosa de trietilamina 1 M, sob pressão de 8 MPa de mistura equimolar de CO_2 e H_2 , a 120 °C. O material demonstrou atividade excepcional, registrando o maior TON reportado para o processo até então em sistemas heterogêneos (24300 em 15 horas de reação), além de prevenir a decomposição do produto observada no sistema homogêneo.⁷⁹

Figura 1.35. Estrutura simplificada dos CTFs contendo Ir (III) utilizados para a hidrogenação de CO_2 à ácido fórmico e para a reação reversa (B).^{79,80}



Fonte: (A) Imagem de Gunasekar *et al.* Chem. Mater., **29**, 6740–6748 (2017). Reprodução autorizada pela ©American Chemical Society. (B) Imagem de Bavykina *et al.* ChemSusChem, **8**, 809–812 (2015). Reprodução autorizada pela © Wiley -VCH Verlag GmbH & Co. KGaA.

O processo químico reverso também foi explorado utilizando CTFs funcionalizados com Ir(III). Para isso, foram sintetizados CTFs altamente porosos, constituídos por monômeros de 2,6-dicianopiridina e 4,4'-bifenildicarbonitrila na proporção 1:2, resultando em sítios de coordenação bidentados capazes de complexar com o centro metálico (Figura 1.35B). O material demonstrou alta eficiência na conversão de ácido fórmico em H₂ e CO₂, sendo aplicado em um método contínuo de produção a 80 °C, com um TON superior a 1 milhão. Além disso, análises de espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios X (XPS) confirmaram que o estado de oxidação do centro metálico permaneceu inalterado após o processo, garantindo a estabilidade catalítica do material.⁸⁰

A partir dos exemplos discutidos e de muitos outros reportados, vide Tabela 1.2, é evidente que centros de coordenação similares a ligantes homogêneos existem em CTFs para a imobilização de complexos. De modo geral, núcleos metálicos suportados em CTFs tendem a preservar a atividade catalítica de sistemas homogêneos além de agregar vantagens relativas ao uso de catalisadores heterogêneos, como separação e reuso facilitado.⁷⁶ De modo geral, os esforços são concentrados no desenvolvimento de CTFs contendo unidades ligantes doadores de elétrons, que, após funcionalização com núcleos metálicos, atuam como catalisadores altamente eficientes, com boa seletividade e elevada estabilidade nos processos catalíticos.

Tabela 1.2. Exemplos de CTFs complexados à metais para aplicação como catalisadores moleculares em sistemas heterogêneos.

Monômero	Metal	Reação	TON/TOF (h ⁻¹)	Ref.
2,6-dicianopiridina	Pt (II)	Oxidação de metano à metanol	246	77
Brometo de 1,3-bis(5-cianopiridil)imidazólio	Ir (III)	Hidrogenação de CO ₂	24300/16000	79
2,6-dicianopiridina + 4,4'-bifenildicarbonitrila	Ir (III)	Desidrogenação de ácido fórmico	-/27000	80
2,6-dicianopiridina	Ir (III)	Transferência de hidrogênio	-/1440	81
2,6-dicianopiridina	Ir (III)	N-metilação de aminas com metanol	190/16	82
2,2'-bipiridina-5,5'-dicarbonitrila	Ir (III)	Oxidação aeróbica de álcoois benzílicos	99/8	83
2,2'-bipiridina-5,5'-dicarbonitrila	Ir (I)	Borilação C-H de (hetero)arenos	64	84
4,4'-malonildibenzonitrila	V (IV)	Reação de Mannich	213	85
2,6-dicianopiridina	Ni (II)	Oligomerização de etileno	252	86

2,6-dicianopiridina + 4,4'-bifenildicarbonitrila			301	
diquinoxalino[2,3-a:20,30-c]fenazina-2,8,14-tricarbonitrila	Cu(II)	Reação de Henry	63/22.3	87
2,6-dicianopiridina	Cu(II)	Redução eletroquímica de oxigênio	-	88

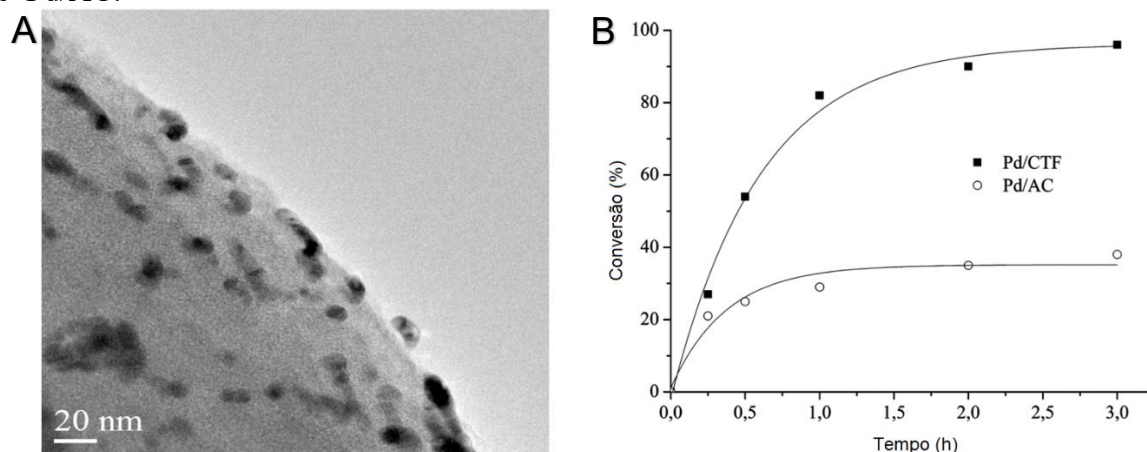
Fonte: Elaborado pelo autor.

Além da excelente aplicabilidade em catálise molecular, CTFs são amplamente empregados como suportes de sistemas particulados que vão de nanopartículas e clusters subnanométricos a *single atoms*. Em comparação com o sólido *bulk*, nanopartículas tem área de superfície em relação ao volume acrescidas, aumentando a quantidade de sítios ativos acessíveis. Contudo, nanopartículas são energeticamente instáveis, de modo que o crescimento das partículas em suportes é frequentemente empregado estrategicamente para evitar eventos adversos, como amadurecimento de Ostwald e agregação.^{63,76}

CTFs surgem como excelentes suportes de nanopartículas devido a suas características químicas e físicas. A presença de funcionalidades contendo nitrogênio, como unidades de triazina, piridina e bipyridina permitem a coordenação de precursores metálicos, o qual atua positivamente na prevenção de lixiviação e aglomeração do metal. Além disso, permitem a imediata estabilização de nanopartículas formadas e resultam na alta dispersão de partículas com distribuição de tamanho estreitas.⁶³ De modo geral, a coordenação de complexos metálicos previamente da redução de nanopartículas é a maior vantagem do uso do CTF como suporte, sendo que a etapa de adição de ativos para estabilização de nanopartículas é desnecessária.⁷⁶

Em um dos primeiros exemplos reportados, nanopartículas de Pd foram suportadas em CTF, apresentando tamanho uniforme ($\approx 3.1 \pm 0.6$ nm) e com baixo potencial de agregação em *clusters* mesmo após múltiplos ciclos catalíticos (Figura 1.36A).⁸⁹ O material mostrou ser um ativo e seletivo na oxidação de glicerol à glicerato, atingindo conversão completa após 3 h de reação, enquanto Pd suportado em carvão ativo (Pd/AC) não excedeu 38% de conversão no período (Figura 1.36B).⁸⁹ O estudo pioneiro quanto à inclusão de espécies particuladas de metais em CTFs inspirou a estratégia a diversos outros metais e aplicações nos anos sucessivos (Tabela 1.3).

Figura 1.36. Micrografia do Pd/CTF (A) e cinética de oxidação do glicerol utilizando Pd/CTF e Pd/AC.⁸⁹



Fonte: Imagens de Chan-Thaw et al. Nano Lett., **10**, 537-541, (2010). Reprodução autorizada pela ©American Chemical Society.

Tabela 1.3. Exemplos de CTFs contendo espécies particuladas de metais como catalisadores heterogêneos.

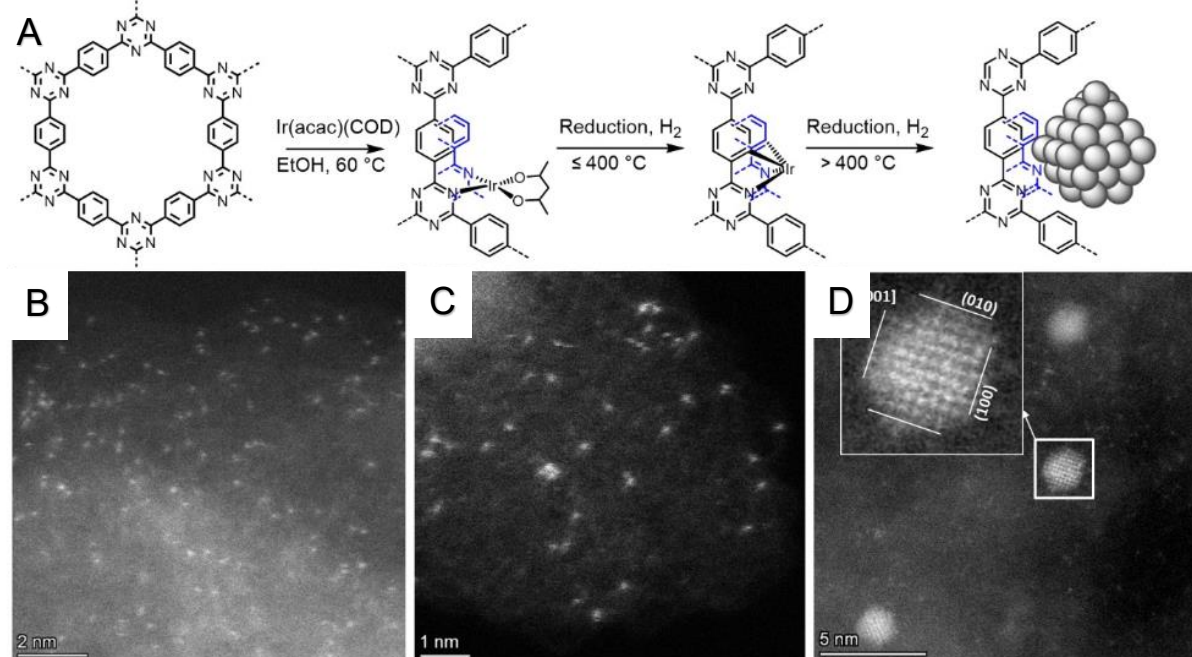
Monômero	Metal	Reação	TON/TOF (h ⁻¹)	Ref.
DCB	Pd	Oxidação de glicerol à ácido glicérico	-	89
2,6-dicianopiridina	Pd	Oxidação de estireno à benzaldeído	19	90
Cloreto de 1,3-bis(5-cianopiridil)imidazólio	Au	Reação em cascata: transformação de acetal em aldeído, reação de Knoevenagel e redução de grupo nitro	-	91
DCB	Ru	Oxidação de 5-hidroxi metilfurfural à ácido 2,5-furandicarboxílico	-	92
DCB	Ru	Decomposição de amônia	-	93
DCB	Co	Hidrólise de borazano à hidrogênio	-/ 2538	94
DCB	Pt	Geração de H ₂ fotocatalisada		95
DCB	Ir	Desidrogenação de ácido fórmico	-/17000	96

Fonte: Elaborado pelo autor.

Recentemente esforços na área de ciência de materiais têm sido direcionados para o desenvolvimento de catalisadores do tipo *single atom*, que são particularmente desafiadores devido a tendência natural de aglomeração para a formação de espécies particuladas.⁷⁶ Materiais contendo *single atoms* são especialmente desejados devido a contribuição catalítica distinta de espécies metálicas isoladas, sendo observada muitas vezes maior conversão e seletividade para determinados produtos almejados.⁹⁷ Em um exemplo recente, investigou-se a formação de espécies monoatômicas de Ir(0) em CTF-1. Inicialmente, os nitrogênios de grupos triazina são dispostos como ligantes de Ir (I), a partir do qual o material é submetido a atmosfera

redutora em diferentes temperaturas. A depender da temperatura, *single atoms* de Ir ou espécies agregadas como *clusters* e nanopartículas puderam ser deliberadamente formadas com a redução do centro metálico (Figura 1.37). A formação de aglomerados de Ir é particularmente indesejável na aplicação investigada, pois leva a uma redução relativa da atividade catalítica na reação de desidrogenação do ácido fórmico.⁹⁶

Figura 1.37. Esquema de funcionalização de um CTF com *single atoms* e nanopartículas de Ir (A). Imagens de TEM do CTF contendo espécies de Ir⁺ (B), Ir⁰ (C) e nanopartículas de Ir (D).



Fonte: Imagens de Iemhoff *et al.* *ChemCatChem*, **14**, e202200179, (2022). Reprodução autorizada pela © 2022 The Authors. *ChemCatChem* published by Wiley-VCH GmbH.

Em suma, os CTFs se destacam como materiais extremamente versáteis para catálise, sendo amplamente explorados tanto em reações livres de metais quanto como suportes para espécies metálicas, desde *single atoms* até nanopartículas. Além disso, é fundamental ressaltar a ampla gama de possibilidades desses materiais em campos específicos, como fotocatálise e eletrocatalise, que não foram aprofundados neste trabalho em questão.⁹⁸ As propriedades físicas e químicas dos CTFs podem ser finamente ajustadas para otimizar sua aplicação em diferentes sistemas. A diversidade de monômeros disponíveis viabiliza a inclusão de vários grupos funcionais, permitindo a coordenação de centros metálicos e a estabilização de nanopartículas formadas após redução. Além disso, a porosidade dos CTFs pode ser controlada pela escolha racional de monômeros e condições reacionais, favorecendo a otimização dos processos de transferência de massa em catálise e influenciando diretamente na formação de nanopartículas metálicas. Por fim, a estabilidade química e térmica dos CTFs supera a de outros COFs e

polímeros, permitindo seu uso como suporte catalítico em condições extremas, onde outros materiais não seriam viáveis.

De acordo com a Tabela 1.2 e Tabela 1.3, observa-se uma tendência na incorporação de espécies metálicas nobres (ex. Pd, Ru, Ir, ...) em CTFs para aplicações em catálise heterogênea. No entanto, o uso desses metais apresenta desvantagens econômicas e industriais, devido ao alto custo e disponibilidade limitada, tornando essencial o desenvolvimento de catalisadores heterogêneos acessíveis, idealmente contendo metais não nobres ou mesmo livres de metais. Além disso, a viabilidade econômica do suporte catalítico é um fator crucial para aplicações industriais. Nesse contexto, as propriedades químicas e físicas admiráveis dos CTFs, aliadas às suas potenciais aplicações, impulsionaram pesquisas voltadas à produção do material em larga escala, viabilizando metodologias compatíveis com demandas industriais.⁹⁹ De fato, o uso de reagentes simples e a possibilidade de síntese em escala quilograma tornam a aplicação dos CTFs mais realista para cenários práticos futuros.⁵³

1.9 OBJETIVOS DA TESE

Dessa forma, este trabalho tem como foco a inclusão de espécies metálicas não nobres em CTFs visando aplicações de valorização de compostos à produtos de interesse industrial. Para isto, serão utilizados como suportes CTFs consolidados na literatura, com métodos de síntese e caracterização já descritos. Os materiais modificados com espécies metálicas são objetivamente desenvolvidos para aplicações em sistemas heterogêneos inéditos para esses tipos de materiais.

Na **seção 3**, tem-se como objetivo a inclusão de espécies básicas estáveis em CTFs visando aplicações em catálise básica heterogênea. Nesse estudo, busca-se a otimização da incorporação de MgO em CTF-1 de acordo com composição de sal precursor e razão sal precursor e suporte. Busca-se também correlacionar estrutura e composição dos materiais com reatividade em reações de condensação aldólica. Além disso, objetiva-se o estudo quanto a atividade catalítica em reações de transesterificação de ésteres carboxílicos e de fosfato.

Na **seção 4**, tem-se como objetivo o estudo de CTFs como suporte de Cu (II) em reações de Guerbet. Investiga-se a correlação da estrutura e composição do suporte com a complexação do metal e com a atividade catalítica na conversão de octanol em 1-hexil-2-decanol. Investiga-se também a correlação entre seletividade de formação de produto com variáveis reacionais como temperatura, composição e quantidade de base necessária, atmosfera de trabalho e tempo reacional.

1.10 REFERÊNCIAS

1. Steffen, W. *et al.* Planetary boundaries: Guiding human development on a changing planet. *Science* **347**, 1259855 (2015).
2. Richardson, K. *et al.* Earth beyond six of nine planetary boundaries. *Sci. Adv.* **9**, eadh2458 (2023).
3. Anastas, P. & Eghbali, N. Green Chemistry: Principles and Practice. *Chem Soc Rev* **39**, 301–312 (2010).
4. *Green Chemistry: Designing Chemistry for the Environment*. vol. 626 (American Chemical Society, Washington, DC, 1996).
5. Anastas, P. T., Bartlett, L. B., Kirchhoff, M. M. & Williamson, T. C. The role of catalysis in the design, development, and implementation of green chemistry. *Catal. Today* **55**, 11–22 (2000).
6. Van der Voort, P., Leus, K. & Canck, E. de. *Introduction to Porous Materials*. (Wiley, Hoboken, NJ, 2019).
7. Júnior, C., Jesus, D. & Júnior, G. QUÍMICA VERDE E A TABELA PERIÓDICA DE ANASTAS E ZIMMERMAN: TRADUÇÃO E ALINHAMENTOS COM O DESENVOLVIMENTO SUSTENTÁVEL. *Quím. Nova* **45**, 1010–1019 (2022).
8. Bernardo-Gusmão, K., Pergher, S. B. C. & dos Santos, E. N. Um panorama da Catálise no Brasil nos últimos 40 anos. *Quím. Nova* (2017) doi:10.21577/0100-4042.20170083.
9. Clark, J. H. Solid Acids for Green Chemistry. *Acc. Chem. Res.* **35**, 791–797 (2002).
10. Adamson, A. W. & Gast, A. P. *Physical Chemistry of Surfaces*. (Wiley, New York, 1997).
11. Liang, J., Liang, Z., Zou, R. & Zhao, Y. Heterogeneous Catalysis in Zeolites, Mesoporous Silica, and Metal-Organic Frameworks. *Adv. Mater.* **29**, 1701139 (2017).
12. Yaghi, O. M., Kalmutzki, M. J. & Diercks, C. S. *Introduction to Reticular Chemistry: Metal-Organic Frameworks and Covalent Organic Frameworks*. (Wiley, 2019). doi:10.1002/9783527821099.
13. Karimi, M. *et al.* Metal–organic framework. in *Interface Science and Technology* vol. 33 279–387 (Elsevier, 2021).
14. Ma, L. & Lin, W. Designing Metal-Organic Frameworks for Catalytic Applications. in *Functional Metal-Organic Frameworks: Gas Storage, Separation and Catalysis* (ed. Schröder, M.) vol. 293 175–205 (Springer Berlin Heidelberg, Berlin, Heidelberg, 2009).
15. Leus, K. *et al.* Systematic study of the chemical and hydrothermal stability of selected “stable” Metal Organic Frameworks. *Microporous Mesoporous Mater.* **226**, 110–116 (2016).
16. Tu, W., Xu, Y., Yin, S. & Xu, R. Rational Design of Catalytic Centers in Crystalline Frameworks. *Adv. Mater.* **30**, 1707582 (2018).

17. Debruyne, M., Van Speybroeck, V., Van Der Voort, P. & Stevens, C. V. Porous organic polymers as metal free heterogeneous organocatalysts. *Green Chem.* **23**, 7361–7434 (2021).
18. Davankov, V. A., Rogoshin, S. V. & Tsyurupa, M. P. Macronet isoporous gels through crosslinking of dissolved polystyrene. *J. Polym. Sci. Polym. Symp.* **47**, 95–101 (1974).
19. McKeown, N. B. & Budd, P. M. Polymers of intrinsic microporosity (PIMs): organic materials for membrane separations, heterogeneous catalysis and hydrogen storage. *Chem. Soc. Rev.* **35**, 675 (2006).
20. McKeown, N. B. The synthesis of polymers of intrinsic microporosity (PIMs). *Sci. China Chem.* **60**, 1023–1032 (2017).
21. Cote, A. P. *et al.* Porous, Crystalline, Covalent Organic Frameworks. *Science* **310**, 6 (2005).
22. Diercks, C. S. & Yaghi, O. M. The atom, the molecule, and the covalent organic framework. *Science* **355**, eaal1585 (2017).
23. Tan, K. T. *et al.* Covalent organic frameworks. *Nat. Rev. Methods Primer* **3**, 1 (2023).
24. Geng, K. *et al.* Covalent Organic Frameworks: Design, Synthesis, and Functions. *Chem. Rev.* **120**, 8814–8933 (2020).
25. El-Kaderi, H. M. *et al.* Designed Synthesis of 3D Covalent Organic Frameworks. *Science* **316**, 268–272 (2007).
26. Bourda, L., Krishnaraj, C., Van Der Voort, P. & Van Hecke, K. Conquering the crystallinity conundrum: efforts to increase quality of covalent organic frameworks. *Mater. Adv.* **2**, 2811–2845 (2021).
27. Smith, B. J., Overholts, A. C., Hwang, N. & Dichtel, W. R. Insight into the crystallization of amorphous imine-linked polymer networks to 2D covalent organic frameworks. *Chem. Commun.* **52**, 3690–3693 (2016).
28. Haase, F. & Lotsch, B. V. Solving the COF trilemma: towards crystalline, stable and functional covalent organic frameworks. *Chem. Soc. Rev.* **49**, 8469–8500 (2020).
29. Laemont, A., Matthys, G., Lavendomme, R. & Van Der Voort, P. Mild and Scalable Conditions for the Solvothermal Synthesis of Imine-Linked Covalent Organic Frameworks. *Angew. Chem. Int. Ed.* **63**, e202412420 (2024).
30. Gonçalves, R. S. B. *et al.* Heterogeneous Catalysis by Covalent Organic Frameworks (COF): Pd(OAc)₂ @COF-300 in Cross-Coupling Reactions. *ChemCatChem* **8**, 743–750 (2016).
31. Qin, Y. *et al.* Rapid and Large-Scale Synthesis of High-Crystalline Imide Covalent Organic Frameworks Accelerated by Self-Generated Water. *Adv. Mater.* 2419515 (2025) doi:10.1002/adma.202419515.
32. Stewart, D. *et al.* Stable and ordered amide frameworks synthesised under reversible conditions which facilitate error checking. *Nat. Commun.* **8**, 1102 (2017).

33. Yang, Z. *et al.* Transformation Strategy for Highly Crystalline Covalent Triazine Frameworks: From Staggered AB to Eclipsed AA Stacking. *J. Am. Chem. Soc.* **142**, 6856–6860 (2020).
34. Wu, X., Han, X., Liu, Y., Liu, Y. & Cui, Y. Control Interlayer Stacking and Chemical Stability of Two-Dimensional Covalent Organic Frameworks via Steric Tuning. *J. Am. Chem. Soc.* **140**, 16124–16133 (2018).
35. Zhu, D. & Verduzco, R. Ultralow Surface Tension Solvents Enable Facile COF Activation with Reduced Pore Collapse. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **12**, 33121–33127 (2020).
36. Freitas, S. K. S. *et al.* A Carbocationic Triarylmethane-Based Porous Covalent Organic Network. *Chem. – Eur. J.* **27**, 2342–2347 (2021).
37. Krishnaraj, C. *et al.* Strongly Reducing (Diarylamino)benzene-Based Covalent Organic Framework for Metal-Free Visible Light Photocatalytic H₂O₂ Generation. *J. Am. Chem. Soc.* **142**, 20107–20116 (2020).
38. Nagata, T. & Obora, Y. Transition-Metal-Mediated/Catalyzed Synthesis of Pyridines, Pyrimidines, and Triazines by [2+2+2] Cycloaddition Reactions. *Asian J. Org. Chem.* **9**, 1532–1547 (2020).
39. Miller, G. Polymerization of Aromatic Nitriles. (1973).
40. Kuhn, P., Antonietti, M. & Thomas, A. Porous, Covalent Triazine-Based Frameworks Prepared by Ionothermal Synthesis. *Angew. Chem. Int. Ed.* **47**, 3450–3453 (2008).
41. Osadchii, D. Yu., Olivos-Suarez, A. I., Bavykina, A. V. & Gascon, J. Revisiting Nitrogen Species in Covalent Triazine Frameworks. *Langmuir* **33**, 14278–14285 (2017).
42. Katekomol, P., Roeser, J., Bojdys, M., Weber, J. & Thomas, A. Covalent Triazine Frameworks Prepared from 1,3,5-Tricyanobenzene. *Chem. Mater.* **25**, 1542–1548 (2013).
43. Bojdys, M. J., Jeromenok, J., Thomas, A. & Antonietti, M. Rational Extension of the Family of Layered, Covalent, Triazine-Based Frameworks with Regular Porosity. *Adv. Mater.* **22**, 2202–2205 (2010).
44. Liu, M., Guo, L., Jin, S. & Tan, B. Covalent triazine frameworks: synthesis and applications. *J. Mater. Chem. A* **7**, 5153–5172 (2019).
45. Krishnaraj, C., Jena, H. S., Leus, K. & Van Der Voort, P. Covalent triazine frameworks – a sustainable perspective. *Green Chem.* **22**, 1038–1071 (2020).
46. Sarkar, C., Shit, S. C., Das, N. & Mondal, J. Presenting porous–organic–polymers as next-generation invigorating materials for nanoreactors. *Chem. Commun.* **57**, 8550–8567 (2021).
47. Lan, Z. *et al.* Ionothermal Synthesis of Covalent Triazine Frameworks in a NaCl-KCl-ZnCl₂ Eutectic Salt for the Hydrogen Evolution Reaction. *Angew. Chem. Int. Ed.* **61**, e202201482 (2022).
48. Ren, S. *et al.* Porous, Fluorescent, Covalent Triazine-Based Frameworks Via Room-Temperature and Microwave-Assisted Synthesis. *Adv. Mater.* **24**, 2357–2361 (2012).

49. Zhu, X. *et al.* A Superacid-Catalyzed Synthesis of Porous Membranes Based on Triazine Frameworks for CO₂ Separation. *J. Am. Chem. Soc.* **134**, 10478–10484 (2012).
50. Zuo, P. *et al.* Near-frictionless ion transport within triazine framework membranes. *Nature* **617**, 299–305 (2023).
51. Yu, S. *et al.* Direct Synthesis of a Covalent Triazine-Based Framework from Aromatic Amides. *Angew. Chem. Int. Ed.* **57**, 8438–8442 (2018).
52. Wang, K. *et al.* Covalent Triazine Frameworks via a Low-Temperature Polycondensation Approach. *Angew. Chem. Int. Ed.* **56**, 14149–14153 (2017).
53. Sun, T. *et al.* A General Strategy for Kilogram-Scale Preparation of Highly Crystalline Covalent Triazine Frameworks. *Angew. Chem. Int. Ed.* **61**, e202203327 (2022).
54. Ding, S.-Y. *et al.* Construction of Covalent Organic Framework for Catalysis: Pd/COF-LZU1 in Suzuki–Miyaura Coupling Reaction. *J. Am. Chem. Soc.* **133**, 19816–19822 (2011).
55. Yusran, Y., Li, H., Guan, X., Fang, Q. & Qiu, S. Covalent Organic Frameworks for Catalysis. *EnergyChem* **2**, 100035 (2020).
56. Lu, S. *et al.* Synthesis of Ultrafine and Highly Dispersed Metal Nanoparticles Confined in a Thioether-Containing Covalent Organic Framework and Their Catalytic Applications. *J. Am. Chem. Soc.* **139**, 17082–17088 (2017).
57. Zhi, Y., Wang, Z., Zhang, H. & Zhang, Q. Recent Progress in Metal-Free Covalent Organic Frameworks as Heterogeneous Catalysts. *Small* **16**, 2001070 (2020).
58. Fang, Q. *et al.* 3D Microporous Base-Functionalized Covalent Organic Frameworks for Size-Selective Catalysis. *Angew. Chem. Int. Ed.* **53**, 2878–2882 (2014).
59. Shinde, D. B., Kandambeth, S., Pachfule, P., Kumar, R. R. & Banerjee, R. Bifunctional covalent organic frameworks with two dimensional organocatalytic micropores. *Chem. Commun.* **51**, 310–313 (2015).
60. List, B., Pojarliev, P. & Martin, H. J. Efficient Proline-Catalyzed Michael Additions of Unmodified Ketones to Nitro Olefins. *Org. Lett.* **3**, 2423–2425 (2001).
61. Xu, H., Gao, J. & Jiang, D. Stable, crystalline, porous, covalent organic frameworks as a platform for chiral organocatalysts. *Nat. Chem.* **7**, 905–912 (2015).
62. Segura, J. L., Royuela, S. & Mar Ramos, M. Post-synthetic modification of covalent organic frameworks. *Chem. Soc. Rev.* **48**, 3903–3945 (2019).
63. Artz, J. Covalent Triazine-based Frameworks—Tailor-made Catalysts and Catalyst Supports for Molecular and Nanoparticulate Species. *ChemCatChem* **10**, 1753–1771 (2018).
64. Roeser, J., Kailasam, K. & Thomas, A. Covalent Triazine Frameworks as Heterogeneous Catalysts for the Synthesis of Cyclic and Linear Carbonates from Carbon Dioxide and Epoxides. *ChemSusChem* **5**, 1793–1799 (2012).

65. Buyukcakil, O., Je, S. H., Talapaneni, S. N., Kim, D. & Coskun, A. Charged Covalent Triazine Frameworks for CO₂ Capture and Conversion. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **9**, 7209–7216 (2017).
66. Liu, T. *et al.* Imidazolium-Based Cationic Covalent Triazine Frameworks for Highly Efficient Cycloaddition of Carbon Dioxide. *ChemCatChem* **10**, 2036–2040 (2018).
67. Troschke, E. *et al.* Integration of an N-Heterocyclic Carbene Precursor into a Covalent Triazine Framework for Organocatalysis. *Chem. – Eur. J.* **24**, 18629–18633 (2018).
68. Abednatanzi, S. *et al.* Metal-free activation of molecular oxygen by covalent triazine frameworks for selective aerobic oxidation. *Sci. Adv.* **6**, eaaz2310 (2020).
69. Zhao, L. *et al.* Covalent triazine framework catalytic oxidative cleavage of lignin models and organosolv lignin. *Green Chem.* **20**, 1270–1279 (2018).
70. Suo, X. *et al.* Highly Perfluorinated Covalent Triazine Frameworks Derived from a Low-Temperature Ionothermal Approach Towards Enhanced CO₂ Electroreduction. *Angew. Chem. Int. Ed.* **60**, 25688–25694 (2021).
71. Jena, H. S. *et al.* Phosphorus Covalent Triazine Framework-Based Nanomaterials for Electrocatalytic Hydrogen Evolution Reaction. *ACS Appl. Nano Mater.* **6**, 22684–22692 (2023).
72. Khan, R. *et al.* Super-Oxidizing Covalent Triazine Framework Electrocatalyst for Two-Electron Water Oxidation to H₂ O₂. *Angew. Chem. Int. Ed.* **62**, e202313836 (2023).
73. Vijayakrishnan, S., Ward, J. W. & Cooper, A. I. Discovery of a Covalent Triazine Framework Photocatalyst for Visible-Light-Driven Chemical Synthesis using High-Throughput Screening. *ACS Catal.* **12**, 10057–10064 (2022).
74. Huang, W., He, Q., Hu, Y. & Li, Y. Molecular Heterostructures of Covalent Triazine Frameworks for Enhanced Photocatalytic Hydrogen Production. *Angew. Chem.* **131**, 8768–8772 (2019).
75. Li, S. *et al.* Covalent Triazine Frameworks with Unidirectional Electron Transfer for Enhanced Photocatalytic Oxidation Reactions. *ACS Catal.* **13**, 12041–12047 (2023).
76. Iemhoff, A., Vennewald, M. & Palkovits, R. Single-Atom Catalysts on Covalent Triazine Frameworks: at the Crossroad between Homogeneous and Heterogeneous Catalysis. *Angew. Chem. Int. Ed.* **62**, e202212015 (2023).
77. Palkovits, R., Antonietti, M., Kuhn, P., Thomas, A. & Schüth, F. Solid Catalysts for the Selective Low-Temperature Oxidation of Methane to Methanol. *Angew. Chem. Int. Ed.* **48**, 6909–6912 (2009).
78. Hull, J. F. *et al.* Reversible hydrogen storage using CO₂ and a proton-switchable iridium catalyst in aqueous media under mild temperatures and pressures. *Nat. Chem.* **4**, 383–388 (2012).

79. Gunasekar, G. H. *et al.* A Covalent Triazine Framework, Functionalized with Ir/N-Heterocyclic Carbene Sites, for the Efficient Hydrogenation of CO₂ to Formate. *Chem. Mater.* **29**, 6740–6748 (2017).
80. Bavykina, A. V., Goesten, M. G., Kapteijn, F., Makkee, M. & Gascon, J. Efficient production of hydrogen from formic acid using a Covalent Triazine Framework supported molecular catalyst. *ChemSusChem* **8**, 809–812 (2015).
81. Bavykina, A. V. *et al.* Base free transfer hydrogenation using a covalent triazine framework based catalyst. *CrystEngComm* **19**, 4166–4170 (2017).
82. Liu, P. *et al.* Recyclable covalent triazine framework-supported iridium catalyst for the N-methylation of amines with methanol in the presence of carbonate. *J. Catal.* **396**, 281–290 (2021).
83. Abednatanzi, S. *et al.* Elucidating the promotional effect of a covalent triazine framework in aerobic oxidation. *Appl. Catal. B Environ.* **269**, 118769 (2020).
84. Tahir, N. *et al.* Immobilization of Ir(I) complex on covalent triazine frameworks for C H borylation reactions: A combined experimental and computational study. *J. Catal.* **371**, 135–143 (2019).
85. Jena, H. S. *et al.* Acetylacetone Covalent Triazine Framework: An Efficient Carbon Capture and Storage Material and a Highly Stable Heterogeneous Catalyst. *Chem. Mater.* **30**, 4102–4111 (2018).
86. Rozhko, E., Bavykina, A., Osadchii, D., Makkee, M. & Gascon, J. Covalent organic frameworks as supports for a molecular Ni based ethylene oligomerization catalyst for the synthesis of long chain olefins. *J. Catal.* **345**, 270–280 (2017).
87. Tahir, N. *et al.* High-nitrogen containing covalent triazine frameworks as basic catalytic support for the Cu-catalyzed Henry reaction. *J. Catal.* **375**, 242–248 (2019).
88. Iwase, K., Yoshioka, T., Nakanishi, S., Hashimoto, K. & Kamiya, K. Copper-Modified Covalent Triazine Frameworks as Non-Noble-Metal Electrocatalysts for Oxygen Reduction. *Angew. Chem. Int. Ed.* **54**, 11068–11072 (2015).
89. Chan-Thaw, C. E. *et al.* Covalent Triazine Framework as Catalytic Support for Liquid Phase Reaction. *Nano Lett.* **10**, 537–541 (2010).
90. Li, Z. *et al.* Covalent Triazine Frameworks with Palladium Nanoclusters as Highly Efficient Heterogeneous Catalysts for Styrene Oxidation. *ACS Appl. Polym. Mater.* **4**, 1047–1054 (2022).
91. He, C. *et al.* Multifunctional Gold Nanoparticles@Imidazolium-Based Cationic Covalent Triazine Frameworks for Efficient Tandem Reactions. *CCS Chem.* **3**, 2368–2380 (2021).
92. Artz, J. & Palkovits, R. Base-Free Aqueous-Phase Oxidation of 5-Hydroxymethylfurfural over Ruthenium Catalysts Supported on Covalent Triazine Frameworks. *ChemSusChem* **8**, 3832–3838 (2015).

93. Chang, F. *et al.* Covalent triazine-based framework as an efficient catalyst support for ammonia decomposition. *RSC Adv.* **5**, 3605–3610 (2015).
94. Li, Z. *et al.* Covalent triazine framework supported non-noble metal nanoparticles with superior activity for catalytic hydrolysis of ammonia borane: from mechanistic study to catalyst design. *Chem. Sci.* **8**, 781–788 (2017).
95. Han, X. *et al.* Covalent triazine frameworks modified by ultrafine Pt nanoparticles for efficient photocatalytic hydrogen production. *Nano Res.* **17**, 4908–4915 (2024).
96. Iemhoff, A. *et al.* On the Stability of Isolated Iridium Sites in N-Rich Frameworks Against Agglomeration Under Reducing Conditions. *ChemCatChem* **14**, e202200179 (2022).
97. Ouyang, Z. *et al.* Palladium Single Atom-supported Covalent Organic Frameworks for Aqueous-phase Hydrogenative Hydrogenolysis of Aromatic Aldehydes via Hydrogen Heterolysis. *Angew. Chem. Int. Ed.* **64**, e202418790 (2025).
98. Liu, G. *et al.* Strategies for Enhancing the Photocatalytic and Electrocatalytic Efficiency of Covalent Triazine Frameworks for CO₂ Reduction. *Small* **20**, 2307853 (2024).
99. Wang, K., Qiao, X., Ren, H., Chen, Y. & Zhang, Z. Industrialization of Covalent Organic Frameworks. *J. Am. Chem. Soc.* **147**, 8063–8082 (2025).

Técnicas

2.1 CRISTALINIDADE

2.1.1 Difração de Raios X em Pó e Lei de Bragg

Um material é considerado cristalino quando seus átomos ou moléculas estão organizados de maneira ordenada e periódica ao longo do espaço tridimensional, formando padrões estruturais repetitivos, o que resulta em ordem estrutural de longo alcance. A estrutura cristalina de um sólido é definida pela repetição contínua da célula unitária, que representa a menor unidade da rede cristalina. Para a determinação atômica de um sólido cristalino é imprescindível o uso de técnicas de difração de nêutrons, elétrons e particularmente de raios X, que permitem acessar o arranjo estrutural.¹

Para monocristais, a incidência de raios X monocromáticos resulta na difração de feixes discretos, que se manifestam como pontos individuais em um detector 2D. A posição desses pontos fornece informações detalhadas sobre a estrutura tridimensional do cristal, descrita por sua célula unitária.¹ Essa estratégia é fundamental para a elucidação estrutural de moléculas, complexos e proteínas, permitindo a determinação precisa do arranjo atômico.

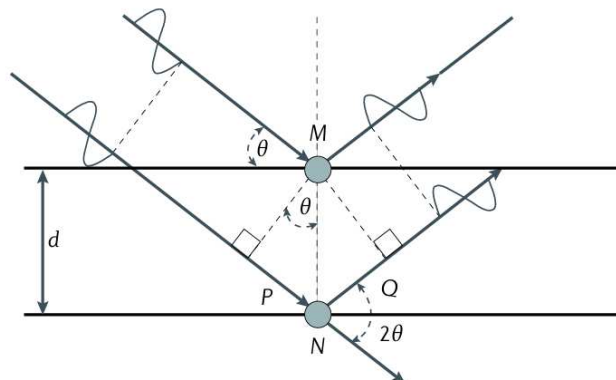
Em grande parte dos materiais cristalinos, o ordenamento estrutural não se estende o suficiente para a formação de monocristais, tornando necessária sua elucidação estrutural por meio da XRPD. Nas análises de XRPD, assume-se que a amostra seja isotrópica, ou seja, composta por partículas cristalinas orientadas aleatoriamente em todas as direções. Dessa maneira, a difração da radiação ocorre com igual probabilidade em qualquer direção, gerando cones de radiação uniformes, conhecidos como cones de Debye-Scherrer. Com isso, a informação tridimensional da estrutura cristalina é comprimida em um padrão monodimensional. A intensidade dos picos de Bragg, por sua vez, reflete o arranjo de longo alcance da rede cristalina, enquanto a largura e formato dos picos estão relacionados ao tamanho, forma e a forças que atuam na deformação do cristalito.¹

As posições dos picos de Bragg no detector em um experimento de difração são determinadas a partir da equação de Bragg:

$$n \lambda = 2d \sin \theta \quad (2.1)$$

onde n é a ordem de difração, λ é o comprimento de onda do raio X incidido*, d é a distância entre os planos cristalinos e θ é o ângulo de radiação incidente (Figura 2.1).

Figura 2.1. Geometria utilizada para a derivação simplificada da lei de Bragg.



Fonte: Imagem de Kaduk *et al.* Nat. Rev. Methods Primer 1, 77 (2021). Reprodução autorizada pela © Springer Nature.

Os picos de Bragg surgem em ângulos de difração discretos quando ocorre interferência de radiação construtiva, onde a equação de Bragg é satisfeita para cada conjunto de planos cristalográficos na rede cristalina. Cada pico de Bragg é identificado pelos índices de Miller, um conjunto de três valores inteiros (hkl), os quais são associados aos respectivos planos cristalográficos.¹

A simulação computacional desempenha um papel essencial na determinação e reconstrução de estruturas cristalinas. Para isso, um modelo estrutural é inicialmente proposto e, a partir dele, é gerado um padrão de difração computacional, que pode ser comparado ao padrão experimental. Os algoritmos de regressão são utilizados para minimizar a diferença entre os dados experimentais e teóricos, garantindo maior precisão na definição da estrutura do material.¹ O processo de aplicação de modelos cristalográficos para o refinamento de estruturas cristalinas a partir de dados de XRPD é geralmente realizado pelo método de refinamento de Rietveld. Essa abordagem permite a adequação dos dados experimentais ao modelo teórico, além de fornecer informações detalhadas sobre a nanoestrutura e o estado de deformação dos materiais.¹

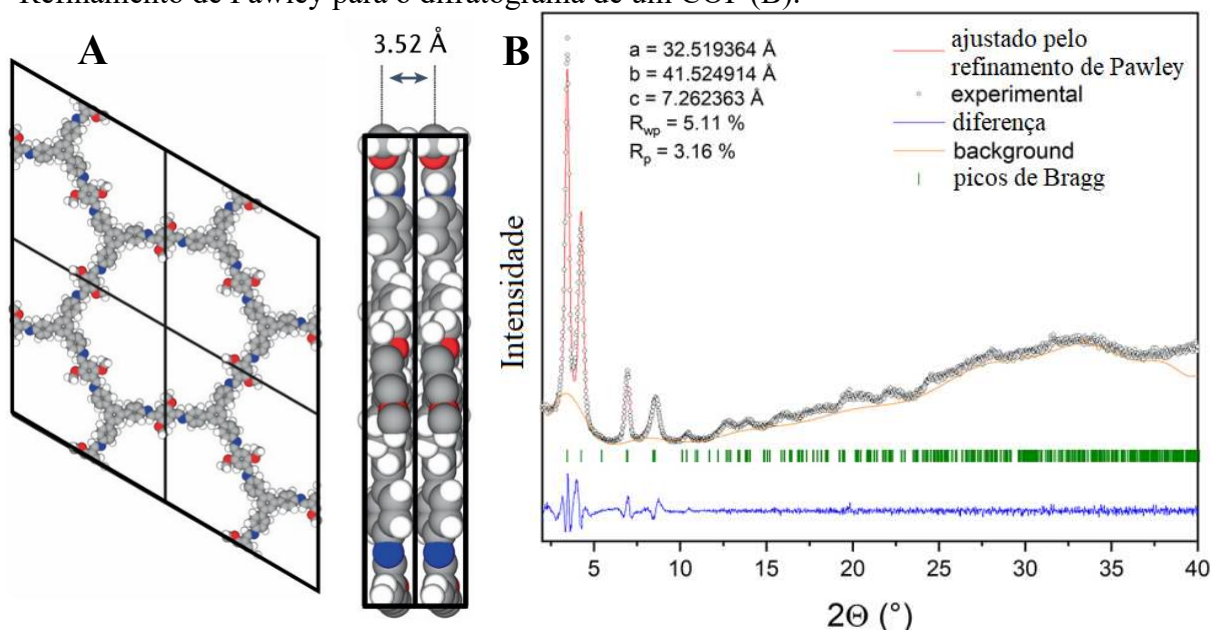
* É dependente da fonte de raios X utilizada no equipamento, sendo fonte de Cu a mais comum ($\lambda = 1,5406 \text{ \AA}$ neste caso). Outras fontes, como Ag, Mb, Co e Cr podem ser utilizadas para aplicações específicas.¹

2.1.2 Cristalinidade de COFs

COFs raramente formam monocristais devido a nucleação rápida e a solubilidade limitada de monômeros, sendo que exceções foram apenas observadas para COFs tridimensionais.²⁻⁴ Sendo assim, comumente COFs são obtidos como policristais e são resolvidos por XRPD.⁴ De modo geral, COFs com alta ordem estrutural e com cristalitos relativamente grandes tendem a apresentar picos estreitos no difratograma, idealmente de alta intensidade e estreita largura a meia altura.⁴

Para a reconstrução estrutural do COF, estruturas são propostas computacionalmente e são otimizadas por modelos de teoria do funcional da densidade (DFT), conforme Figura 2.2A. Para validação estrutural, inicialmente o modelo proposto tem a difratograma calculado computacionalmente, ao qual é comparado com os dados experimentais por refinamento de Pawley ou de Rietveld.⁴ Tais modelos de refinamento indicam o grau de correspondência entre simulação e dado experimental, elucidando a possível estrutura do COF (Figura 2.2B).⁵

Figura 2.2. Estrutura cristalina de um COF modelada por cálculo computacional de DFT (A). Refinamento de Pawley para o difratograma de um COF (B).



Fonte: (A) Imagem de Kaduk *et al.* Nat. Rev. Methods Primer 1, 77 (2021). Reprodução autorizada pela © Springer Nature. (B) Imagem adaptada de Bourda *et al.* Chem. Mater. 36, 9526–9534 (2024). Reprodução autorizada pela © 2024, American Chemical Society.

2.2 POROSIDADE

Para aplicações em catalise heterogênea, adsorção e processos correlatos, a superfície do material é o fundamental, pois é justamente a superfície que interage com substratos e adsorvatos, enquanto o interior do material permanece inacessível a esses fenômenos.⁶ Desta forma é essencial que o material apresente alta área superficial específica (ASE)[†], comumente expressada em $\text{m}^2 \text{g}^{-1}$ e preferencialmente distribuição de tamanho de poros (TP) uniforme e alto volume de poros específico (VP), expressos em $\text{cm}^3 \text{g}^{-1}$.⁶ O conjunto de tais parâmetros é o que define o conceito de porosidade em ciência de materiais (Figura 2.3).⁷

Figura 2.3: Parâmetros utilizados para definir porosidade.⁷

$$\text{Área superficial específica (m}^2 \text{ g}^{-1}) = \frac{\text{Área superficial total (m}^2\text{)}}{\text{Massa de material (g)}}$$

$$\text{Volume de poros específico (cm}^3 \text{ g}^{-1}) = \frac{\text{Volume de poros total (cm}^3\text{)}}{\text{Massa de material (g)}}$$

Tamanho de poros e respectiva distribuição

Fonte: imagem elaborada pelo autor

Visto que a maior parte dos materiais têm formatos irregulares, a definição de parâmetros de porosidade exige métodos indiretos, sendo a adsorção de gás a estratégia mais comumente empregada.^{6,8} Conhecendo a área de seção transversal do gás adsorvente[‡] e determinando a quantidade de gás necessária para formar exatamente uma monocamada adsorvida na superfície, a área superficial é facilmente calculada, conforme equação 2.1. Contudo, o desafio é justamente a determinação da quantidade de gás necessária para formar exatamente uma monocamada, especialmente para materiais microporosos, que exigem considerações específicas para garantir medições confiáveis.

$$\text{Área superficial total (m}^2\text{)} = N \times \sigma \quad (2.1)$$

N = número de moléculas de gás adsorvidas no material em uma monocamada

σ = área de seção transversal do gás

[†] O termo específico é utilizado para indicar que o valor é normalizado por 1 g de material.

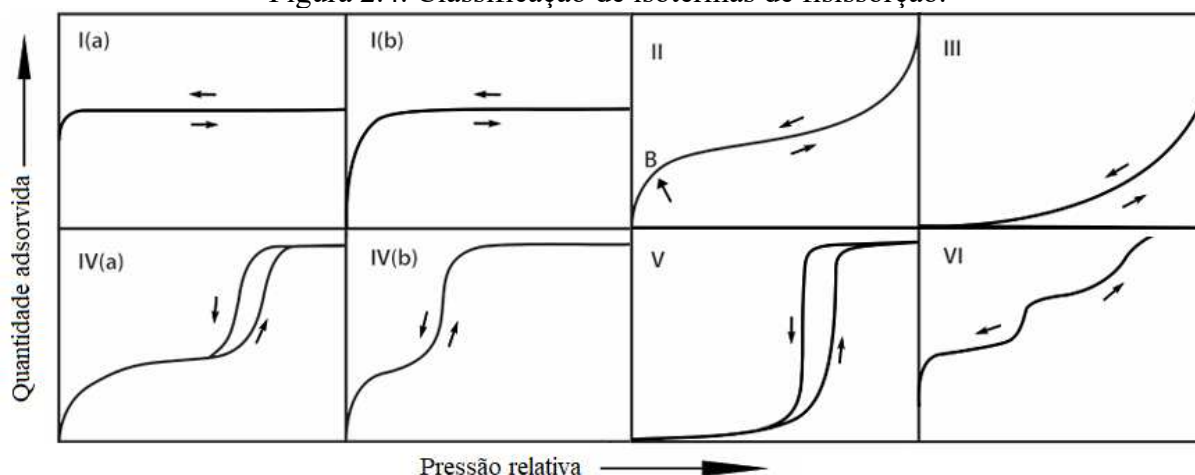
[‡] Área de seção transversal representa o espaço ocupado por uma molécula adsorvida na superfície do material sólido. Para adsorventes comuns como N_2 e Ar, esses valores correspondem a 0,162 e 0,142 nm^2 , respectivamente.

2.2.1 Isotermas de adsorção, modelos matemáticos e área superficial

A análise de fisissorção de N_2 a 77 K é a metodologia mais comumente utilizada para determinar parâmetros de porosidade, sendo recomendada pela IUPAC.⁷ O procedimento inicia-se com a desgaseificação da amostra, aplicada sob aquecimento e pressão reduzida, visando remover qualquer espécie adsorvida, como água e compostos voláteis, que podem ter sido incorporados ao material durante a armazenagem.⁹ Em seguida, são conduzidos ciclos de adsorção, onde volumes definidos do adsorbato gasoso são inseridos na célula contendo o material, seguidos por ciclos de dessorção, promovidos por evacuação do sistema. Por meio de medidas de pressão a cada adição de gás, obtém-se a quantidade de adsorbato adsorvida, permitindo a correlação entre a quantidade de adsorbato adsorvido/dessorvido e a pressão relativa aplicada.⁹

A maior parte das isotermas de fisissorção de N_2 para sólidos porosos se adequam a algum dos seis tipos de isotermas definidos pela IUPAC (Figura 2.4).^{7,8} Através do tipo de isoterma que um material melhor se enquadra, pode-se estimar o adsorvente em classificações como microporoso (tipo I), não-poroso ou macroporoso (tipos II, III e VI) ou mesoporoso (tipos IV e V).⁸ Além disso, frequentemente são observadas isotermas cujo perfil seja uma combinação de diferentes tipos (Tipo I e V, por exemplo) em razão de natureza micro e mesoporosas.¹⁰

Figura 2.4. Classificação de isotermas de fisissorção.⁸

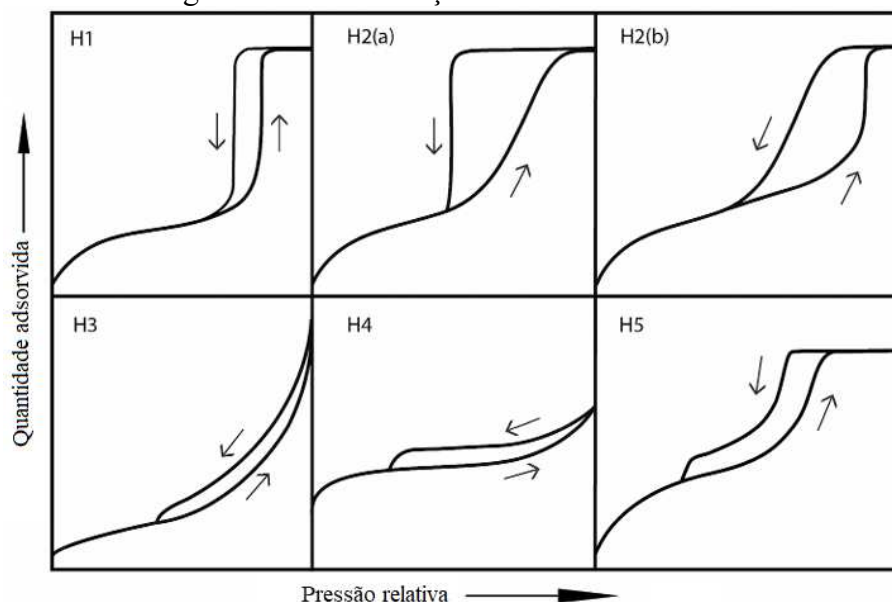


Fonte: Imagem adaptada de Thommes *et al.* Pure Appl. Chem., **87**, 1051-1069 (2025).⁸ © IUPAC & De Gruyter.

[§] A IUPAC distingue materiais porosos em três classes: i) microporosos, cuja tamanho de poros não excede 2 nm; ii) mesoporosos, com poros entre 2 nm e 50 nm; iii) macroporosos, para poros acima de 50 nm.⁸

A etapa dessortiva nem sempre segue o mesmo caminho da adsorção de modo que uma histerese é observada.⁸ O formato de histerese observada em isotermas do tipo IV e V é correlato com as propriedades texturais do material poroso que são convenientemente definidas em quatro tipos (Figura 2.5). Histereses do tipo H1 são geralmente observados para materiais com poros cilíndricos altamente definidos ou aglomerados de partículas esféricas uniformes, enquanto que o tipo H2 representa poros com larga distribuição de tamanho, indicando possível bloqueio de poros. Já os tipos H3 e H4 são observados para agregados de partículas laminares com fendas largas e estreitas, respectivamente.⁸ Por outro lado, histerese em regiões de baixa pressão, associadas a região microporosa podem ser um indicativo de mudança de volume do adsorvente ou adsorção irreversível.⁷

Figura 2.5. Classificação de ciclos de histerese.⁸



Fonte: Imagem adaptada de Thommes *et al.* Pure Appl. Chem., **87**, 1051-1069 (2025).⁸ © IUPAC & De Gruyter.

O método mais amplamente empregado para descrever os processos adsorptivos em materiais porosos é o modelo de Brunauer-Emmett-Teller (BET).^{4,7} Esse modelo é especialmente relevante para materiais com poros superiores a 2 nm, pois considera a adsorção em multicamadas, diferenciando-se do modelo precursor de Langmuir, que assume apenas a adsorção em monocamadas. Além disso, o modelo de BET pressupõe que a adsorção molecular ocorre com baixa energia de ligação e considera o processo em uma superfície heterogênea.⁷ A interpretação da adsorção por meio do método BET é representada pela seguinte equação:

$$\frac{1}{N [(p_0/p) - 1]} = \frac{1}{N_m C} + \frac{C - 1}{N_m C} \left(\frac{p}{p_0} \right) \quad (2.2)$$

onde N é o número de mols do gás adsorvido, p/p_0 é a pressão relativa, N_m é o número de mols do gás adsorvido na monocamada e C é uma constante relacionada a energia de adsorção da primeira camada adsorvida.^{7,11}

Com base no ajuste dos dados da isoterma pelo modelo de BET, N_m pode ser determinado, permitindo o cálculo da ASE do material. Para isso, o gráfico de $1/N [(p_0/p) - 1]$ versus p/p_0 é usualmente gerado com os dados no intervalo de $0,05 \leq p/p_0 \leq 0,30$. O perfil linear é ajustado por regressão linear de mínimos quadrados, possibilitando o cálculo direto de N_m e C a partir dos coeficientes angular e linear da equação ajustada. Um valor de C positivo (idealmente > 100) é um indicativo da boa adequação do modelo aos dados.⁶

Contudo, a aplicação do modelo de BET para materiais microporosos é frequentemente equivocada, resultando em determinações imprecisas da ASE. Nesses materiais, a linearidade no intervalo de $0,05 \leq p/p_0 \leq 0,30$ é comprometida, tornando a seleção do intervalo ideal para a determinação dos parâmetros da equação um desafio não trivial.¹⁰

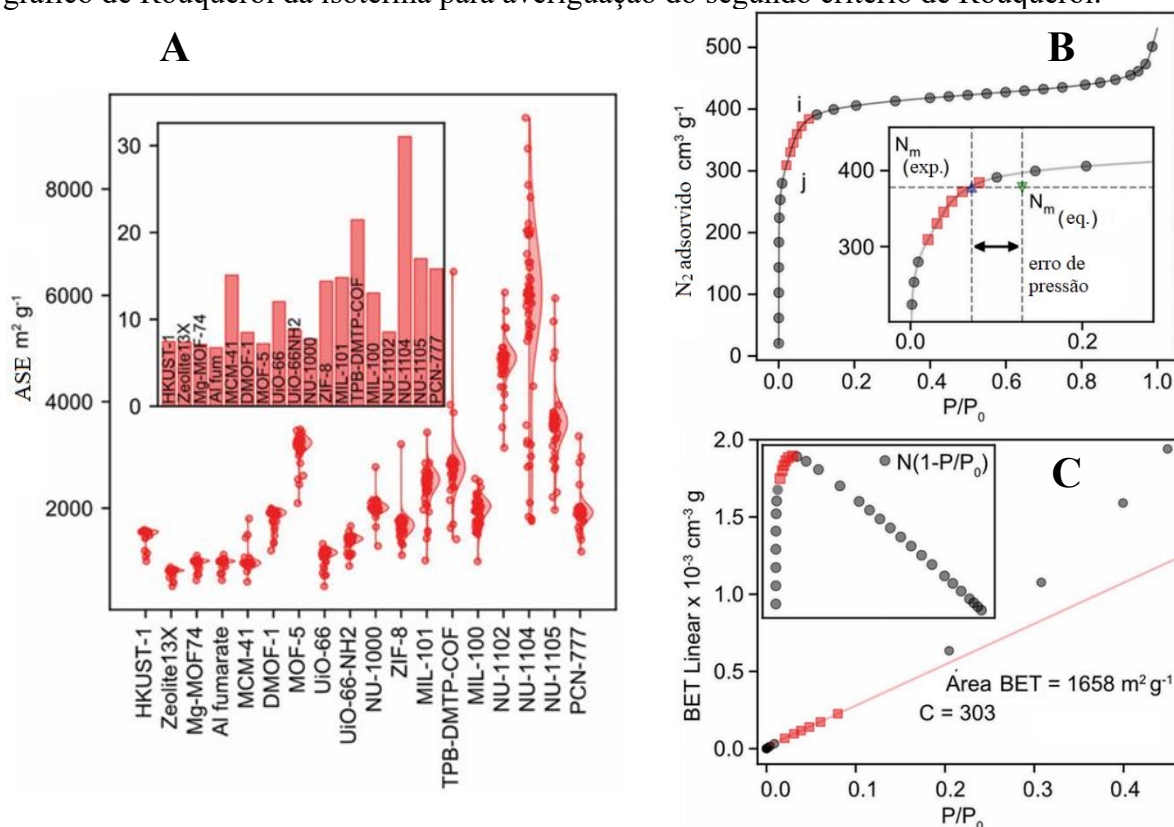
Um estudo conduzido para avaliar a reprodutibilidade da determinação da ASE em diferentes conjuntos de dados evidenciou problemas relacionados ao uso inadequado do modelo BET. Um conjunto de dados de 18 amostras microporosas foram destinados a 61 grupos de pesquisa de diferentes universidades e indústrias, as quais tiveram os valores de ASE estimadas pelo modelo de BET. Os resultados revelaram uma ampla dispersão nos valores calculados, com desvios padrão relativos variando entre aproximadamente 7% e 30%, conforme apresentado na Figura 2.6A.¹² A principal justificativa para essa falta de reprodutibilidade reside na dificuldade de identificar o intervalo de pressão apropriado para o cálculo de BET, devido à presença de múltiplas regiões lineares ao longo do perfil da isoterma.^{10,12}

Isto posto, Rouquerol *et al* propuseram diretrizes para a seleção da região da isoterma de materiais microporosos, garantindo uma interpretação mais adequada pelo método BET.¹⁰ Esses critérios, conhecidos como os quatro critérios de Rouquerol, são:

1. A constante C determinada a partir da equação de BET deve ser positiva;
2. O gráfico de $N [1 - (p/p_0)]$ versus p/p_0 deve ser monótono e crescente. Ou seja, conforme Figura 2.6C, os pontos a serem considerados para ajuste linear se situam justamente na região conhecida como “joelho” da isoterma;

3. Ao calcular N_m , a pressão relativa necessária para que a monocamada seja formada $(p/p_0)_m$ deve se situar no intervalo utilizado para o ajuste linear da isoterma [N_m (exp.)]. (Ponto azul na Figura 2.6B);
4. Alternativamente, $(p/p_0)_m$ pode ser recalculado a partir da equação de BET. O valor de C utilizado na equação é o mesmo obtido a partir do ajuste linear, enquanto o valor de N é igual a N_m . O valor obtido [N_m (eq.)], ponto verde na Figura 2.6B), não pode diferir em mais de 20 % em relação a [N_m (exp.)].

Figura 2.6: Distribuição de ASE calculadas a partir de conjuntos de dados de isotermas idênticas (A). O inset mostra o coeficiente de variação percentual dos resultados. Isotherma de adsorção típica para material microporoso, onde os pontos destacados são os utilizados para o ajuste linear de BET (B). Inset mostra o N_m (exp.) e N_m (eq.) no gráfico, em azul e verde respectivamente. O gráfico mostra a linearização da isoterma pela equação de BET, onde os pontos vermelhos são ajustados pela regressão de mínimos quadrados (C). Inset mostra o gráfico de Rouquerol da isoterma para averiguação do segundo critério de Rouquerol.^{10,12}



Fonte: Imagens adaptadas de Osterrieth *et al. Adv. Mater.* **34**, 2201502 (2022). A permissão de uso de imagem não é necessária devido aos termos da licença Creative Commons CC BY.

Devido aos problemas associados ao ajuste manual de isotermas de adsorção e ao eventual laborioso processo de identificação da região de formação de monocamada em isotermas de adsorção de materiais microporosos, um software para análise de BET foi proposto

recentemente, nomeado como *BET Surface Identification* (BETSI).¹² O *software* calcula a ASE pelo método de BET baseando-se nos critérios estabelecidos por Rouquerol, além de evitar que eventuais interferências manuais ocorram no processo.

2.2.2 Distribuição de tamanho de poros

Diferentemente de materiais mesoporosos, a distribuição de tamanho de poros (DTP) para materiais microporosos é subestimada por modelos clássicos, como os de Barrett-Joyner-Halenda (BJH) ou de Dollimore-Heal (DH), por exemplo. Assim, teorias que descrevem mais precisamente o preenchimento de microporos foram desenvolvidas.¹³ Modelos de teoria do funcional de densidade (DFT) para isothermas de fisissorção são a abordagem mais comum para a determinação da DTP e de volume de poros (VP) para materiais microporosos, sendo a teoria funcional de densidade não-local (NLDF) a mais utilizada.^{4,7} Os modelos podem considerar os parâmetros de interações líquido-líquido e sólido-líquido e melhor descrever fenômenos como a condensação capilar e transições de evaporação do adsorvato, considerações ideais para descrever materiais como os COFs.¹⁴ A relação entre isothermas determinadas por esses modelos microscópicos com a isoterma experimental de um material poroso pode ser interpretado como uma equação de Isoterma de Adsorção Generalizada (GAI):

$$N \left(P/P_0 \right) = \int_{W_{MIN}}^{W_{MAX}} N \left(P/P_0, W \right) f(W) dW \quad (2.3)$$

onde $N \left(P/P_0 \right)$ são o dado da isoterma de adsorção experimental, W é o tamanho de poro, $N \left(P/P_0, W \right)$ é a isoterma teórica um único poro com tamanho W e $f(W)$ é a função de DTP.

A equação GAI assume que a isoterma completa consiste de um número de isothermas individuais com um único poro multiplicado pela distribuição relação em um intervalo de tamanho de poros. A DTP é então derivada ao resolver a equação GAI numericamente por meio de um algoritmo de mínimos quadrados não-negativos rápido. Diversos bancos de dados comerciais são disponíveis para o termo $N \left(P/P_0, W \right)$, levando em consideração diferentes formas de poros (cilíndricos, esféricos, em fenda) e diferentes gases adsortivos (N_2 , Ar, CO_2). Assim, métodos de NLDF são frequentemente incorporados em softwares para interpretação de isothermas de adsorção.^{13,14}

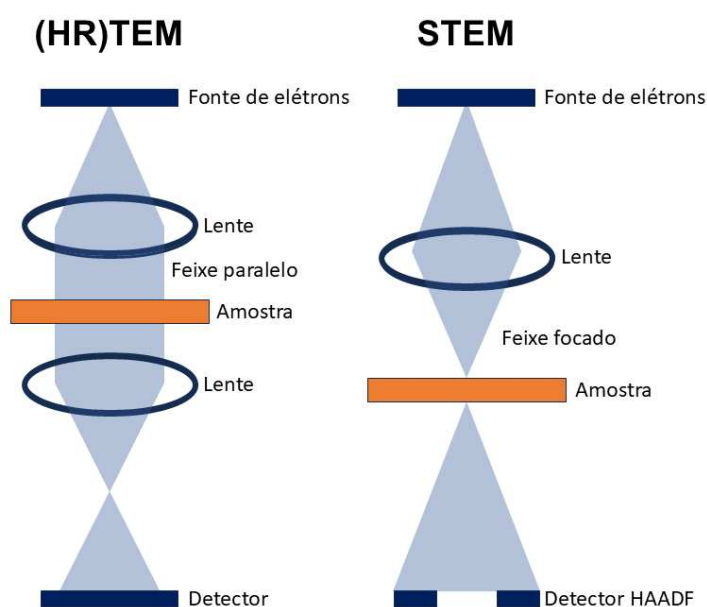
2.3 IMAGENS POR MICROSCOPIA ELETRÔNICA

A aquisição de imagens desempenha um papel essencial na ciência de materiais, permitindo uma análise detalhada da morfologia e da caracterização estrutural. Para alcançar resoluções na escala nanométrica e atômica, utilizam-se feixes de elétrons como fonte de incidência, viabilizando a precisão necessária para a análise.

Convencionalmente, faz-se o uso a aquisição de imagens por microscopia eletrônica de transmissão (TEM) para caracterização estrutural de sólidos. A técnica se baseia na incidência de um feixe paralelo de elétrons à uma amostra, onde os elétrons transmitidos são coletados em um detector a jusante, gerando a imagem (Figura 2.7A). O método possibilita a obtenção de imagens com curto tempo de coleta e altas resoluções, permitindo a visualização de estruturas atômicas em cristais.¹⁵

Na microscopia eletrônica de transmissão de varredura (STEM), o feixe de elétrons incidente na amostra é focalizado por lentes objetivas em uma região específica, onde os elétrons espalhados são coletados por detectores posicionados em diversas configurações geométricas (Figura 2.7B). A intensidade registrada pelos detectores, que é proporcional ao número de elétrons atingindo os detectores, compõe as imagens conforme a varredura do feixe ao longo da amostra. Como a distribuição dos elétrons espalhados no plano detector depende da composição estrutural e da espessura da amostra, as variações na intensidade detectada ao longo das imagens refletem essas características ponto a ponto.^{15,16}

Figura 2.7. Esquema simplificado de funcionamento do TEM e STEM.



Fonte: Imagem do próprio autor.

A forma mais comum de aquisição de imagens de STEM envolve a detecção de elétrons espalhados em altos ângulos por detectores em formato de donut, com ângulos internos e externos tipicamente de 50 e 200 mrad. Essa técnica, conhecida como imagem de campo escuro de alto ângulo (HAADF), gera sinais de imagem incoerentes, evitando padrões de interferência que poderiam impactar o contraste. Dessa maneira, a análise de estruturas atômicas com espessura variável torna-se mais precisa.^{15,16}

Além disso, diferentes configurações de detectores podem ser utilizadas em paralelo, permitindo a comparação de sinais complementares em cada pixel da imagem. Comumente, a técnica de imagem é combinada com métodos espectroscópicos, como a espectroscopia de raios X por dispersão em energia (EDX), que mede os raios X emitidos devido à interação dos elétrons com a amostra. Dessa forma, é possível obter informações sobre a composição atômica para cada posição da imagem.¹⁶

2.4 BASICIDADE

A determinação da basicidade de sólidos é essencial para caracterizar catalisadores e adsorventes que atuam como bases em sistemas heterogêneos. A basicidade de um sólido é definida como a capacidade da superfície de converter um ácido em sua base conjugada, ou seja, a habilidade da superfície em doar um par de elétrons ao ácido adsorvido.¹⁷ Entre os métodos utilizados para determinação de basicidade de sólidos, destacam-se: dessorção a temperatura programada de gases (TPD), titulação da superfície utilizando ácido benzoico como sonda, determinação de energia de ligação O_{1s} de óxidos metálicos por XPS e atividade catalítica em reações, como a desidratação do isopropanol para propileno, entre outros.^{17,18}

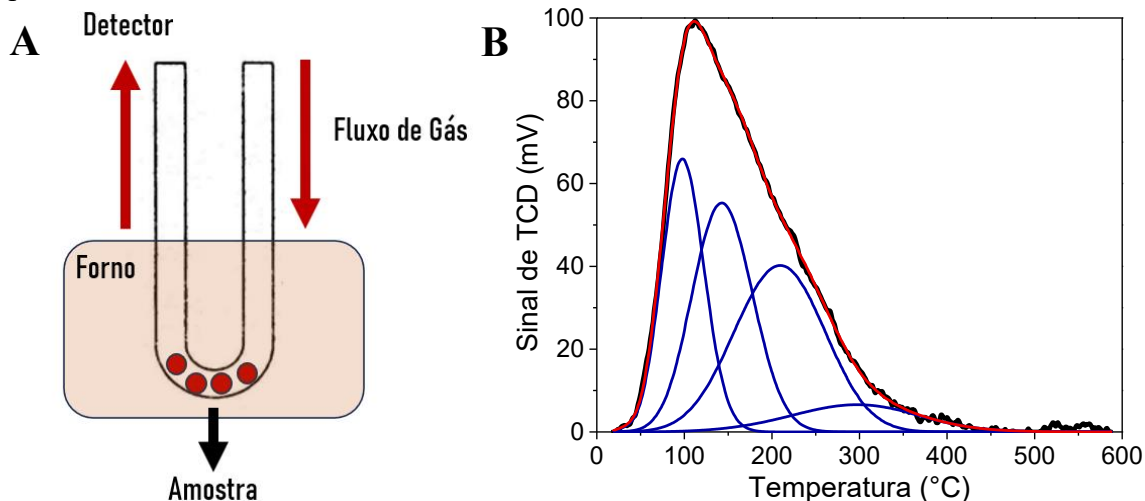
Dentre as técnicas, a dessorção a temperatura programada utilizando CO_2 como sonda (CO_2 -TPD) é a abordagem mais comum para a avaliação e propriedades básicas em materiais. Em um experimento de TPD, inicialmente uma sonda é quimissorvida** ao material, que é então submetido a um incremento linear de temperatura enquanto a concentração da sonda dessorvida é monitorada. De modo geral, em um perfil de CO_2 -TPD, a temperatura de dessorção de CO_2 reflete a força dos sítios básicos (temperaturas mais altas indicam maior basicidade), enquanto a intensidade do sinal está relacionada à quantidade de sítios básicos (sinal mais intenso indica maior teor de sítios básicos). Essa abordagem é extremamente útil para comparar uma série de

** O fenômeno de adsorção pode ser distinguindo em fisissorção e quimissorção, onde o último é tido como altamente específico, com alta energia de interação ($> 50 \text{ kJ mol}^{-1}$) e possível dissociação do adsorvido.¹⁹

materiais, permitindo que informações sobre a força relativa e a quantidade de sítios básicos sejam utilizadas para justificar os resultados catalíticos.^{19,20}

Em um experimento típico de CO₂-TPD, uma amostra é inserida em um tubo de quartzo em formato de U. Inicialmente a amostra é submetida a um tratamento térmico sob fluxo de He. Após o resfriamento até a temperatura ambiente, a amostra é saturada com a sonda por meio do fluxo de CO₂. Em seguida, a amostra é purgada com He para remover o CO₂ fisissorvido no material, garantindo que apenas os adsorvatos quimissorvidos permaneçam. A análise de CO₂-TPD inicia-se com o incremento progressivo da temperatura, enquanto a sonda é carregada pelo gás eluente (He) e monitorada pelo detector. O detector utilizado pode ser um espectrofotômetro de massas (MS) ou, mais comumente, um detector de condutividade térmica (TCD). A quantificação do CO₂ dessorvido é realizada por meio da calibração prévia do equipamento, utilizando injeções de volumes conhecidos da sonda.²¹ Uma curva típica de CO₂-TPD para alumina é exibida na Figura 2.8.

Figura 2.8. Ilustração do sistema em fluxo para análise de CO₂-TPD (A). Perfil de análise de CO₂-TPD para um material básico (B). A linha preta representa o dado obtido após correção de linha base. As linhas azuis correspondem à deconvolução dos dados com curvas gaussianas, enquanto a curva vermelha é a somatória das azuis.



Fonte: Imagem do próprio autor.

2.5 COMPOSIÇÃO QUÍMICA

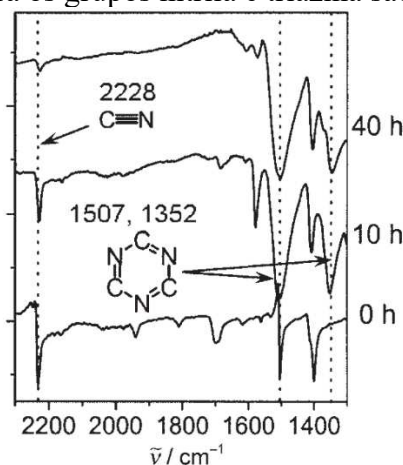
A determinação da composição química de materiais é fundamental para a compreensão de suas propriedades e para sua correta designação em aplicações específicas. No entanto, a obtenção de informações completas sobre a natureza química de um sólido não pode ser alcançada por meio de uma única técnica. Por isso, é frequente em ciência de materiais a averiguação por diversas abordagens que, quando correlacionadas, permitem uma descrição

mais precisa do material. Entre as técnicas mais utilizadas para caracterizar a natureza química de materiais, destacam-se: espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier (FTIR), espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios X (XPS), análise elementar de CHN, análise por fluorescência de raios X (XRF) e análise termogravimétrica (TGA). Cada uma dessas técnicas fornece informações complementares sobre a composição, estrutura e estabilidade térmica dos materiais, possibilitando uma avaliação mais abrangente de suas propriedades químicas.

A espectroscopia FTIR baseia-se na absorção de radiação infravermelho por compostos orgânicos e inorgânicos. Quando a radiação incide sobre uma amostra, parte dela é absorvida, enquanto o restante é transmitido e detectado. Os movimentos vibracionais das ligações químicas, como os modos de estiramento e dobramento, respondem à absorção do infravermelho, sendo que diferentes átomos e tipos de ligações determinam a energia necessária para essa absorção. Diferentes moléculas possuem espectros de infravermelho únicos, caracterizados por padrões facilmente identificáveis. Dessa forma, a presença de grupos funcionais em materiais pode ser determinada por meio da espectroscopia FTIR, que permite a identificação de bandas de absorção típicas associadas a diferentes ligações químicas.²²

Por conseguinte, a técnica de FTIR é amplamente utilizada na caracterização de CTFs. A formação de grupos triazina pode ser confirmada pelo aparecimento de bandas características próximas a 1510 e 1350 cm^{-1} , enquanto a banda associada à presença de grupos nitrila, em torno de 2230 cm^{-1} , tende a ser atenuada em comparação à banda do monômero (Figura 2.9).²³

Figura 2.9. Espectro de FTIR para o DCB e para o CTF após 10 h e 40 h de reação. As bandas de absorção características para os grupos nitrila e triazina são destacadas.



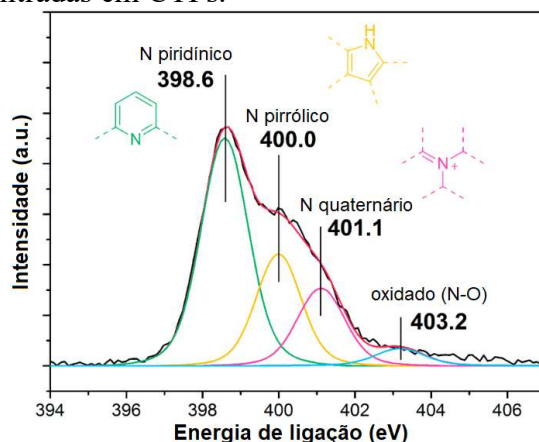
Fonte: Imagem de Kuhn *et al.*, Angew. Chem. Int. Ed, 47, 3450-3453 (2008).²³ Reprodução autorizada pela © Wiley.

A técnica de XPS é amplamente utilizada para a análise da composição elementar e do tipo de ligação química formada em materiais. Baseia-se no efeito fotoelétrico, no qual elétrons podem ser emitidos como fotoelétrons após a absorção de radiação eletromagnética de alta energia. A energia cinética dos fotoelétrons emitidos é diretamente proporcional à energia dos raios X incidentes, permitindo a determinação da energia de ligação dos elétrons no material.²⁴

Através da técnica diferentes ligações químicas com um mesmo elemento podem ser identificadas, tendo em vista que átomos vizinhos alteram a densidade de carga de um elétron de valência impactando a energia cinética medida por XPS, resultado em variações de energia conhecidas como deslocamento químico. No entanto a técnica se baseia na caracterização da superfície do material, tipicamente nos primeiros 5-10 nm devido a atenuação do espalhamento elástico e inelástico em função da profundidade. Como consequência, em amostras macroscópicas, apenas cerca de 0,001–0,0001 % do volume total é efetivamente analisado, o que dificulta comparações diretas com técnicas de caracterização.²⁴

O espectro de XPS para N 1s tem faixa relativamente ampla de energia de ligação, tornando-se uma técnica valiosa para a identificação de múltiplas frações de nitrogênio. Em espectros típicos de CTFs, o perfil é deconvoluído em quatro espécies de nitrogênio: piridínico, pirrólico, quaternário ou oxidado (Figura 2.10). A formação dessas múltiplas espécies pode resultar da criação de ligações irreversíveis C-C e C-N e/ou da carbonização do material. Dessa forma, o XPS é amplamente utilizado para avaliar o grau de decomposição dos CTFs e investigar a coordenação dos nitrogênicos a metais, fornecendo informações cruciais sobre a estrutura química do material.²⁵

Figura 2.10. Espectro de N 1s de XPS de um CTF. O perfil mostra a deconvolução de diferentes espécies encontradas em CTFs.



Fonte: Imagem adaptada de Osadchii *et al*, Langmuir, 33, 14278-14285 (2017).²⁵ Reprodução autorizada pela © American Chemical Society.

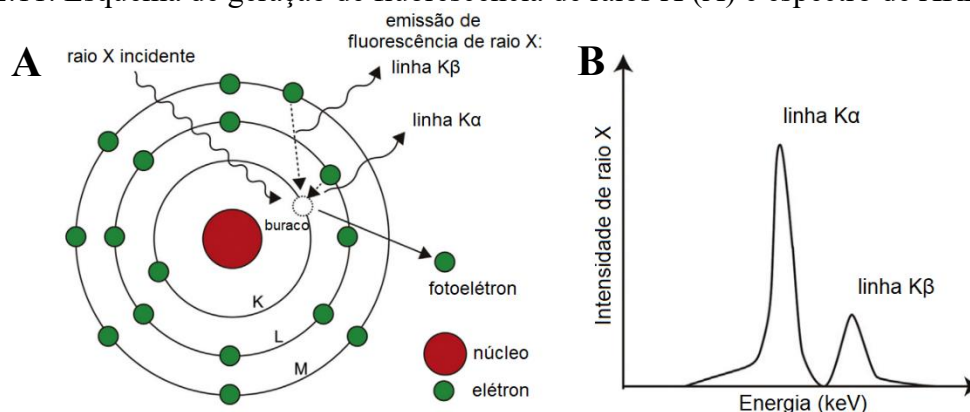
A determinação da composição elementar de um material, incluindo os teores de carbono, nitrogênio e hidrogênio, é informação essencial para sua caracterização. Na análise elementar, o material é aquecido até entrar em combustão, promovendo a oxidação dos elementos C, H e N em dióxido de carbono, óxidos de nitrogênio e água, respectivamente. O equipamento utilizado quantifica individualmente os produtos da combustão, permitindo a determinação precisa da composição elementar da amostra. Para diversos compostos, essa técnica é particularmente útil na identificação de impurezas.²⁶

No contexto da caracterização de CTFs, a análise elementar desempenha um papel fundamental. Com frequência, expressa-se a razão C/N do CTF, comparando o valor experimental ao teórico. Essa abordagem é útil para avaliar a carbonização do material, uma vez que um CTF com maior grau de carbonização apresenta um aumento na razão C/N, indicando possíveis modificações estruturais.^{25,27,28}

A quantidade de metal complexada ao CTF pode ser determinada por diversas técnicas analíticas, como a espectrometria de absorção atômica em chama (FAAS), espectrometria de massa com plasma indutivamente acoplado (ICP-MS) e análise por XRF. A última destaca-se por ser não-destrutiva e realizada em fase sólida, eliminando a necessidade de dissolução da amostra para quantificação.

A técnica de XRF baseia-se na incidência de raios X sobre a amostra, promovendo a excitação de elétrons do caroço para níveis energéticos superiores ou sua eventual emissão como fotoelétrons. Com o decaimento dos elétrons de níveis mais energéticos, como das linhas L, M e N, para o estado fundamental, ocorre a emissão de raios X com energia inferior à incidida (Figura 2.11). Essa abordagem permite a realização de análises quantitativas multielementares, sendo particularmente sensível a elementos relativamente pesados. Dessa forma, a técnica se destaca como uma estratégia eficiente para a determinação do teor metálico em materiais como COFs, sem a necessidade de processamento prévio da amostra.

Figura 2.11. Esquema de geração de fluorescência de raios X (A) e espectro de XRF (B).



Fonte: Imagens adaptadas de Uo *et al.* Jpn. Dent. Sci. Rev.. **51**, 2-9 (2014).²⁹ A permissão de uso de imagem não é necessária devido aos termos da licença Creative Commons CC BY.

Finalmente, a técnica de TGA é essencial para a caracterização de materiais, na qual a variação de massa de um sólido é monitorada em função do aumento de temperatura. Por meio do TGA, é possível determinar o teor de água, solventes e compostos voláteis presentes no material, fornecendo informações cruciais sobre sua composição. Além disso, o TGA permite a quantificação do teor total de metais após a combustão completa da matéria orgânica do sólido. Essa abordagem pode ser utilizada, por exemplo, para estimar a quantidade de Zn residual em CTFs, proveniente do sal utilizado no processo de síntese.²³ Ademais, o TGA é uma ferramenta valiosa para avaliar a estabilidade térmica e química dos materiais, tanto em atmosferas inertes quanto oxidantes, possibilitando a compreensão de sua resistência à degradação em diferentes condições.

2.6 REFERÊNCIAS

1. Kaduk, J. A. *et al.* Powder diffraction. *Nat. Rev. Methods Primer* **1**, 77 (2021).
2. Ma, T. *et al.* Single-crystal x-ray diffraction structures of covalent organic frameworks. *Science* **361**, 48–52 (2018).
3. Yin, Y. *et al.* Single-Crystal Three-Dimensional Covalent Organic Framework Constructed from 6-Connected Triangular Prism Node. *J. Am. Chem. Soc.* **145**, 22329–22334 (2023).
4. Tan, K. T. *et al.* Covalent organic frameworks. *Nat. Rev. Methods Primer* **3**, 1 (2023).
5. Bourda, L. *et al.* Controlled Synthesis of Crystalline Metalated Porphyrin Covalent Organic Frameworks through an Assembler Approach. *Chem. Mater.* **36**, 9526–9534 (2024).
6. Van der Voort, P., Leus, K. & Canck, E. de. *Introduction to Porous Materials*. (Wiley, Hoboken, NJ, 2019).
7. Yaghi, O. M., Kalmutzki, M. J. & Diercks, C. S. *Introduction to Reticular Chemistry: Metal-Organic Frameworks and Covalent Organic Frameworks*. (Wiley, 2019). doi:10.1002/9783527821099.
8. Thommes, M. *et al.* Physisorption of gases, with special reference to the evaluation of surface area and pore size distribution (IUPAC Technical Report). *Pure Appl. Chem.* **87**, 1051–1069 (2015).
9. Bardestani, R., Patience, G. S. & Kaliaguine, S. Experimental methods in chemical engineering: specific surface area and pore size distribution measurements—BET, BJH, and DFT. *Can. J. Chem. Eng.* **97**, 2781–2791 (2019).

10. Rouquerol, J., Llewellyn, P. & Rouquerol, F. Is the bet equation applicable to microporous adsorbents? in *Studies in Surface Science and Catalysis* vol. 160 49–56 (Elsevier, 2007).
11. Quantachrome Instruments. Characterizing Porous Materials and Powders - NOVAWin Operation Manual. (2008).
12. Osterrieth, J. W. M. *et al.* How Reproducible are Surface Areas Calculated from the BET Equation? *Adv. Mater.* **34**, 2201502 (2022).
13. Quantachrome Instruments. *Gas Sorption System Operation Manual - Autosorb iQ and ASiQwin*. vol. 4 (2009).
14. Neimark, A. V., Lin, Y., Ravikovitch, P. I. & Thommes, M. Quenched solid density functional theory and pore size analysis of micro-mesoporous carbons. *Carbon* **47**, 1617–1628 (2009).
15. Lin, Y. *et al.* Analytical transmission electron microscopy for emerging advanced materials. *Matter* **4**, 2309–2339 (2021).
16. Kalinin, S. V. *et al.* Machine learning in scanning transmission electron microscopy. *Nat. Rev. Methods Primer* **2**, (2022).
17. 2 Determination of Acidic and Basic Properties on Solid Surfaces. in *Studies in Surface Science and Catalysis* vol. 51 5–25 (Elsevier, 1989).
18. Busca, G. Bases and Basic Materials in Chemical and Environmental Processes. Liquid versus Solid Basicity. *Chem. Rev.* **110**, 2217–2249 (2010).
19. Rakić, V. & Damjanović, L. Temperature-Programmed Desorption (TPD) Methods. in *Calorimetry and Thermal Methods in Catalysis* (ed. Auroux, A.) vol. 154 131–174 (Springer Berlin Heidelberg, Berlin, Heidelberg, 2013).
20. Damjanović, L. & Auroux, A. Determination of Acid/Base Properties by Temperature Programmed Desorption (TPD) and Adsorption Calorimetry. in *Zeolite Chemistry and Catalysis* (eds. Chester, A. W. & Derouane, E. G.) 107–167 (Springer Netherlands, Dordrecht, 2009). doi:10.1007/978-1-4020-9678-5_3.
21. Ponce, S. *et al.* Aluminum-based catalysts prepared in the presence of pectin for low-energy biodiesel production. *Fuel* **361**, 130691 (2024).
22. Pavia, D. L., Lampman, G., Kriz, G. & Vyvyan, J. *Introdução à espectroscopia*. (Cengage Learning, 2015).
23. Kuhn, P., Antonietti, M. & Thomas, A. Porous, Covalent Triazine-Based Frameworks Prepared by Ionothermal Synthesis. *Angew. Chem. Int. Ed.* **47**, 3450–3453 (2008).
24. Greczynski, G., Haasch, R. T., Hellgren, N., Lewin, E. & Hultman, L. X-ray photoelectron spectroscopy of thin films. *Nat. Rev. Methods Primer* **3**, 40 (2023).
25. Osadchii, D. Yu., Olivos-Suarez, A. I., Bavykina, A. V. & Gascon, J. Revisiting Nitrogen Species in Covalent Triazine Frameworks. *Langmuir* **33**, 14278–14285 (2017).

26. Katsnelson, A. Chemists Debate the Value of Elemental Analysis. *ACS Cent. Sci.* **8**, 1569–1572 (2022).
27. Krishnaraj, C. *et al.* An aliphatic hexene-covalent triazine framework for selective acetylene/methane and ethylene/methane separation. *J. Mater. Chem. A* **7**, 13188–13196 (2019).
28. Jena, H. S. *et al.* Effect of Building Block Transformation in Covalent Triazine-Based Frameworks for Enhanced CO₂ Uptake and Metal-Free Heterogeneous Catalysis. *Chem. – Eur. J.* **26**, 1548–1557 (2020).
29. Uo, M., Wada, T. & Sugiyama, T. Applications of X-ray fluorescence analysis (XRF) to dental and medical specimens. *Jpn. Dent. Sci. Rev.* **51**, 2–9 (2015).

Covalent Triazine Frameworks

como suportes de óxidos metálicos para catálise heterogênea básica

3.1 INTRODUÇÃO

O interesse em materiais com propriedades básicas decorre de seu amplo leque de aplicações potenciais, incluindo adsorção,^{1,2} captura e separação de CO₂³⁻⁶ e catálise. No contexto catalítico, bases heterogêneas apresentam vantagens significativas em relação às bases homogêneas, como maior facilidade de separação e reutilização, o que contribui para a eficiência atômica do processo e para o aumento do TON do catalisador. Além disso, bases homogêneas costumam ser corrosivas e exigem tratamentos adicionais, tornando seu uso menos seguro e aumentando a complexidade do manuseio. Em contraste, bases sólidas oferecem maior segurança operacional, simplificam o manuseio e reduzem a geração de resíduos. Como resultado, esforços consideráveis vêm sendo direcionados ao desenvolvimento de catalisadores básicos inovadores para diversas reações, incluindo a conversão de CO₂ em produtos químicos de alto valor agregado,⁷⁻⁹ produção de biodiesel,¹⁰⁻¹² metanólise de PET,¹³ síntese de produtos químicos finos,¹⁴⁻¹⁶ entre outros.¹⁷⁻²⁰

3.1.1 Incorporação de sítios básicos em materiais

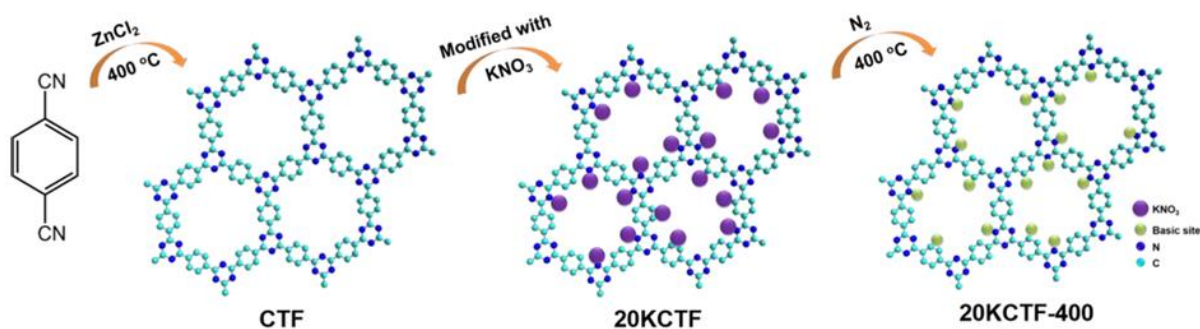
A imobilização de espécies básicas em suportes porosos é uma estratégia amplamente utilizada para o desenvolvimento de catalisadores básicos heterogêneos. Essa abordagem permite aumentar o número de sítios ativos acessíveis, ampliando, a basicidade e a atividade catalítica do material. Diversos tipos de materiais porosos são empregados como suportes para catálise básica, incluindo zeólitas,²¹⁻²³ alumina,²⁴ material carbonáceo,²⁵⁻²⁷ sílica mesoporosa,^{6,28,29} MOFs^{30,31} e POPs.³²⁻³⁴ Dentre estes, POPs são particularmente interessantes devido ao alto controle de composição, funcionalidade química adaptável, alta área superficial e tamanho de poros ajustável, os tornando candidatos excelentes para aplicações catalíticas.³⁵

Dentre os POPs, os CTFs se destacam como suportes catalíticos para a imobilização de complexos metálicos e ancoragem de nanopartículas devido à alta porosidade e cristalinidade, além da elevada estabilidade química e térmica, de modo que CTFs também surgem como uma opção para uso como catalisador básico heterogêneo.

A alta densidade de átomos de nitrogênio acessíveis em CTFs confere propriedades básicas aos materiais, de modo que estes puderam ser explorados sem qualquer modificação adicional como catalisadores básicos. O CTF-1, por exemplo, apresenta atividade em reações de cicloadição de CO_2 à epóxidos para formação de carbonatos cíclicos.³⁶ A basicidade dos CTFs surge primariamente dos átomos de nitrogênio dos grupos triazina e, eventualmente, de grupos orgânicos adicionais provenientes da estrutura dos *building blocks* empregados na síntese do material.³⁷

Esforços recentes têm sido direcionados à incorporação de óxidos básicos na estrutura dos CTFs visando um acréscimo de basicidade. Em um artigo publicado Zhu e colaboradores, a inclusão de sítios básicos fortes foi realizada por meio da impregnação de partículas de K_2O (Figura 3.1). A estratégia envolveu a impregnação inicial do CTF com uma solução de KNO_3 , o qual é posteriormente convertido no óxido básico por meio de uma etapa de decomposição térmica. O estudo avaliou diferentes proporções de K_2O impregnado no CTF-1, bem como diversas temperaturas de calcinação. Observou-se que a decomposição térmica requer, no mínimo, $400\text{ }^\circ\text{C}$ para que o sal seja completamente convertido em óxido, enquanto temperaturas mais elevadas, como $600\text{ }^\circ\text{C}$, resultam na degradação do suporte. A modificação resultou em um catalisador altamente ativo na oxidação de metilenos, enquanto o suporte puro não apresentou qualquer atividade catalítica.³⁸

Figura 3.1. Esquema de introdução de sítios básicos em CTF-1 pela impregnação de K_2O .



Fonte: Imagem de Zhu *et al*, ACS Appl. Mater. Interfaces **10**, 12612–12617 (2018).³⁸ Reprodução autorizada por © 2018, American Chemical Society.

Em um estudo posterior, o mesmo grupo de pesquisa ampliou as possibilidades de inclusão de sítios básicos através da impregnação de outros tipos de óxidos alcalinos, como Li_2O e Na_2O . O estudo mostrou que a impregnação do suporte com óxidos alcalinos incrementa notavelmente a atividade catalítica do material na clivagem oxidativa de moléculas modelo de lignina.³⁹

Embora a introdução de óxidos alcalinos em CTF-1 e outros suportes porosos, como alumina e SBA-15,^{24,40} amplie significativamente a basicidade do material, é essencial considerar sua estabilidade química para aplicações catalíticas. Quando expostos à água, os óxidos alcalinos rapidamente se convertem em hidróxidos alcalinos (3.1), enquanto carbonatos podem ser formados na presença de CO_2 , o que pode levar ao lixiviamento da base e comprometer a reciclabilidade do material em determinadas condições e sistemas reacionais.⁴¹



Com base nessas considerações, a incorporação de outros óxidos básicos em CTFs, que apresentam aplicações potencialmente comparáveis, mas com maior estabilidade química, constitui uma motivação relevante para este estudo. Óxidos alcalino-terrosos, como a magnésia (MgO), também são sólidos altamente básicos. Devido à sua elevada reatividade, a superfície do sólido é frequentemente convertida em hidróxidos, que são pouco solúveis em meio aquoso.⁴¹ A magnésia, em particular, é amplamente utilizada como catalisador básico heterogêneo em diversas reações, incluindo condensação aldólica,⁴² reações de Guerbet,⁴³ transesterificação,^{44,45} entre outros.^{26,46,47}

A inclusão de MgO em suportes porosos tem sido amplamente estudada, demonstrando que o incremento da densidade de sítios básicos superficiais melhora significativamente o desempenho em catálise e adsorção quando comparados ao MgO preparado por métodos convencionais.^{26,27,48} Materiais porosos à base de MgO oferecem ampla versatilidade catalítica, com aplicações recentes incluindo: desidrogenação de álcoois,⁴⁹ conversão de CO_2 em oxazolidinonas,⁵⁰ isomerização de glicose em frutose,^{27,51} produção de biodiesel⁵² e condensação aldólica.⁵³ Além disso, o MgO apresenta maior estabilidade química em relação aos óxidos alcalinos, possibilitando seu uso em uma ampla variedade de condições catalíticas e aplicações.

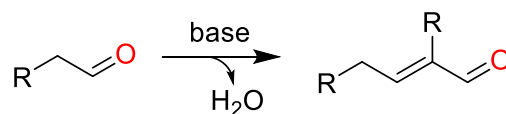
Propõe-se, portanto, a inclusão de sítios básicos em CTFs a partir da formação de MgO . A relevância da incorporação de basicidade no suporte, conforme evidenciado nos estudos sobre a impregnação de K_2O , aliada à potencial geração de sítios provenientes da magnésia, com basicidade equiparável, porém com maior estabilidade química, nos motiva a

investigar a impregnação de MgO no CTF para uso como catalisadores básicos em diversos sistemas. Diante disso, as próximas seções apresentam, de forma concisa, uma introdução às reações de interesse.

3.1.2 Aplicações catalíticas de materiais básicos

Materiais básicos são amplamente estudados como catalisadores em processos de condensação aldólica. Em particular, a síntese de aldeídos α - β insaturados desperta grande interesse devido à sua relevância como intermediários de alto valor na produção de plastificantes, lubrificantes, surfactantes, biocombustíveis e produtos químicos finos (Esquema 3.1).⁵⁴⁻⁵⁶ Além do valor agregado dos produtos reacionais, reações de condensação aldólica são amplamente utilizadas como reação modelo para avaliar o poder catalítico e a estabilidade dos materiais sob condições que envolvem a formação de água em temperaturas elevadas.^{42,57}

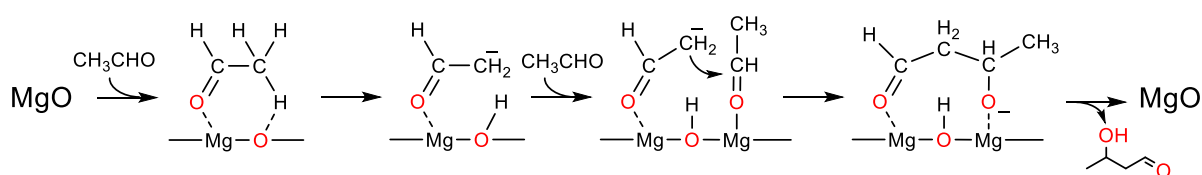
Esquema 3.1. Síntese de aldeídos α - β insaturados a partir da condensação aldólica de um aldeído.



Fonte: elaborado pelo autor.

MgO é amplamente reconhecido por sua alta eficiência em reações de condensação aldólica. Estudos computacionais indicam que a conversão de acetaldeído em 3-hidroxiбутanol ocorre por meio de um mecanismo no qual o oxigênio da carbonila e o hidrogênio- α interagem, respectivamente, com os íons Mg^{2+} e O^{2-} , formando um anel de seis membros entre o aldeído e os átomos de MgO. Essa interação alonga a ligação entre o carbono- α e seu hidrogênio, favorecendo a formação do íon enolato. O enolato então ataca o grupo carbonila ativado de uma segunda molécula, formando a ligação C-C e gerando o produto aldólico após a protonação do alcóxido (Esquema 3.2).⁵⁸

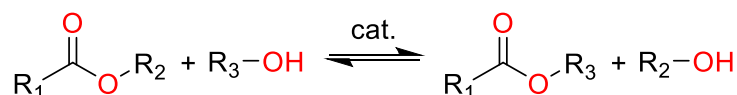
Esquema 3.2. Mecanismo reacional proposto para a condensação aldólica do acetaldeído na superfície de MgO.⁵⁸



Fonte: elaborado pelo autor.

Catalisadores básicos heterogêneos são amplamente utilizados em reações de transesterificação, que consistem em uma substituição nucleofílica de um éster por meio de alcoólise (Esquema 3.3). Nessa reação, um éster é convertido em outro, geralmente com o auxílio de uma base forte que promove a desprotonação do álcool ($pK_a \sim 16$).⁵⁹ A reação de transesterificação é amplamente empregada na produção de biodiesel, obtido pela solvólise de óleos vegetais com álcoois de cadeia curta, como MeOH ou EtOH. Esses processos são frequentemente catalisados por bases fortes como NaOH ou, idealmente, por bases sólidas como o CaO. Este último apresenta vantagens significativas em relação aos catalisadores homogêneos, como maior facilidade na purificação do produto e maior seletividade da reação de solvólise em relação à saponificação.⁶⁰

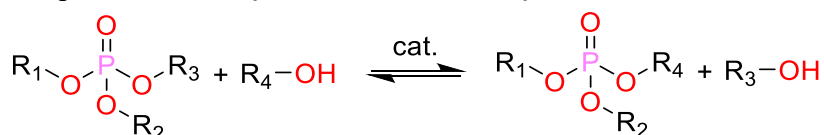
Esquema 3.3. Reação de transesterificação de um éster carbonílico.



Fonte: elaborado pelo autor.

Da mesma forma, ésteres de fosfato podem sofrer reações de transesterificação na presença de álcoois. Os organofosfatos, amplamente utilizados em diversas aplicações industriais, apresentam alta toxicidade para os seres humanos. Diante do expressivo número de casos de intoxicação relacionados a essa classe de compostos, esforços contínuos têm sido dedicados à sua degradação.⁶¹ A estabilidade prolongada de alguns desses compostos em sistemas aquosos tem desafiado pesquisadores a desenvolver estratégias eficazes de degradação, embora a proposição de métodos generalizados seja complexa. Por exemplo, a incineração de certos compostos exige um tratamento adequado dos gases gerados, enquanto a hidrólise alcalina pode levar à formação de subprodutos tóxicos.⁶¹ Por outro lado, a alcoólise de determinados organofosfatos resulta na formação de trialquilfosfatos, derivados significativamente menos nocivos e estruturalmente semelhantes aos retardantes de chamas.⁶² Esse aspecto reforça o potencial da alcoólise como uma alternativa viável para a conversão desses compostos em produtos de menor toxicidade e de interesse industrial.

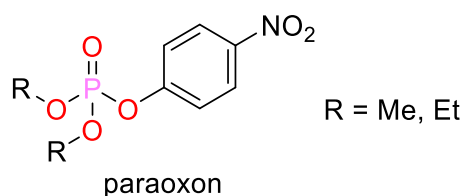
Esquema 3.4. Reação de transesterificação de éster de fosfato.



Fonte: elaborado pelo autor.

Estudos anteriores demonstraram que os óxidos de magnésio, alumínio, érbio e estrôncio são altamente eficazes como catalisadores na propanólise do paraoxon metílico (Esquema 3.5).⁶³⁻⁶⁵ Notavelmente, até mesmo o MgO comercial pode aumentar a velocidade de reação em aproximadamente 10^6 vezes em comparação com a propanólise espontânea do paraoxon metílico.⁶⁶ Através de cálculos de DFT, foi proposto que a elevada eficiência catalítica da reação decorre da interação das moléculas de propanol e organofosfatos adsorvidas na superfície do sólido. Nesse ambiente, centros nucleofílico e eletrofílico são posicionados em sítios de Mg^{2+} adjacentes, com uma separação em escala intermolecular de aproximadamente 2,4 Å.⁶⁶

Esquema 3.5. Estrutura molecular do paraoxon metílico e etílico.



Fonte: elaborado pelo autor.

Dessa forma, os materiais desenvolvidos neste trabalho foram avaliados em três sistemas de catálise básica heterogênea: i) condensação aldólica de octanal, ii) propanólise do acetato de 4-nitrofenila (4-NPA) e iii) propanólise do paraoxon etílico.

O primeiro sistema representa uma excelente abordagem para a comparação entre os materiais sintetizados sob diferentes condições reacionais, permitindo também a comparação entre os materiais contendo MgO e K₂O. Além disso, esse sistema permite investigar a estabilidade dos catalisadores ao longo dos ciclos reacionais, considerando fatores como alta temperatura e formação de água, que podem impactar sua performance.

Os demais sistemas foram explorados utilizando o catalisador otimizado, sendo sua atividade na propanólise comparada com outros sistemas catalíticos por meio de análises cinéticas. O estudo surge com a inédita proposta do uso de MgO disperso em suporte poroso como catalisador a degradação de organofosforados persistentes.

3.1.3 Objetivos

O presente trabalho tem como objetivo a introdução de sítios básicos no CTF-1 por meio da impregnação de MgO, visando seu uso como catalisador básico heterogêneo.

De maneira específica, busca-se:

- i. Sintetizar e caracterizar o CTF-1;
- ii. Realizar as etapas de impregnação do suporte com MgO e K₂O;
- iii. Caracterizar os materiais resultantes com respeito a cristalinidade, estrutura, estabilidade térmica, porosidade e basicidade;
- iv. Avaliar os materiais sintetizados na reação de condensação aldólica do octanal, assim como avaliar a reciclabilidade neste sistema;
- v. Investigar a atividade catalítica do material ótimo nas reações de propanólise do 4-NPA e paraoxon etílico.

3.2 PROCEDIMENTOS EXPERIMENTAIS

3.2.1 Materiais

Os produtos químicos e solventes foram adquiridos de fornecedores comerciais e utilizados sem purificação adicional, exceto pelo acetato de 4-nitrofenila (4-NPA) e pelo paraoxon etílico, que foram sintetizados conforme descrito anteriormente.^{67,68} Os outros reagentes químicos utilizados na síntese dos materiais e nos experimentos catalíticos foram: 1,4-dicianobenzeno (DCB, Sigma-Aldrich, Grau Reagente 98%), cloreto de zinco anidro (ZnCl₂, Sigma-Aldrich, Grau Reagente $\geq 98\%$), nitrato de potássio (KNO₃, Sigma-Aldrich, Grau Reagente $\geq 99\%$), acetato de potássio (CH₃CO₂K, Fluorochem, Grau Reagente 99%), nitrato de magnésio hexahidratado (Mg(NO₃)₂·6H₂O, Carl Roth, Grau Reagente $\geq 98\%$), acetato de magnésio tetrahidratado (Mg(CH₃CO₂)₂·4H₂O, Sigma-Aldrich, Grau Reagente $\geq 98\%$), óxido de magnésio (MgO, Puratronic™, Alfa Aesar, Grau Reagente 99.995% (base metálica)), etanol absoluto (EtOH, Chem-Lab), acetona (Chem-Lab), ácido clorídrico (HCl, Sigma-Aldrich, Grau Reagente 37%), octanal (Sigma-Aldrich, Grau Reagente 99%) e água ultrapura (H₂O, 18,2 mΩ·cm).

3.2.2 Técnicas de caracterização

3.2.2.1 Ressonância magnética nuclear de prótons ($^1\text{H-NMR}$)

Espectros foram coletados em um Bruker Avance 400 a 400 MHz na Central de Análises do Departamento de Química – UFSC. As amostras foram diluídas em CDCl_3 contendo tetrametilsilano para a condução das análises.

3.2.2.2 Análise elementar

Experimentos foram realizados em um CHNS/O Model 2400 Series II (PerkinElmer, Massachusetts, EUA) na Central de Análises do Departamento de Química – UFSC, calibrado com acetanilida.

3.2.2.3 Difração de raios X em pó (XRPD)

Difratogramas foram coletados em um difratômetro Bruker D8 Advance localizado no Centre for Ordered Materials, Organometallics and Catalysis na Universiteit Gent (COMOC – UGent). O equipamento é equipado com um autochanger e um detector de tiras de silício LynxEye XE-T, operando a 40 kV, 30 mA com radiação $\text{Cu-K}\alpha$ ($\lambda = 1,5406 \text{ \AA}$) na geometria Bragg-Brentano. Os padrões foram corrigidos para a linha de base utilizando o software Bruker DIFFRAC.EVA.

A otimização geométrica da estrutura do CTF-1 foi realizada utilizando o módulo Forcite do BIOVIA Materials Studio 2017 (17.1.0.48, Dassault Systèmes, San Diego, 2017).

3.2.2.4 Microscopia eletrônica de transmissão de alta resolução (HRTEM)

Imagens foram adquiridas em um equipamento FEI Titan 80/300, localizado na Universität Bremen, operado a uma voltagem de aceleração de 300 kV.

3.2.2.5 Microscopia eletrônica de varredura por campo escuro anular de alto ângulo (HAADF-STEM)

Imagens foram adquiridas em um equipamento Thermo Fisher Spectra 300 localizado na Universität Bremen, operado a uma voltagem de aceleração de 300 kV. A espectroscopia de raios X por dispersão de energia (EDXS) foi realizada no modo STEM utilizando um detector Thermo Fisher Super-X. Os dados de EDXS foram analisados com o software Thermo Fisher Velox.

3.2.2.6 Espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier (FTIR)

Análises foram conduzidas em um equipamento Bruker FTIR modelo Alpha localizado na Central de Análises do Departamento de Química – UFSC, com uma resolução de 4 cm^{-1} . As amostras foram preparadas em pastilhas de KBr.

3.2.2.7 Análise termogravimétrica (TGA)

Experimentos foram realizados em um equipamento Shimadzu Thermogravimetric Analyzer modelo TGA-50 localizado na Central de Análises do Departamento de Química – UFSC. As amostras foram aquecidas até $800\text{ }^{\circ}\text{C}$ a uma taxa de $10\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$ sob atmosfera de N_2 .

3.2.2.8 Isotermas de fisissorção de nitrogênio

Análises foram conduzidas em um equipamento Micromeritics Tristar II 3020 a 77 K localizado no COMOC – UGent. As amostras foram desgaseificadas por pelo menos 4 h a $250\text{ }^{\circ}\text{C}$ sob vácuo previamente as medições. As áreas superficiais dos materiais foram estimadas pelo software BETSI.⁶⁹ O volume total de poros foi medido a partir de um único ponto no máximo de adsorção/dessorção ($p/p_0 = 0,98$). A distribuição do tamanho de poros foi modelada a partir das isotermas experimentais de sorção de gás utilizando o programa Quantachrome ASiQwin (versão 4.0) com o método DFT “carbons (cylindrical/sphere pores QSDFT adsorption branch)”, que apresentou o melhor ajuste para os dados.

3.2.2.9 Experimentos de dessorção a temperatura programada de CO_2 (CO_2 -TPD)

Análises foram conduzidas em um equipamento Quantachrome Autosorb iQ, equipado com um detector de condutividade térmica (TCD), localizado no COMOC – UGent. As amostras foram pré-aquecidas em um tubo de quartzo a $400\text{ }^{\circ}\text{C}$ sob fluxo de He (30 mL min^{-1}) por 1 h , e então resfriadas até a temperatura ambiente. Após o resfriamento, a amostra foi mantida sob fluxo de CO_2 (30 mL min^{-1}) por 40 min à temperatura ambiente. Para remover o excesso de CO_2 fisissorvido, a amostra foi purgada sob fluxo de He (30 mL min^{-1}) por 1 h . A análise de TPD foi realizada de temperatura ambiente até $400\text{ }^{\circ}\text{C}$ ($10\text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$) sob fluxo de He (30 mL min^{-1}). O TCD monitorou a concentração de CO_2 no efluente, e as áreas sob os picos foram integradas para determinar a quantidade de CO_2 dessorvido. A calibração do TCD foi realizada por meio da injeção de volumes conhecidos de CO_2 em triplicata. A análise dos dados foi realizada utilizando o software TPRWin.

3.2.2.10 *Cromatografia gasosa acoplada à espectrometria de massas (GC-MS)*

Análises foram conduzidas em um cromatógrafo a gás modelo GC-2030 da Shimadzu (Japão), equipado com um injetor split e um espectrômetro de massas seletivo por quadrupolo QP2020 NX da Shimadzu (Japão), contendo uma Biblioteca Espectral de Massas NIST 17 localizado na Central de Análises do Departamento de Química – UFSC. O controle do equipamento e a aquisição de dados foram realizados utilizando o software GCMSsolution®. Uma coluna capilar SH-Rxi-1ms, composta por 95% dimetilpolisiloxano e 5% difenil (30 m x 0,25 mm I.D. x 0,25 µm) da Shimadzu (EUA), foi utilizada para a separação cromatográfica. Um amostrador automático modelo AOC-20i da Shimadzu (Japão) foi empregado para as análises automatizadas. O gás de arraste utilizado foi hélio de alta pureza (99,999%, White Martins, Brasil), com uma taxa de fluxo de 1,14 mL/min. O volume de injeção foi ajustado para 1 µL por amostra, e as amostras foram injetadas no modo split (1:10). As temperaturas da porta de injeção e da interface foram 300 °C e 310 °C, respectivamente. A separação dos analitos foi realizada utilizando o seguinte programa de temperatura:

- i. Temperatura inicial de 110 °C, mantida por 5 min;
- ii. Aquecimento até 120 °C (5 °C/min), mantido por 3 min;
- iii. Aquecimento até 280 °C (25 °C/min).

O MS foi operado no modo de impacto eletrônico (EI), com temperatura da fonte de ionização de 230 °C. O modo full-scan foi empregado para análise qualitativa, abrangendo a faixa de m/z 40 a 300.

3.2.3 Procedimentos sintéticos

3.2.3.1 *Síntese do CTF-1*

O CTF-1 foi preparado por meio de uma reação de trimerização em uma abordagem ionotérmica, conforme descrito na literatura.⁷⁰ Em uma ampola de Pyrex (10 mL) foi adicionado 1 g de DCB e 1,1 g de ZnCl₂ anidro. Antes do uso, o ZnCl₂ anidro foi mantido a 120 °C sob vácuo por pelo menos 12 horas. A ampola foi selada a fogo enquanto era evacuada (< 1 torr) e, em seguida, aquecida gradualmente até 400°C a uma taxa de 1°C/min, permanecendo nessa temperatura por 40 horas. Após o resfriamento até a temperatura ambiente, a ampola foi quebrada e o conteúdo preto foi macerado em um almofariz. O pó resultante foi então lavado exaustivamente com solução de HCl 1 M e água, seguido de EtOH e acetona. O pó preto obtido, denominado como CTF-1, foi seco sob vácuo a 120°C durante a noite, resultando em um rendimento de 95%.

3.2.3.2 Síntese de CTFs impregnados com óxidos metálicos

A impregnação de sais metálicos no CTF foi realizada por um método modificado de impregnação úmida.³⁸ Inicialmente, uma solução de sal metálico foi preparada em 3 mL de água em um frasco de 20 mL. Após a adição de 160 mg de CTF, a mistura foi mantida sob agitação à temperatura ambiente por 24 horas. O solvente foi removido por evaporação rotativa sob pressão reduzida, e o sólido foi seco a 80 °C sob vácuo durante a noite. Posteriormente, o material foi transferido para um recipiente de quartzo e submetido a uma etapa de decomposição térmica a 400 °C, com taxa de aquecimento de 10 °C min⁻¹, sob fluxo de N₂ a cerca de 50 mL min⁻¹ por 2 horas.

Foram sintetizados oito diferentes CTFs impregnados com óxidos metálicos, explorando variações na composição do sal metálico e na razão sal metálico/CTF. A Tabela 3.1 detalha as variações sintéticas entre os materiais produzidos neste estudo. Os materiais obtidos foram denominados como yx@CTF, onde y representa a quantidade calculada aproximada de óxido metálico em % em peso impregnado no CTF, e x refere-se ao sal utilizado.

Tabela 3.1. Descrição dos materiais sintetizados, incluindo o sal utilizado na impregnação, sua quantidade e a quantidade final de óxido metálico presente no material.

Entrada	Material	Sal utilizado	Quantidade de sal usado para impregnação mg mmol	Quantidade de metal impregnado no CTF mmol/g	Quantidade de óxido metálico no CTF (wt%)
1	10KNO ₃ @CTF	KNO ₃	41,6 0,41	2,55	10,75
2	5KNO ₃ @CTF	KNO ₃	20,1 0,20	1,23	5,44
3	5KAc@CTF	K(CH ₃ COO)	18,9 0,19	1,18	5,34
4	10MgNO ₃ @CTF	Mg(NO ₃) ₂ ·6H ₂ O	101,3 0,39	2,42	8,99
5	5MgNO ₃ @CTF	Mg(NO ₃) ₂ ·6H ₂ O	52,2 0,20	1,24	4,84
6	2.5MgNO ₃ @CTF	Mg(NO ₃) ₂ ·6H ₂ O	25,3 0,10	0,62	2,42
7	5MgAc@CTF	Mg(CH ₃ COO) ₂ ·4H ₂ O	44,8 0,21	1,28	4,88
8	2.5MgAc@CTF	Mg(CH ₃ COO) ₂ ·4H ₂ O	21,2 0,10	0,62	2,43

Fonte: elaborado pelo autor.

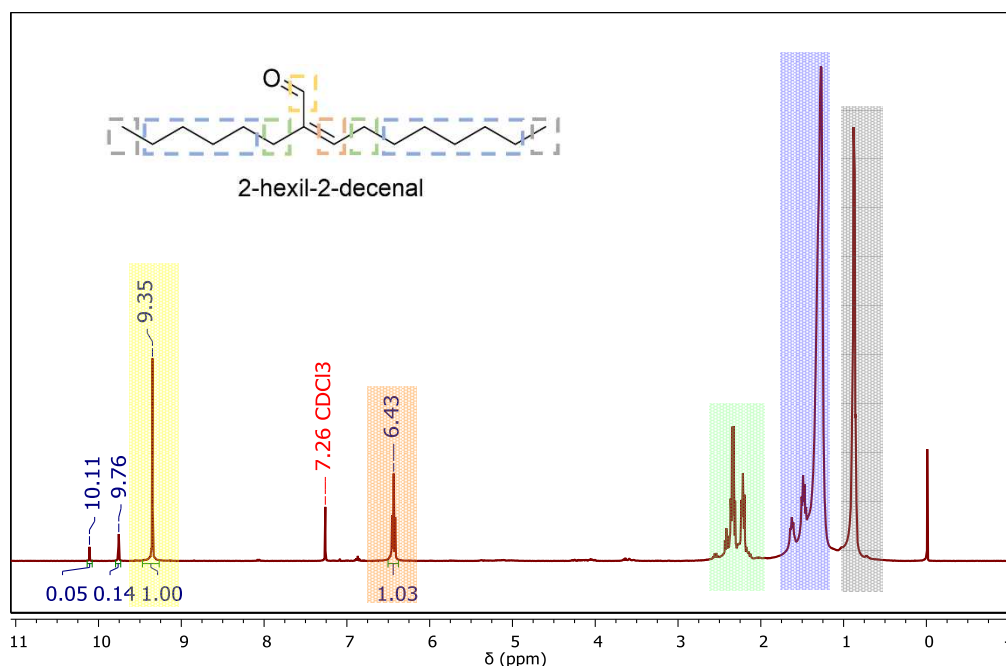
3.2.4 Experimentos de catálise

3.2.4.1 Condensação cruzada do octanal para 2-hexil-2-decenal

Em um tubo de 15 mL com tampa de rosca (15 mm de diâmetro $\times$ 125 mm de altura) foi adicionado 500 mg de octanal (3,9 mmol), 20 mg de catalisador e uma barra de agitação magnética. O frasco foi fechado e mantido sob agitação em um bloco de aquecimento a 170 °C por 4 horas. Após o resfriamento até a temperatura ambiente, o frasco foi aberto e o sobrenadante foi separado por filtração. Uma fração foi diluída em CDCl_3 para análise por ^1H -NMR. O 2-hexil-2-decenal pôde ser identificado pelo aparecimento de picos em 9,37 e 6,46 ppm, correspondentes aos hidrogênios dos grupos aldeído e vinila, respectivamente.⁷¹ A conversão do reagente e do produto são calculados pela área do singlete do octanal em 9,77 ppm (H_{re}), de um subproduto formado em 10,13 ppm (H_{sp}) e do 2-hexil-2-decenal em 9,37 ppm (H_{pr}), conforme as Equações (3.1) e (3.2), respectivamente. O TON foi calculado a partir da razão entre o número de mols de produto formado e a quantidade de base adicionada (em mols), enquanto o *turnover frequency* (TOF) foi obtida dividindo-se o TON pelo tempo total de reação. A Figura 3.2 apresenta um espectro típico de ^1H -NMR obtido para uma entrada catalítica.

$$\text{conversão de octanal (\%)} = 100 - \frac{H_{re} * 100}{H_{re} + H_{sp} + H_{pr}} \quad (3.1)$$

$$\text{rendimento de 2-hexil-2-decenal (\%)} = \frac{H_{pr} * 100}{H_{re} + H_{sp} + H_{pr}} \quad (3.2)$$

Figura 3.2. Espectro de ^1H -NMR de um experimento de condensação de octanal.

Os sinais atribuídos ao produto estão destacados: em 9,35 ppm (amarelo), observa-se o sinal correspondente ao próton do grupo aldeído; 6,43 ppm (laranja), o sinal relativo ao próton do alceno; 2,35-2,21 ppm (verde os sinais dos hidrogênios α em relação à insaturação; 1,63-1,27 ppm (azul), os sinais dos hidrogênios dos demais carbonos secundários; 0,87 ppm (cinza), o sinal dos grupos metila terminais. Fonte: elaborado pelo autor.

No experimento cinético, uma reação foi realizada sob as mesmas condições descritas anteriormente, utilizando 5MgAc@CTF como catalisador. Em intervalos pré-determinados de 0,5, 1, 2, 3 e 4 horas, aproximadamente 30 mg de amostra foi retirada do meio reacional e diluídos em CDCl_3 . Após separação do sólido das amostras por centrifugação, o sobrenadante foi analisado por ^1H -NMR para cálculo de conversão.

Para a avaliação da reciclabilidade, uma reação empregando 5MgAc@CTF como catalisador foi conduzida conforme descrito acima. Após 4 horas de reação e subsequente resfriamento até a temperatura ambiente, aproximadamente 5 mL de hexano foram adicionados ao tubo de reação. O tubo foi agitado manualmente e centrifugado. O sobrenadante foi então separado e o solvente removido por evaporação rotativa sob pressão reduzida. A amostra resultante foi diluída em CDCl_3 e analisada por ^1H -NMR. O tubo contendo o catalisador foi lavado com 5 mL de hexano e seco a 70°C para remover quaisquer vestígios do solvente orgânico. Em seguida, 500 mg de octanal foram adicionados ao tubo, e o procedimento foi repetido por um total de seis ciclos para avaliar a reutilização do catalisador.

A estabilidade dos catalisadores na presença de água foi avaliada para duas amostras: 5MgAc@CTF e $20\text{KNO}_3\text{@CTF}$. Aproximadamente 20 mg de cada catalisador foram colocados em tubos de reação. Em cada tubo foram adicionados volumes variados de água: 20

μL , 70 μL e 210 μL . As misturas foram agitadas por 1 minuto à temperatura ambiente. Em seguida, foi adicionado 1 mL de MeOH a cada tubo. Os conteúdos foram centrifugados, e o sobrenadante foi removido com auxílio de uma pipeta. Os resíduos foram então secos por aquecimento a 80 °C. Após a secagem, foi adicionado octanal a cada tubo, e as reações foram conduzidas a 170 °C por 4 horas.

3.2.4.2 Propanólise do acetato de 4-nitrofenila

Em um tubo, foi adicionado de 10-30 mg catalisador, 2,5 mL de PrOH previamente seco e destilado e 20 μL de uma solução de 25,5 mM de 4-nitrofenilacetato em acetonitrila. O tubo foi fechado e mantido sob agitação em um bloco de aquecimento a 70 °C por 8 horas. Aliquotas foram retiradas ao longo da reação e centrifugadas por 1 minuto a 10000 rpm. O sobrenadante foi diluído em uma solução tampão tris 0,01 M a pH 8,4 e analisado por espectroscopia UV-Vis. A conversão do reagente consumido foi calculada com base na absorbância a 400 nm (Abs_t) em relação à absorbância após a adição de uma solução de KOH 5M (Abs_f), conforme a Equação (3.3).

$$\text{conversão de 4-nitrofenol (\%)} = 100 \times \frac{Abs_t}{Abs_f} \quad (3.3)$$

As constantes de velocidade da reação foram determinadas a partir do ajuste não linear dos dados utilizando o modelo de pseudo-primeira ordem (3.4):

$$[A] = [A]_f + ([A]_0 - [A]_f) \cdot e^{-k \cdot t} \quad (3.4)$$

onde $[A]$ é a concentração de produto em um tempo t , $[A]_0$ é a concentração calculada pelo ajuste quando t é igual a 0, $[A]_f$ é a concentração de produto quando t tende ao infinito e k é a constante de velocidade.

3.2.4.3 Propanólise do paraoxon etílico

Em um tubo, foi adicionado o catalisador, 2,5 mL de PrOH previamente seco e destilado e 50 μL de uma solução de 17,9 mM de paraoxon etílico em acetonitrila. O tubo foi fechado e mantido sob agitação em um bloco de aquecimento a 80 °C por 48 horas. Durante a reação, alíquotas de 100 μL foram periodicamente retiradas e diluídas com 50 μL de solução aquosa de NaCl 1M e 50 μL de DMSO. Essa mistura foi agitada manualmente e depois centrifugada por 1 minuto. O sobrenadante foi diluído em uma solução tampão tris 0,01 M a pH 8,4 e analisado por espectroscopia UV-Vis. A conversão do reagente consumido foi calculada com base na absorbância a 400 nm (Abs_t) em relação à absorbância após a conclusão

da reação de hidrólise, pela adição de uma solução de KOH 5M (Abs_f), conforme a Equação (3.3). A taxa inicial da reação foi determinada a partir do ajuste linear dos dados até 8 horas de reação.

3.2.5 Detalhes computacionais

Em colaboração com o Prof. Luis Henrique da Silveira Lacerda do Grupo de Estrutura Eletrônica Molecular e Materiais (GEEMM) do Departamento de Química da UFSC, foram realizados cálculos de mecânica quântica com o objetivo de investigar as interações entre a superfície do CTF e as moléculas de etil paraoxon e propanol. Para representar adequadamente o poro superficial da CTF, foi utilizado um modelo periódico composto por duas camadas separadas por 3,40 Å. A estrutura foi totalmente otimizada utilizando o cálculo de teoria funcional da densidade (DFT)/B3LYP empregando o pacote de simulação CRYSTAL23.⁷² As moléculas de etil paraoxon e propanol também foram otimizadas a partir de modelos finitos, empregando o mesmo nível de teoria.

Após a otimização completa das estruturas, modelos iniciais de interação entre a CTF e cada molécula foram propostos com base no esquema de otimização GOAT,⁷³ implementado no pacote Orca 6,⁷⁴ assumindo uma abordagem semiempírica xTB (*extended Tight Binding*). Esses cálculos forneceram as conformações de menor energia para a interação entre os poros da CTF e as moléculas, bem como com o MgO. Posteriormente, modelos periódicos baseados nas conformações de menor energia foram construídos e parcialmente otimizados (considerando apenas a relaxação das moléculas adsorvidas) dentro do ambiente CRYSTAL23, utilizando DFT com funcionais híbridos B3LYP.

Os modelos obtidos foram avaliados com base em características estruturais (como a distância entre moléculas adsorvidas e a superfície) e propriedades eletrônicas. Em particular, a estrutura eletrônica foi analisada por meio da densidade de estados projetada (DOS). A projeção da DOS considerou os cinco últimos níveis de energia da banda de valência (VB) e os cinco primeiros níveis da banda de condução (CB), abrangendo a região do gap eletrônico.

A energia de adsorção do propanol e do etil paraoxon foi determinada pela Equação (3.5), onde E_{CTF} e $E_{molecule}$ representam as energias do CTF isolado e da molécula isolada, respectivamente, e $E_{CTF+molecule}$ é a energia total do modelo contendo a molécula de interesse adsorvida na superfície da CTF. Como foram utilizados conjuntos de base gaussianos, a correção do erro de superposição de base (BSSE) foi realizada segundo o método de contrapeso geométrico (gCP, Equação 3.6).⁷⁵

$$E_{ads} = [E_{CTF+molecule} - (E_{CTF} + E_{molecule}) + E_{BSSE}] \quad (3.5)$$

$$E_{BSSE} = (E_{CTF}^{frozen} - E_{CTF+ghost}^{frozen}) + (E_{molecules}^{frozen} - E_{molecules+ghost}^{frozen}) \quad (3.6)$$

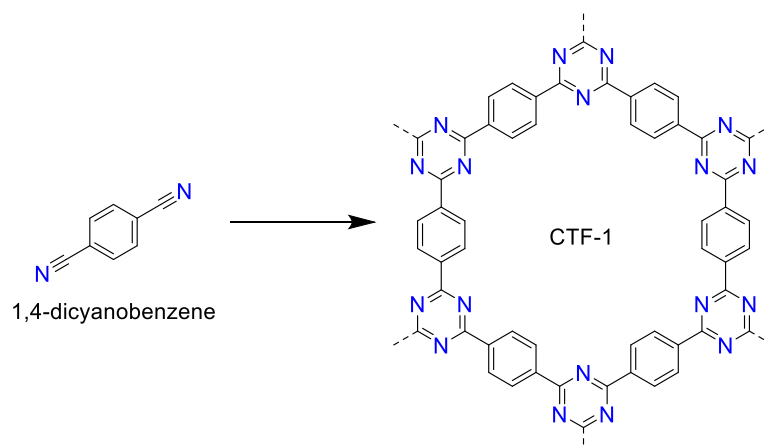
Vale destacar que as simulações DFT apresentadas neste trabalho empregam o funcional híbrido B3LYP, que inclui a correção SVWN5 para troca, conforme implementado no pacote CRYSTAL23. Todos os modelos periódicos foram calculados utilizando o método de campo auto-consistente (SCF), com critério de convergência de 10^{-7} Hartree. O grid de Mohnkhost-Pack foi definido como $8 \times 8 \times 8$. Os átomos de H, C, N, O e P foram descritos pelos conjuntos de base gaussianos 5-11G*,⁷⁶ 6-21G*,⁷⁶ TZVP,⁷⁷ 8-411⁷⁸ e 85-21d1G,⁷⁹ respectivamente. Todas as simulações foram realizadas assumindo os modelos a 0 K e em vácuo.

3.3 RESULTADOS

3.3.1 Síntese e caracterização do CTF-1

Neste estudo, o CTF escolhido para a impregnação de sítios básicos foi o CTF-1. Este material foi sintetizado por meio de uma abordagem ionotérmica, na qual 1,4-dicianobenzeno foi misturado com $ZnCl_2$ e aquecido a 400 °C, resultando em um CTF na forma de pó preto (Esquema 3.6).⁷⁰ Conforme observado na Tabela 1.3, o emprego do CTF-1 como suporte de partículas metálicas é prática comum, justificado pela alta reprodutibilidade de síntese de um material cristalino, com excelentes propriedades porosas e com um monômero simples e barato. Além disso, o CTF-1 já foi estudado como catalisador básico livre de metais,³⁶ além de ter sido utilizado como suporte de óxidos alcalinos nos trabalhos de Zhu e colaboradores,^{38,39} permitindo a comparação entre materiais.

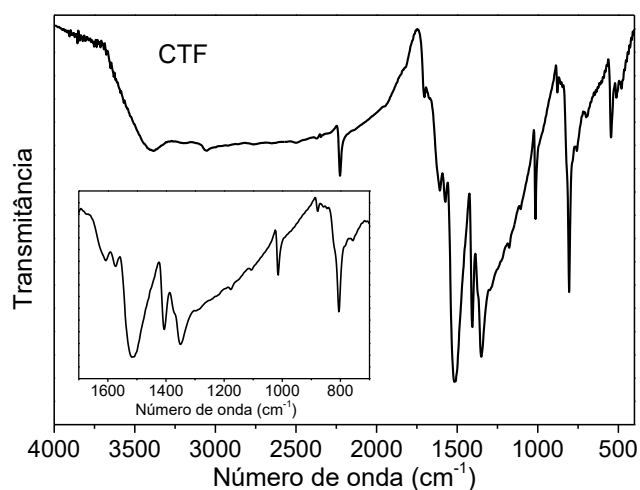
Esquema 3.6. Representação de síntese do CTF-1.



Fonte: elaborado pelo autor

A formação de grupos triazina no material final é evidenciada com a aquisição de espectros de FTIR. As bandas intensas em 1510, 1345 e 810 cm^{-1} são correlacionadas a presença dos grupos triazina, sendo as duas primeiras atribuídas à vibrações no plano do anel triazina, enquanto que a banda menos energética é atribuída a vibrações do anel fora do plano (Figura 3.3).⁸⁰ Além disso, é evidente a presença de uma banda em 2225 cm^{-1} , indicando a presença de grupos nitrila terminais que não reagiram.⁷⁰

Figura 3.3. Espectro de FTIR para o CTF-1.



Fonte: elaborado pelo autor.

A análise elementar é de extrema importância para avaliar o grau de carbonização do material. A síntese em condições ionotérmicas inevitavelmente acarreta em processos que induzem a carbonização parcial do material. Assim, a razão molar entre carbono e nitrogênio (C/N) é frequentemente explorada como um indicativo da retenção estrutural do CTF.⁸¹ Além

disso, a análise elementar revela que a razão experimental C/N está alinhada com os valores previamente relatados para o CTF. Conforme Tabela 3.2, a razão C/N teórica do CTF-1 é equivalente à 4,00, enquanto o valor obtido experimentalmente foi de 4,40. O valor experimental é o mesmo reportado no trabalho de Kuhn *et al*, sendo um dos indicativos na reprodutibilidade sintética.⁷⁰

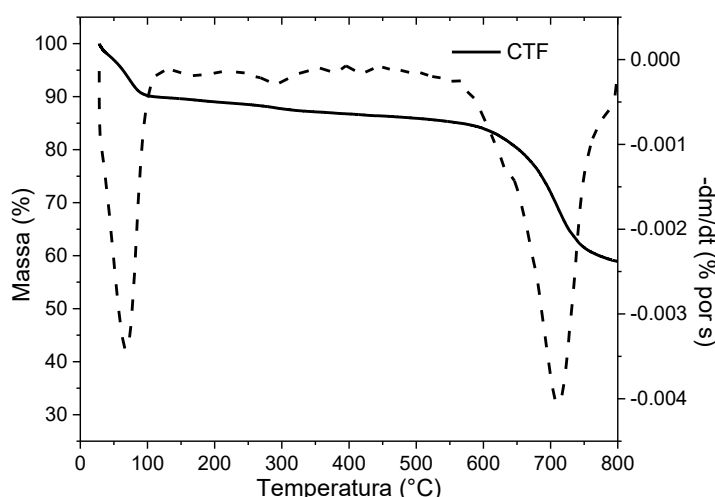
Tabela 3.2. Análise elementar do CTF-1.

Material	Calculado (%)				Experimental (%)			
	C	H	N	C/N	C	H	N	C/N
CTF	74.99	3.15	21.86	4.00	66.71	3.13	17.70	4.40

Fonte: elaborado pelo autor.

Uma das propriedades admiráveis dos CTFs é a excelente estabilidade térmica, podendo ser acessado a partir de TGA. O perfil de TGA do CTF-1 apresenta dois eventos de perda de massas principais (Figura 3.4). Inicialmente, observa-se perda de 10 % de massa relativa à dessorção de água até 120 °C. O perfil permanece praticamente constante até o segundo evento de perda mássica entre 550-800 °C, relativa à degradação térmica do material. A análise demonstra a estabilidade à altas temperaturas, permitindo aplicações e funcionalizações posteriores.

Figura 3.4. Perfil de TGA (linha contínua) e análise térmica diferencial (DTA - linha tracejada) do CTF-1.

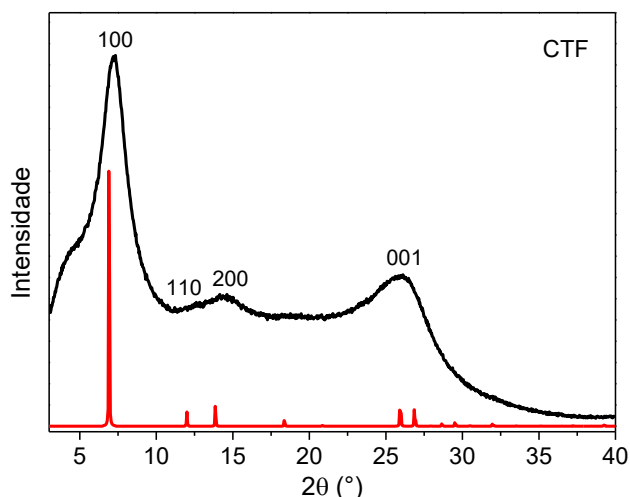


Análise conduzida sobre fluxo de atmosfera inerte (N₂). Fonte: elaborado pelo autor.

Uma das características do CTF-1 é a sua cristalinidade, o qual é acessada por análises de XRPD. O difratograma do CTF-1 sintetizado confirma a ordem estrutural a longo alcance,

apresentando proeminentemente dois picos largos em 2θ igual a $7,3^\circ$ e a $26,1^\circ$, conforme Figura 3.5. Kuhn *et al* propõe o primeiro pico como sendo o 100, enquanto o último sendo o 001, atribuído a distância intercamadas do empacotamento das nanofolhas aromáticas. Por meio da equação de Bragg, calcula-se a distância intercamadas como sendo equivalente à $3,4 \text{ \AA}$.⁷⁰

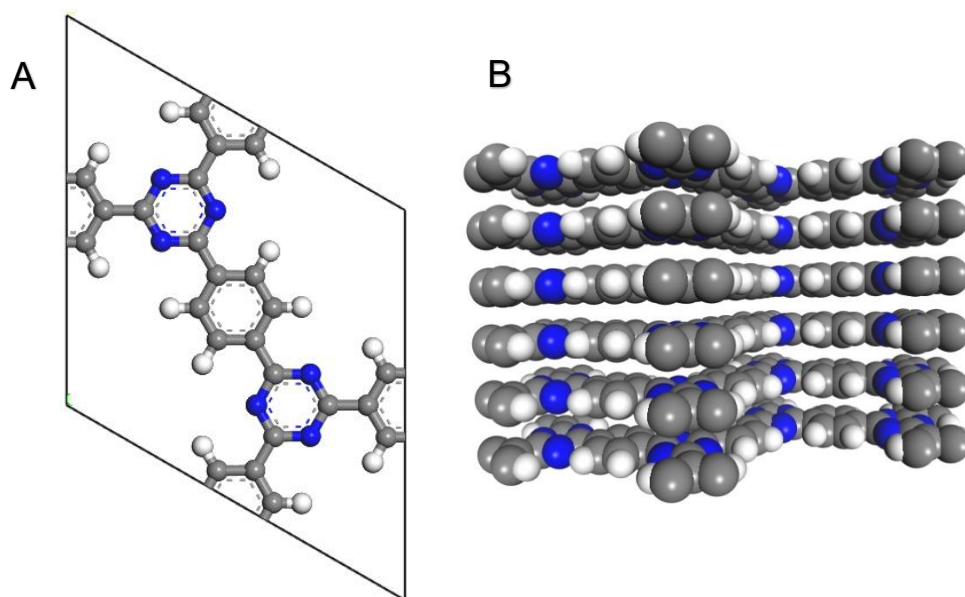
Figura 3.5. Difratoograma experimental de XRPD do CTF-1 (linha preta) e perfil simulado (linha vermelha).



Fonte: elaborado pelo autor.

A estrutura do material pôde ser proposta com a comparação do XRPD teórico e os dados experimentais. Utilizando o software *Materials Studio*, foi modelada uma estrutura do CTF-1 assumindo empilhamento eclipsado do tipo AA (Figura 3.6). Por meio de ferramentas de otimização geométricas e cálculos energéticos, pode-se determinar os parâmetros cristalográficos (Tabela 3.3) e gerar um padrão de difração teórico (Figura 3.5). A boa concordância entre os padrões teórico e experimental de XRPD confirma a similaridade da estrutura proposta com a estrutura real do material, em linha com os resultados reportados por Kuhn *et al*.⁷⁰

Figura 3.6. Modelo estrutural do empilhamento eclipsado do CTF-1.



Fonte: elaborado pelo autor no software *Materials Studio*.

Tabela 3.3. Parâmetros cristalográficos do modelo estrutural mostrado em Figura 3.6.

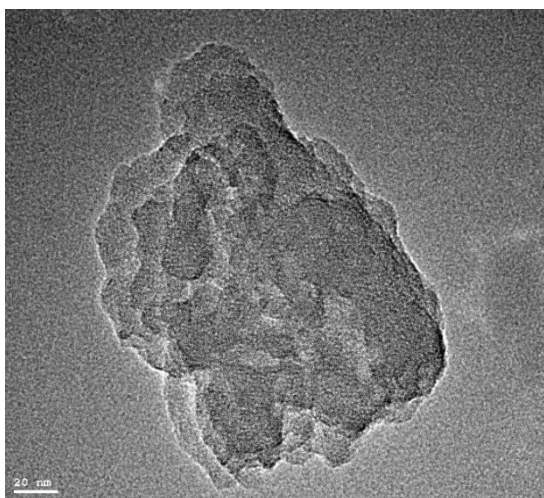
Grupo espacial	Parâmetros da célula	Plano cristalográfico	2θ (°)	Distância d_{hkl} (Å)
P6/mmm	a (Å): 14.7513	(100)	6.90	12.80
	b (Å): 14.7513	(110)	12.90	6.86
	c (Å): 3.4343	(200)	13.85	6.39
	α (°): 90	(001)	25.90	3.44
	β (°): 90			
	γ (°): 120			

Fonte: elaborado pelo autor.

De modo geral, os dados de XRPD do CTF-1 sintetizados por via ionotérmica com ZnCl_2 exibem picos menos definidos em comparação com metodologias sintéticas que empregam TfOH ⁸² ou, mais recentemente, ácido tetrafosfórico,⁸³ dificultando abordagens de refinamento estrutural. No entanto, observa-se uma boa compatibilidade entre os padrões de XRPD teórico e experimental, indicando um empilhamento eclipsado das camadas e a formação de poros hexagonais.

A organização das camadas do CTF-1, conforme proposta pela cristalografia, pode ser visualizada por meio de imagens obtidas por HRTEM. Conforme a Figura 3.7, é possível identificar um padrão claro de empilhamento de nanofolhas, reforçando a estrutura ordenada do material.

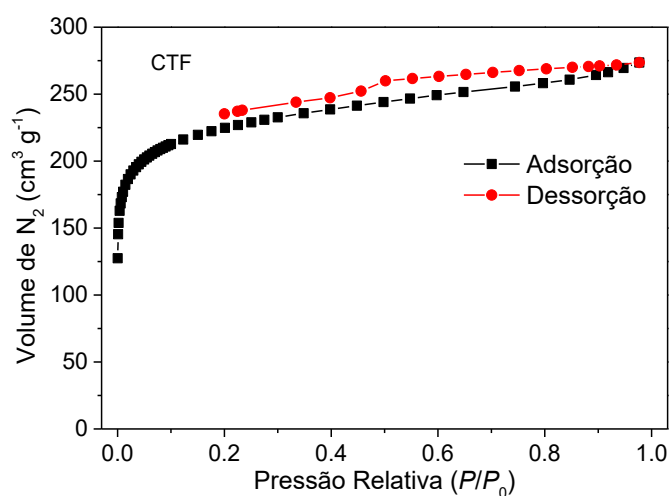
Figura 3.7. Imagem de HRTEM do CTF-1. A dimensão da barra equivale a 20 nm.



Fonte: elaborado pelo autor.

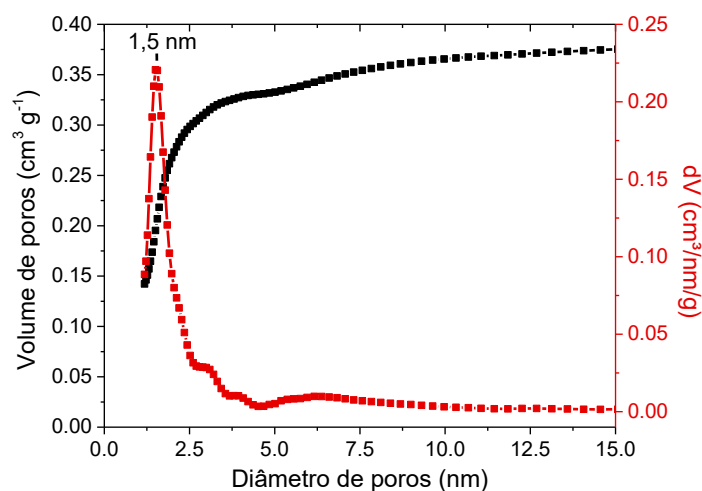
A porosidade do CTF-1 foi avaliada por meio de análises de fisissorção de N_2 a 77 K. A isoterma de adsorção apresenta um perfil tipo I, característico de materiais microporosos, com uma área superficial externa relativamente baixa (Figura 3.8). A partir da isoterma, a ASE do material foi calculada utilizando o *software* BETSI,⁶⁹ obtendo um valor de $853 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$. O volume total de poros (VP_{total}) foi determinado como $0,42 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$. Além disso, métodos de DFT permitiram obter o perfil de distribuição de tamanho de poros do CTF-1 (Figura 3.9). A análise revelou que o material possui uma natureza predominantemente microporosa, com aproximadamente 70% do volume total de poros concentrado em regiões abaixo de 2,5 nm. Observa-se um tamanho de poros médio de 1,5 nm, que coincide, em certa medida, com o tamanho de abertura dos padrões hexagonais modelados computacionalmente ($\sim 1,3 \text{ nm}$). Por fim, ao correlacionar com a análise elementar, nota-se um baixo grau de carbonização, evidenciado pela pequena quantidade de mesoporos e pela relativa menor ASE e VP_{total} .⁸⁴ A carbonização desses materiais é especialmente perceptível quando o CTF-1 é sintetizado em temperaturas mais elevadas.

Figura 3.8. Isoterma de adsorção/dessorção de N₂ do CTF. Os símbolos pretos e vermelhos representam adsorção e dessorção, respectivamente.



Fonte: elaborado pelo autor.

Figura 3.9. Distribuição de tamanho de poros (linha vermelha) e volume de poros acumulado (linha preta) para o CTF-1.



Fonte: elaborado pelo autor.

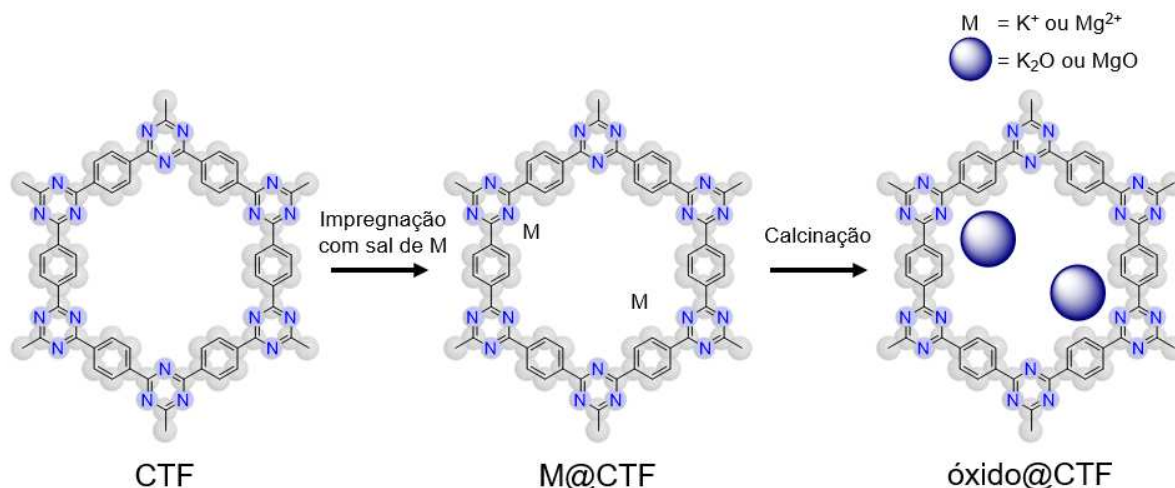
Dessa forma, pode-se concluir que o CTF-1 pôde ser reproduzido seguindo a metodologia proposta por Kuhn et al.⁷⁰ As ferramentas de análise exploradas confirmam a estrutura química, estabilidade térmica, cristalinidade e os parâmetros de porosidade esperados, permitindo o avanço para as próximas etapas de pós-modificação.

3.3.2 Impregnação de óxidos básicos em CTF-1

Seguindo a metodologia relatada por Zhu e colaboradores para a impregnação de óxidos alcalinos,^{38,39} o procedimento foi ampliado para incluir a impregnação de óxidos de

potássio e magnésio a partir de sais de acetato e nitrato. A incorporação de óxidos de potássio e magnésio no material poroso foi realizada por meio da impregnação de seus sais, seguida por uma etapa de calcinação, conforme esquematizado na Figura 3.10.

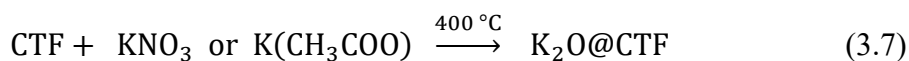
Figura 3.10. Representação da incorporação de MgO em CTFs.



Fonte: elaborado pelo autor.

A impregnação de sais metálicos no CTF-1 foi realizada em meio aquoso à temperatura ambiente e por longos períodos a fim de promover a total impregnação e favorecer a dispersão do metal no suporte. O principal intuito é garantir a alta dispersibilidade dos óxidos básicos no suporte, prevenindo assim a formação de partículas relativamente grande que são consequentemente menos ativas devido a menor área de superfície além de minimizar efeitos como a obstrução de poros.

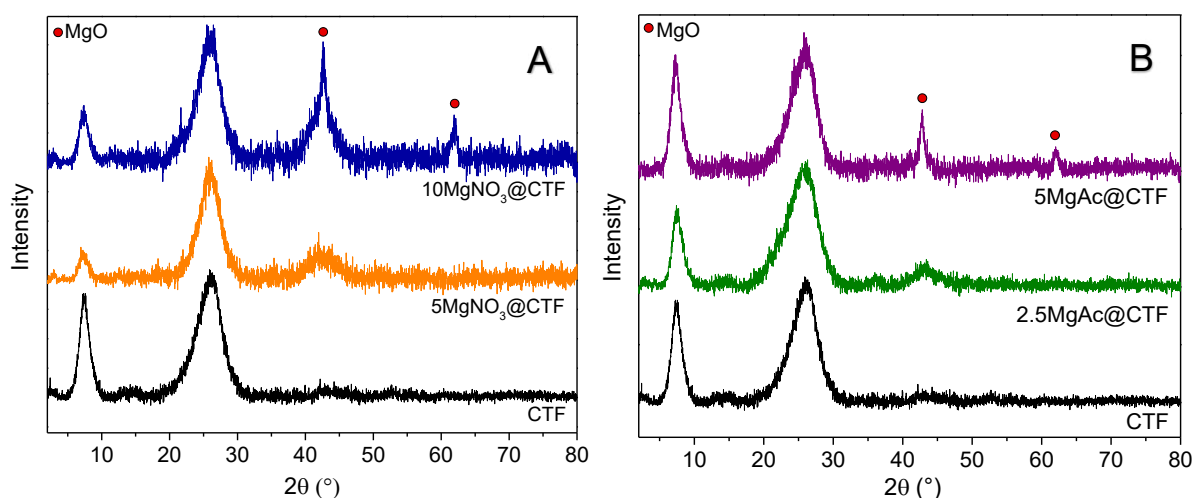
A formação de óxidos básicos é concluída por meio da decomposição térmica dos respectivos sais, conforme descrito nas Equações 3.7 e 3.8. A análise térmica do CTF-1 indica que o material mantém sua integridade estrutural, sem apresentar processos degradativos em temperaturas inferiores a 500 °C, assegurando a estabilidade do suporte durante a etapa de decomposição térmica para formação de óxidos básicos.



A impregnação de MgO e K₂O em CTF-1, materiais denominados respectivamente como MgO@CTFs e K₂O@CTFs, pôde ser inicialmente avaliada através de análises de XRPD. Na Figura 3.11 e Figura A 3.1 são apresentados os difratogramas dos MgO@CTFs. Quando a razão mássica (wt%) entre Mg(NO₃)₂ e CTF utilizada na etapa de impregnação se aproxima de 25:75,

picos de difração característicos em $42,9^\circ$ e $62,2^\circ$ são claramente observados, correspondendo aos planos (200) e (220) da estrutura cúbica de face centrada (*fcc*) do MgO (Figura A 3.1).⁸⁵ Por outro lado, quando a quantidade de $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ é proporcionalmente diminuída, resultando em uma incorporação de 5% de MgO, os picos proeminentes e bem definidos do óxido deixam de ser observados, sugerindo que o MgO formado está disperso ao longo do material.

Figura 3.11. Difrátogramas de XRPD de $\text{MgO}@CTFs$. Gráfico A: $10\text{MgNO}_3@CTF$ (azul), $5\text{MgNO}_3@CTF$ (laranja), CTF (preto). Gráfico B: $5\text{MgAc}@CTF$ (roxo), $2.5\text{MgAc}@CTF$ (verde-escuro), CTF (preto).



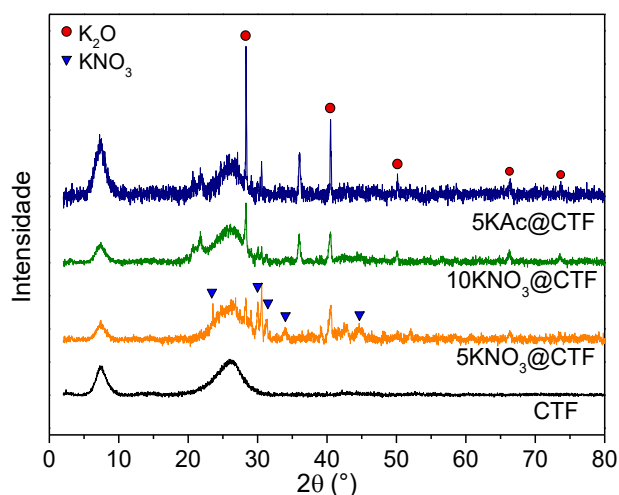
Fonte: elaborado pelo autor.

A relação entre a dispersão de MgO em suportes e o perfil de XRPD dos materiais já foi investigada. Em um estudo que utilizou um material carbonáceo como suporte, verificou-se que partículas de MgO puderam ser dispersas no material até um limite de impregnação de 12 wt%. Acima desse valor, ocorre a formação de domínios cristalinos detectáveis por XRPD, evidenciada pelo aparecimento de picos característicos da estrutura cúbica de face centrada (*fcc*) do MgO.²⁶ Similarmente, 20 wt% de MgO pôde ser impregnado em SBA-15 sem que alguma fase referente ao óxido metálico pudesse ser detectada.⁸⁶ Por outro lado, quando $\text{Mg}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ é empregado como sal precursor, os picos de MgO tornam-se visíveis mesmo com um teor de 5 wt% (Figura 3.11B), evidenciando a influência do contra-íon na dispersão das partículas de MgO formadas. Também é importante destacar que, em todos os casos, nenhum pico dos sais precursores é observado, sugerindo completa decomposição após 2 horas.

Em contraste, a dispersão de sítios básicos não é observada com os $\text{K}_2\text{O}@CTFs$, conforme indicado pelos padrões de XRPD na Figura 3.12. Picos de difração intensos em 2θ de $28,2^\circ$, $40,3^\circ$, $50,2^\circ$, $66,3^\circ$ e $73,6^\circ$, característicos do K_2O , foram observados independentemente da concentração de potássio ou da fonte explorada na etapa de

impregnação. A observação converge com o trabalho reportado por Zhu e colaboradores,³⁸ sugerindo a formação de grandes cristalitos. Além disso, os padrões indicam a maior dificuldade para a formação de K_2O , uma vez que vestígios de sais precursores são detectados, especialmente quando utilizado KNO_3 .

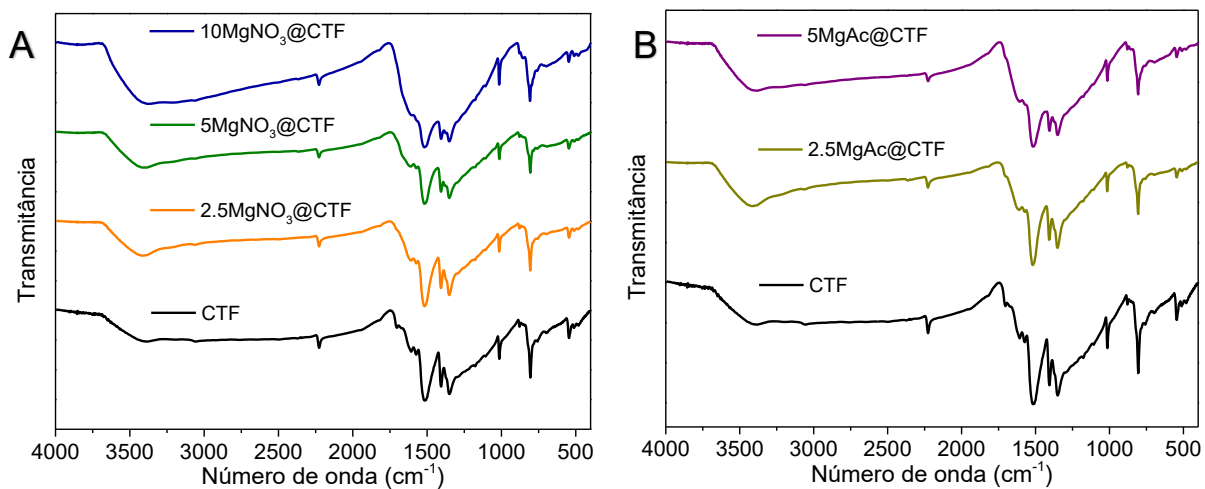
Figura 3.12. Difratomogramas de XRPD de CTFs impregnados com K_2O : 5KAc@CTF (azul), 10KNO₃@CTF (verde) 5KNO₃@CTF (laranja) CTF (preto).



Fonte: elaborado pelo autor.

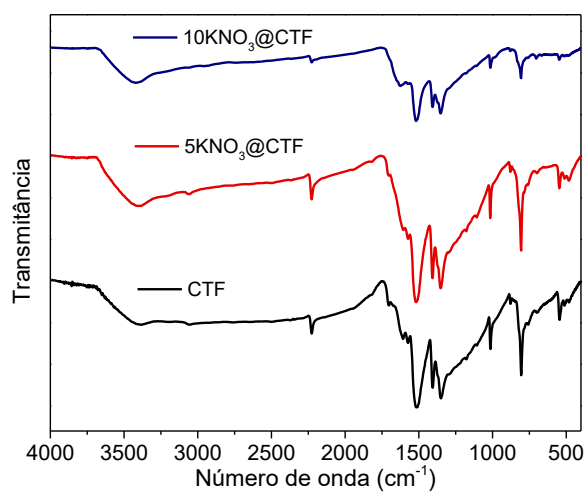
Após a impregnação de óxidos básicos no CTF-1, diversas técnicas de caracterização foram conduzidas para averiguar a integridade do suporte. Espectros de FTIR mostram pouca diferença do material com a respectiva impregnação, conforme mostrado nas Figura 3.13 e Figura 3.14, onde as bandas relativas à presença de grupos triazina e nitrila continuam perceptíveis. Cabe mencionar que bandas relativas à presença de sais precursores não foram observadas. Além disso, o perfil de TGA após impregnação continua similar, apresentando as mesmas etapas de degradação térmicas (Figura 3.15 e Figura 3.16). Dois eventos distintos de perda de massa são observados: o primeiro, até cerca de 110 °C, está associado à dessorção da água fisicamente adsorvida. O segundo ocorre entre 580 e 800 °C e corresponde à degradação térmica do material. É importante destacar que esse comportamento térmico se mantém consistente, independentemente do tipo de sal de magnésio utilizado ou da proporção empregada no processo de impregnação. Por fim, imagens de HRTEM dos materiais 5MgNO₃@CTF e 5MgAc@CTF apresentam o mesmo padrão de empilhamento de nanocamadas, conforme Figura 3.17, mostrando que a morfologia do suporte não é impactada com a impregnação do óxido básico.

Figura 3.13. Espectros de FTIR de MgO@CTFs . Gráfico A: $10\text{MgNO}_3\text{@CTF}$ (linha azul), $5\text{MgNO}_3\text{@CTF}$ (linha verde), $2,5\text{MgNO}_3\text{@CTF}$ (linha laranja) e CTF (linha preta). Gráfico B: 5MgAc@CTF (linha roxa), $2,5\text{MgAc@CTF}$ (linha verde escuro), and CTF (linha preta).



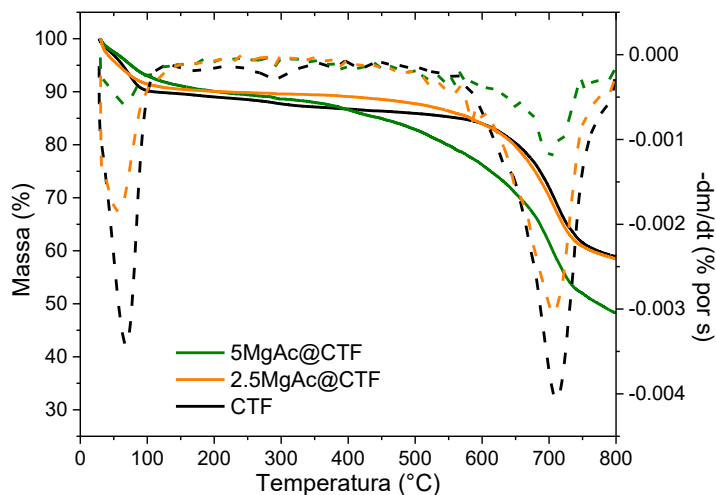
Fonte: elaborado pelo autor.

Figura 3.14. Espectros de FTIR de CTFs impregnados com K_2O . $10\text{KNO}_3\text{@CTF}$ (linha azul), $5\text{KNO}_3\text{@CTF}$ (linha vermelha) e CTF (linha preta).



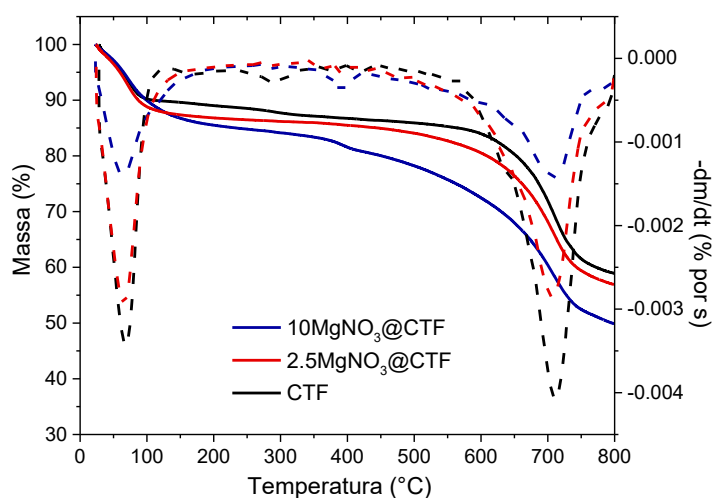
Fonte: elaborado pelo autor.

Figura 3.15. Perfis de TGA para 5MgAc@CTF (linha contínua verde), 2.5MgAc@CTF (linha contínua laranja) e CTF (linha contínua preta). Perfis de análise térmica diferencial (DTA) para 5MgAc@CTF (linha tracejada verde), 2.5MgAc@CTF (linha tracejada laranja) e CTF (linha tracejada preta).



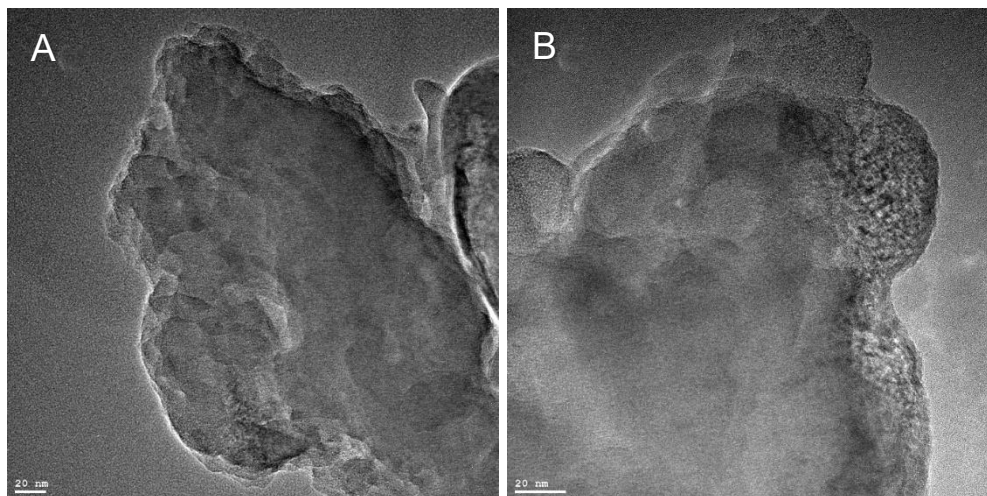
Fonte: elaborado pelo autor.

Figura 3.16. Perfis de TGA para 10MgNO₃@CTF (linha contínua azul), 2.5MgNO₃@CTF (linha contínua vermelha) e CTF (linha contínua preta). Perfis de análise térmica diferencial (DTA) para 10MgNO₃@CTF (linha tracejada azul), 2.5MgNO₃@CTF (linha tracejada vermelha) e CTF (linha tracejada preta).



Fonte: elaborado pelo autor.

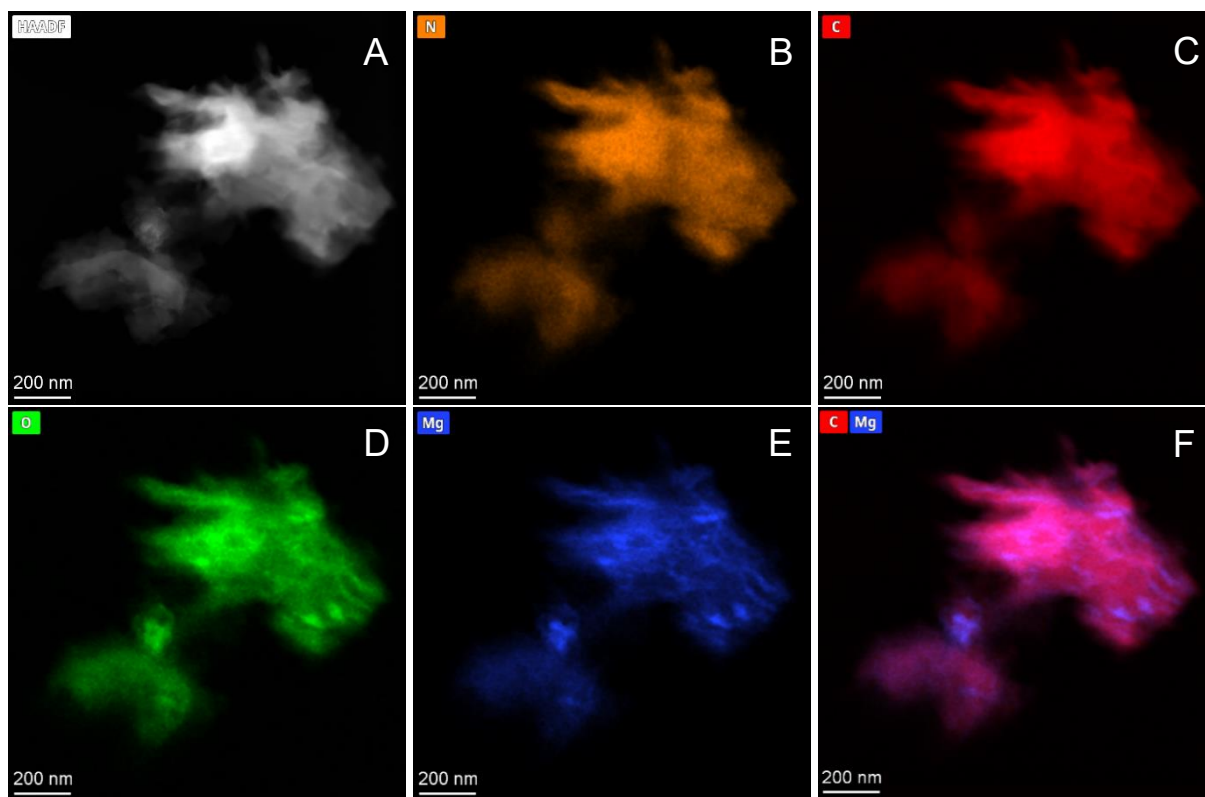
Figura 3.17. Imagem de HRTEM do $5\text{MgNO}_3@\text{CTF}$ (A) and $5\text{MgAc}@\text{CTF}$ (B). A dimensão da barra equivale a 20 nm.



Fonte: elaborado pelo autor.

Para investigar a distribuição das partículas de MgO no suporte, imagens foram adquiridas a partir de análises de microscopia eletrônica de transmissão por varredura em campo escuro anular de alto ângulo (HAADF-STEM) combinada com espectroscopia de raios X por dispersão de energia (EDX). Uma imagem de HAADF-STEM do material $5\text{MgNO}_3@\text{CTF}$ é apresentada na Figura 3.18. O mapeamento EDX correspondente a imagem indica que carbono e nitrogênio estão uniformemente distribuídos ao longo da amostra, em conformidade com a composição do CTF. Os mapeamentos de magnésio e oxigênio demonstram claramente a alta dispersibilidade do MgO ao longo do suporte, apresentando uma distribuição praticamente uniforme na amostra, o que é altamente correlacionado com os dados de XRPD. É importante ressaltar, contudo, a presença de agregados relativamente pequenos que inevitavelmente foram formadas.

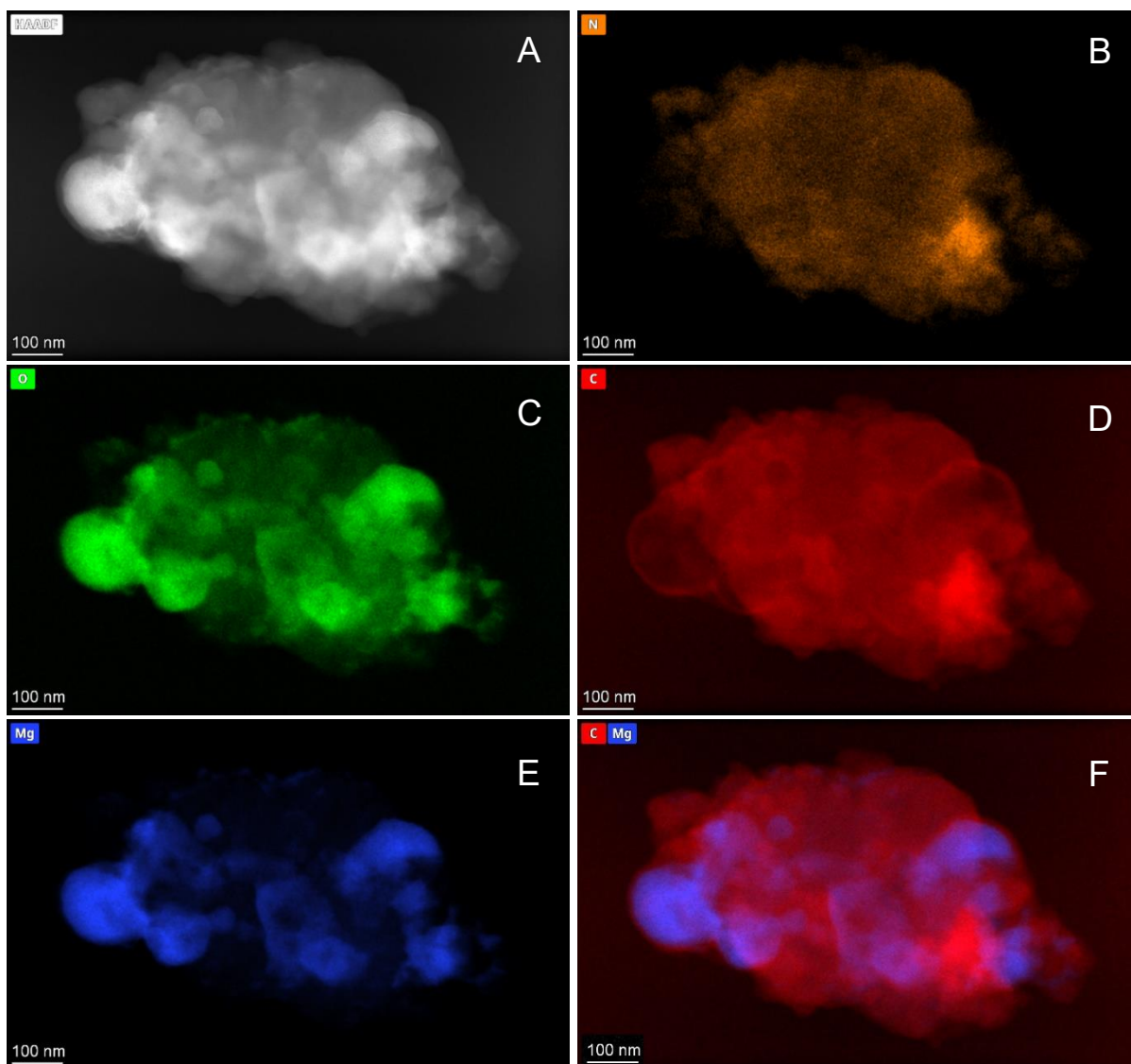
Figura 3.18. Imagem HAADF-STEM de $5\text{MgNO}_3@\text{CTF}$ (A) e imagens de mapeamento EDX correspondentes para nitrogênio (B), carbono (C), oxigênio (D), magnésio (E) e carbono e magnésio (F).



Fonte: elaborado pelo autor.

No material $5\text{MgAc}@\text{CTF}$ o magnésio apresenta boa dispersão ao longo da matriz, embora seja possível observar a presença de aglomerados de MgO relativamente maiores em comparação ao $5\text{MgNO}_3@\text{CTF}$ (Figura 3.19). Essa característica se reflete no difratograma de XRPD, que exibe picos evidentes de MgO , destacando a correlação entre os dados de XRPD e a dispersibilidade do óxido básico no suporte.

Figura 3.19. Imagem HAADF-STEM de 5MgAc@CTF (A) e imagens de mapeamento EDX correspondentes para nitrogênio (B), carbono (C), oxigênio (D), magnésio (E) e carbono e magnésio (F).



Fonte: elaborado pelo autor.

Assim, a composição do sal utilizado na impregnação e a proporção entre o CTF-1 e o sal precursor são fatores essenciais para a dispersão eficaz de óxidos básicos no suporte. Em teoria, uma alta dispersão indica a formação de partículas relativamente menores, resultando em uma maior área de superfície e, conseqüentemente, em um número mais elevado de sítios ativos básicos. Além disso, partículas de maior dimensão tendem a obstruir os canais do material suporte, comprometendo significativamente os parâmetros de porosidade. Dessa forma, a avaliação da porosidade e basicidade dos MgO@CTFs e K₂O@CTFs é fundamental para determinar as condições ótimas de impregnação, visando o compromisso da retenção da porosidade e o aumento da basicidade.

A Tabela 3.4 apresenta as propriedades texturais dos materiais estudados neste trabalho, incluindo a ASE e o VP_{total} , determinados por isotermas de adsorção/dessorção de N_2 . Além disso, são exibidas as propriedades básicas, avaliadas por CO_2 -TPD. A liberação de CO_2 em temperaturas abaixo de 160 °C é atribuída à interação da sonda com sítios básicos fracos do MgO, possivelmente oriundos de grupos hidroxila presentes. Já os sítios de basicidade intermediária, situados entre 160 e 400 °C, são associados à interação do CO_2 com átomos de oxigênio pertencentes à rede da magnésia.⁴⁴ As isotermas de fisissorção de N_2 e os perfis de CO_2 -TPD dos materiais se encontram na Figuras A3.2-A3.11 e A3.12-A3.21, respectivamente.

Tabela 3.4. Propriedades texturais e básicas dos materiais estudados.

Entrada	Material	Parâmetros de porosidade		Basicidade calculada por CO_2 -TPD ($\mu mol\ g^{-1}$)		
		ASE ($m^2\ g^{-1}$)	VP_{total} ($cm^3\ g^{-1}$)	Fraco (<160 °C)	Médio (160-400 °C)	Total
1	CTF-1	853	0,423	41,3	21,0	62,3
2	10KNO ₃ @CTF	185	0,100	424,5	205,2	629,7
3	5KNO ₃ @CTF	408	0,224	323,8	107,7	431,5
4	5KAc@CTF	400	0,199	364,9	171,5	536,4
5	10MgNO ₃ @CTF	78	0,052	207,8	190,4	398,2
6	5MgNO ₃ @CTF	233	0,111	200,0	85,0	285,0
7	5MgAc@CTF	548	0,264	287,1	171,1	458,2
8	2.5MgNO ₃ @CTF	505	0,251	111,4	74,0	185,4
9	2.5MgAc@CTF	492	0,251	222,1	119,3	341,4
10	MgO	22	0,104	157,3	201,2	358,9

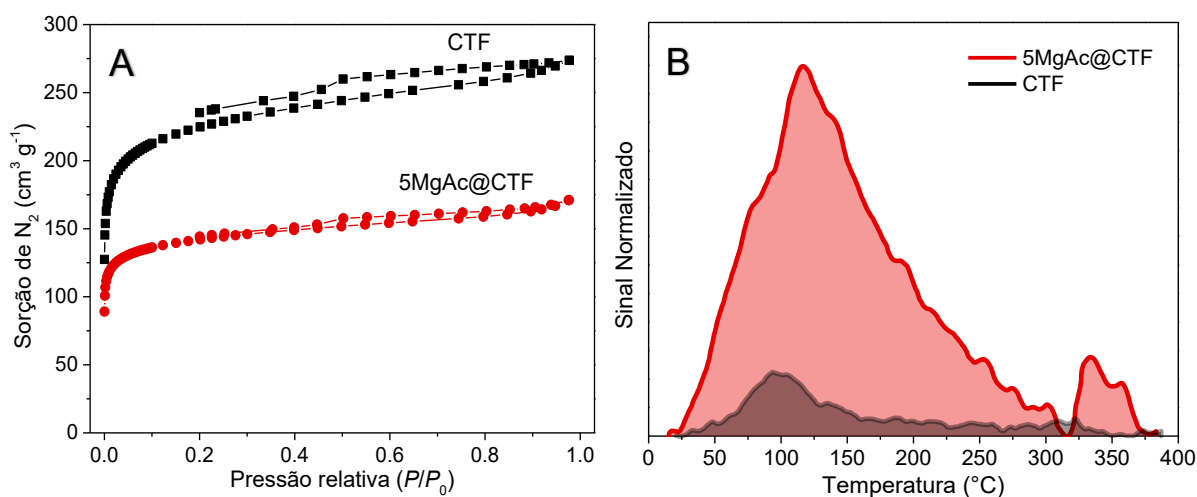
Fonte: elaborado pelo autor.

Como esperado, a formação de K₂O resultou em um grande aumento na basicidade do material. No entanto, esse efeito vem acompanhado por uma redução significativa na ASE e no VP_{total} (entradas 1 a 4). Aparentemente, o melhor compromisso entre o aumento da basicidade e o menor impacto nas propriedades texturais é alcançado quando o acetato de potássio é utilizado na preparação do material.

Conclusões semelhantes podem ser obtidas para os resultados de incorporação de MgO. Quando grandes quantidades de sal precursor foram utilizadas, observou-se obstrução dos poros e um aumento significativo na basicidade (Entrada 5). A redução da quantidade de sal impregnado mostrou-se benéfica de forma geral, especialmente quando Mg(CH₃COO)₂ foi empregado (Entradas 6 e 7), proporcionando o menor impacto na área superficial (~36%) e um aumento na basicidade por um fator de 7,3 (Figura 3.20). Por outro lado, a incorporação de 2,5

wt% de MgO não apresenta vantagens aparentes, uma vez que efeitos similares sobre a porosidade são observados, mas com um aumento menor na basicidade (Entradas 8 e 9). Para fins comparativos, MgO comercial foi submetido as mesmas análises (Entrada 10), apresentando valor de ASE desprezível e basicidade menor aos materiais desenvolvidos.

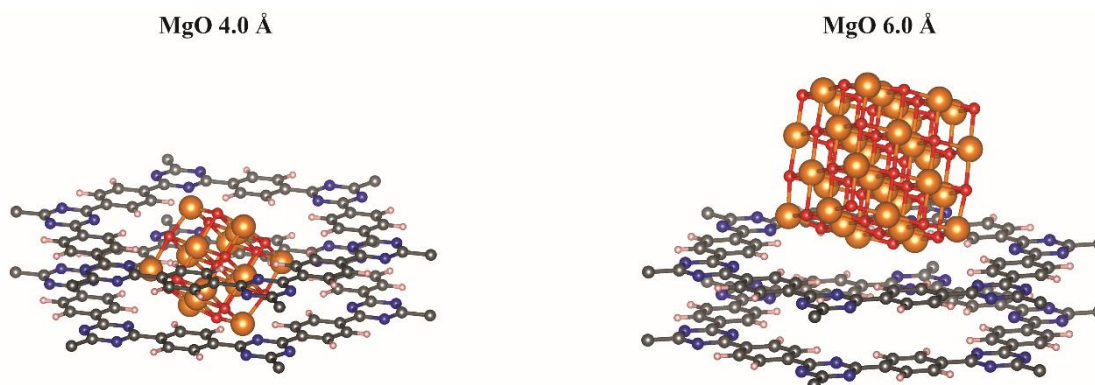
Figura 3.20. Isotermas de adsorção/dessorção de N₂ (A) e CO₂-TPD (B) de CTF (perfil preto) e 5MgAc@CTF (perfil vermelho).



Fonte: elaborado pelo autor. Intensidade do sinal de CO₂-TPD normalizado pela massa de material utilizado.

Além disso, foram empregados modelos computacionais para investigar a interação entre nanopartículas de MgO e a estrutura do CTF. Para isso, dois modelos foram construídos, nos quais partículas de MgO com diâmetros de 4,0 Å e 6,0 Å foram posicionadas na entrada dos poros do CTF. Após a otimização estrutural, verificou-se que as partículas menores se instalaram no interior do poro, enquanto as maiores permaneceram na superfície (Figura 3.21). Esses resultados indicam que o CTF é um suporte eficaz para estabilizar nanopartículas MgO de menor dimensão dentro de sua arquitetura porosa. Quando há introdução de excesso de precursor de magnésio, é plausível que a capacidade de adsorção da CTF seja ultrapassada, resultando no bloqueio dos poros e na formação de partículas maiores de MgO na superfície externa do material. É importante destacar que o objetivo principal deste estudo foi estimar o tamanho máximo de nanopartículas capaz de interagir com o ambiente interno dos poros da CTF. Assim, avaliações detalhadas das energias de adsorção e da estrutura eletrônica não foram conduzidas.

Figura 3.21. Estrutura do CTF com nanopartículas de MgO de 4,0 Å no interior do poro (A). Estrutura do CTF com nanopartículas de MgO de 6,0 Å na entrada do poro (B).



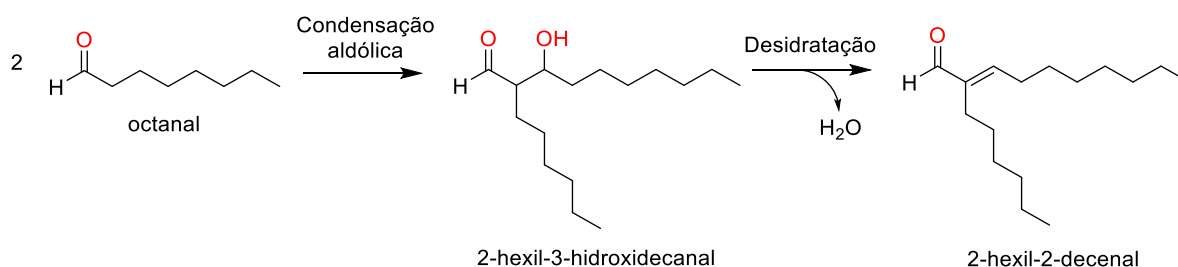
Fonte: elaborado pelo autor.

Os resultados observados até então permitem inferir a vantagem da incorporação de MgO em CTFs em comparação ao K_2O . Os dados de CO_2 -TPD revelam que ambas as incorporações resultam em basicidade semelhante, porém com a vantagem do MgO em relação à integridade da porosidade. Isso pode estar associado à maior tendência de dispersibilidade das partículas de MgO no material, conforme já discutido na seção de XRPD. Aliado ao fato de que K_2O é prontamente convertido em hidróxido quando exposto à água, ocasionando a lixiviação da base e comprometendo a reciclabilidade do material, os experimentos de atividade catalítica subsequentes foram conduzidos utilizando $MgO@CTFs$.

3.3.3 Atividade catalítica na preparação de 2-hexil-2-decenal a partir de octanal

A atividade catalítica básica dos $MgO@CTFs$ foi inicialmente avaliada na conversão de octanal em 2-hexil-2-decenal. Esse composto se forma por meio da condensação aldólica do octanal, seguida da desidratação do intermediário aldol para a obtenção do produto insaturado desejado (Esquema 3.7). A elevada atividade reportada para óxidos mistos nessa reação,⁵⁷ aliada à relevância industrial do produto, motivou a aplicação dos $MgO@CTFs$ na reação.

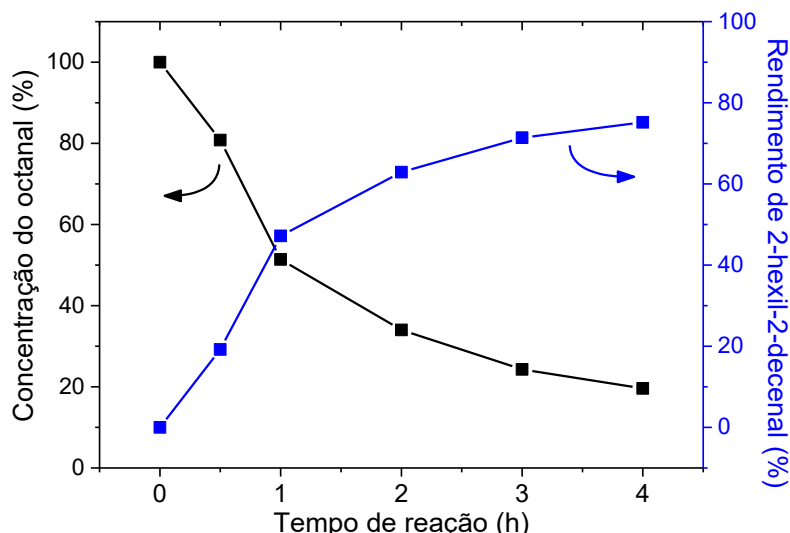
Esquema 3.7. Formação de 2-hexil-2-decenal a partir de octanal.



Fonte: elaborado pelo autor.

A atividade dos MgO@CTFs na conversão de octanal em 2-hexil-2-decenal foi avaliada sem qualquer adição de solventes, em ar atmosférico e à 170 °C. Em concordância com a literatura,^{57,87} o produto da condensação aldólica, 2-hexil-3-hidroxi-decanal, não foi detectado nas reações, possivelmente devido à alta temperatura empregada, que favorece a formação do aldeído α - β insaturado. Inicialmente, foram realizados estudos cinéticos utilizando 5MgAc@CTF, demonstrando que a conversão ótima do produto é alcançada após 4 horas de reação, conforme Figura 3.22.

Figura 3.22. Perfil cinético para a conversão de octanal em 2-hexil-2-decenal.



Condições da reação: 500 mg de octanal (3,9 mmol), 20 mg de 5MgAc@CTF, 170°C, em atmosfera de ar. Fonte: elaborado pelo autor.

A atividade dos MgO@CTFs na reação é apresentada na Tabela 3.5. As entradas 1 e 2 indicam que aproximadamente 5 wt%. de MgO no CTF são suficientes para alcançar alta conversão do reagente no produto desejado nas condições exploradas. As entradas 3 e 4 mostram que não há efeito positivo ao conduzir a reação sob atmosfera inerte, nem ao empregar um CTF com maior teor de MgO nas mesmas condições reacionais, respectivamente. Por outro

lado, quando foram utilizados materiais com cerca de 2,5 wt%. de MgO, observaram-se conversões mais baixas (Entradas 5 e 6), que poderiam ser ligeiramente melhoradas com uma maior proporção de catalisador em relação ao reagente, como visto na Entrada 7.

Tabela 3.5. Conversão de octanal para 2-hexil-2-decenal mediada por MgO@CTFs.

Entrada	Catalisador	Conversão de octanal (%) ^a	Rendimento de 2-hexil-2-decenal (%) ^a	TON ^b	TOF ^c (h ⁻¹)
1	5MgAc@CTF	89±2 ^d	83±2 ^d	67	17
2	5MgNO ₃ @CTF	86	81	66	17
3 ^e	5MgAc@CTF	81	77	62	15
4	10MgNO ₃ @CTF	85	81	36	9
5	2.5MgAc@CTF	61	57	92	23
6	2.5MgNO ₃ @CTF	56	52	83	21
7 ^f	2.5MgAc@CTF	67	63	51	13
8	10KNO ₃ @CTF	59	56	12	3
9	CTF	25	24	-	-
10	-	32	30	-	-

Condições da reação: 500 mg de octanal (3,9 mmol), 20 mg de catalisador, 170°C, 4 h, sob atmosfera de ar. ^a Calculado por ¹H NMR. ^b TON calculado como o número de 2-hexil-2-decenal produzido por número de óxido metálico utilizado. ^c TOF calculado como a razão entre o TON e o tempo de reação total (4 h). ^d Média de três experimentos. ^e Reação sob atmosfera de Ar. ^f Foram adicionados 40 mg de 2,5MgAc@CTF. Fonte: elaborado pelo autor.

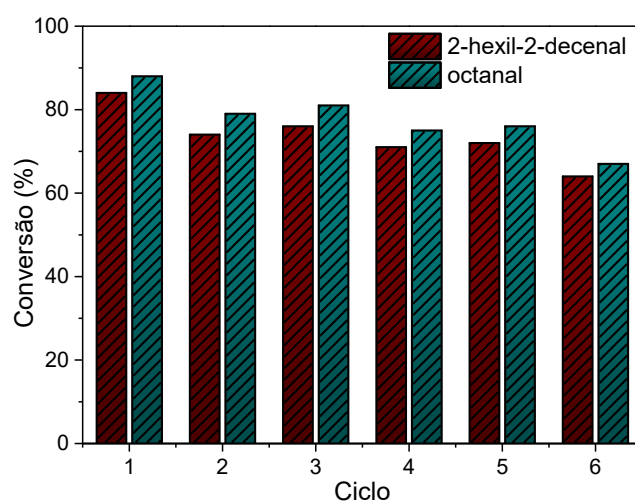
Para efeito de comparação, a atividade catalítica de um CTF impregnado com óxido de potássio foi investigada (Entrada 8), revelando eficiência inferior em relação aos MgO@CTFs. Esse desempenho reduzido pode ser atribuído à decomposição do sítio ativo pela hidratação, resultado da água gerada como subproduto da condensação aldólica. É importante destacar que nenhum agente de desidratação foi utilizado no sistema reacional, o que confirma que o MgO@CTF permanece cataliticamente ativo ao longo da reação, mesmo com a formação de água. Como previsto pela determinação da basicidade, o CTF puro não apresenta atividade catalítica significativa (comparar Entradas 9 e 10).

O sistema reacional se mostra uma plataforma adequada para comparar os catalisadores sintetizados e identificar o material mais eficiente, permitindo estabelecer uma correlação entre atividade catalítica, porosidade e basicidade. Os catalisadores contendo 5 wt%. em massa de MgO, correspondendo a aproximadamente 0,6 mol% de óxido básico em relação ao reagente, apresentam o maior TON, juntamente com rendimentos relativamente elevados de produto. Apesar de possuir basicidade ligeiramente superior, o catalisador com 10 wt%. em massa de MgO não demonstrou maior atividade, provavelmente devido à redução na

porosidade. Por outro lado, o catalisador com 2,5 wt%. em massa de MgO apresenta um TON inferior quando se utiliza a mesma quantidade de material ativo, sugerindo que a leve melhora na porosidade não é suficiente para compensar a menor basicidade. Com base nos experimentos de condensação aldólica e nas propriedades dos materiais, conclui-se que a melhor relação entre basicidade e porosidade é obtida com a impregnação de 5 wt%. em massa de MgO.

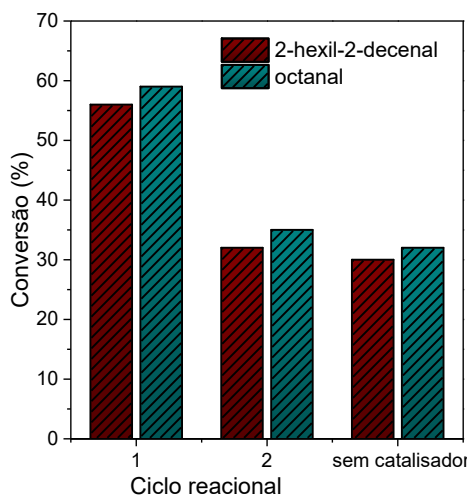
Para avaliar a reciclabilidade dos MgO@CTFs como catalisadores na conversão de 2-hexil-2-decenal, foi realizado um experimento sob as mesmas condições da Entrada 1. Após 4 horas de reação, o sobrenadante foi removido e analisado, enquanto o frasco de reação foi reabastecido com octanal. No total, seis ciclos de reação foram conduzidos, demonstrando que o material pode ser reutilizado de forma contínua, com perda mínima de eficiência catalítica (redução de aproximadamente 14 % no quinto ciclo em relação ao primeiro), sem necessidade de ativação do catalisador (Figura 3.23). A estabilidade da eficiência catalítica do MgO@CTF é particularmente notável quando comparada ao experimento de reciclagem do CTF impregnado com óxido de potássio, onde a atividade catalítica sofre uma queda drástica, atingindo valores próximos à conversão espontânea já no primeiro reuso (Figura 3.24).

Figura 3.23. Perfil dos experimentos de reciclo para a conversão de octanal em 2-hexil-2-decenal.



Condições da reação: 500 mg de octanal (3,9 mmol), 20 mg de 5MgAc@CTF, 170°C, em atmosfera de ar. Fonte: elaborado pelo autor.

Figura 3.24. Perfil dos experimentos de reciclagem para a conversão de octanal em 2-hexil-2-decenal utilizando um CTF impregnado com K_2O . Condições da reação: 500 mg de octanal (3,9 mmol), 20 mg de $10K_2O@CTF$, $170^\circ C$, reação de 4 horas, em atmosfera de ar.



Fonte: elaborado pelo autor.

Uma explicação plausível para a atividade catalítica sustentada do $5MgAc@CTF$, em contraste com a desativação acentuada observada para o $10KNO_3@CTF$, é a lixiviação do óxido básico para o último, desencadeada pela formação de água durante a reação. Para investigar essa hipótese, foram realizados experimentos de tolerância à água para ambos os materiais (Tabela 3.6). Previamente as reações de formação de 2-hexil-2-decenal, quantidades variadas de água foram adicionadas a cada catalisador e misturadas por um minuto. Após a remoção da água, foi conduzido o procedimento padrão de reação. Notavelmente, mesmo pequenas quantidades de água afetaram significativamente o desempenho do $10KNO_3@CTF$. Quando foi introduzida uma quantidade equimolar de água em relação ao octanal, a atividade do catalisador foi equivalente à do CTF puro, corroborando a hipótese de que o óxido básico acessível foi completamente lixiviado. Em contraste, a atividade do $5MgAc@CTF$ permaneceu inalterada, mesmo quando exposto a volumes de água três vezes maiores, indicando uma resistência superior à desativação induzida por água.

Tabela 3.6. Tolerância à água de materiais CTF impregnados com óxidos básicos avaliada por meio da conversão de octanal em 2-hexil-2-decenal.

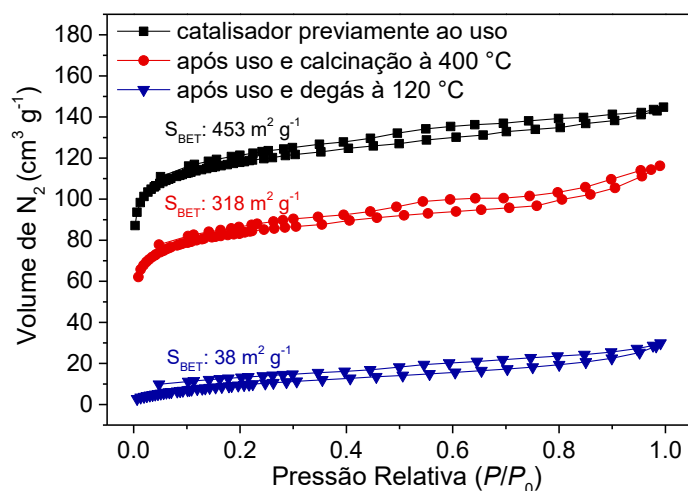
Entrada	Catalisador	Quantidade de água adicionada (mmol) ^a	Conversão de octanal (%) ^b	Rendimento de 2-hexil-2-decenal (%) ^b	TON ^c
1	10KNO ₃ @CTF	-	59	56	24
2	10KNO ₃ @CTF	1.1 mmol	46	44	19
3	10KNO ₃ @CTF	3.9 mmol	27	25	10
4	5MgAc@CTF	-	89±2 ^d	83±2 ^d	67
5	5MgAc@CTF	1.1 mmol	86	83	70
6	5MgAc@CTF	3.9 mmol	77	75	56
7 ^f	5MgAc@CTF	11.7 mmol	84	80	65

Condições da reação: 500 mg de octanal (3,9 mmol), 20 mg de catalisador, 170°C, 4 h, sob atmosfera de ar. ^a Água adicionada ao material previamente a condução da reação (Veja o procedimento experimental para mais detalhes).

^b Calculado por ¹H NMR. ^c TON calculado como o número de 2-hexil-2-decenal produzido por número de óxido metálico utilizado. ^d Média de três experimentos.

Para avaliar as possíveis causas da perda na eficiência catalítica dos MgO@CTF ao longo dos ciclos, ainda que pouco pronunciada conforme discutido posteriormente, o material foi caracterizado após ser utilizado na reação de condensação aldólica. Após o uso, o catalisador foi recuperado, lavado com hexano e acetona, e seco a temperatura moderada (120 °C). Conforme mostrado na Figura 3.25, observa-se obstrução dos poros, provavelmente causada por resíduos orgânicos. No entanto, após reativação térmica a 400 °C, a isoterma de fisissorção de N₂ do catalisador utilizado se assemelha bastante ao do material previamente ao uso, com uma redução de aproximadamente 29% na ASE. Além disso, o teor de magnésio diminuiu cerca de 7% em relação à amostra original (Tabela 3.7), indicando uma lixiviação do óxido básico pouco significativa. Esses resultados sugerem que a queda observada na atividade catalítica é provavelmente causada por obstrução parcial dos poros, embora perdas não detectadas de catalisador durante as etapas de lavagem não possam ser descartadas.

Figura 3.25. Isotermas de adsorção/dessorção de N₂ do 5MgAc@CTF fresco (curva preta) e do catalisador usado após a reação de condensação aldólica. A curva azul corresponde ao material usado após desgaseificação leve, enquanto a curva vermelha representa o mesmo material após reativação térmica a 400 °C por 2 h em atmosfera inerte.



Fonte: elaborado pelo autor.

Tabela 3.7. Avaliação da quantidade de MgO no CTF antes e após uso como catalisador.

Quantidade teórica de MgO no CTF utilizado como catalisador (wt%)	Quantidade de MgO no CTF após uso (wt%) ^a	Variação (%)
4.90	4.56	6.94

Fonte: elaborado pelo autor. ^a Valor baseado na quantificação de Mg por FAAS.

Os resultados mencionados destacam os benefícios da impregnação de sítios de MgO em CTFs. No caso da Entrada 1, aproximadamente 0,6 mol% de catalisador ativo foi suficiente para alcançar a conversão ideal do produto. Vale ressaltar que o método elimina a necessidade de solvente adicional. Comparado a sistemas heterogêneos previamente reportados para a conversão de aldeídos alifáticos em produtos α - β insaturados (Tabela 3.8), deve-se enfatizar a alta conversão do produto com uma baixa proporção de catalisador/reagente na abordagem proposta. Além disso, o método dispensa a necessidade de atmosfera de gás inerte, solventes ou reatores de alta pressão, exigindo apenas vidraria comum.

Tabela 3.8. Comparação de sistemas heterogêneos na conversão de aldeídos alquila em seus respectivos produtos α - β insaturados.

Catalisador	Substrato	Produto	Detalhes reacionais	Rendimento (%)	Ref.
5MgAc@CTF	octanal	2-hexil-2-decenal	0.5 g octanal, 20 mg de catalisador, 170°C, 4 h, ar atmosférico	83	Este trabalho

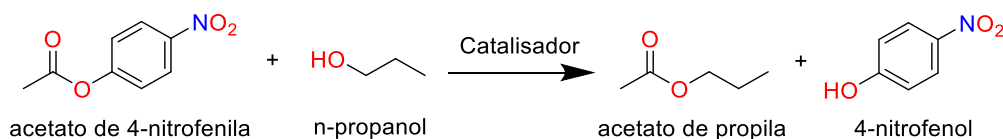
Hidrotalcita de Mg-Al	octanal	2-hexil-2-decenal	40 g octanal, 0.4 g de catalisador, 200°C, 1 h, sobre fluxo de N ₂	70	Hernández et al ⁵⁷
Hidrotalcita	butanal	2-etil-2-hexanal	0.02 mol de butanal, 0.1 g de catalisador, 10 g de sCO ₂ , 100 °C, 180 bar, 2 h.	14	Musko & Grunwaldt ⁸⁷
Amberlyst-15	hexanal	2-butil-2-octenal	0.02 mol de hexanal, 0.1 g de catalisador, 10 g de sCO ₂ , 100 °C, 180 bar, 2 h.	21	Musko & Grunwaldt ⁸⁷
Amberlyst-15	butanal	2-etil-2-hexanal	0.02 mol de butanal, 0.1 g de catalisador, 10 g de sCO ₂ , 100 °C, 180 bar, 2 h.	51	Musko & Grunwaldt ⁸⁷
Amberlyst-15	propanal	2-metil-2-pentanal	0.02 mol de propanal, 0.1 g de catalisador, 10 g de sCO ₂ , 100 °C, 180 bar, 2 h.	84	Musko & Grunwaldt ⁸⁷
Sílica funcionalizada com aminas	decanal	2-octil-2-dodecenal	0.5 mmol de decanal, 0.2 mmol de catalisador, 80°C, 19.5 MPa CO ₂ , 15 h	61	Hagirawa et al ⁸⁸
Sílica funcionalizada com aminas	decanal	2-octil-2-dodecenal	0.5 mmol de decanal, 0.2 mmol de catalisador, 1 g de MS-4 Å, 80°C, 23 MPa de CO ₂ , 15 h	86	Hagirawa et al ⁸⁸
Sílica funcionalizada com aminas	hexanal	2-butil-2-octenal	0.5 mmol de hexanal, 0.2 mmol de catalisador, 1 g de MS-4 Å, 80°C, 23 MPa de CO ₂ , 15 h	88	Hagirawa et al ⁸⁸
TiO ₂	hexanal	2-butil-2-octenal	1 mmol de hexanal, 1 mmol de álcool benzílico, 2 mL de xileno, 50 mg de catalisador, 150 °C, 48 h	95	Fischer et al ⁸⁹
Nitreto de titânio	hexanal	2-butil-2-octenal	1 mmol de hexanal, 1 mmol de álcool benzílico, 2 mL de xileno, 50 mg de catalisador, 150 °C, 48 h	>90	Fischer et al ⁸⁹
MgO em carbono poroso	butanal	2-etil-2-hexanal	30 mL de butanal, 0.24 g de catalisador, atmosfera de N ₂ , 190 °C, 4 h	90	Hou et al ⁹⁰
carbono poroso	butanal	2-etil-2-hexanal	30 mL de butanal, 0.24 g de catalisador, atmosfera de N ₂ , 190 °C, 4h	71	Hou et al ⁹⁰
ZrO ₂	butanal	2-etil-2-hexanal	0.2 mL de butanal, 0.1 g de ZrO ₂ , 5 mL de dioxano, atmosfera de 10 bar de Ar, 160 °C, 12 h	38	Li et al ⁹¹
Silicato de magnésio	butanal	2-etil-2-hexanal	1.25 g de butanal, 0.1 g de catalisador, 100 °C, 10 h	51	Patel et al ⁹²
Silicato de magnésio	propanal	2-metil-2-pentanal	1.25 g de propanal, 0.1 g de catalisador, 100 °C, 10 h	70	Patel et al ⁹²

Fonte: elaborado pelo autor.

3.3.4 Atividade catalítica na propanólise do acetato de 4-nitrofenila

A atividade dos MgO@CTFs também foi avaliada na reação de transesterificação entre 4-acetato de nitrofenila (4-NPA) e n-propanol (Esquema 3.8). Esta molécula é frequentemente utilizada como substrato modelo para a verificar a atividade catalítica de catalisadores básicos e lipases.^{93,94} Um dos produtos gerados na reação é o 4-nitrofenol, que apresenta forte absorção em 400 nm após a desprotonação, permitindo que a reação seja convenientemente monitorada por medidas espectrofotométricas na região UV-Vis.

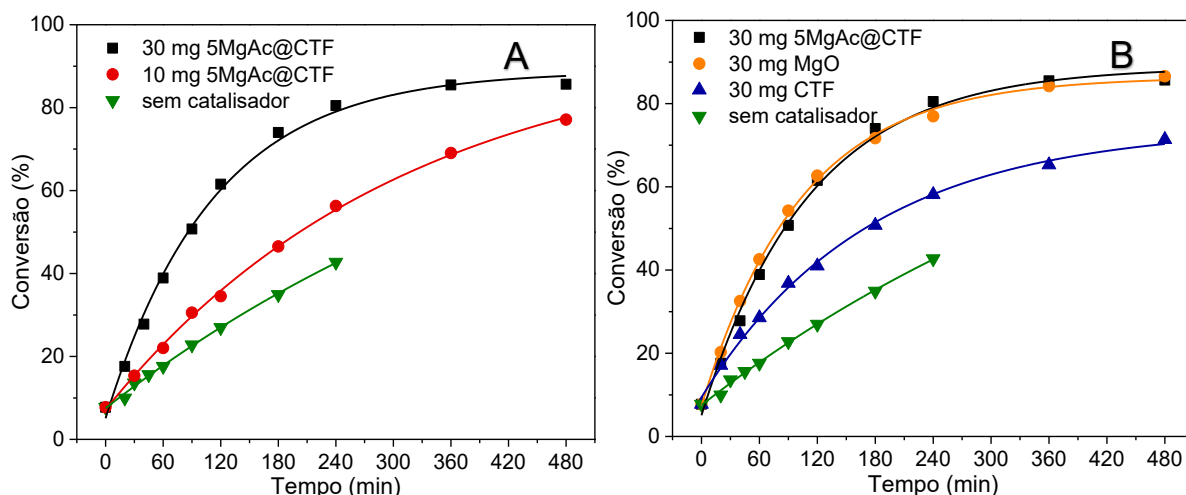
Esquema 3.8. Propanólise do 4-NPA, levando à formação de acetato de propila e 4-nitrofenol como produtos.



Fonte: elaborado pelo autor.

Assim, o 5MgAc@CTF foi selecionado entre os materiais para verificar a atividade catalítica. Os perfis cinéticos da Figura 3.26 mostram claramente o aumento na velocidade de reação após a adição do catalisador. Através de um ajuste não linear de pseudo-primeira ordem dos dados, observa-se um aumento na velocidade de reação de 1,6 e 4,5 vezes quando 17 e 51 μmol de substrato por grama de catalisador são empregados, respectivamente (Figura 3.26A). As constantes de velocidade observadas utilizando 30 mg e 10 mg de MgAc@CTF e na ausência de catalisador são respectivamente 0,0090 min^{-1} , 0,0032 min^{-1} e 0,0019 min^{-1} . Além disso, a vantagem da impregnação com MgO é evidente quando a cinética utilizando 5MgAc@CTF é comparada com o perfil cinético do CTF não modificado (Figura 3.26B). Além disso, é interessante destacar que o 5MgAc@CTF é tão ativo quanto o MgO puro adquirido comercialmente. Tal experimento confirma que o MgO disperso no CTF é mais reativo do que o MgO puro, apresentando um aumento de 21 vezes no TON.

Figura 3.26. Dados cinéticos da propanólise do 4-NPA. Gráfico A: perfil utilizando 30 mg de 5MgAc@CTF (preto), 10 mg de 5MgAc@CTF (vermelho) e sem catalisador (verde). Gráfico B: perfil utilizando 30 mg de 5MgAc@CTF (preto), 30 mg de MgO (laranja), 30 mg de CTF (azul) e sem catalisador (verde). As linhas representam as curvas ajustadas com base na equação não linear de primeira ordem.

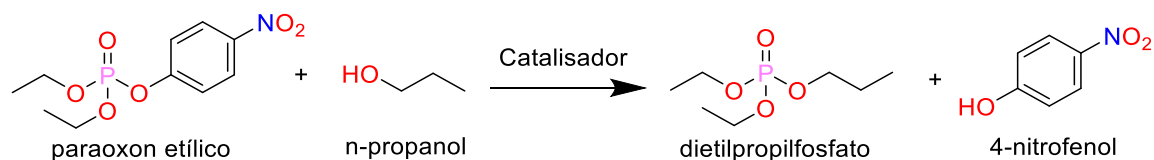


Fonte: elaborado pelo autor.

3.3.5 Atividade catalítica na propanólise do paraoxon etílico

Com base na promoção da atividade catalítica observada na propanólise do éster carbonílico com o uso de CTF impregnado com MgO, o desempenho do 5MgAc@CTF como catalisador básico foi posteriormente avaliado em um sistema mais desafiador e interessante: a propanólise do paraoxon etílico. O composto é um pesticida altamente tóxico e é altamente estável, apresentando um tempo de meia vida frente a hidrólise a pH 7 e a temperatura ambiente de aproximadamente 80 dias.⁹⁵ Nessa reação, são gerados dietilpropilfosfato e 4-nitrofenol, possibilitando a avaliação da atividade catalítica do MgO@CTF por meio de espectroscopia UV-Vis (Esquema 3.9).

Esquema 3.9. Propanólise do paraoxon etílico, levando a formação de dietilpropilfosfato a 4-nitrofenol como produtos.

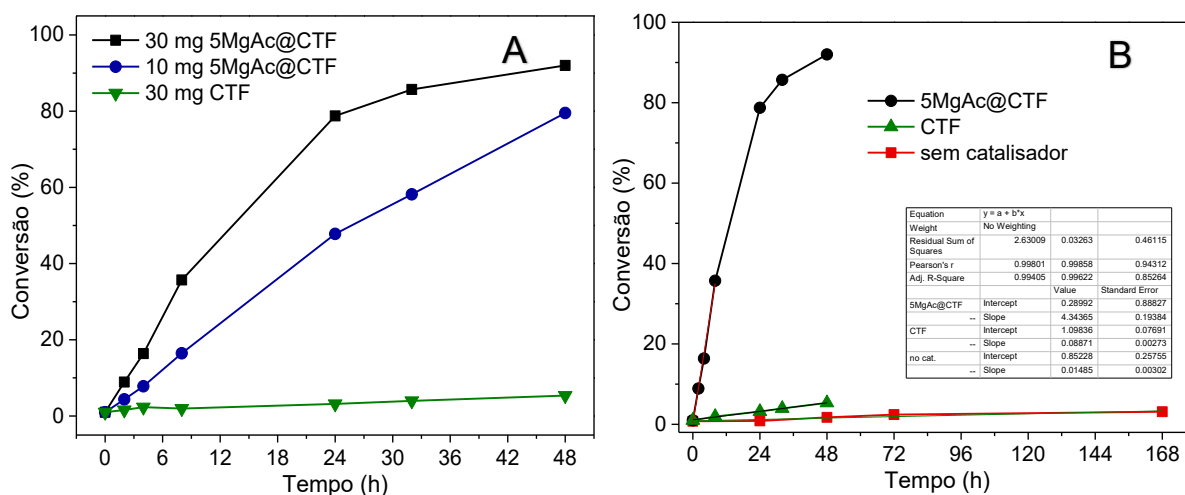


Fonte: elaborado pelo autor.

Os estudos cinéticos da propanólise evidenciaram ganhos significativos com a impregnação de MgO na estrutura do CTF (Figura 3.27). Nesses experimentos, as quantidades

de propanol e paraoxon-etílico foram mantidas constantes, enquanto a quantidade e a natureza do catalisador foram variadas. Aproximadamente 30 mg de 5MgAc@CTF foram necessários para alcançar mais de 90% de conversão após 48 horas de reação, enquanto uma conversão negligenciável (~5%) foi observada ao utilizar a mesma quantidade de CTF puro (Figura 3.27A).

Figura 3.27. Dados cinéticos da propanólise do paraoxon etílico. Gráfico A: perfil utilizando 30 mg de 5MgAc@CTF (preto), 10 mg de 5MgAc@CTF (azul) e 30 mg de CTF (verde). Gráfico B: perfil utilizando 30 mg de 5MgAc@CTF (preto), 30 mg de CTF (verde) e na ausência de catalisador (vermelho). As taxas de reação foram comparadas com base nos coeficientes angulares obtidos por regressão linear da seção inicial da reação.



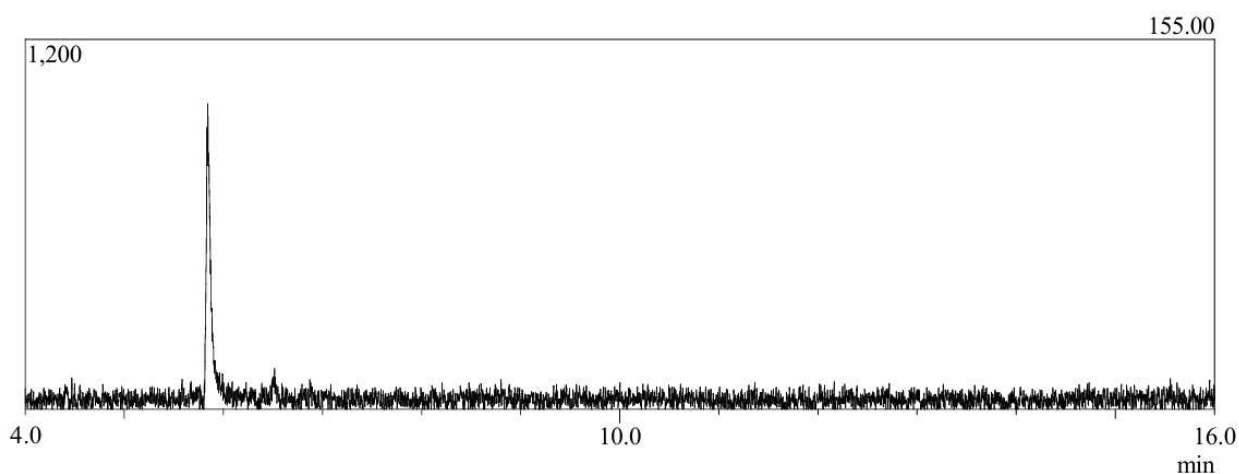
Fonte: elaborado pelo autor.

Em comparação com o CTF puro, a taxa inicial de reação aumentou aproximadamente 25 vezes com 10 mg de 5MgAc@CTF e cerca de 60 vezes com 30 mg do mesmo material. Com base nesses resultados, a constante média de velocidade foi estimada em aproximadamente $12,17 \pm 1,74 \text{ mmol L}^{-1} \text{ h}^{-1}$ por g de óxido básico. O desempenho catalítico torna-se ainda mais evidente quando comparado à reação espontânea, apresentando um aumento de quase 300 vezes na velocidade de reação inicial (Figura 3.27B). Embora o CTF tenha basicidade fraca, conforme determinado por CO_2 -TPD, ainda contribui com uma leve melhora na taxa de reação. No entanto, é evidente que a notável atividade catalítica do 5MgAc@CTF está diretamente relacionada à presença dos sítios de MgO impregnado.

Além do monitoramento espectrofotométrico, foi realizada uma análise por GC-MS do meio reacional utilizando 5MgAc@CTF como catalisador para confirmar a presença do produto da propanólise. O dietilpropilfosfato foi identificado no cromatograma com tempo de retenção de 5,84 min, conforme verificado pelo espectro de massas (Figura 3.28 e Figura 3.29).

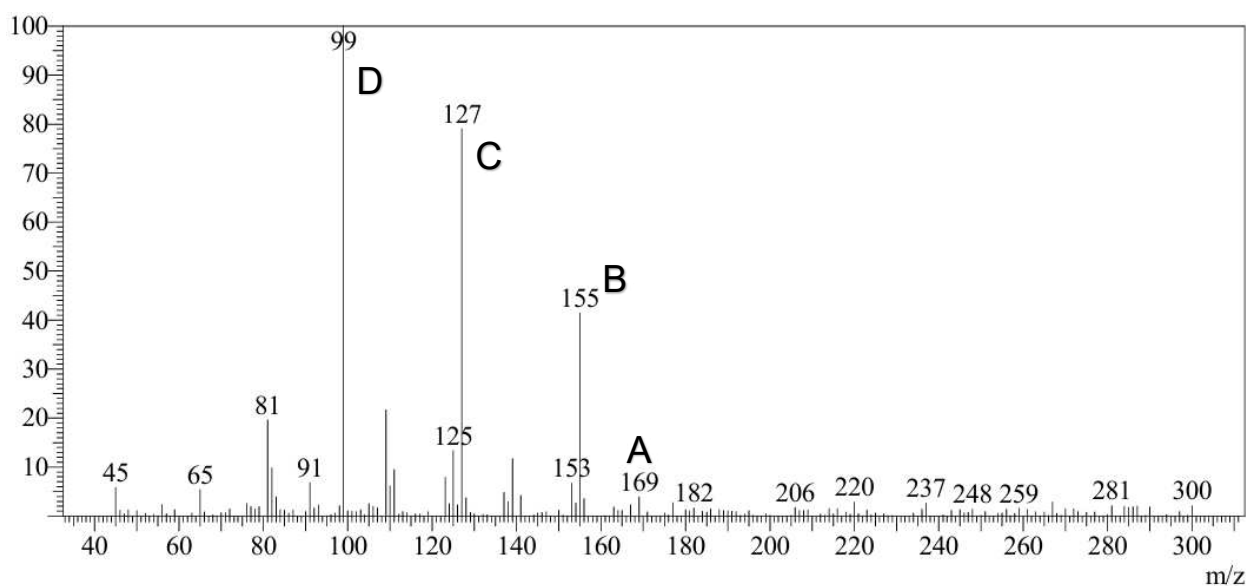
No espectro de massas, são observados picos com razão massa carga correspondentes às estruturas de fragmentação descritas na literatura, confirmando a estrutura do triálquilfosfato (Esquema 3.10).⁹⁶ Além disso nenhum resíduo de paraoxon foi detectado (tempo de retenção de 15,48 min), corroborando as observações espectrofotométricas da conversão do composto no fosfato triéster.

Figura 3.28. Cromatograma de gás (m/z 155) do meio reacional da propanólise do paraoxon etílico utilizando $MgO@CTF$ após 48 horas a $80^{\circ}C$. O pico com tempo de retenção de 5,843 min corresponde ao dietil propil fosfato, enquanto o paraoxon-etil tem um tempo de retenção de 15,481 min (não detectado).



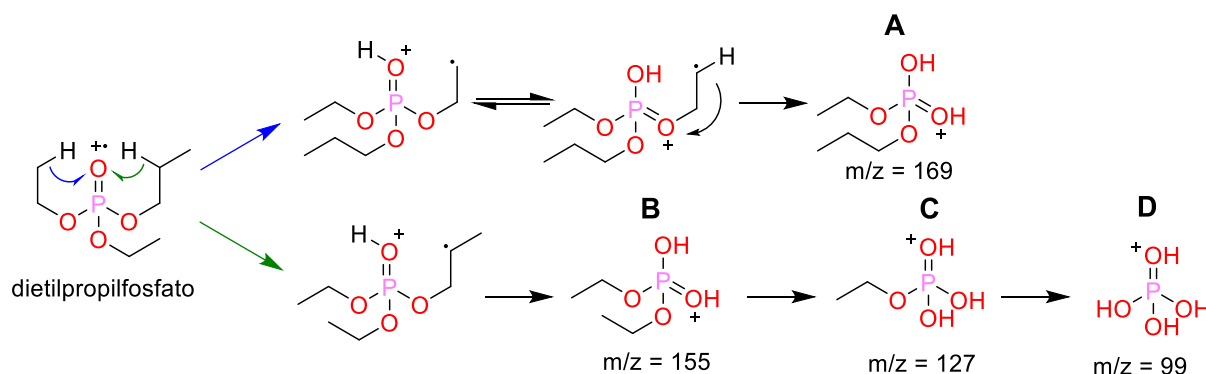
Fonte: elaborado pelo autor.

Figura 3.29. Espectrometria de massa (MS) do composto eluído a 5,843 min do cromatograma da Figura 3.28.



Fonte: elaborado pelo autor.

Esquema 3.10. Mecanismo de fragmentação do dietilpropilfosfato proposto segundo Ma & Hites.⁹⁶

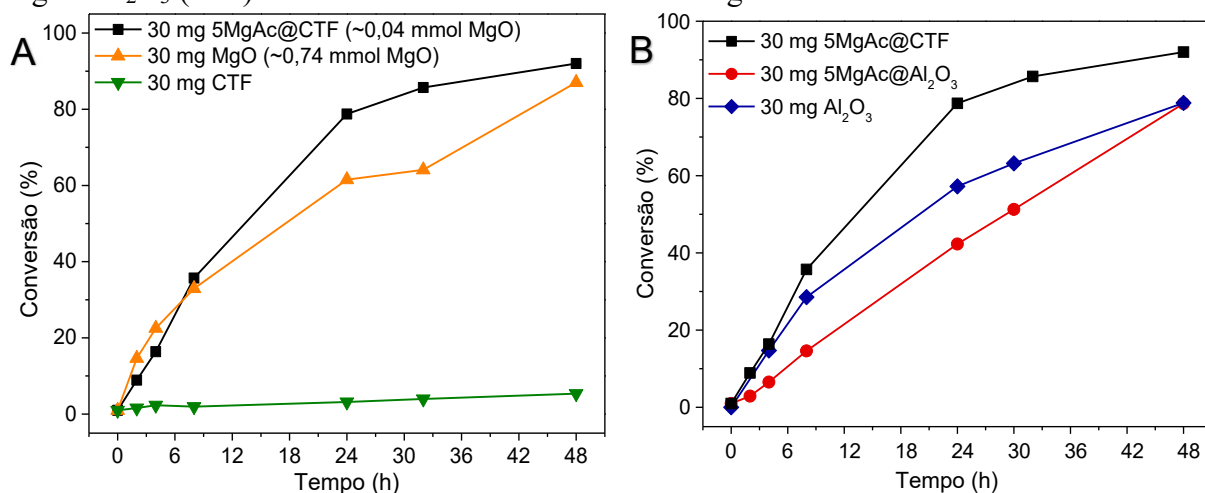


Fonte: elaborado pelo autor.

Adicionalmente, foi conduzido um experimento cinético de propanólise do paraoxon utilizando a mesma massa de MgO comercial (Figura 3.30A). Apesar de conter uma quantidade de óxido metálico aproximadamente 21 vezes maior (em mol), o MgO puro apresentou atividade catalítica inferior em comparação ao 5MgAc@CTF. A velocidade inicial da reação equivale a $0,45 \text{ mmol L}^{-1} \text{ h}^{-1}$ por g de óxido básico, um valor cerca de 27 vezes menor quando comparado a base sólida suportada no CTF.

Essa diferença de desempenho pode ser diretamente correlacionada aos perfis de basicidade obtidos por análises de CO_2 -TPD para ambos os materiais. Assumindo, de forma aproximada, que a quimissorção de CO_2 no MgO@CTF ocorre exclusivamente nos sítios básicos impregnados, observa-se que a quantidade de CO_2 quimiosorvida por massa de base ativa foi cerca de 26 vezes superior para o 5MgAc@CTF em relação ao MgO comercial. Esse resultado evidencia o papel fundamental do suporte na promoção da acessibilidade aos sítios básicos, contribuindo significativamente para o desempenho catalítico.

Figura 3.30. Perfis de cinética da propanólise do paraoxon etílico. Gráfico A: reação utilizando 30 mg de 5MgAc@CTF (preto), 30 mg de MgO (laranja) e 30 mg de CTF (verde). Gráfico B: reação utilizando 30 mg de 5MgAc@CTF (preto), 30 mg de 5MgAc@Al₂O₃ (vermelho) e 30 mg de Al₂O₃ (azul). As linhas servem meramente como guias visuais.

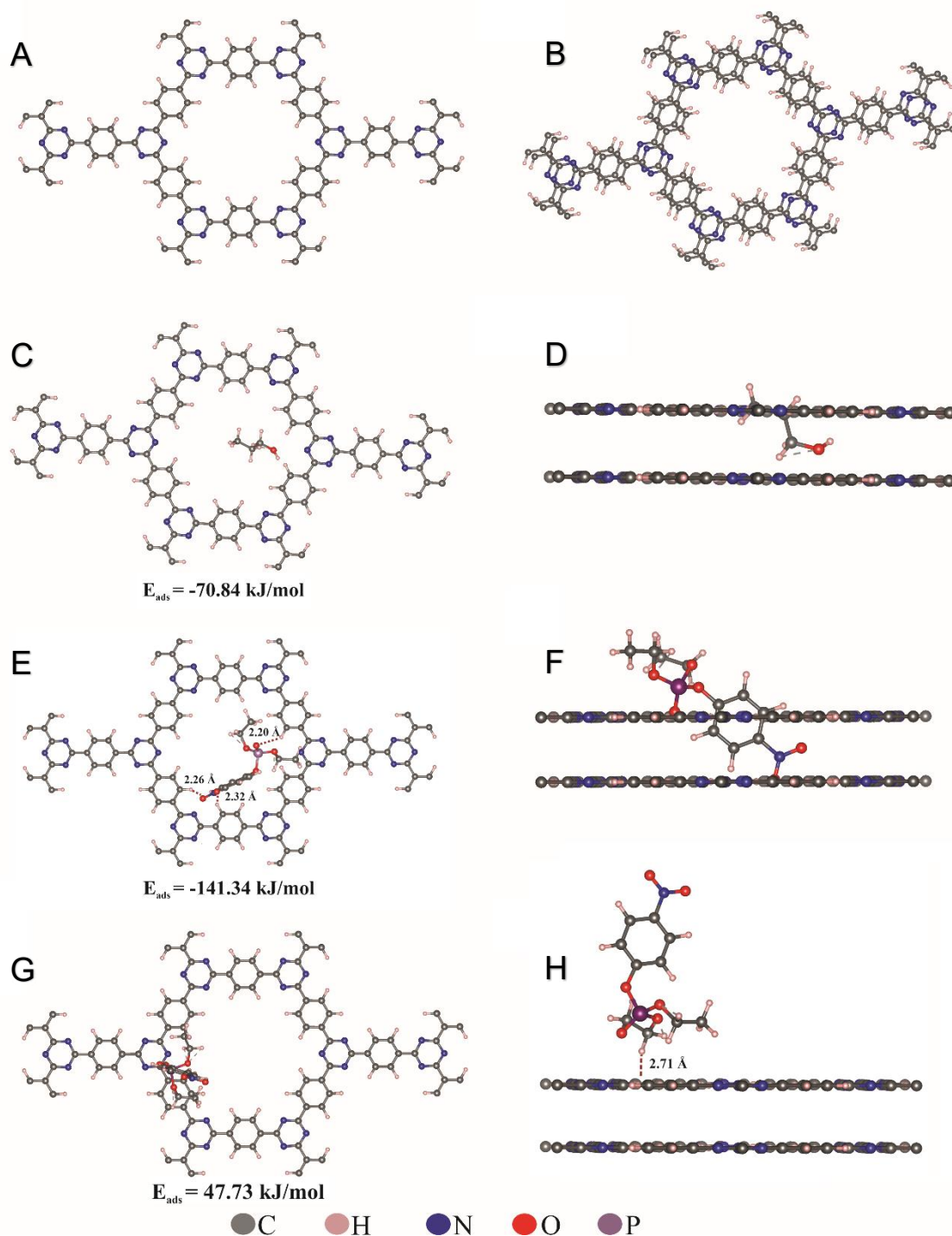


Fonte: elaborado pelo autor.

Com o objetivo de estabelecer uma comparação, também foi avaliado o desempenho catalítico do MgO depositado sobre Al₂O₃. Conforme ilustrado na Figura 3.30B, o material 5MgAc@Al₂O₃ apresentou atividade catalítica significativamente inferior, evidenciando a superioridade da CTF como suporte para sítios ativos de MgO em processos de catálise básica. Para aprofundar a compreensão sobre o papel específico da CTF como suporte, foram conduzidos estudos computacionais complementares.

Modelagem por DFT foi empregada para investigar as interações entre estruturas do CTF e as moléculas de propanol e etil paraoxon. As geometrias totalmente relaxadas de todos os sistemas analisados neste estudo estão apresentadas na Figura 3.31, oferecendo representações espaciais de como as moléculas individuais de propanol e etil paraoxon interagem com a estrutura do CTF. Devido ao volume molecular relativamente elevado do etil paraoxon, foram considerados dois cenários distintos de adsorção: (i) adsorção na superfície externa do CTF (Figura 3.31G e H) e (ii) adsorção no ambiente interno dos poros (Figura 3.31E e F). Essa comparação é fundamental para a análise subsequente das energias de adsorção desses dois modelos.

Figura 3.31. Vista superior do modelo de CTF totalmente relaxado (A). Vista lateral da estrutura de CTF totalmente relaxada (B). Vista superior da estrutura do CTF totalmente relaxada com uma molécula de propanol adsorvida (C). Vista lateral da estrutura de CTF totalmente relaxada com uma molécula de propanol adsorvida (D). Vista superior da estrutura de CTF totalmente relaxada com uma molécula de etil paraoxon adsorvida (E). Vista lateral da estrutura de CTF totalmente relaxada com uma molécula de etil paraoxon adsorvida (F). Vista superior da estrutura de CTF totalmente relaxada com molécula de etil paraoxon adsorvida na superfície (G). Vista lateral da estrutura de CTF totalmente relaxada com molécula de etil paraoxon adsorvida na superfície (H). As energias de adsorção e as distâncias de interação são representadas.



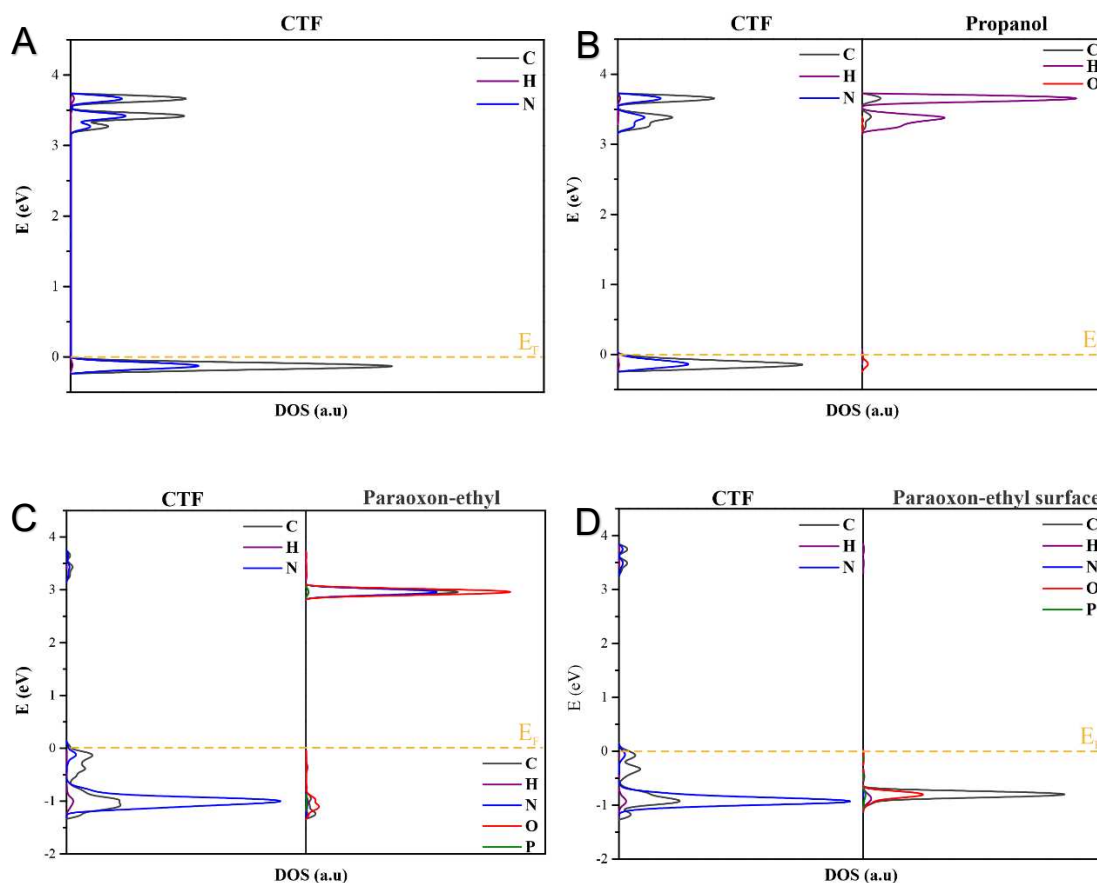
Fonte: elaborado pelo autor.

Os modelos de adsorção fornecem informações valiosas tanto sobre a intensidade quanto sobre a natureza das interações entre a superfície da CTF e as moléculas-alvo. Os resultados computacionais indicam que a adsorção de propanol no poro do CTF (Figura 3.31C e D) é termodinamicamente favorável, apresentando uma energia de adsorção de $-70,84 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$. A ausência de interações de ligação específicas sugere que o processo de adsorção é predominantemente regido por forças de Van der Waals.

O etil paraoxon apresenta uma interação significativamente mais intensa quando confinado nos poros da estrutura do CTF, com energia de adsorção de $-141,34 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ (Figura 3.31E e F), em comparação com a interação consideravelmente mais fraca observada na superfície externa ($E_{\text{ads}} = 47,73 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$, Figura 3.31G e H). No ambiente interno dos poros, são identificadas interações específicas entre átomos de hidrogênio do CTF e átomos de oxigênio dos grupos nitro e $\text{P}=\text{O}$ do etil paraoxon, com distâncias interatômicas variando de 2,20 a 2,32 Å.

As interações favoráveis entre os reagentes e a estrutura de CTF são ainda corroboradas pela análise da densidade de estados (DOS). Conforme ilustrado na Figura 3.32, todos os sistemas investigados apresentam alta densidade de níveis de energia próximos ao nível de Fermi, com alterações mínimas na largura da banda proibida em relação à superfície do CTF isolado (Figura 3.32A). Como já relatado na literatura, esse comportamento indica uma adsorção superficial favorável.⁹⁷⁻⁹⁹ No entanto, no caso do etil paraoxon na superfície externa do CTF, a DOS revela baixa concentração de estados eletrônicos na banda de condução, sugerindo uma interação eletrônica fraca ou praticamente inexistente. Essa observação está em concordância com os dados de energia de adsorção, reforçando a conclusão de que o etil paraoxon interage preferencialmente com o CTF no interior dos poros, em vez da superfície externa.

Figura 3.32. Projeção de análises de densidade de estados (DOS) para: (A) CTF; (B) estrutura do CTF com moléculas de propanol adsorvidas no interior do poro; (C) estrutura do CTF com moléculas de etil paraoxon adsorvidas no interior do poro superficial; (D) estrutura do CTF com moléculas de etil paraoxon na superfície do CTF.



Fonte: elaborado pelo autor.

A atividade catalítica aprimorada do MgO@CTF em comparação ao MgO puro pode ser atribuída às interações favoráveis entre os reagentes e a estrutura porosa da CTF. É plausível que intermediários propóxidos sejam gerados no ambiente confinado dos poros da CTF pelas partículas de MgO ali presentes. Esses intermediários reativos podem então migrar em direção às entradas dos poros, onde encontram e reagem com moléculas de paraoxon adsorvidas. Essa proximidade espacial e o confinamento provavelmente favorecem uma maior eficiência catalítica ao promover o encontro entre espécies reativas.

Dessa forma, o CTF-1 demonstra ser um suporte altamente eficaz para a incorporação de MgO em aplicações catalíticas. As análises de caracterização demonstram que o MgO se encontra uniformemente disperso na estrutura porosa, promovendo um aumento expressivo da basicidade, mesmo diante da esperada diminuição na área superficial e no volume de poros. Essa distribuição homogênea, aliada à melhor acessibilidade aos sítios básicos, é determinante para a atividade catalítica molar significativamente superior observada na reação de degradação do paraoxon.

3.4 CONCLUSÕES

Neste trabalho, a impregnação de MgO como sítios básicos em CTFs foi explorada. Até então, a incorporação de sítios básicos nessa classe de materiais havia sido restrita à formação de óxidos alcalinos, que apresentam baixa estabilidade química principalmente na presença de água, limitando possíveis aplicações. O método proposto para a preparação de MgO@CTFs preserva tanto a cristalinidade quanto a estrutura química do suporte. A escolha do contraíon metálico foi essencial para manter a estrutura cristalina do CTF, sendo o acetato de magnésio a opção mais adequada para esse fim.

Um nível de impregnação de aproximadamente 5 wt%. em massa de MgO foi identificado como ideal para ambos os sais explorados na etapa de impregnação. Nessa proporção, observou-se um aumento significativo na basicidade, conforme confirmado pela análise de CO₂-TPD, sem comprometer substancialmente a porosidade, garantindo alta dispersibilidade do óxido metálico no suporte, como indicado pelos resultados de XRPD e pelas imagens HAADF-STEM-EDX.

Os estudos catalíticos demonstraram que MgO@CTFs atuam como catalisadores básicos ativos em distintas reações químicas. Os materiais promoveram a produção de um aldeído α - β insaturado em temperaturas elevadas, na ausência de solvente adicional, com desempenho ótimo para o material impregnado com 5 wt%. de MgO. Além disso, a reciclabilidade catalítica do material foi avaliada neste sistema, não apresentando perdas significativas na atividade e sem necessidade de etapas adicionais de ativação. O material também foi testado na reação de propanólise de um éster e de um organofosfato. Em ambos os casos, a impregnação de MgO aumentou significativamente a taxa de reação, especialmente na desafiadora clivagem do paraoxon etílico, onde a conversão aumentou de forma expressiva de 5% para 92% em 48 horas, apresentando um incremento de 300 na velocidade inicial de reação quando comparada a reação espontânea. Estudos em DFT revelaram interações favoráveis entre o propanol e o paraoxon etílico com a estrutura da CTF, possibilitando sugestões mecanísticas sobre a via de degradação do organofosforado. O desempenho catalítico superior do 5MgAc@CTF em relação a quantidades equivalentes de MgO comercial evidencia as vantagens da incorporação do óxido metálico ao suporte.

3.5 REFERÊNCIAS

1. Van Den Bergh, M. *et al.* Highly Selective Removal of Perfluorinated Contaminants by Adsorption on All-Silica Zeolite Beta. *Angew. Chem.* **132**, 14190–14194 (2020).
2. Kim, H.-H., Koster Van Groos, P. G., Zhao, Y. & Pham, A. L.-T. Removal of PFAS by hydrotalcite: Adsorption mechanisms, effect of adsorbent aging, and thermal regeneration. *Water Res.* **260**, 121925 (2024).
3. Gao, W., Zhou, T. & Wang, Q. Controlled synthesis of MgO with diverse basic sites and its CO₂ capture mechanism under different adsorption conditions. *Chem. Eng. J.* **336**, 710–720 (2018).
4. Liu, B. *et al.* Two Analogous Polyhedron-Based MOFs with High Density of Lewis Basic Sites and Open Metal Sites: Significant CO₂ Capture and Gas Selectivity Performance. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **9**, 32820–32828 (2017).
5. Cho, K. Y. *et al.* Synthesis of amine-functionalized ZIF-8 with 3-amino-1,2,4-triazole by postsynthetic modification for efficient CO₂-selective adsorbents and beyond. *J. Mater. Chem. A* **6**, 18912–18919 (2018).
6. Gunathilake, C. & Jaroniec, M. Mesoporous calcium oxide–silica and magnesium oxide–silica composites for CO₂ capture at ambient and elevated temperatures. *J. Mater. Chem. A* **4**, 10914–10924 (2016).
7. Bhanage, B. M., Fujita, S., Ikushima, Y. & Arai, M. Synthesis of dimethyl carbonate and glycols from carbon dioxide, epoxides, and methanol using heterogeneous basic metal oxide catalysts with high activity and selectivity. *Appl. Catal. Gen.* **219**, 259–266 (2001).
8. Bonura, G. *et al.* Inside the reaction mechanism of direct CO₂ conversion to DME over zeolite-based hybrid catalysts. *Appl. Catal. B Environ.* **294**, 120255 (2021).
9. Hu, C. *et al.* Production of glycerol carbonate from carboxylation of glycerol with CO₂ using ZIF-67 as a catalyst. *Chem. Eng. Sci.* **235**, 116451 (2021).
10. Ponce, S. *et al.* Aluminum-based catalysts prepared in the presence of pectin for low-energy biodiesel production. *Fuel* **361**, 130691 (2024).
11. Mohadesi, M., Aghel, B., Gouran, A. & Razmehgir, M. H. Transesterification of waste cooking oil using Clay/CaO as a solid base catalyst. *Energy* **242**, 122536 (2022).
12. Liu, F. *et al.* Transesterification to Biodiesel with Superhydrophobic Porous Solid Base Catalysts. *ChemSusChem* **4**, 1059–1062 (2011).
13. Ponce, S., Mino, N., Vizuete, K., Debut, A. & Mora, J. R. Kinetic Analysis of PET Methanolysis by Using Biomass-based Heterogeneous Catalysts. Towards Sustainable Chemical Plastic Recycling. *J. Clean. Prod.* **498**, 145211 (2025).
14. Wang, X., Tseng, Y., Chan, J. & Cheng, S. Catalytic applications of aminopropylated mesoporous silica prepared by a template-free route in flavanones synthesis. *J. Catal.* **233**, 266–275 (2005).

15. Climent, M. J., Corma, A., Iborra, S. & Primo, J. Base Catalysis for Fine Chemicals Production: Claisen-Schmidt Condensation on Zeolites and Hydrotalcites for the Production of Chalcones and Flavanones of Pharmaceutical Interest. *J. Catal.* **151**, 60–66 (1995).
16. Arias, K. S., Climent, M. J., Corma, A. & Iborra, S. Chemicals from Biomass: Synthesis of Biologically Active Furanochalcones by Claisen–Schmidt Condensation of Biomass-Derived 5-hydroxymethylfurfural (HMF) with Acetophenones. *Top. Catal.* **59**, 1257–1265 (2016).
17. Fang, Q. *et al.* 3D Microporous Base-Functionalized Covalent Organic Frameworks for Size-Selective Catalysis. *Angew. Chem. Int. Ed.* **53**, 2878–2882 (2014).
18. Xu, H., Gao, J. & Jiang, D. Stable, crystalline, porous, covalent organic frameworks as a platform for chiral organocatalysts. *Nat. Chem.* **7**, 905–912 (2015).
19. Sen, R., Saha, D. & Koner, S. Controlled Construction of Metal–Organic Frameworks: Hydrothermal Synthesis, X-ray Structure, and Heterogeneous Catalytic Study. *Chem. – Eur. J.* **18**, 5979–5986 (2012).
20. Lee, Y.-R., Do, X. H., Hwang, S. S. & Baek, K.-Y. Dual-functionalized ZIF-8 as an efficient acid-base bifunctional catalyst for the one-pot tandem reaction. *Catal. Today* **359**, 124–132 (2021).
21. Puértolas, B., Keller, T. C., Mitchell, S. & Pérez-Ramírez, J. Deoxygenation of bio-oil over solid base catalysts: From model to realistic feeds. *Appl. Catal. B Environ.* **184**, 77–86 (2016).
22. Joshi, U. D. *et al.* Effect of nonframework cations and crystallinity on the basicity of NaX zeolites. *Appl. Catal. Gen.* **239**, 209–220 (2003).
23. Babajide, O., Musyoka, N., Petrik, L. & Ameer, F. Novel zeolite Na-X synthesized from fly ash as a heterogeneous catalyst in biodiesel production. *Catal. Today* **190**, 54–60 (2012).
24. Sun, L. B. *et al.* One-Pot Synthesis of Potassium-Functionalized Mesoporous γ -Alumina: A Solid Superbase. *Angew. Chem. Int. Ed.* **47**, 3418–3421 (2008).
25. Sano, N., Yamada, K., Tsunauchi, S. & Tamon, H. A novel solid base catalyst for transesterification of triglycerides toward biodiesel production: Carbon nanohorn dispersed with calcium ferrite. *Chem. Eng. J.* **307**, 135–142 (2017).
26. Ma, L., Zhang, X., Lin, D., Chun, Y. & Xu, Q. Preparation of shaped magnesium oxide/carbon catalysts using rice grains as an exotemplate and carbon precursor. *Appl. Catal. Gen.* **460–461**, 26–35 (2013).
27. Chen, S. S. *et al.* Effective Dispersion of MgO Nanostructure on Biochar Support as a Basic Catalyst for Glucose Isomerization. *ACS Sustain. Chem. Eng.* **8**, 6990–7001 (2020).
28. Li, T.-T. *et al.* Calcium oxide-modified mesoporous silica loaded onto ferrihydrous oxide core: Magnetically responsive mesoporous solid strong base. *J. Colloid Interface Sci.* **526**, 366–373 (2018).

29. Sun, L.-B., Liu, X.-Y., Li, A.-G., Liu, X.-D. & Liu, X.-Q. Template-derived carbon: an unexpected promoter for the creation of strong basicity on mesoporous silica. *Chem. Commun.* **50**, 11192 (2014).
30. Zhu, L., Liu, X.-Q., Jiang, H.-L. & Sun, L.-B. Metal–Organic Frameworks for Heterogeneous Basic Catalysis. *Chem. Rev.* **117**, 8129–8176 (2017).
31. Chen, J., Liu, R., Gao, H., Chen, L. & Ye, D. Amine-functionalized metal-organic frameworks for the transesterification of triglycerides. *J Mater Chem A* **2**, 7205–7213 (2014).
32. Zhang, H. *et al.* Functionalized microporous organic nanotube networks as a new platform for highly efficient heterogeneous catalysis. *Polym. Chem.* **7**, 4975–4982 (2016).
33. Das, S. K., Mondal, S., Chatterjee, S. & Bhaumik, A. *N*-rich Porous Organic Polymer as Heterogeneous Organocatalyst for the One-Pot Synthesis of Polyhydroquinoline Derivatives through the Hantzsch Condensation Reaction. *ChemCatChem* **10**, 2488–2495 (2018).
34. Jia, Z., Wang, K., Tan, B. & Gu, Y. Hollow Hyper-Cross-Linked Nanospheres with Acid and Base Sites as Efficient and Water-Stable Catalysts for One-Pot Tandem Reactions. *ACS Catal.* **7**, 3693–3702 (2017).
35. Sarkar, C., Shit, S. C., Das, N. & Mondal, J. Presenting porous–organic–polymers as next-generation invigorating materials for nanoreactors. *Chem. Commun.* **57**, 8550–8567 (2021).
36. Roeser, J., Kailasam, K. & Thomas, A. Covalent Triazine Frameworks as Heterogeneous Catalysts for the Synthesis of Cyclic and Linear Carbonates from Carbon Dioxide and Epoxides. *ChemSusChem* **5**, 1793–1799 (2012).
37. Jena, H. S. *et al.* Effect of Building Block Transformation in Covalent Triazine-Based Frameworks for Enhanced CO₂ Uptake and Metal-Free Heterogeneous Catalysis. *Chem. – Eur. J.* **26**, 1548–1557 (2020).
38. Zhu, G. *et al.* Formation of Strong Basicity on Covalent Triazine Frameworks as Catalysts for the Oxidation of Methylene Compounds. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **10**, 12612–12617 (2018).
39. Zhu, G. *et al.* Catalytic Activation of Carbon–Hydrogen Bonds in Lignin Linkages over Strong-Base-Modified Covalent Triazine Frameworks for Lignin Oxidative Cleavage. *ACS Catal.* **10**, 7526–7534 (2020).
40. Sun, Y.-H., Sun, L.-B., Li, T.-T. & Liu, X.-Q. Modulating the Host Nature by Coating Alumina: A Strategy to Promote Potassium Nitrate Decomposition and Superbasicity Generation on Mesoporous Silica SBA-15. *J. Phys. Chem. C* **114**, 18988–18995 (2010).
41. Busca, G. Bases and Basic Materials in Chemical and Environmental Processes. Liquid versus Solid Basicity. *Chem. Rev.* **110**, 2217–2249 (2010).
42. Young, Z. D., Hanspal, S. & Davis, R. J. Aldol Condensation of Acetaldehyde over Titania, Hydroxyapatite, and Magnesia. *ACS Catal.* **6**, 3193–3202 (2016).

43. Ueda, W., Kuwabara, T., Ohshida, T. & Morikawa, Y. A low-pressure guerbet reaction over magnesium oxide catalyst. *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1558 (1990) doi:10.1039/c39900001558.
44. Verziu, M. *et al.* Sunflower and rapeseed oil transesterification to biodiesel over different nanocrystalline MgO catalysts. *Green Chem* **10**, 373–381 (2008).
45. Dossin, T., Reyniers, M. & Marin, G. Kinetics of heterogeneously MgO-catalyzed transesterification. *Appl. Catal. B Environ.* **62**, 35–45 (2006).
46. Hargrove-Leak, S. C. & Amiridis, M. D. Substitution effects in the heterogeneous catalytic synthesis of flavanones over MgO. *Catal. Commun.* **3**, 557–563 (2002).
47. Choudary, B. M., Ranganath, K. V. S., Pal, U., Kantam, M. L. & Sreedhar, B. Nanocrystalline MgO for Asymmetric Henry and Michael Reactions. *J. Am. Chem. Soc.* **127**, 13167–13171 (2005).
48. Shahkarami, S., Dalai, A. K. & Soltan, J. Enhanced CO₂ Adsorption Using MgO-Impregnated Activated Carbon: Impact of Preparation Techniques. *Ind. Eng. Chem. Res.* **55**, 5955–5964 (2016).
49. García-Rollán, M. *et al.* MgO-containing porous carbon spheres derived from magnesium lignosulfonate as sustainable basic catalysts. *J. Environ. Chem. Eng.* **11**, 109060 (2023).
50. Srinivasappa, P. M. *et al.* Base-Tailored Hierarchical MgO Microspheres as Efficient Catalysts for CO₂ Fixation into Oxazolidinone at Atmospheric Pressure. *Energy Fuels* **37**, 14116–14130 (2023).
51. Hou, Q. *et al.* Incorporation of MgO into nitrogen-doped carbon to regulate adsorption for near-equilibrium isomerization of glucose into fructose in water. *Appl. Catal. B Environ.* **342**, 123443 (2024).
52. Kishore, A. *et al.* Basicity-tuned graphitic carbon nitride supported MgO heterogeneous catalysts for efficient transesterification of groundnut oil to biodiesel. *J. Ind. Eng. Chem.* **146**, 391–404 (2025).
53. Huo, X. *et al.* Catalytic activity and water stability of the MgO(111) surface for 2-pentanone condensation. *Appl. Catal. B Environ.* **294**, 120234 (2021).
54. Sun, C. *et al.* Conversion of lignocellulosic biomass-derived compounds to 2-ethylhexanol: a review. *Environ. Chem. Lett.* **22**, 1093–1113 (2024).
55. Kozekov, I. D. *et al.* DNA Interchain Cross-Links Formed by Acrolein and Crotonaldehyde. *J. Am. Chem. Soc.* **125**, 50–61 (2003).
56. Silvi, M., Verrier, C., Rey, Y. P., Buzzetti, L. & Melchiorre, P. Visible-light excitation of iminium ions enables the enantioselective catalytic β -alkylation of enals. *Nat. Chem.* **9**, 868–873 (2017).
57. Hernández, W. Y., Aliç, F., Verberckmoes, A. & Van Der Voort, P. Tuning the acidic–basic properties by Zn-substitution in Mg–Al hydrotalcites as optimal catalysts for the aldol condensation reaction. *J. Mater. Sci.* **52**, 628–642 (2017).

58. Fan, D., Dong, X., Yu, Y. & Zhang, M. A DFT study on the aldol condensation reaction on MgO in the process of ethanol to 1,3-butadiene: understanding the structure–activity relationship. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **19**, 25671–25682 (2017).
59. Ma, F. & Hanna, M. A. Biodiesel production: a review. *Bioresour. Technol.* (1999).
60. Acosta, P. I. *et al.* Efficient production of biodiesel by using a highly active calcium oxide prepared in presence of pectin as heterogeneous catalyst. *Fuel* **271**, 117651 (2020).
61. De Carvalho, L. M. S., De Souza, N. R. D. & Wanderlind, E. H. Catalytic strategies for detoxifying phosphorus(V) biocides. *Chem. Commun.* **61**, 391–406 (2025).
62. Van Der Veen, I. & De Boer, J. Phosphorus flame retardants: Properties, production, environmental occurrence, toxicity and analysis. *Chemosphere* **88**, 1119–1153 (2012).
63. Zimmermann, L. M. *et al.* Degradation of Methyl Paraaxon in the Presence of Mg^{2+} - Al^{3+} Mixed Oxides. *J. Phys. Chem. C* **117**, 26097–26105 (2013).
64. Almerindo, G. I. *et al.* Propanolysis of Methyl Paraaxon in the Presence of Aluminum-Titanate-Supported Erbium Oxide. *J. Phys. Chem. C* **120**, 22323–22329 (2016).
65. Hemmer, J. V. *et al.* Simple and highly active strontium-based catalyst for detoxification of an organophosphorus chemical warfare agent simulant. *Braz. J. Chem. Eng.* **37**, 533–541 (2020).
66. Almerindo, G. I. *et al.* Kinetics and adsorption calculations: insights into the MgO-catalyzed detoxification of simulants of organophosphorus biocides. *J. Mater. Chem. A* **8**, 19011–19021 (2020).
67. Shangguan, S. *et al.* Design, Synthesis and Evaluation of 3-(2-Aminoheterocycle)-4-benzyloxyphenylbenzamide Derivatives as BACE-1 Inhibitors. *Molecules* **18**, 3577–3594 (2013).
68. Ghanem, E., Li, Y., Xu, C. & Raushel, F. M. Characterization of a Phosphodiesterase Capable of Hydrolyzing EA 2192, the Most Toxic Degradation Product of the Nerve Agent VX. *Biochemistry* **46**, 9032–9040 (2007).
69. Osterrieth, J. W. M. *et al.* How Reproducible are Surface Areas Calculated from the BET Equation? *Adv. Mater.* **34**, 2201502 (2022).
70. Kuhn, P., Antonietti, M. & Thomas, A. Porous, Covalent Triazine-Based Frameworks Prepared by Ionothermal Synthesis. *Angew. Chem. Int. Ed.* **47**, 3450–3453 (2008).
71. Wu, Y. *et al.* Chemoselective Claisen–Schmidt bis-substitutional condensation catalyzed by an alkoxy-bridged dinuclear Ti(IV) cluster. *Tetrahedron* **72**, 1511–1516 (2016).
72. Erba, A. *et al.* CRYSTAL23: A Program for Computational Solid State Physics and Chemistry. *J. Chem. Theory Comput.* **19**, 6891–6932 (2023).
73. De Souza, B. GOAT: A Global Optimization Algorithm for Molecules and Atomic Clusters. *Angew. Chem. Int. Ed.* **64**, e202500393 (2025).

74. Neese, F. Software update: The ORCA program system—Version 5.0. *WIREs Comput. Mol. Sci.* **12**, e1606 (2022).
75. Brandenburg, J. G. *et al.* Geometrical Correction for the Inter- and Intramolecular Basis Set Superposition Error in Periodic Density Functional Theory Calculations. *J. Phys. Chem. A* **117**, 9282–9292 (2013).
76. Dovesi, R., Ermondi, C., Ferrero, E., Pisani, C. & Roetti, C. Hartree-Fock study of lithium hydride with the use of a polarizable basis set. *Phys. Rev. B* **29**, 3591–3600 (1984).
77. Peintinger, M. F., Oliveira, D. V. & Bredow, T. Consistent Gaussian basis sets of triple-zeta valence with polarization quality for solid-state calculations. *J. Comput. Chem.* **34**, 451–459 (2013).
78. Towler, M. D. *et al.* *Ab initio* study of MnO and NiO. *Phys. Rev. B* **50**, 5041–5054 (1994).
79. Zicovich-Wilson, C. M., Bert, A., Roetti, C., Dovesi, R. & Saunders, V. R. Characterization of the electronic structure of crystalline compounds through their localized Wannier functions. *J. Chem. Phys.* **116**, 1120–1127 (2002).
80. Padgett, W. M. & Hamner, W. F. The Infrared Spectra of Some Derivatives of 1,3,5-Triazine. *J. Am. Chem. Soc.* **80**, 803–808 (1958).
81. Krishnaraj, C. *et al.* An aliphatic hexene-covalent triazine framework for selective acetylene/methane and ethylene/methane separation. *J. Mater. Chem. A* **7**, 13188–13196 (2019).
82. Yang, Z. *et al.* Transformation Strategy for Highly Crystalline Covalent Triazine Frameworks: From Staggered AB to Eclipsed AA Stacking. *J. Am. Chem. Soc.* **142**, 6856–6860 (2020).
83. Sun, T. *et al.* A General Strategy for Kilogram-Scale Preparation of Highly Crystalline Covalent Triazine Frameworks. *Angew. Chem. Int. Ed.* **61**, e202203327 (2022).
84. Sönmez, T. *et al.* Metal free-covalent triazine frameworks as oxygen reduction reaction catalysts – structure–electrochemical activity relationship. *Catal. Sci. Technol.* **11**, 6191–6204 (2021).
85. Bindhu, M. R., Umadevi, M., Kavimicheal, M., Arasu, M. V. & Abdullah Al-Dhabi, N. Structural, morphological and optical properties of MgO nanoparticles for antibacterial applications. *Mater. Lett.* **166**, 19–22 (2016).
86. Wei, Y. L., Cao, Y. & Zhu, J. H. Attempts on preparing mesoporous basic material MgO/SBA-15. in *Studies in Surface Science and Catalysis* vol. 154 878–885 (Elsevier, 2004).
87. Musko, N. E. & Grunwaldt, J.-D. Heterogeneously Catalysed Aldol Reactions in Supercritical Carbon Dioxide as Innovative and Non-Flammable Reaction Medium. *Top. Catal.* **54**, 1115–1123 (2011).

88. Hagiwara, H., Hamaya, J., Hoshi, T. & Yokoyama, C. Self-aldol condensation of unmodified aldehyde in supercritical carbon dioxide catalyzed by amine grafted on silica. *Tetrahedron Lett.* **46**, 393–395 (2005).
89. Fischer, A. *et al.* High-Surface-Area TiO₂ and TiN as Catalysts for the C–C Coupling of Alcohols and Ketones. *ChemSusChem* **1**, 444–449 (2008).
90. Hou, M., Li, F., Jia, A., Wang, Y. & Wang, Y. One-pot synthesis of biomass-derived porous carbon-based composites as an efficient acid–base bifunctional catalyst for self-condensation of *n*-butyraldehyde. *React. Chem. Eng.* **7**, 1358–1367 (2022).
91. Li, S., Zhang, Y., Wang, Y. & Wang, F. Effect of the ZrO₂ Crystal Phase on Performance over a CuCeZrO Catalyst for Dehydrogenative Condensation of Ethanol to Ethyl Acetate. *J. Phys. Chem. Lett.* **15**, 10278–10283 (2024).
92. Patel, H. A., Sharma, S. K. & Jasra, R. V. Synthetic talc as a solid base catalyst for condensation of aldehydes and ketones. *J. Mol. Catal. Chem.* **286**, 31–40 (2008).
93. Guncheva, M., Dimitrov, M. & Zhiryakova, D. Nanosized tin dioxide — Unexplored carrier for lipase immobilization. *Catal. Commun.* **16**, 205–209 (2011).
94. Martini, M. B., Adam, C. G. & Fernández, J. L. Significant effects of the anion on the catalytic behaviour of sulfonic acid-functionalized ionic liquids in transesterification reactions – A combined electrochemical/catalytic study. *Mol. Catal.* **513**, 111821 (2021).
95. Lima, M. F. *et al.* Cleaving paraoxon with hydroxylamine: Ammonium oxide isomer favors a Frontside attack mechanism. *J. Phys. Org. Chem.* **32**, e3866 (2019).
96. Ma, Y. & Hites, R. A. Electron impact, electron capture negative ionization and positive chemical ionization mass spectra of organophosphorus flame retardants and plasticizers. *J. Mass Spectrom.* **48**, 931–936 (2013).
97. Allam, O., Maghsoodi, M., Jang, S. S. & Snow, S. D. Unveiling Competitive Adsorption in TiO₂ Photocatalysis through Machine-Learning-Accelerated Molecular Dynamics, DFT, and Experimental Methods. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **16**, 36215–36223 (2024).
98. Cho, J. *et al.* Role of Heteronuclear Interactions in Selective H₂ Formation from HCOOH Decomposition on Bimetallic Pd/M (M = Late Transition FCC Metal) Catalysts. *ACS Catal.* **7**, 2553–2562 (2017).
99. Tong, Y. Y., Yonezawa, T., Toshima, N. & Van Der Klink, J. J. ¹⁹⁵Pt NMR of Polymer-Protected Pt/Pd Bimetallic Catalysts. *J. Phys. Chem.* **100**, 730–733 (1996).

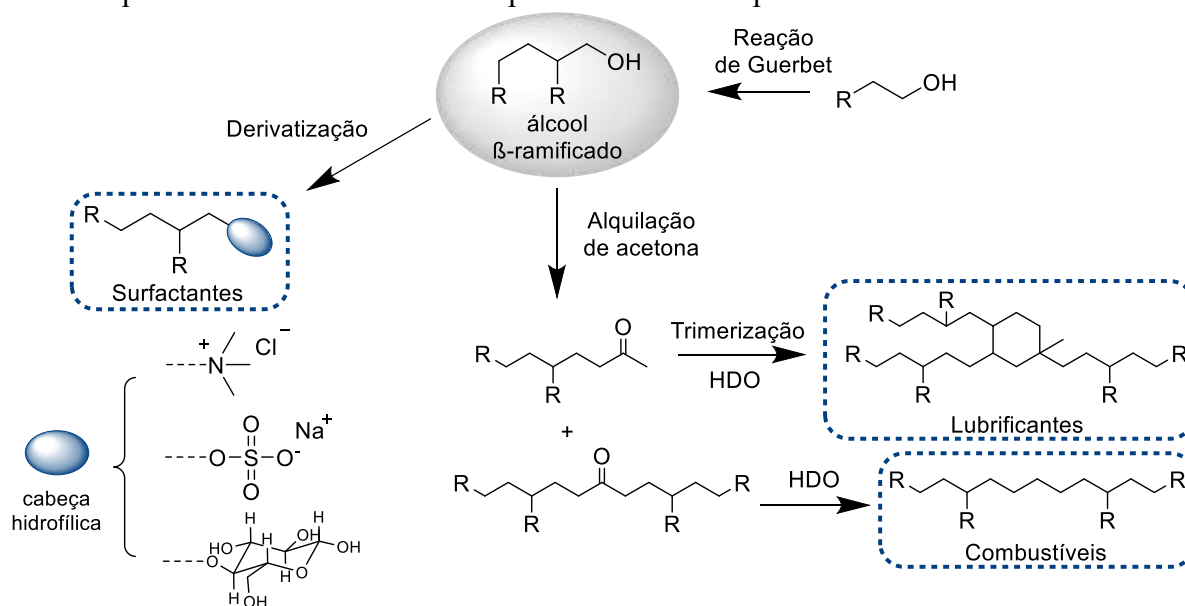
Covalent Triazine Frameworks como catalisadores em reações de Guerbet

4.1 INTRODUÇÃO

O crescente interesse por avanços científicos e tecnológicos voltados à produção de compostos a partir de matérias-primas renováveis e sustentáveis reflete a busca por alternativas que reduzam a dependência global de insumos derivados de fontes fósseis. Nesse contexto, a valorização da biomassa para a obtenção de commodities químicas representa um avanço essencial rumo à sustentabilidade em processos industriais. Um exemplo promissor é a implementação de estratégias flexíveis em biorefinarias brasileiras de cana-de-açúcar, que podem servir como fonte inicial para a produção de uma ampla gama de produtos de interesse industrial, indo desde álcoois de cadeia leve a óleos lubrificantes e combustíveis para aviação.¹

Os álcoois são derivados abundantes da biomassa e representam uma matéria-prima particularmente promissora para a síntese orgânica.² Entre as diversas reações possíveis, a β -alquilação de álcoois se destaca como um dos desafios na formação de ligações carbono-carbono. Esse processo permite a obtenção de butanol a partir de etanol, além da produção de álcoois de cadeias longas e ramificadas com alto valor agregado. Esses álcoois apresentam pontos de fusão significativamente menores em comparação com seus isômeros lineares e possuem caráter anfifílico, conferindo-lhes grande potencial de aplicação como intermediários na produção de lubrificantes, surfactantes e combustíveis, conforme Esquema 4.1.^{1,3,4}

Esquema 4.1. Rotas sintéticas de produtos obtidos a partir de álcoois ramificados.

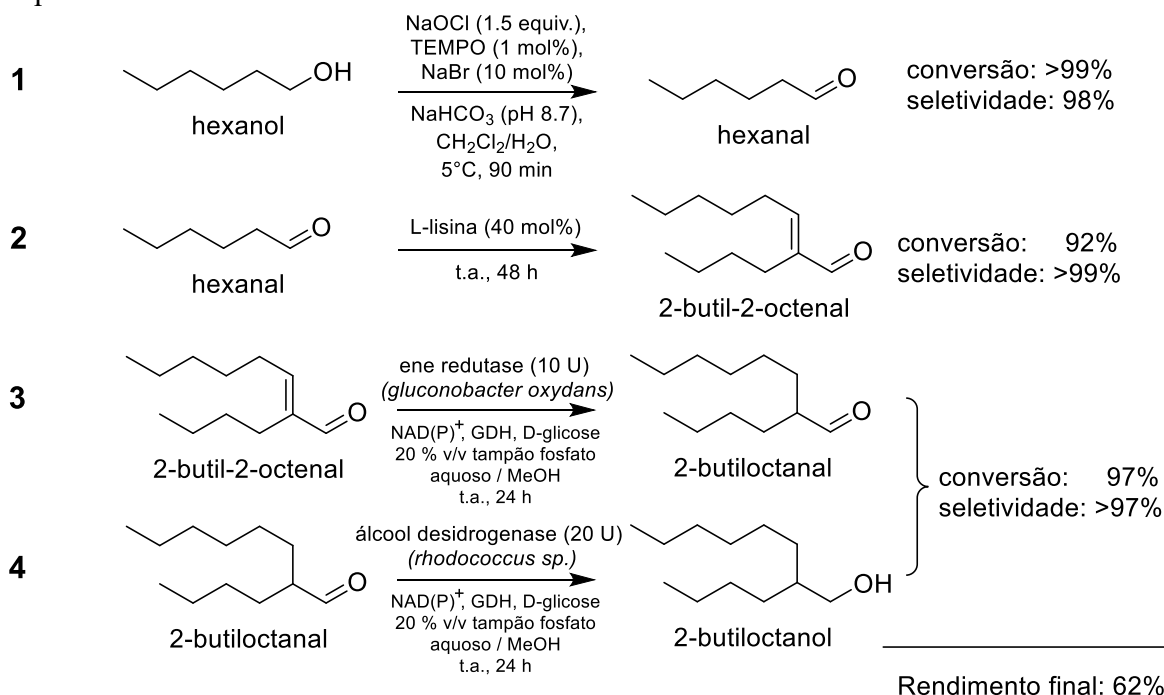


Descrição da imagem: são apresentados os possíveis produtos derivados de álcoois ramificados. Por meio da derivatização desses álcoois com a introdução de grupos catiônicos, aniônicos ou de carboidratos, é possível obter surfactantes.⁴ Quando utilizados como agentes alquilantes de acetona, os álcoois ramificados podem originar lubrificantes a partir do intermediário monoalquilado, mediante etapas subsequentes de trimerização e hidrodesoxigenação (HDO). Por sua vez, reação de HDO do intermediário dialquilado permite a obtenção de combustíveis.¹ Fonte: elaborado pelo autor.

Os álcoois ramificados, em particular, são frequentemente produzidos em escala industrial por meio de um processo de três etapas distintas: (i) hidroformilação de olefinas ou oxidação de álcoois para obtenção de aldeídos; (ii) condensação aldólica para a formação de aldeídos α,β -insaturados; e (iii) hidrogenação para conversão no álcool β -alquílico desejado.³ Entretanto, essa abordagem multietapas está associada à geração de resíduos e ao manuseio de substâncias químicas potencialmente perigosas, o que representa desafios significativos para sua aplicação sustentável.

Com o intuito de tornar o processo de obtenção de álcoois ramificados mais ambientalmente sustentável, Biermann et al. propuseram recentemente uma metodologia sintética para a obtenção de 2-butiloctanol a partir de hexanol (Esquema 4.2). O protocolo foi desenvolvido sob condições brandas em todas as etapas, com temperaturas variando entre 5 °C a ambiente. Apesar dos altos índices de conversão e seletividade alcançados, o método apresenta limitações para aplicação industrial devido aos longos tempos reacionais, especialmente nas etapas de condensação aldólica com L-lisina e hidrogenação enzimática, além da necessidade de workup entre as etapas, resultando em um rendimento global moderado de 62%.⁵

Esquema 4.2. Rota sintética proposta por Biermann *et al* para a produção de um álcool β -alquílico.⁵



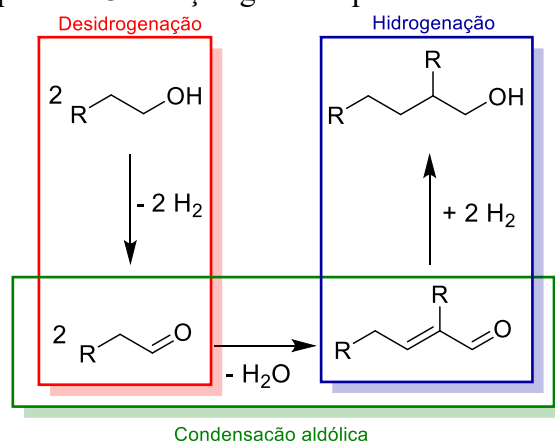
Fonte: elaborado pelo autor.

4.1.1 Reação de Guerbet

A reação de Guerbet é uma alternativa direta para a condensação de álcoois, resultando na formação de álcoois β -alquilados, também conhecidos como álcoois de Guerbet.* O mecanismo amplamente aceito dessa reação pode ser resumido em três etapas principais: (i) inicialmente, o álcool é oxidado a um aldeído; (ii) em seguida, esse intermediário passa por etapas de condensação aldólica e desidratação; (iii) e, finalmente, ocorre uma reação de hidrogenação para obtenção do álcool Guerbet final (Esquema 4.3). A principal vantagem dessa abordagem é a utilização de álcoois como agentes alquilantes, formando idealmente água como único subproduto. Por esta razão, a reação de Guerbet tem ganhado destaque como uma estratégia promissora na produção de álcoois de alto valor agregado, especialmente com o uso de fontes renováveis de carbono, como etanol e butanol derivados de biomassa, viabilizando um processo químico mais sustentável.³

* A reação recebe o nome de Marcel Guerbet, que descreveu o processo em 1899.⁶ Na ocasião, observou-se que a ebulição de uma mistura de pentanol (álcool n-amílico) e pentóxido de sódio resultava na formação de um líquido com ponto de ebulição de 211 °C. O produto, então denominado pelo autor como álcool diamílico, provavelmente corresponde ao 2-propilheptanol.

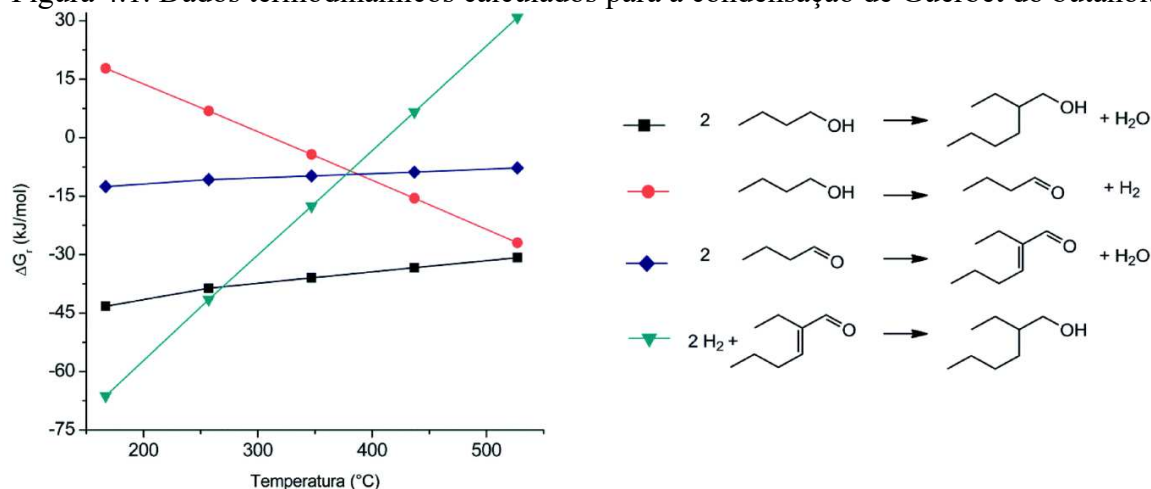
Esquema 4.3. Reação geral do processo de Guerbet.



Fonte: elaborado pelo autor.

A conversão de álcoois em produtos de Guerbet é considerada termodinamicamente favorável, conforme evidenciado pelo diagrama de Ellingham calculado para a produção de 2-etilhexanol a partir de butanol na fase gasosa (Figura 4.1).³ A etapa de desidrogenação, frequentemente apontada como a limitante do processo, apresenta caráter termodinamicamente desfavorável em temperaturas inferiores a 300 °C. Em contraste, a etapa de hidrogenação torna-se menos espontânea com o aumento da temperatura, exibindo valores positivos da variação da energia livre de Gibbs (ΔG) acima de 400 °C.³ Por sua vez, a condensação aldólica mostra-se favorecida ao longo de toda a faixa de temperatura considerada. De forma geral, o diagrama evidencia que a reação global possui valores negativos de ΔG em um amplo intervalo térmico, entre 150 °C e 550 °C, indicando viabilidade termodinâmica para a formação dos produtos de Guerbet.

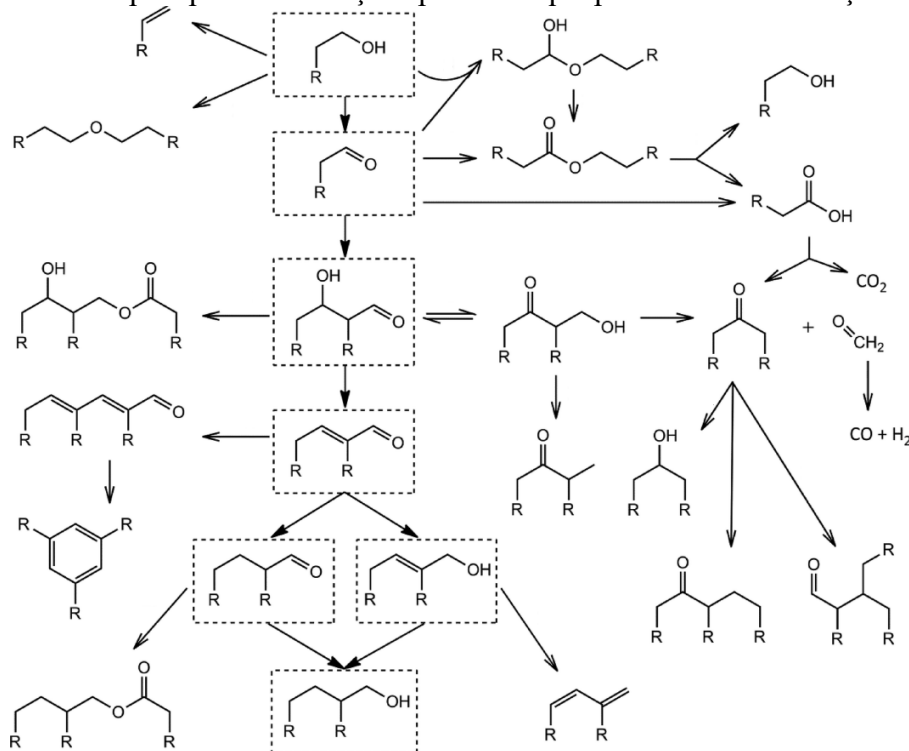
Figura 4.1. Dados termodinâmicos calculados para a condensação de Guerbet do butanol.



Descrição da imagem: os valores de ΔG são apresentados para a reação global de formação de 2-etilhexanol a partir do butanol (linha preta) e para as reações intermediárias de desidrogenação (linha vermelha), de condensação aldólica (linha azul) e de hidrogenação (linha verde). Fonte: Imagem adaptada de Gabriëls *et al*, Catal. Sci. Technol. **5**, 3876-3902 (2015).³ Reprodução autorizada pela © The Royal Society of Chemistry 2015.

Apesar de ser uma rota sintética promissora, a reação de Guerbet é um sistema relativamente complexo, podendo desencadear a formação de diversos subprodutos (Esquema 4.4). Por exemplo, o álcool inicial pode desidratar levando a formação de éteres, assim como álcoois insaturados produzidos ao longo da reação podem ser desidratados em olefinas. Aldeídos formados podem ser simultaneamente reduzidos e oxidados em álcoois e ácidos carboxílicos em reações de Cannizzaro, os quais por sua vez podem ser convertidos em ésteres. Além disso, processos posteriores às reações de condensação podem dar origem a produtos oligoméricos, muitas vezes indesejados.³ Portanto, o controle preciso de parâmetros reacionais, como temperatura e pressão, são essenciais para maximizar a seletividade e garantir a obtenção eficiente do álcool de Guerbet desejado.³

Esquema 4.4. Múltiplas possíveis reações paralelas que pode ocorrer na reação de Guerbet.



Fonte: Imagem adaptada de Gabriëls *et al*, Catal. Sci. Technol. **5**, 3876-3902 (2015).³ Reprodução autorizada pela © The Royal Society of Chemistry 2015.

Outro fator essencial para alcançar altas conversões e seletividades no processo de Guerbet é a utilização de catalisadores adequados. Frequentemente, duas espécies catalíticas são empregadas na reação: complexos de metais nobres ou metais depositados, responsáveis pelas etapas de transferência de hidrogênio, e bases fortes, fundamentais para a condução da condensação aldólica. Os sistemas catalíticos utilizados no processo de Guerbet podem ser classificados nas seguintes categorias:

- i. Base homogênea em processos livre de metais de transição
- ii. Base homogênea e metal de transição homogêneo
- iii. Base homogênea e metal de transição heterogêneo
- iv. Sistemas completamente heterogêneos

4.1.2 Sistemas catalíticos para a reação de Guerbet

A condensação de álcoois utilizando exclusivamente bases homogêneas é pouco comum, pois requer temperaturas muito elevadas ou ativadores carbonílicos, além da necessidade de remoção eficiente da água formada durante o processo. Em um exemplo na literatura, o álcool cetílico (C16) pôde ser convertido em seu respectivo produto Guerbet pela adição de sódio metálico ao álcool a 300 °C por 5 horas, resultando em uma conversão de 79%.⁷ A necessidade de altas temperaturas se justifica pela etapa de desidrogenação, considerada a etapa determinante em reações em fase líquida.³ Além disso, quando a rota sintética se baseia exclusivamente em bases homogêneas, os hidróxidos alcalinos são geralmente mais viáveis, pois os alcóxidos e metais alcalinos puros tendem a ser mais caros e de difícil manuseio.

Uma estratégia eficiente para conduzir a reação de Guerbet em meio livre de metais consiste na adição de aditivos, comumente aldeídos ou cetonas.⁸ Em um exemplo, octanol, decanol e dodecanol foram convertidos em seus respectivos produtos Guerbet, apresentando valores de conversão entre 68 e 72 %. O processo foi catalisado por 3 mol% de KOH como base e 3 mol% de heptanal como aditivo, onde a reação ocorreu em temperaturas de aproximadamente 250 °C, com tempos reacionais variando entre 4 e 9 horas. Para maximizar a eficiência catalítica, a água gerada durante o processo foi removida eficientemente por meio de um aparato de Dean-Stark.⁹

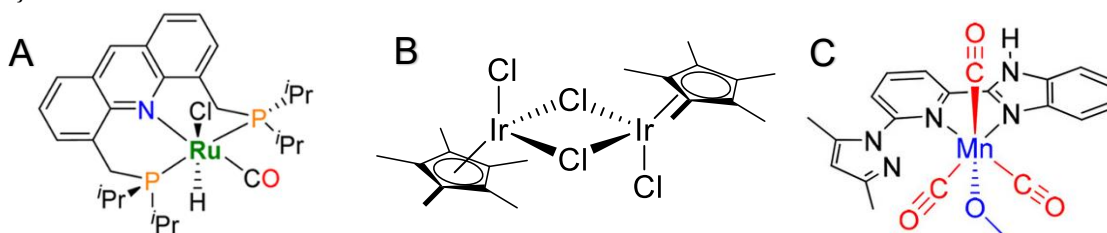
A fim de evitar condições experimentais severas, como elevadas temperaturas (≥ 250 °C), e ao mesmo tempo melhorar a conversão e seletividade em menor tempo reacional, é comum a adição de um metal como segunda espécie catalítica na reação de Guerbet, o qual é responsável pelos ciclos de oxidação e redução envolvidos no processo. Diversas patentes já relataram o uso de bases homogêneas como KOH, combinadas com complexos e sais de metais como Fe, Pd, Ag, Zn, Pt, Cr, Mn, Pb e Co, demonstrando a eficácia desses sistemas catalíticos na condução da reação.³

Um método patentado demonstrou que a adição de apenas 5 mg L⁻¹ de PdCl₂ a uma mistura de 1-decanol e KOH acelera significativamente a reação. Com essa abordagem, a conversão de cerca de 50% do reagente ocorre em apenas 30 minutos a 240 °C, enquanto o

mesmo procedimento, sem a presença do metal, exige mais de 7 horas para atingir a mesma conversão.¹⁰

De modo geral, os sistemas catalíticos homogêneos descritos na literatura para o processo de Guerbet fazem amplo uso de complexos de metais nobres, com destaque para Ru e Ir.^{2,3,11,12} Um exemplo notável é o complexo do tipo pinça de Ru (Figura 4.2A), capaz de converter etanol em álcoois C4, C6 e C8, com um teor do catalisador metálico de apenas 0,001 mol% em relação ao reagente, apresentando um TOF de 18209.¹³ Outro caso relevante envolve um complexo comercial de Ir(III), o dímero de dicloreto de irídio pentametilciclopentadienil ($[\text{CpIrCl}_2]_2^*$, Figura 4.2B), empregado com sucesso como catalisador de transferência de hidrogênio para álcoois com cinco ou mais carbonos. Na presença de *t*-BuOK como base e um aceitador de hidrogênio (1,7-octadieno), a reação conduzida a 120°C por 4 horas resultou em rendimentos superiores a 80%, atingindo 98% de conversão para pentanol e hexanol no produto Guerbet.¹⁴ Recentemente, complexos de Ru e Ir foram explorados em reações de Guerbet conduzidas à temperatura ambiente, atingindo TONs superiores a 6000 para substratos aromáticos. Além disso, o estudo demonstrou a formação enantiosseletiva de álcoois Guerbet ao empregar complexos de Ru quirais, resultando em um excesso enantiomérico de aproximadamente 92%, similar ao observado em um estudo contemporâneo.^{15,16}

Figura 4.2. Estruturas de complexos de metais de transição empregados como catalisadores em reações de Guerbet.



Fonte: (A) Imagem de Xie *et al*, J. Am. Chem. Soc., **138**, 9077-9080 (2016).¹³ Reprodução autorizada por © 2016, American Chemical Society.; (B) elaborado pelo autor; (C) Imagem de Liu *et al*, ACS Catal., **8**, 7201-7207 (2018).¹⁷ Reprodução autorizada por © 2018, American Chemical Society.

Apesar da alta eficiência, o uso de complexos de metais nobres apresenta custos elevados, tornando sua aplicação industrial praticamente inviável. Por esse motivo, complexos de metais de transição não nobres vêm sendo amplamente investigados para a reação de Guerbet.² Em um estudo recente, a conversão de álcoois aromáticos de Guerbet atingiu valores de até 90%, utilizando um complexo de Mn(I) como catalisador metálico (Figura 4.2C).¹⁷ Além disso, outras abordagens recentes empregaram complexos ou sais de Fe(0),¹⁸ Co(II),^{19,20}

Mo(0),²¹ Cu(II)²² e Ni(II)^{23,24} como catalisadores em reações de Guerbet envolvendo álcoois aromáticos como reagentes.

Na indústria, há uma preferência pelo uso de metais heterogêneos em comparação com sais e complexos metálicos em processos químicos em geral, devido às vantagens associadas à purificação, menor geração de resíduos e à recuperação e reutilização facilitadas do catalisador. Por esse motivo, muitos estudos têm se concentrado na heterogeneização de sistemas catalíticos, geralmente adotando um catalisador heterogêneo para os ciclos de transferência de hidrogênio, em conjunto com a presença de uma base homogênea. Os catalisadores heterogêneos mais frequentemente reportados incluem Cu, Ni, Rh, Ru, Pd e Ir.³

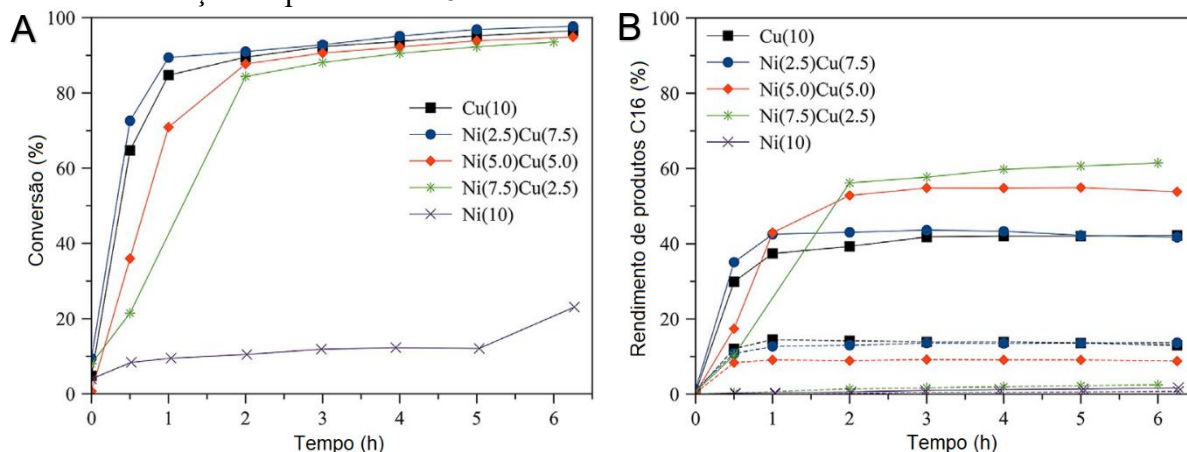
Um estudo demonstrou que a reação de Guerbet pode ser promovida utilizando Pd suportado em carbono, tendo butanol como reagente e butóxido de sódio como base. O sistema alcançou uma conversão de aproximadamente 43% em 12 horas a 200°C, com seletividade total para a formação de 2-etilhexanol. Além disso, o catalisador apresentou um TOF de 80 h⁻¹, superando a eficiência de sistemas homogêneos baseados em Pd(II).²⁵ Embora o método tenha demonstrado alta eficiência, um dos desafios para a sua aplicação industrial é a elevada lixiviação do metal, que alcançou cerca de 50%, dificultando a reutilização do catalisador.

Como já mencionado, o uso de metais não nobres no processo de Guerbet representa uma alternativa economicamente atrativa, o que tem motivado diversos estudos voltados à investigação de materiais catalíticos contendo tais metais.^{26,27} Em uma patente de Matsuda & Horio, foi relatado o emprego de uma mistura de óxidos de Cu e Ni na proporção mássica de 4:1 suportada em alumina, atuando como catalisador nas etapas de desidrogenação/hidrogenação. Esse material demonstrou alta eficiência na produção de álcoois de Guerbet a partir de álcoois C8, C10 e C18, alcançando rendimentos próximos a 90%, quando utilizada KOH como base homogênea e a reação conduzida a 220 °C por aproximadamente 4 horas.²⁸

A relação entre a proporção de Cu e Ni suportados em um material e sua atividade catalítica na reação de Guerbet foi investigada por Hernández e colaboradores.²⁹ No estudo, foram sintetizadas hidrotalcitas derivadas de óxidos de Cu e Ni, contendo diferentes razões estequiométricas desses metais. A conversão de octanol em produtos C16 atingiu um rendimento próximo a 60% quando a razão mássica Ni:Cu foi 3:1, após 6 horas de reação a 220 °C, utilizando KOH como base homogênea (Figura 4.3). Embora a hidrotalcita contendo apenas Cu tenha apresentado maior velocidade de consumo do reagente e taxa de conversão similar, sua seletividade para formação de produtos C16 foi significativamente inferior, não ultrapassando 40% de conversão, enquanto o material contendo apenas Ni demonstrou

atividade catalítica desprezível.²⁹ Posteriormente em outro artigo científico, a conversão de octanol em produtos Guerbet foi incrementada para aproximadamente 70%, reduzindo o tempo reacional para apenas 1 hora, ao empregar nanopartículas de óxidos de Cu e Ni na proporção ótima.³⁰

Figura 4.3. Cinética de reação de Guerbet do octanol empregando catalisadores com diferentes razões de Cu e Ni. O gráfico A mostra a conversão de octanol ao longo do tempo e o gráfico B mostra a formação de produtos C16.²⁹

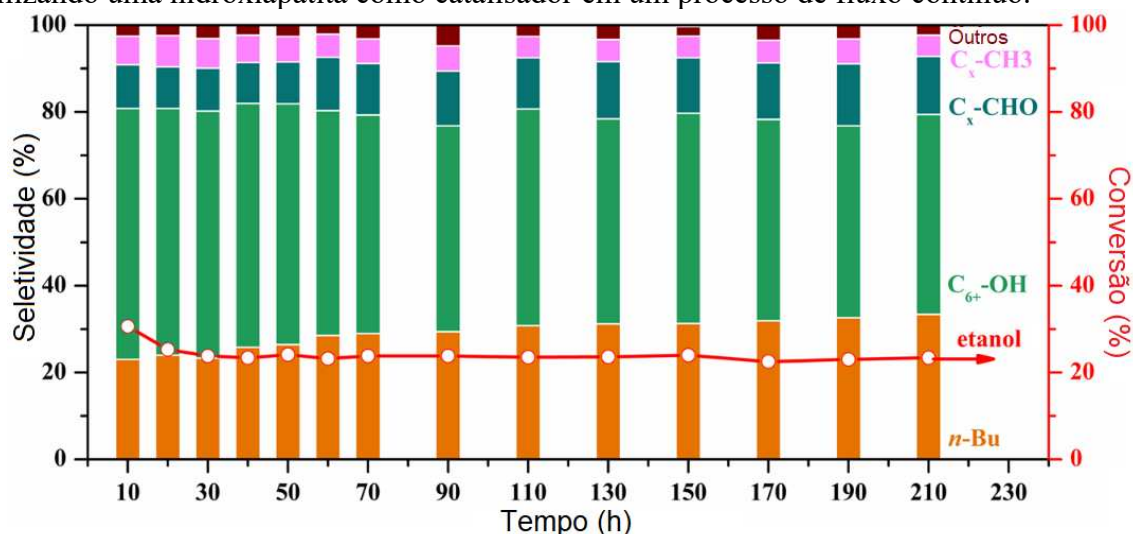


Fonte: Imagen de Hernández *et al.* ChemSusChem, **9**, 3196–3205 (2016).²⁹ Reprodução autorizada pela © 2016 Wiley -VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim.

Apesar da alta eficiência, o uso de bases homogêneas apresenta desafios significativos para aplicações industriais, devido à necessidade de etapas adicionais de purificação, tratamento de resíduos alcalinos e os riscos de corrosão dos reatores. Para superar essas limitações, são propostos sistemas completamente heterogêneos, que não apenas minimizam os problemas operacionais, mas também possibilitam a reação em leito fixo e em fase de vapor, oferecendo maior viabilidade industrial. Entre os catalisadores heterogêneos mais utilizados para essa finalidade, destacam-se magnésia (MgO), óxidos metálicos mistos, hidroxiapatitas e zeólitas básicas.^{3,31}

A maioria dos estudos sobre sistemas completamente heterogêneos na reação de Guerbet concentra-se no uso de etanol como reagente inicial. Embora reatores de alta pressão sejam comumente empregados para conduzir a reação em altas temperaturas (>200 °C) e pressões (>1 MPa), a abordagem mais frequente envolve sistemas de leito fixo em fase de vapor sob fluxo contínuo.³ Em um estudo recente, uma hidroxiapatita impregnada com Ni foi utilizada como catalisador na reação de Guerbet em um sistema contínuo a 220°C, resultando na conversão de aproximadamente 20% do etanol preferencialmente em álcoois com número de carbono maior que 6, além da formação de butanol e subprodutos (Figura 4.4).³²

Figura 4.4. Conversão de etanol e seletividade de formação de produtos ao longo do tempo utilizando uma hidroxiapatita como catalisador em um processo de fluxo contínuo.



Fonte: Imagem de Xue *et al*, ACS Catal., **14**, 12654-12663 (2024).³² Reprodução autorizada por © 2024, American Chemical Society.

Embora a reação de Guerbet seja uma alternativa promissora para a obtenção de butanol a partir de etanol conforme mostrado nos exemplos anteriores, sua viabilidade industrial ainda enfrenta desafios significativos, sendo o alto consumo energético na desidrogenação do etanol e a formação de numerosos subprodutos as principais preocupações.³³ Entretanto, o processo de Guerbet apresenta maiores vantagens quando álcoois de cadeia longa ($C > 4$) são utilizados como reagentes, eliminando a necessidade de reatores de alta pressão. Essa abordagem possibilita a síntese eficiente de álcoois ramificados, que podem ser obtidos com altos rendimentos e elevada seletividade, tornando-os particularmente atrativos como intermediários na produção de lubrificantes, plastificantes e detergentes, conforme Esquema 4.1.

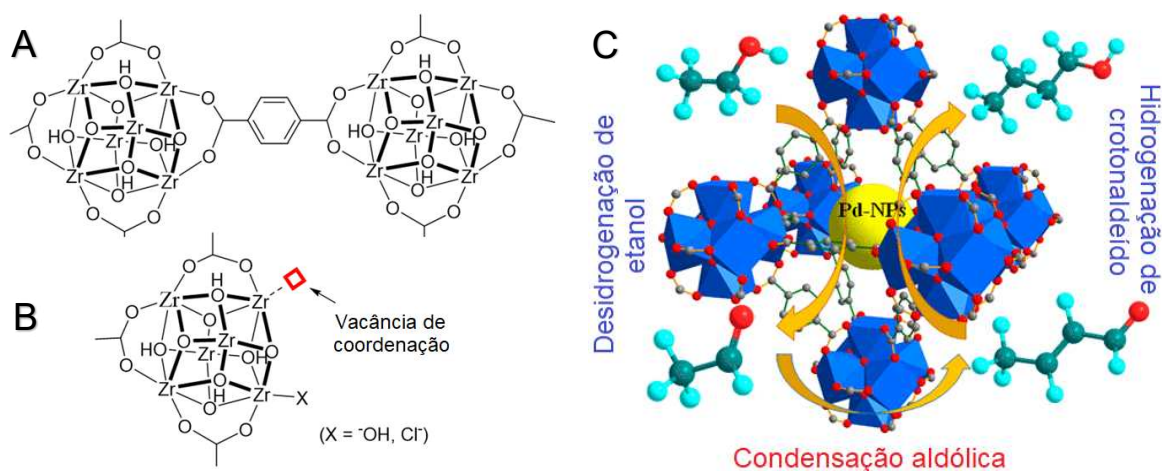
A produção de 2-hexildecanol, por exemplo, pode ser convenientemente realizada a partir da reação de Guerbet do octanol. Como o octanol possui um ponto de ebulição de 195 °C, a reação pode ser conduzida sob pressão atmosférica, simplificando a operacionalidade do processo. No Quadro A4.1, são apresentados diversos artigos científicos e patentes relacionados à reação de Guerbet utilizando octanol, demonstrando a obtenção de altos teores de conversão em produto desejados, além da possibilidade do uso de metais não nobres como catalisadores, como Cu e Ni.

4.1.3 Suportes porosos para reações de Guerbet

A otimização da atividade catalítica por meio do suporte de espécie catalítica em materiais porosos tem sido amplamente explorada na reação de Guerbet, devido às vantagens proporcionadas pelas altas áreas superficiais.³⁴ Em um estudo recente, um MOF contendo nanopartículas de Ru e Ni foi empregado como catalisador em uma mistura de EtOH/NaOEt (79:21), operando a 170°C em sistema pressurizado. Nesse sistema, foi observada uma conversão de cerca de 25% do etanol inicial em butanol, com uma seletividade de 68% após 68 horas de reação. Notavelmente, o sistema utilizou uma baixa concentração de catalisador metálico, alcançando um TON relativo à presença de Ru de aproximadamente 730.000. Ao reduzir a concentração da base para EtOH/NaOEt (94:6), a seletividade para butanol aumentou para 99% após 14,5 horas de reação, embora a conversão de etanol tenha sido relativamente baixa (3,9%).³⁴

Em outro estudo, nanopartículas de Pd foram formadas no interior dos poros de um MOF consolidado, o UiO-66, cuja estrutura restringe o crescimento das nanopartículas e as mantém suportadas. Esse material foi empregado sem adição de base na conversão de etanol em fluxo contínuo, sob pressão de 20 bar e temperatura de 250 °C. O catalisador manteve atividade catalítica constante ao longo de 200 horas de operação, resultando na conversão de aproximadamente 50% do etanol, com uma seletividade de 48,6% para butanol.³⁵ A elevada eficiência do processo decorre da presença de múltiplos sítios catalíticos, onde os núcleos de Pd desempenham papel crucial nas etapas de transferência de H₂, enquanto os centros metálicos nodais do MOF atuam como ácidos de Lewis, promovendo eficientemente a condensação aldólica (Figura 4.5).³⁵

Figura 4.5. Estrutura simplificada do UiO-66 (A) e representação de seus sítios ácidos (B). Representação gráfica de nanopartículas de Pd inclusas no MOF para aplicação em reações de Guerbet.^{35,36}

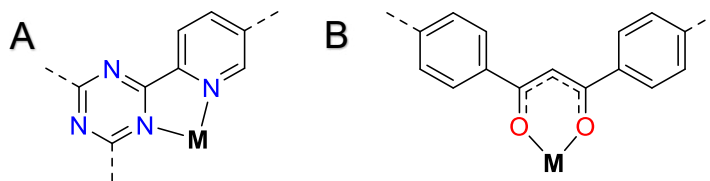


Fonte: (A) e (B) - Imagem de Cirujano & Llabrés i Xamena, *J. Phys. Chem. Lett.*, **11**, 4879-4890 (2020).³⁶ Reprodução autorizada por © 2020 American Chemical Society. (C) - Imagem de Jiang *et al*, *ACS Catal.*, **8**, 11973-11978 (2018).³⁵ Reprodução autorizada por © 2018 American Chemical Society.

Neste contexto, CTFs despontam como plataformas promissoras para o suporte de espécies catalíticas na reação de Guerbet. Esses materiais apresentam excelente estabilidade térmica e química, permitindo a realização de reações em temperaturas relativamente altas (> 200 °C) e meio alcalino sem comprometer sua integridade estrutural. A presença de sítios de coordenação na matriz polimérica favorece a interação com diversas espécies metálicas, conforme demonstrado em estudos anteriores. Além disso, tem-se alto controle das propriedades texturais a partir da designação de monômeros e condições de preparo do material. Dessa forma, é possível obter materiais heterogêneos de elevada área superficial, otimizando sua aplicação em diversas reações de alta atividade catalítica.

Os CTFs sintetizados a partir da trimerização da 2,6-piridinadicarbonitrila (PDN) resultam na formação de centros de coordenação do tipo bipyridina, onde a interação bidentada com o metal ocorre por meio de átomos de nitrogênio da triazina e piridina, conforme Esquema 4.5A. O controle das condições experimentais permite regular a estrutura microporosa e mesoporosa dos CTFs, aspecto fundamental para ajustar a seletividade em determinadas reações. Por exemplo, CTFs complexados com Ni (II) foram empregados em reações de oligomerização de olefinas, onde o material mesoporoso demonstrou maior seletividade para a formação de produtos de cadeia longa (C10+).³⁷

Esquema 4.5. Sítios de coordenação em CTFs. Estrutura A representa a coordenação de uma triazina-piridina e a estrutura B de uma malonila.



Fonte: elaborado pelo autor.

Outra possibilidade de coordenação metálica em CTFs envolve a presença de grupos malonila na estrutura polimérica, conforme ilustrado no Esquema 4.5B. O grupo malonila é amplamente reconhecido por sua capacidade de formar complexos com diversos centros metálicos, devido à sua ligação bidentada eficiente. Um CTF contendo esses grupos foi empregado na coordenação de V (IV), demonstrando atividade catalítica em reações de Mannich comparável à de sistemas homogêneos baseados em vanádio.³⁸

Nesta seção, busca-se desenvolver CTFs contendo os grupos triazina-piridina e malonila, visando a complexação de Cu (II) para a reação de Guerbet, convertendo octanol em 2-hexildecanol (2-HD). As propriedades químicas e físicas distintas dos materiais propostos, como a distribuição dos sítios de coordenação e a morfologia dos poros, desempenham um papel crucial na seletividade da reação, influenciando a eficiência do processo. O Cu (II) foi escolhido como metal de coordenação por ser acessível, seguro e altamente eficiente na conversão de octanol no produto Guerbet.²⁹ Dessa forma, os CTFs oferecem uma possibilidade inédita e promissora para a condução de reações de Guerbet em meio heterogêneo.

4.1.4 Objetivos

O presente estudo tem como objetivo estudar a atividade de CTFs de diferentes características químicas e físicas complexados à Cu em reações de Guerbet do octanol, buscando-se compreender a influência da morfologia do suporte e natureza dos grupos de coordenação na eficiência catalítica de formação do 2-hexildecanol.

4.2 PROCEDIMENTOS EXPERIMENTAIS

4.2.1 Materiais

Os produtos químicos e solventes foram adquiridos de fornecedores comerciais e utilizados sem purificação adicional, exceto pela 4,4'-malonildibenzonitrila (MDBN), que foi

sintetizada conforme descrito na literatura.³⁸ Os outros reagentes químicos utilizados na síntese dos materiais e nos experimentos catalíticos foram: 4,4'-bifenildicarbonitrila (BFDN, abcr GmbH, Grau Reagente 98%), 2,6-piridinadicarbonitrila (PDN, Fluorochem, Grau Reagente 95%), 4-acetilbenzonitrila (BLDpharm, Grau Reagente 97%), 4-cianobenzoato de metila (BLDpharm, Grau Reagente 98%), cloreto de zinco anidro (ZnCl_2 , Sigma-Aldrich, Grau Reagente $\geq 98\%$), cloreto de cobre di-hidratado ($\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, Carl Roth GmbH, Grau Reagente $\geq 98\%$), acetilacetato de cobre ($\text{Cu}(\text{acac})_2$, Sigma-Aldrich, Grau Reagente $\geq 99,9\%$) etanol absoluto (EtOH , Chem-Lab), acetona (Chem-Lab), ácido clorídrico (HCl , Sigma-Aldrich, Grau Reagente 37%), octanol (Sigma-Aldrich, Grau Reagente 99%) e água ultrapura (H_2O , 18,2 $\text{m}\Omega \cdot \text{cm}$).

4.2.2 Técnicas de caracterização

As seguintes técnicas foram conduzidas conforme descrição na seção 3.2.2: ressonância magnética nuclear de prótons (^1H -NMR), análise elementar, difração de raios X em pó (XRPD), microscopia eletrônica de varredura por campo escuro anular de alto ângulo (HAADF-STEM), espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier (FTIR) e análise termogravimétrica (TGA)

4.2.2.1 Isotermas de fisissorção de nitrogênio

Análises foram conduzidas em um equipamento Anton Paar Autosorb 6100 a 77 K, localizado no COMOC – UGent. As amostras foram desgaseificadas por pelo menos 4 h a 250 °C sob vácuo posteriormente as medições. As áreas superficiais dos materiais foram estimadas pelo software BETSI.³⁹ O volume total de poros foi medido a partir de um único ponto no máximo de adsorção/dessorção ($p/p_0 = 0,98$). A distribuição do tamanho de poros foi modelada a partir das isotermas experimentais de sorção de gás utilizando o programa Quantachrome ASiQwin (versão 4.0) com o método DFT “carbons (cylindrical pores QSDFT adsorption branch)”, que apresentou o melhor ajuste para os dados.

4.2.2.2 Espectroscopia de fluorescência de raios X (XRF)

Os espectros de fluorescência de raios X foram adquiridos utilizando um espectrofotômetro de fluorescência de raios X de energia dispersiva, modelo Rigaku NEX CG, com Mo como alvo secundário, localizado no COMOC – UGent. As curvas de calibração foram construídas empregando CuCl_2 . Para esse procedimento, aproximadamente 100 mg de carvão

ativo foram misturados com quantidades variáveis de CuCl_2 (20-3 mg), além de cerca de 20 mg de KBr como padrão. A mistura foi homogeneizada rigorosamente com o auxílio de um pistilo. Na quantificação de Cu em CTFs, foi preparada uma mistura contendo carvão ativo, KBr e o CTF, sendo o teor de metal determinado a partir da equação da reta (Figura A4.1).

4.2.2.3 Espectroscopia de fotoelétrons por raios X (XPS)

As amostras foram fixadas em fita adesiva dupla face não condutiva (3M Scotch). As análises de XPS foram realizadas com um espectrômetro de fotoelétrons por raios X Kratos AXIS Supra, utilizando uma fonte monocromática de Al $K\alpha$ (15 mA, 15 kV), localizado na Universidade de Bremen. A técnica de XPS permite a detecção de todos os elementos, exceto hidrogênio e hélio, com profundidade de análise superficial entre 7 e 10 nanômetros e limites de detecção variando de 0,1 a 0,5% atômico, conforme o elemento analisado. A calibração da função trabalho do instrumento foi realizada de modo a fornecer uma energia de ligação (BE) de 83,96 eV para a linha Au $4f_{7/2}$ do ouro metálico. A dispersão do espectrômetro foi ajustada para registrar uma BE de 932,62 eV para a linha Cu $2p_{3/2}$ do cobre metálico. O sistema de neutralização de carga da Kratos foi empregado em todas as medições. As varreduras amplas foram realizadas com área de análise de $300\text{ }\mu\text{m} \times 700\text{ }\mu\text{m}$ e energia de passagem de 160 eV. As análises de alta resolução utilizaram a mesma área de análise, com energia de passagem reduzida para 20 eV. Para correção de carga, os espectros foram referenciados à linha principal do carbono 1s (carbono adventício ou alifático), fixada em 284,8 eV. A interpretação dos espectros foi realizada com o software CasaXPS, versão 2.3.26).

4.2.2.4 Cromatografia gasosa acoplada à espectrometria de massas (GC-MS)

Análises foram conduzidas em um cromatógrafo a gás modelo GC 7820A da Agilent, equipado com um injetor split e um espectrômetro de massas 5975 series MSD da Agilent, localizado no Laboratório de Eletroforese Capilar (LaBEC) na UFSC. Uma coluna capilar DB-5ms, composta por 95% dimetilpolisiloxano e 5% fenil-metilpolissiloxano foi utilizada para a separação cromatográfica. O gás de arraste utilizado foi hélio de alta pureza (99,999%, White Martins, Brasil). O volume de injeção foi ajustado para 1 μL por amostra, e as amostras foram injetadas no modo split (1:50). A temperatura do *inlet* foi de 100 °C. A separação dos analitos foi realizada utilizando o seguinte programa de temperatura:

- i. Temperatura inicial de 70 °C, mantida por 4 min;
- ii. Aquecimento até 260 °C (15 °C/min), mantido por 5 min.

O MS foi operado no modo de impacto eletrônico (EI), com temperatura da fonte de ionização de 230 °C e do quadrupolo de 150 °C.

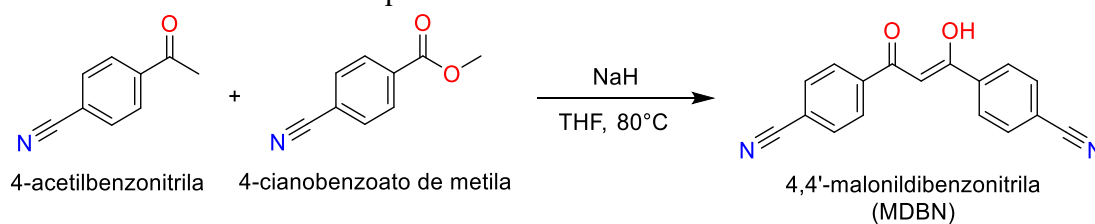
4.2.3 Procedimentos sintéticos

4.2.3.1 Síntese do MDBN

O procedimento sintético do MDBN foi realizado conforme descrito por Jena *et al* (Esquema 4.6).³⁸ Em um balão de fundo redondo, 1,66 g (41,51 mmol) de NaH (60% em óleo mineral) foi disperso em 50 mL de THF seco sob atmosfera de argônio e agitado por 30 minutos. A mistura foi então resfriada em um banho de gelo, seguida da adição de 2,0 g de 4-acetilbenzonitrila (13,7 mmol). Após adquirir uma leve coloração amarelada, uma solução de 2,42 g de 4-cianobenzoato de metila (15,03 mmol) em 10 mL de THF seco foi adicionada gota a gota ao longo de 30 minutos sob atmosfera de argônio.

A mistura foi agitada por 1 hora no banho de gelo, seguida por mais 1 hora à temperatura ambiente. Em seguida, foi submetida a refluxo por 24 horas sob atmosfera de Ar e posteriormente resfriada com gelo. O pH da solução reacional foi neutralizado pela adição lenta de HCl 1 mol L⁻¹. O monômero obtido foi separado por filtração e lavado com água destilada, seguido por múltiplas lavagens com etanol quente. Após a secagem, o produto sólido amarelo-claro foi obtido com um rendimento de 65%. A análise de ¹H NMR confirmou a estrutura química e a pureza do composto (Figura A4.2). ¹H NMR (300 MHz, CDCl₃): d = 8.08 (d, J=8.5 Hz, 4H), 7.81 (d, J=8.4 Hz, 4H), 6.86 (s, 1H);

Esquema 4.6. Síntese do MDBN.



Fonte: elaborado pelo autor.

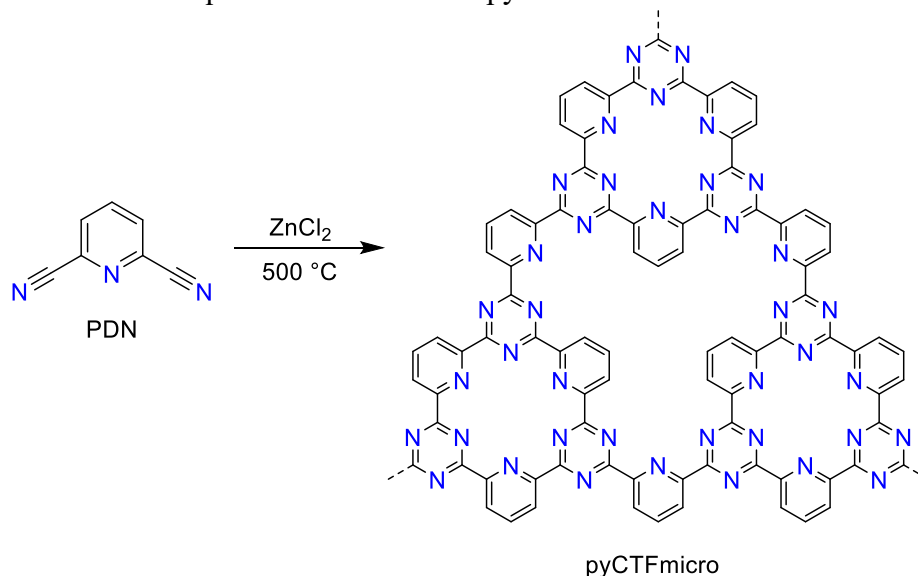
4.2.3.2 Síntese dos CTFs

Os CTFs foram preparados por meio de uma reação de trimerização em uma abordagem ionotérmica. Tipicamente, os monômeros foram misturados com ZnCl₂ em uma ampola de Pyrex (10 mL). Antes do uso, o ZnCl₂ anidro foi mantido a 120 °C sob vácuo por pelo menos 12 horas. A ampola foi selada a fogo enquanto era evacuada (< 1 torr) e, em seguida, aquecida em um forno mufla. Após o resfriamento até a temperatura ambiente, as ampolas

foram quebradas. O material preto resultante foi macerado em um almofariz, seguido por extensivas etapas de lavagem. O pó preto obtido foi seco a vácuo a 120°C *overnight*.

O pyCTFmicro foi sintetizado conforme descrito na literatura.³⁷ Em uma ampola foram adicionados 372 mg de PDN (2,9 mmol) e 2 g de ZnCl₂ anidro (14,7 mmol). Após selagem, a ampola foi aquecida a 500 °C a uma taxa de 1°C min⁻¹ por 48 horas. Em seguida, o pó obtido foi lavado com água e submetido a refluxo em HCl 5 M *overnight*. Posteriormente, o sólido foi rigorosamente lavado com HCl 1 M, água, acetona e THF.

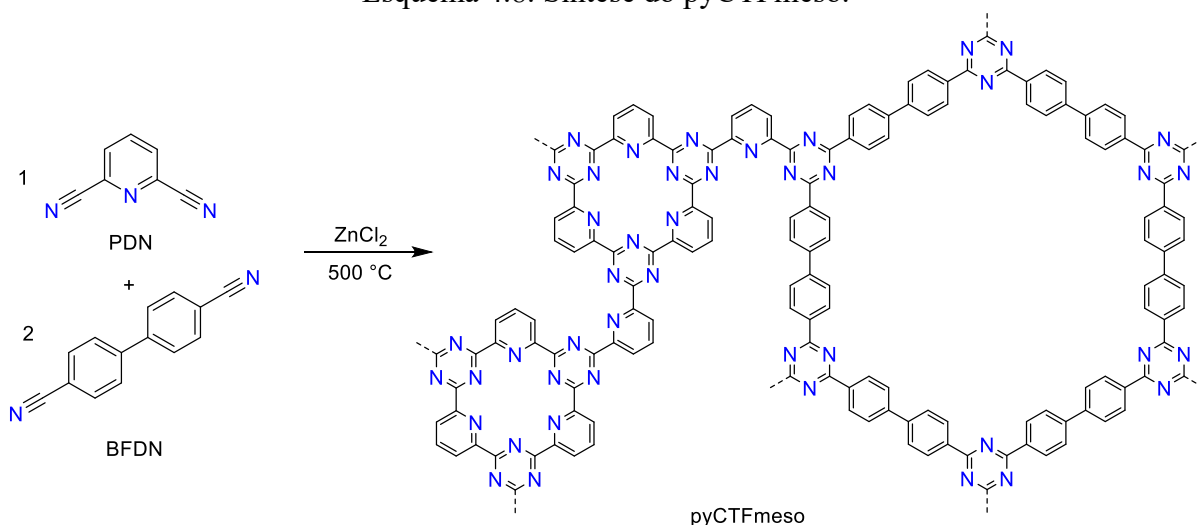
Esquema 4.7. Síntese do pyCTFmicro.



Fonte: elaborado pelo autor.

O pyCTFmeso foi sintetizado conforme descrito na literatura.³⁷ Em uma ampola foram adicionados 123 mg de PDN (0,9 mmol), 393 mg de BFDN (1,9 mmol) e 2 g de ZnCl₂ anidro (14,7 mmol). Após selagem, a ampola foi aquecida a 500 °C por 48 horas. Em seguida, o pó obtido foi lavado com água e submetido a refluxo em HCl 5 M *overnight*. Posteriormente, o sólido foi rigorosamente lavado com HCl 1 M, água, acetona e THF.

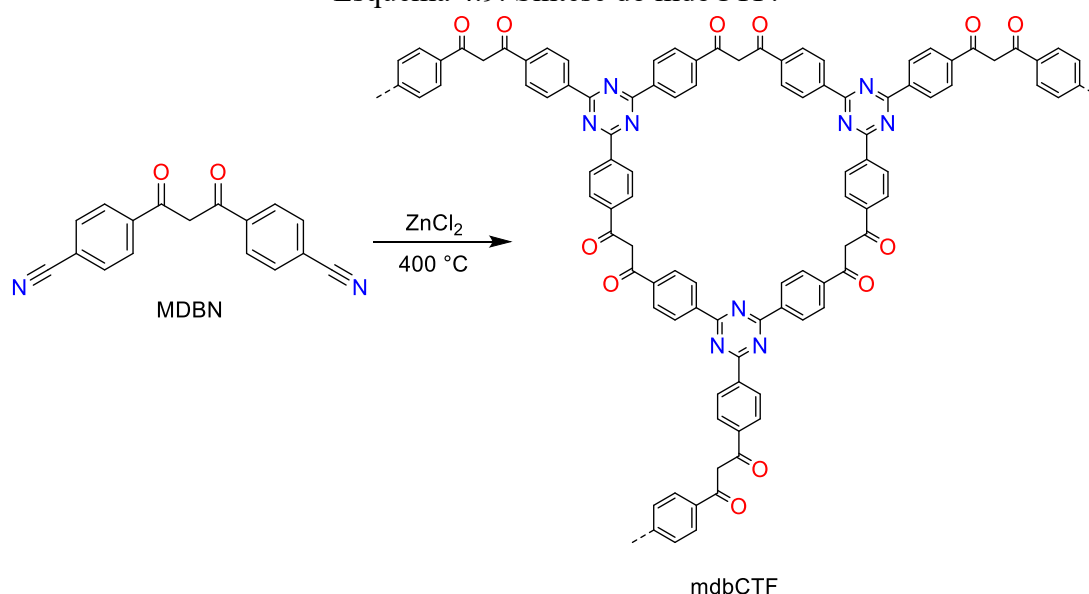
Esquema 4.8. Síntese do pyCTFmeso.



Fonte: elaborado pelo autor.

O mdbCTF foi sintetizado conforme descrito na literatura.³⁸ Em uma ampola foram adicionados 500 mg de MDBN (1,8 mmol) e 2,5 g de ZnCl_2 anidro (18,3 mmol). Após selagem, a ampola foi aquecida a 400 °C a uma taxa de 1 °C min⁻¹ por 48 horas. Em seguida, o pó obtido foi lavado com água e submetido a refluxo em HCl 5 M *overnight*. Posteriormente, o sólido foi rigorosamente lavado com HCl 1 M, água, acetona e THF.

Esquema 4.9. Síntese do mdbCTF.



Fonte: elaborado pelo autor.

4.2.3.3 Síntese dos Cu@CTFs

Os CTFs complexados com Cu (Cu@CTFs) foram obtidos por complexação pós-sintética, seguindo protocolos específicos para cada variante do material. Para os materiais

pyCTFmicro e pyCTFmeso, a complexação foi realizada por dispersão dos respectivos sólidos em solução aquosa de $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. No caso do mdbCTF, empregou-se uma solução de $\text{Cu}(\text{acac})_2$ em tolueno seco.

Para a complexação do pyCTFmicro com Cu, cerca de 200 mg do CTF foram dispersos em uma solução aquosa contendo 200 mg de $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ em 200 mL de H_2O . A mistura foi agitada magneticamente a 60°C *overnight*. O sólido obtido foi filtrado a vácuo, rigorosamente lavado com água destilada e, posteriormente, com EtOH. Por fim, foi seco a 120°C por 12 horas sob pressão reduzida.

A complexação do pyCTFmeso seguiu o mesmo procedimento, porém com proporções ajustadas: 800 mg do respectivo CTF, 800 mg de $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ e 800 mL de H_2O .

Para a complexação do mdbCTF com Cu, 600 mg do mdbCTF foram dispersos em uma mistura contendo 200 mg de $\text{Cu}(\text{acac})_2$ em 60 mL de tolueno seco. A solução foi submetida a refluxo sob agitação magnética *overnight*. O sólido resultante foi filtrado a vácuo e lavado continuamente em um extrator Soxhlet com tolueno. Por fim, foi seco a 120°C por 12 horas sob pressão reduzida.

Tabela 4.1. Identificação dos Cu@CTFs e respectivos precursores.

Material precursor	Sal precursor de Cu	Material resultante
pyCTFmicro	$\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	Cu@pyCTFmicro
pyCTFmeso	$\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	Cu@pyCTFmeso
mdbCTF	$\text{Cu}(\text{acac})_2$	Cu@mdbCTF

Fonte: elaborado pelo autor

4.2.4 Experimentos catalíticos

4.2.4.1 Reação de Guerbet para produção de 2-HD a partir de octanol

Em um tubo de 15 mL com tampa de rosca (15 mm de diâmetro $\times$ 125 mm de altura), foram adicionados 500 mg de octanol (3,8 mmol), 10 mg de catalisador, 20 mg de base e uma barra de agitação magnética. O frasco foi fechado e submetido à agitação em um bloco de aquecimento a 200°C por 4 horas, sob fluxo contínuo de Ar (Figura 4.6). Após o resfriamento à temperatura ambiente, o frasco foi aberto e adicionados cerca de 1 mL de H_2O . Em seguida, foram realizadas três extrações com aproximadamente 3 mL de hexano. O solvente orgânico foi separado e transferido para um balão de fundo redondo. Após a rotaevaporação do solvente, o material foi diluído em um volume conhecido de hexano. Uma alíquota foi retirada e diluída

em solução de hexano padrão HPLC contendo decano como padrão interno com concentração equivalente a 200 ppm. Por fim, a concentração de octanol e 2-hexildecanol foi determinada por análise de GC-MS, utilizando curvas de calibração previamente preparadas para os compostos puros (Figuras A4.3-4). Condições experimentais como temperatura, tempo reacional e quantidade e natureza dos catalisadores foram avaliadas.

Figura 4.6. Foto do sistema reacional empregado para a produção de 2-HD.



Fonte: elaborado pelo autor.

4.3 RESULTADOS

4.3.1 Síntese e caracterização dos Cu@CTFs

Com o objetivo de complexar um centro metálico à estrutura dos CTFs, foram sintetizados materiais contendo diferentes grupos funcionais capazes de complexação, além de distintas propriedades porosas. Os suportes de Cu desenvolvidos neste trabalho incluem: pyCTFmicro, pyCTFmeso e mdbCTF.

Os CTFs contendo unidades piridina-triazina são amplamente utilizados como suportes para sítios metálicos em catalisadores heterogêneos.^{37,40,41} CTFs sintetizados a 500 °C, denominados pyCTFmicro, obtidos exclusivamente a partir do monômero PDN, resultam em

materiais com alto teor de N (> 22 wt.%), elevada área superficial específica ($\sim 600 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$) e natureza predominantemente microporosa.⁴²

Por outro lado, CTFs mesoporosos contendo grupos piridina-triazina podem ser obtidos por meio da reação a 500°C entre os monômeros PDN e BFDN, na proporção 1:2. O material resultante, denominado pyCTFmeso, apresenta naturalmente menor teor de N e alta ASE ($\sim 1800 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$).⁴¹

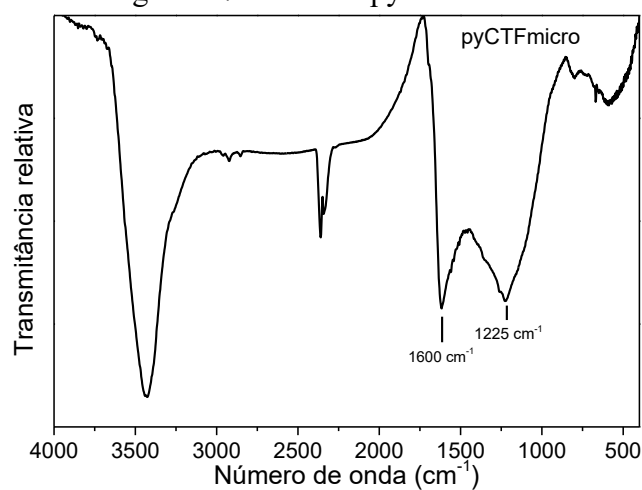
Em um estudo recente, os materiais pyCTFmicro e pyCTFmeso foram complexados com níquel, atingindo um teor de metal final de aproximadamente 2,8 wt.%, por meio da mistura dos suportes em uma solução de $\text{NiBr}_2 \cdot \text{DME}$ sob aquecimento.³⁷ Os catalisadores obtidos foram aplicados na oligomerização de olefinas, onde a dimensão dos poros do suporte desempenha um papel essencial na seletividade dos produtos formados.

Em outro estudo, grupos malonila em CTFs mesoporosos foram investigados como suportes de sítios metálicos para catalisadores heterogêneos. O material pode ser sintetizado a 400°C , utilizando MDBN como monômero, e posteriormente complexado com vanádio, atingindo um teor de metal de 2,8 wt.%.³⁸

Dessa forma, os CTFs foram sintetizados conforme procedimentos descritos na literatura, visando sua posterior complexação com cobre.^{37,38} Os materiais foram obtidos por uma abordagem ionotérmica, na qual os monômeros são misturados com ZnCl_2 e aquecidos a $400\text{-}500^\circ\text{C}$, resultando na formação dos materiais como pós pretos.

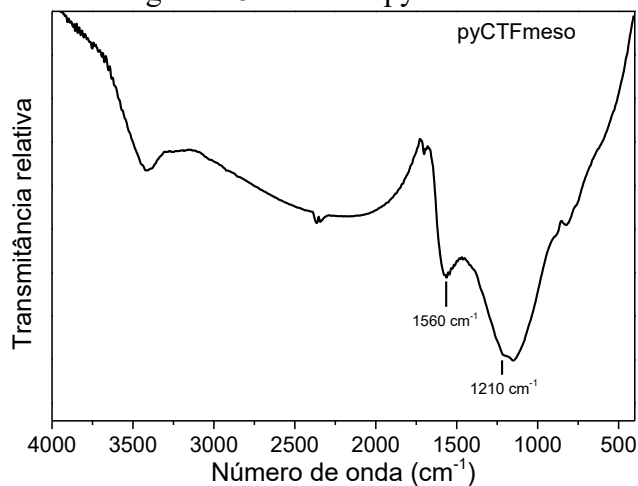
A formação de grupos triazina nos materiais é confirmada por meio da aquisição de espectros de FTIR. Conforme relatado na literatura, o espectro FTIR do pyCTFmicro sintetizado a 500°C exibe duas bandas intensas em 1600 e 1225 cm^{-1} , atribuídas a presença de grupos triazina, conforme indicado em Figura 4.7 para o material sintetizado.⁴² De maneira similar, o material pyCTFmeso apresenta bandas características dos grupos triazina em 1560 e 1210 cm^{-1} , conforme ilustrado na Figura 4.8.⁴¹ Para o material mdbCTF, além da banda em 1590 cm^{-1} , que confirma a presença do anel triazina, observa-se uma banda em 1710 cm^{-1} , correspondente às carbonilas do grupo malonila na estrutura do material (Figura 4.9).³⁸

Figura 4.7. FTIR do pyCTFmicro.



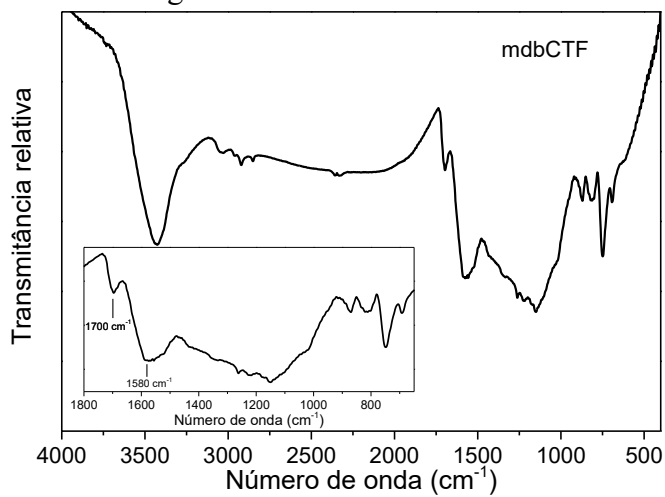
Fonte: elaborado pelo autor

Figura 4.8. FTIR do pyCTFmeso.



Fonte: elaborado pelo autor

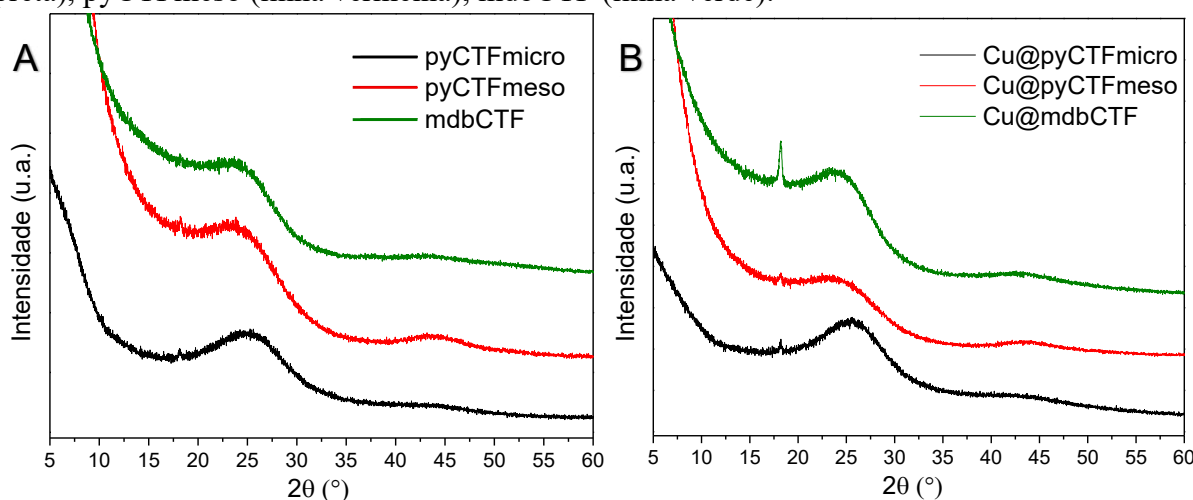
Figura 4.9. FTIR do mdbCTF.



Fonte: elaborado pelo autor

As análises de XRPD indicam a ausência de ordenamento estrutural a longo alcance nos CTFs sintetizados, em concordância com relatos anteriores da literatura. Os materiais apresentam um perfil de difração característico de CTFs amorfos, evidenciado por picos largos próximos a 2θ entre $24-26^\circ$, sugerindo a formação de estruturas em camadas bidimensionais do tipo grafítico (Figura 4.10). Para os materiais pyCTFmicro, pyCTFmeso e mdbCTF, a distância intercamadas do empacotamento apresenta valores médios de aproximadamente 3,46, 3,56 e 3,71 Å, respectivamente.

Figura 4.10. XRPD dos CTFs antes (A) e após (B) complexação com Cu: pyCTFmicro (linha preta), pyCTFmeso (linha vermelha), mdbCTF (linha verde).



Fonte: elaborado pelo autor

A análise elementar foi realizada para avaliar o grau de carbonização dos materiais e comparar os resultados obtidos com dados da literatura (Tabela 4.2). No caso do pyCTFmicro, a razão C/N experimental foi 3,20, superior ao valor teórico esperado de 2,33. No entanto, esse valor é próximo ao relatado na literatura para o pyCTFmicro sintetizado na mesma temperatura (500°C), que apresenta uma razão C/N de 3,02.⁴² De maneira semelhante, o pyCTFmeso apresentou uma razão C/N de 10,86, superior ao valor teórico de 5,00. Esse aumento na razão C/N ocorre devido ao processo de carbonização, que se torna mais pronunciado em temperaturas elevadas, como 500°C . De fato, estudos anteriores indicam que, para o pyCTFmicro sintetizado a 600, 700 e 800°C , a razão C/N cresce gradativamente, atingindo valores de 3,51, 6,89 e 7,71, respectivamente.⁴²

Tabela 4.2. Análise elementar do pyCTFmicro, pyCTFmeso e mdbCTF.

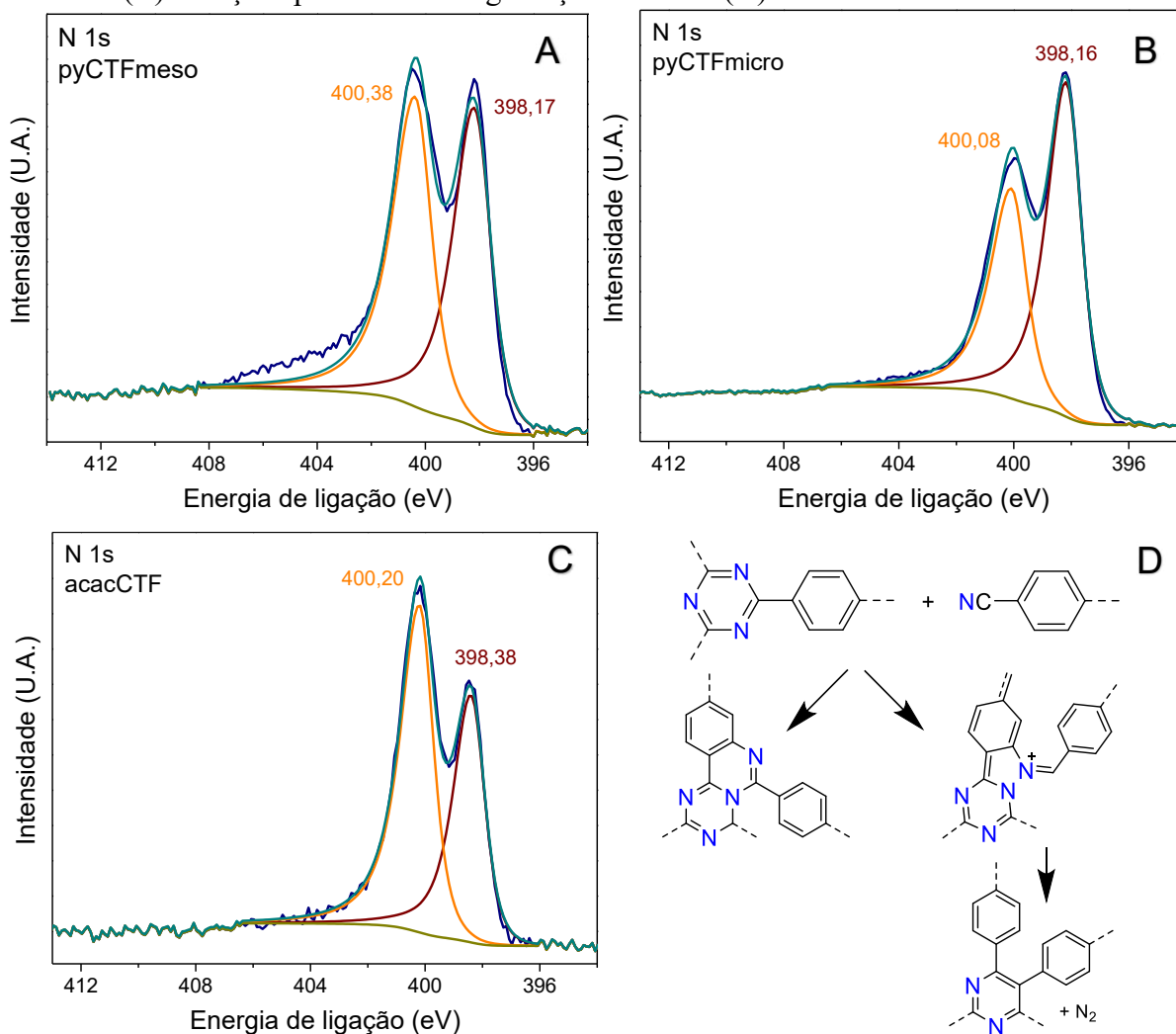
Material	Calculado (%)				Experimental (%)			
	C	H	N	C/N	C	H	N	C/N
pyCTFmicro	65,11	2,34	32,54	2,33	61,14	2,11	22,27	3,20
pyCTFmeso	78,20	3,56	18,24	5,00	60,41	1,74	6,49	10,86
mdbCTF	74,44	3,68	10,21	8,51	75,43	2,88	3,58	24,58

Fonte: elaborado pelo autor

Para o mdbCTF, embora a temperatura de síntese seja mais baixa (400 °C), a razão C/N experimental é significativamente superior ao valor teórico, sendo 24,58 e 8,51, respectivamente. No entanto, o valor obtido está próximo ao reportado por Jena *et al.* para o material sintetizado sob as mesmas condições, equivalente a 23,95.³⁸ O desvio elevado em relação ao valor teórico pode estar relacionado à menor estabilidade térmica do monômero MDBN, especialmente em comparação com outros monômeros. De fato, o rendimento de síntese do mdbCTF é inferior ao de outros CTFs, como o CTF-1, apresentando um rendimento de 55% sob as condições experimentais conduzidas.

A análise por espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios X (XPS) na região do N 1s foi realizada com o objetivo de identificar as diferentes espécies de nitrogênio formadas durante a síntese dos CTFs (Figura 4.11). Nos três materiais sintetizados, observou-se a presença de espécies de nitrogênio piridínico, associadas aos grupos piridina (presentes em pyCTFmeso e pyCTFmicro), bem como grupos triazina, característicos da estrutura dos três CTFs. Os sinais atribuídos ao nitrogênio piridínico foram detectados em 398,17 eV, 398,16 eV e 398,38 eV para pyCTFmeso, pyCTFmicro e mdbCTF, respectivamente. Adicionalmente, foram identificados sinais secundários relacionados às espécies de nitrogênio oriundas de degradação parcial da estrutura, atribuídas a nitrogênios pirrólicos e quaternários. Esses sinais foram observados em 400,38 eV, 400,08 eV e 400,20 eV para pyCTFmeso, pyCTFmicro e mdbCTF, respectivamente.^{37,43} Tais sinais são típicos de CTFs obtidos por rotas ionotérmicas e estão associados a reações secundárias que envolvem a formação de ligações C–C e C–N, bem como a processos de carbonização. Na Figura 4.11D, são ilustradas possíveis estruturas de degradação que podem ser formadas, conforme proposto por Osadchii *et al.*

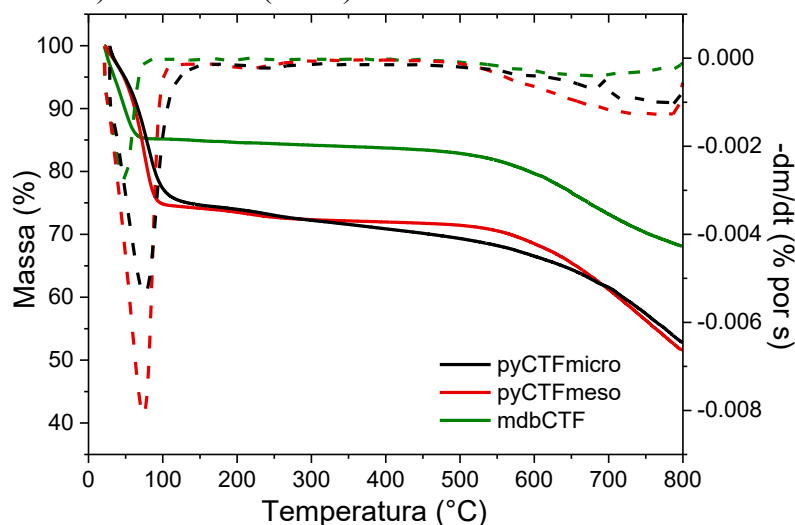
Figura 4.11. Espectro de XPS na região de N 1s para o pyCTFmeso (A), pyCTFmicro (B) e mdbCTF (C). Reações possíveis de degradação de CTFs (D).



Espectros de varredura completa das amostras nas Figuras A4.8-13. Figura D adaptada de Osadchii et al, Langmuir, 33, 14278-14285 (2017).⁴³ Fonte: elaborado pelo autor

A estabilidade térmica dos materiais foi avaliada por meio de análises termogravimétricas, conforme apresentado na Figura 4.12. Os três materiais sintetizados demonstraram alta estabilidade térmica, com eventos de degradação ocorrendo apenas em temperaturas superiores a 500 °C. No entanto, observa-se inicialmente um significativo evento de perda de massa em temperaturas abaixo de 120 °C, atribuído à liberação de água adsorvida.

Figura 4.12. Perfil de TGA (linha sólida) e DTA (linha tracejada) para pyCTFmicro (preto), pyCTFmeso (vermelho) e mdbCTF (verde).



Fonte: elaborado pelo autor

A estratégia para a complexação do Cu aos CTFs baseia-se na agitação do suporte em uma solução do metal, seguida de separação e lavagem exaustiva. A abordagem foi adotada por Iwase *et al.* para complexação de Cu em um material híbrido composto por nanopartículas de carbono condutor e pyCTFmicro, envolvendo a mistura do suporte em uma solução de CuCl_2 sob aquecimento.⁴⁴

Neste trabalho, a impregnação individual dos materiais pyCTFmicro e pyCTFmeso com uma solução aquosa de CuCl_2 resultou em catalisadores contendo 13,80 e 3,98 wt%. de cobre, respectivamente (Tabela 4.3). A diferença nos teores de cobre acompanha diretamente a concentração de nitrogênio presente nos materiais, sendo que o material microporoso apresenta valores aproximadamente 3,43 vezes maiores de N e 3,47 vezes maiores de Cu em relação ao mesoporoso. Esses resultados sugerem que a maior densidade de grupos triazina-piridina no pyCTFmicro é o principal fator responsável pela maior capacidade de complexação do metal.

Tabela 4.3. Teor de Cu complexado a cada material suporte.

Material	Teor de Cu (wt%) / (mmol g ⁻¹)
Cu@pyCTFmicro	13,80 / 2,17
Cu@pyCTFmeso	3,98 / 0,63
Cu@mdbCTF	5,08 / 0,80

Valores calculados por XRF, a partir de curvas de calibração feitas utilizando CuCl_2 . Fonte: elaborado pelo autor.

Para a complexação do Cu ao mdbCTF, foi necessário ajustar as condições experimentais. A mistura do suporte em solução de CuCl_2 resultou em um teor extremamente baixo de Cu no material (<1%). Dessa forma, a complexação foi realizada utilizando $\text{Cu}(\text{acac})_2$ em tolueno, sob temperatura mais elevada. O material resultante apresentou um teor de metal de 5,08 wt. %, ligeiramente superior ao pyCTFmeso.

De acordo com os dados de XRPD (Figura 4.10) e de FTIR (Figuras A4.5-7) dos CTFs após a complexação com Cu, não foram observadas alterações significativas nos perfis obtidos. Esses resultados indicam que a estrutura dos suportes permanece inalterada, sugerindo que a etapa de complexação não compromete a integridade estrutural dos materiais.

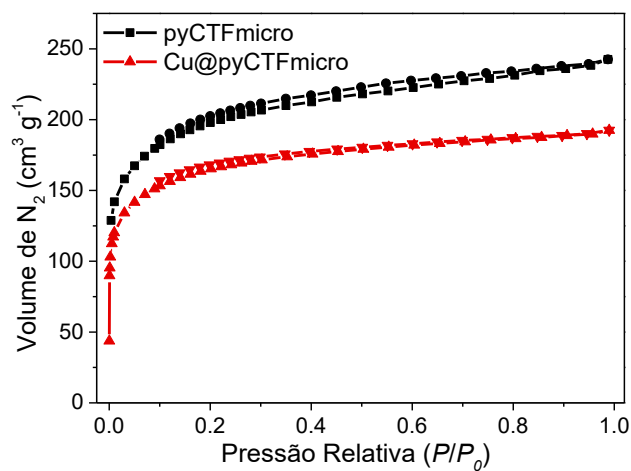
As propriedades texturais dos CTFs e Cu@CTFs foram avaliadas por análises de fisissorção de N_2 a 77 K, conforme apresentado na Tabela 4.4. A isoterma de adsorção do pyCTFmicro exibe um perfil do tipo I, característico de materiais microporosos. A distribuição de poros confirma a predominância da natureza microporosa, com volumes de microporos e mesoporos equivalentes a 0,22 e 0,12 $\text{cm}^3 \text{g}^{-1}$, respectivamente. Após a complexação com o metal, observa-se uma redução de aproximadamente 16% na ASE, além de uma diminuição no volume de poros majoritariamente na região microporosa (Figuras 4.13-15).

Tabela 4.4. Propriedades texturais de CTFs. As isotermas de fisissorção e distribuição de tamanho de poros são indicados nas Figuras 4.13-21.

Material	Complexado com Cu	ASE ($\text{m}^2 \text{g}^{-1}$)	Volume de poros
			($\text{cm}^3 \text{g}^{-1}$) Total / microporos
pyCTF-micro	não	734	0.34 / 0.22
	sim	615	0.27 / 0.18
pyCTF-meso	não	2333	1.75 / 0.22
	sim	1218	0.81 / 0.22
mdbCTF	não	1098	0.66 / 0.25
	sim	726	0.39 / 0.19

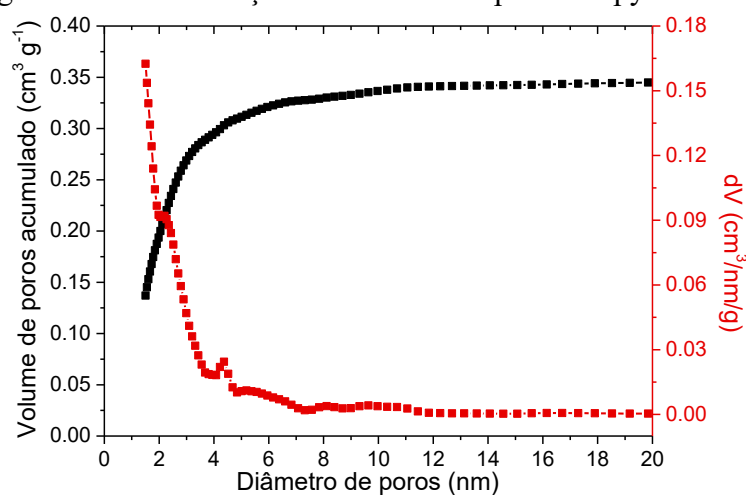
Fonte: elaborado pelo autor

Figura 4.13. Isoterma de adsorção/dessorção de N_2 do pyCTFmicro (preto) e Cu@pyCTFmicro (vermelho).



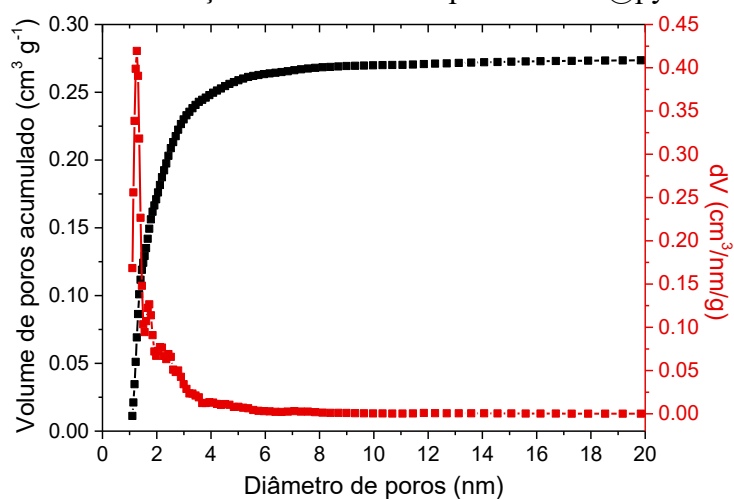
Fonte: elaborado pelo autor.

Figura 4.14. Distribuição de tamanho de poros do pyCTFmicro.



Fonte: elaborado pelo autor.

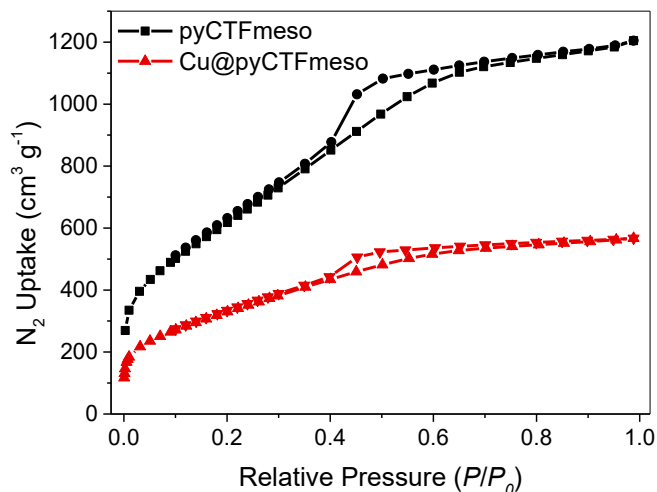
Figura 4.15. Distribuição de tamanho de poros do Cu@pyCTFmicro.



Fonte: elaborado pelo autor.

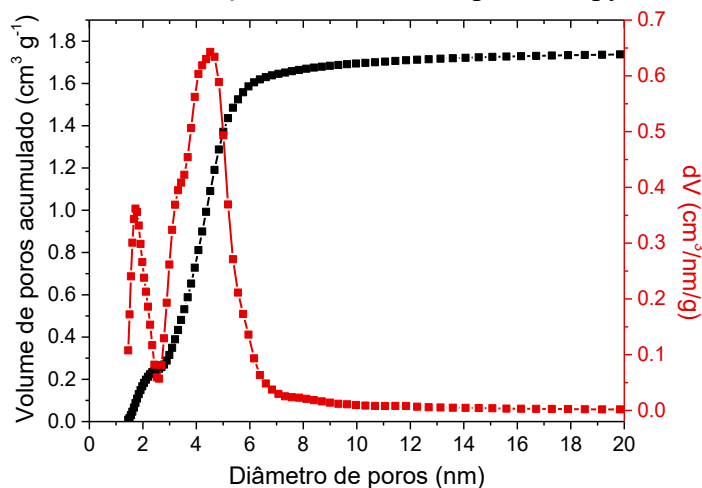
A isoterma de adsorção do pyCTFmeso exibe um perfil do tipo IV, característico de materiais mesoporosos. As curvas de adsorção/dessorção revelam um perfil de histerese, indicando condensação capilar nos mesoporos. A distribuição de tamanho de poros confirma a predominância da natureza mesoporosa do material, com cerca de 80% do volume de poros situados na faixa de diâmetros entre 2,5 e 7 nm. Após a etapa de complexação metálica, observa-se uma redução de aproximadamente 50% no valor de ASE, acompanhada de uma diminuição substancial no volume de mesoporos, enquanto o volume de microporos permanece inalterado. Essas observações sugerem que a complexação ocorreu estritamente nos mesoporos (Figuras 4.16-18). Tal preferência é plausível, considerando a maior acessibilidade dos íons de cobre solvatados aos sítios de coordenação presentes nas regiões mesoporosas da estrutura.

Figura 4.16. Isoterma de adsorção/dessorção de N₂ do pyCTFmeso (preto) e Cu@pyCTFmeso (vermelho).



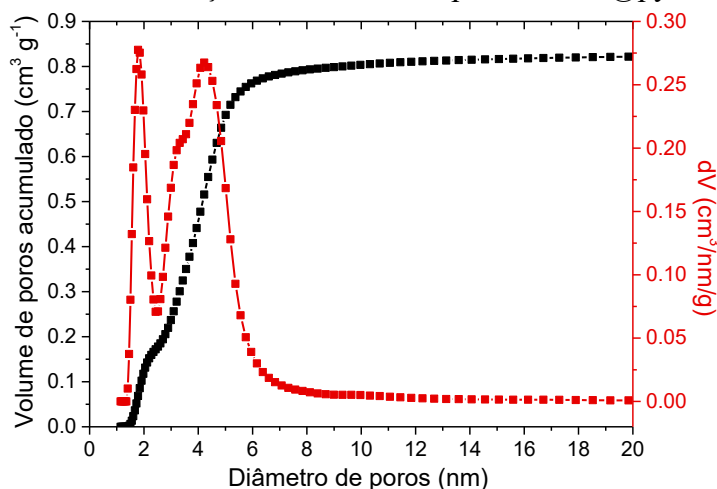
Fonte: elaborado pelo autor.

Figura 4.17. Distribuição de tamanho de poros do pyCTFmeso.



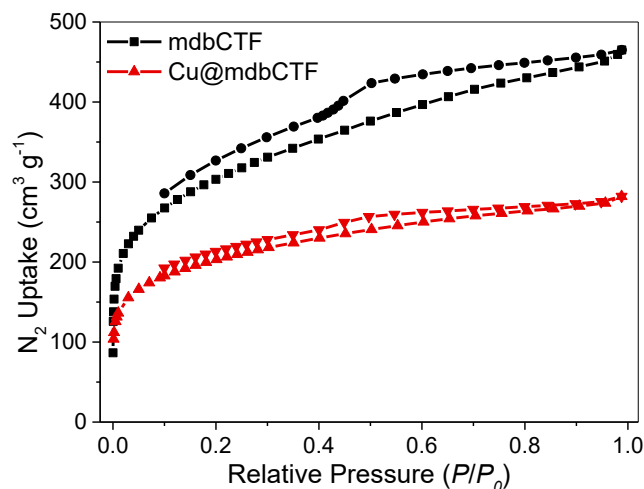
Fonte: elaborado pelo autor.

Figura 4.18. Distribuição de tamanho de poros do Cu@pyCTFmeso.



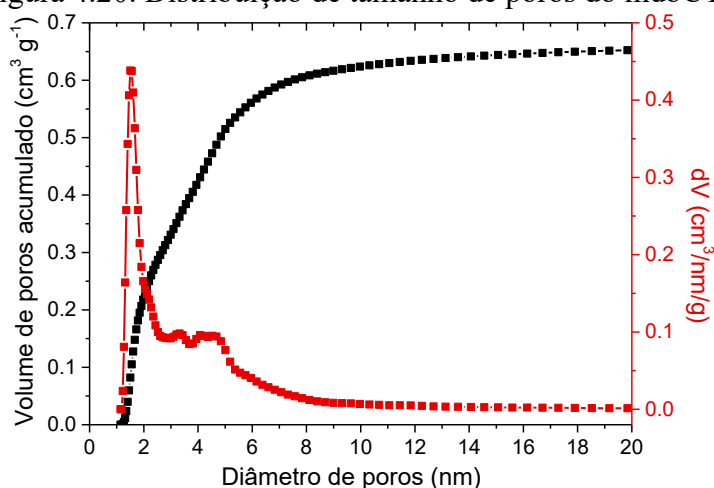
Fonte: elaborado pelo autor.

O material mdbCTF apresenta características híbridas de isothermas do tipo I e do IV, indicando uma estrutura micro/mesoporosa. A presença de uma curva de histerese nas curvas de adsorção/dessorção reforça a ocorrência de condensação capilar nos mesoporos. A distribuição de tamanho de poros evidencia essa natureza mista, com cerca de 38% do volume total correspondendo a microporos bem definidos, enquanto o volume remanescente está distribuído em mesoporos com diâmetros de até 7 nm. Após a complexação com Cu, observa-se uma redução de aproximadamente 34% na ASE, com diminuição nos volumes de poros tanto na região micro quanto mesoporosa, indicando que a funcionalização ocorre em ambas as frações porosas da estrutura (Figuras 4.19-21).

Figura 4.19. Isotherma de adsorção/dessorção de N₂ do mdbCTF (preto) e Cu@mdbCTF (vermelho).

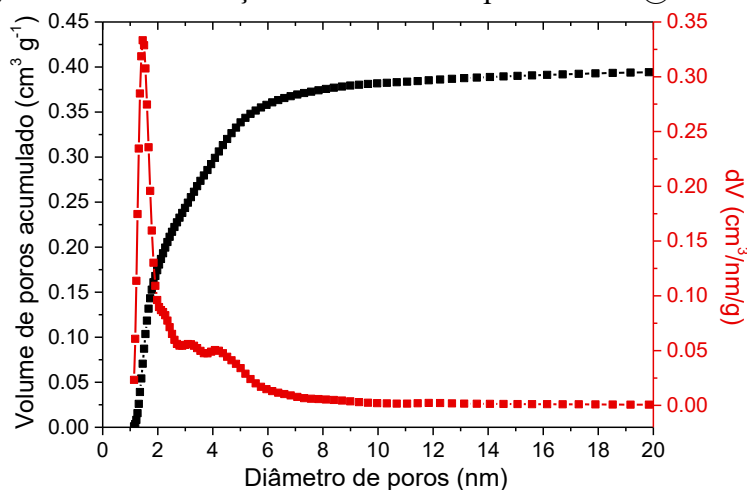
Fonte: elaborado pelo autor.

Figura 4.20. Distribuição de tamanho de poros do mdbCTF



Fonte: elaborado pelo autor.

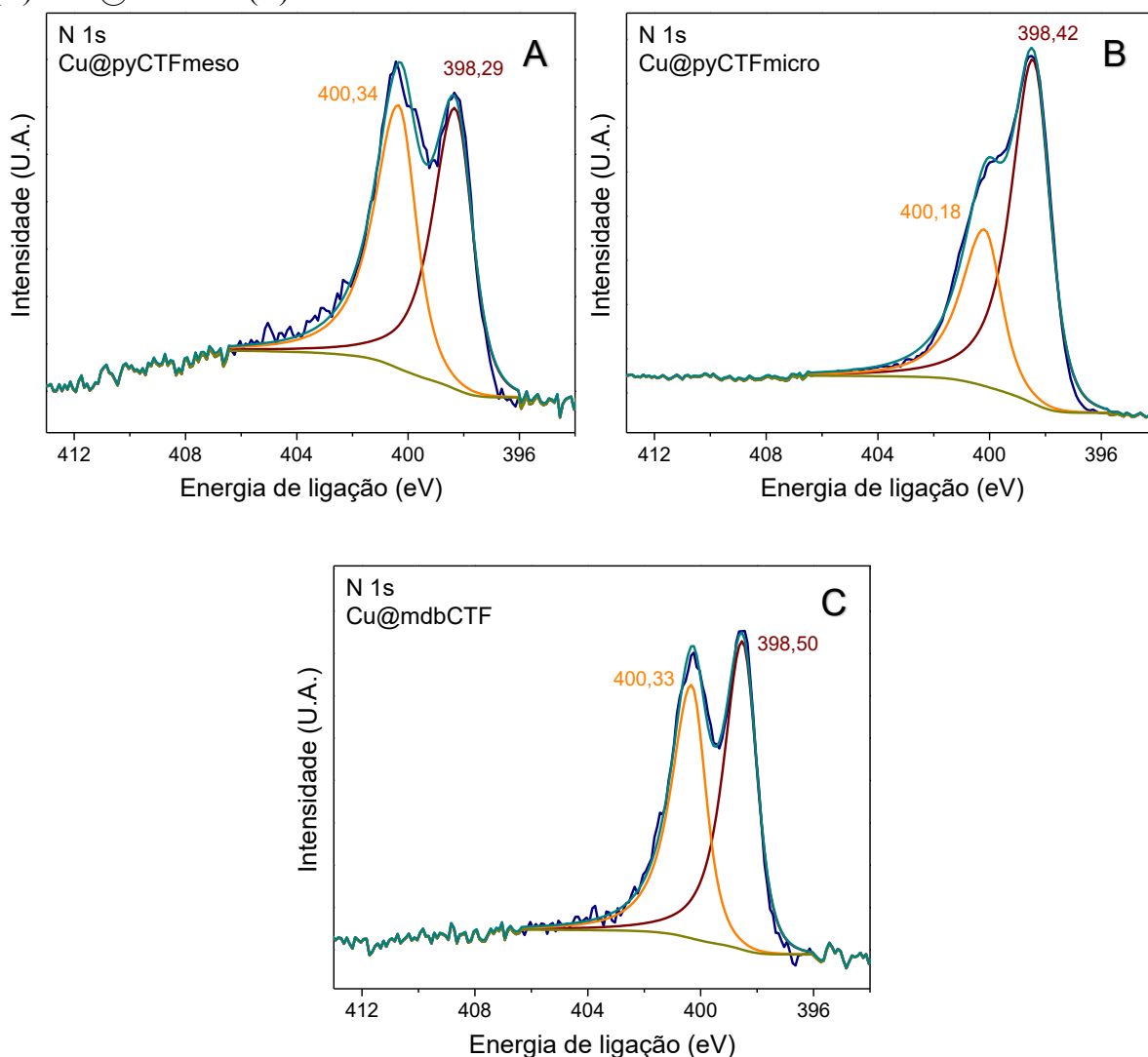
Figura 4.21. Distribuição de tamanho de poros do Cu@mdbCTF.



Fonte: elaborado pelo autor.

Análises de XPS foram realizadas nos materiais após a complexação com Cu, sendo os espectros de varredura ampla apresentados nas Figuras A4.8–13. Após a incorporação do metal aos CTFs, os espectros na região do N 1s mantêm os mesmos sinais característicos observados nos materiais precursores, porém com leves deslocamentos de energia de ligação (Figura 4.22). Os sinais correspondentes ao nitrogênio piridínico e às espécies associadas à degradação parcial da estrutura foram observados em 398,29 eV e 400,34 eV para Cu@pyCTFmeso, 398,42 eV e 400,18 eV para Cu@pyCTFmicro, e 398,50 eV e 400,33 eV para Cu@mdbCTF.

Figura 4.22. Espectro de XPS na região de N 1s para o Cu@pyCTFmeso (A), Cu@pyCTFmicro (B) e Cu@mdbCTF (C).



Fonte: elaborado pelo autor.

Informações sobre o estado de oxidação do cobre foram obtidas a partir dos espectros na região de Cu 2p e da região do espectro Auger de Cu LMM (Figura 4.23). Para o Cu@pyCTFmeso, a deconvolução do espectro de Cu 2p revelou dois sinais principais em 934,22 eV e 932,26 eV, atribuídos a Cu (II) e Cu (I) / Cu (0), respectivamente.[†] De forma semelhante, os materiais Cu@pyCTFmicro e Cu@mdbCTF apresentaram bandas características de Cu(II) em 934,64 eV e 934,03 eV, e de Cu(I)/Cu(0) em 932,03 eV e 932,70 eV, respectivamente. Além disso, foram observadas linhas de *shake-up* típicas de Cu (II) em

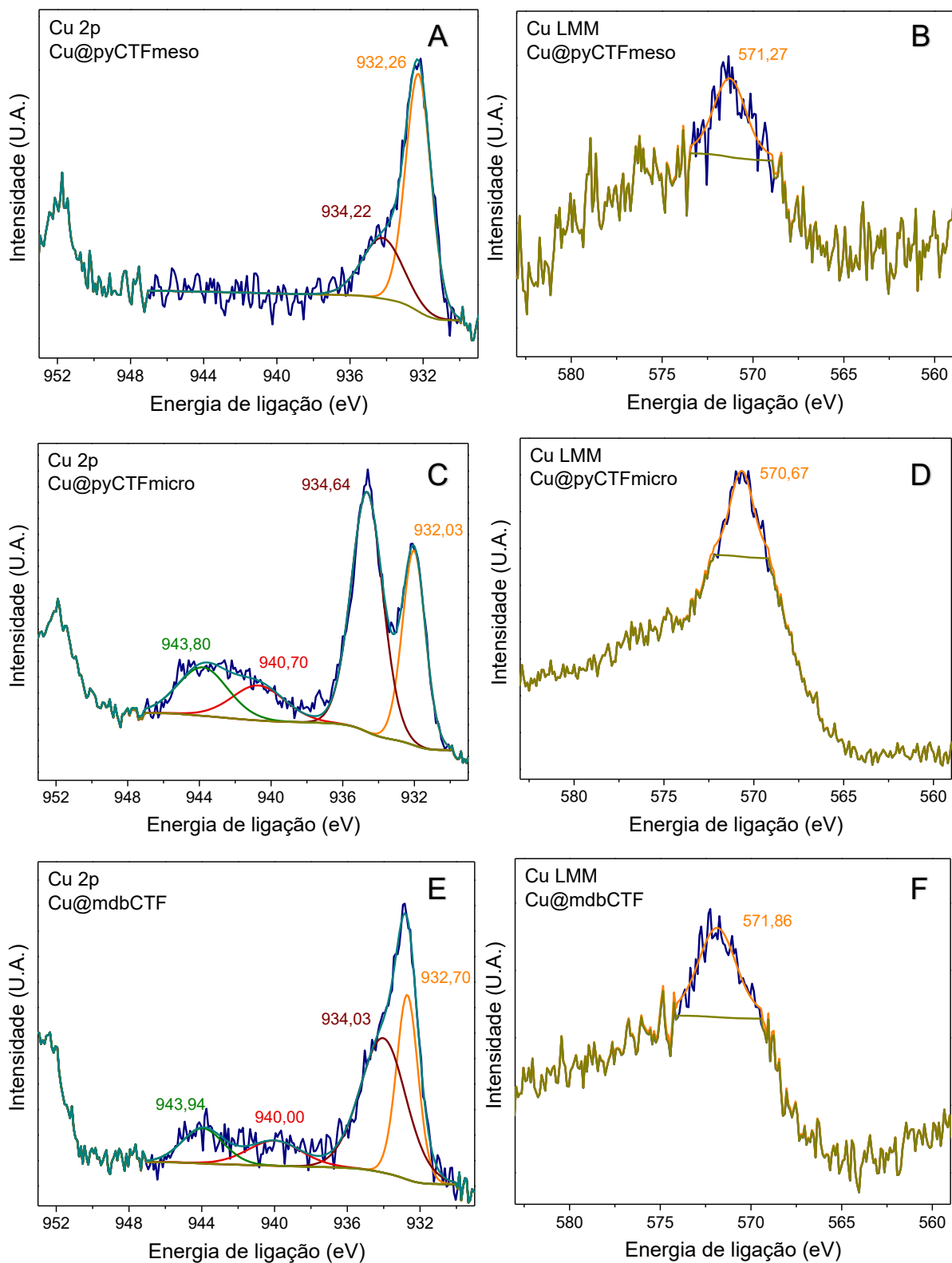
[†] Devido à semelhança nas energias de ligação, as espécies Cu(I) e Cu(0) não podem ser claramente diferenciadas pelo sinal localizado próximo a 932,5 eV na região de Cu 2p. Dessa forma, os sinais nessa faixa são representados como Cu(I)/Cu(0). A distinção entre essas espécies é realizada por meio da análise da região Auger Cu LMM, onde sinais em torno de 570 eV são característicos de Cu(I), enquanto os próximos a 567 eV indicam a presença de Cu(0).^{45,46}

943,80 eV e 940,70 eV para Cu@pyCTFmicro, e em 943,94 eV e 940,00 eV para Cu@mdbCTF.⁴⁶

A análise da região Auger Cu LMM reforça a predominância de Cu(I) em relação ao Cu (0) nos três materiais, com sinais localizados em 571,27 eV (Cu@pyCTFmeso), 570,67 eV (Cu@pyCTFmicro) e 571,86 eV (Cu@mdbCTF), não sendo detectados sinais atribuíveis à presença de Cu (0).

Em suma, a análise por XPS revela que, embora a complexação do cobre tenha sido realizada a partir de espécies em estado de oxidação +2, todos os três materiais apresentam proporções significativas de Cu (I) na superfície, sem qualquer indicativo da presença de Cu (0). A estimativa obtida por essa técnica aponta para aproximadamente 29%, 72% e 70% de Cu (II) nas amostras Cu@pyCTFmeso, Cu@pyCTFmicro e Cu@mdbCTF, respectivamente, sendo o restante atribuído à presença de Cu(I). É razoável supor que parte do cobre na superfície tenha sido reduzido a Cu(I), possivelmente em conjunto com a oxidação parcial do suporte. No entanto, conclusões sobre o estado de oxidação do cobre no interior dos poros, que representa a maior fração do metal complexado, extrapolam as capacidades analíticas da técnica de XPS.

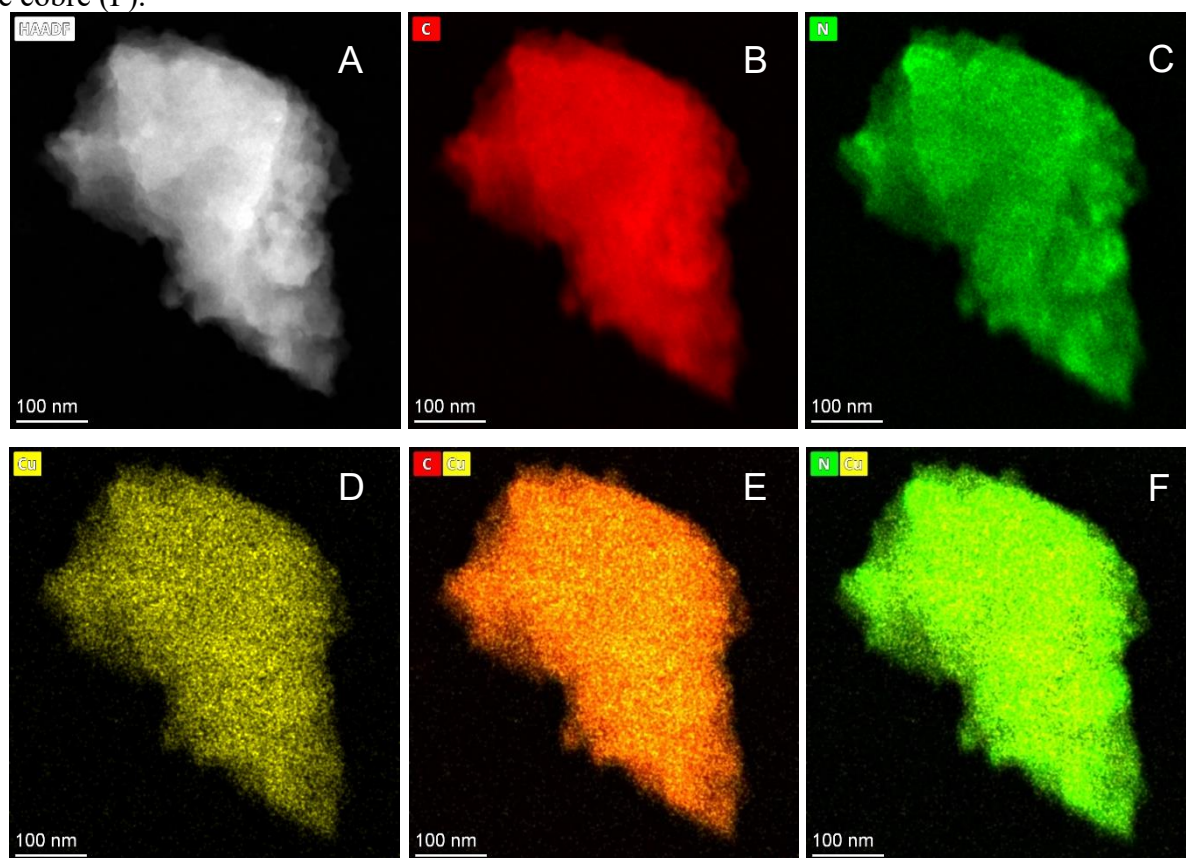
Figura 4.23. Espectro de XPS na região de Cu 2p e Cu LMM para o Cu@pyCTFmeso (A, B), Cu@pyCTFmicro (C, D) e Cu@mdbCTF (E, F).



Fonte: elaborado pelo autor.

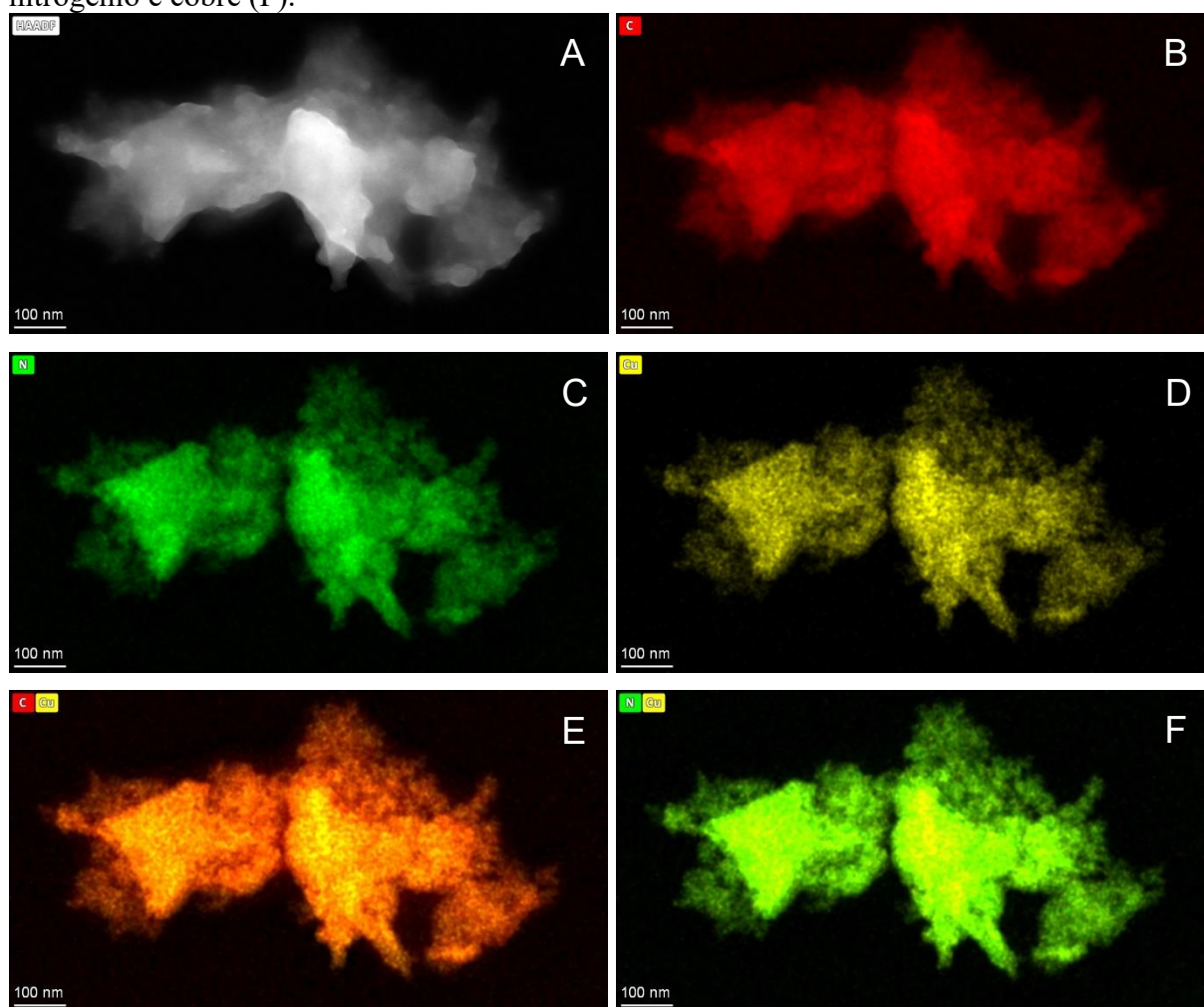
Para investigar a distribuição do cobre complexado no suporte, imagens foram adquiridas a partir de análises de microscopia eletrônica de transmissão por varredura em campo escuro anular de alto ângulo (HAADF-STEM) combinada com espectroscopia de raios X por dispersão de energia (EDX). Imagens de HAADF-STEM dos materiais Cu@pyCTFmeso, Cu@pyCTFmicro e Cu@mdbCTF são apresentadas nas Figuras 4.24-26. O mapeamento EDX correspondente a imagem indica que carbono e nitrogênio estão uniformemente distribuídos ao longo das amostras, além de oxigênio para o Cu@mdbCTF, em conformidade com a composição dos CTFs. O mapeamento de cobre demonstra claramente a alta dispersibilidade do metal complexado ao longo do suporte, apresentando uma distribuição praticamente uniforme na amostra e sem a presença de aglomerados evidentes.

Figura 4.24. Imagem HAADF-STEM do Cu@pyCTFmeso (A) e imagens de mapeamento EDX correspondentes para carbono (B), nitrogênio (C), cobre (D), carbono e cobre (E) e nitrogênio e cobre (F).



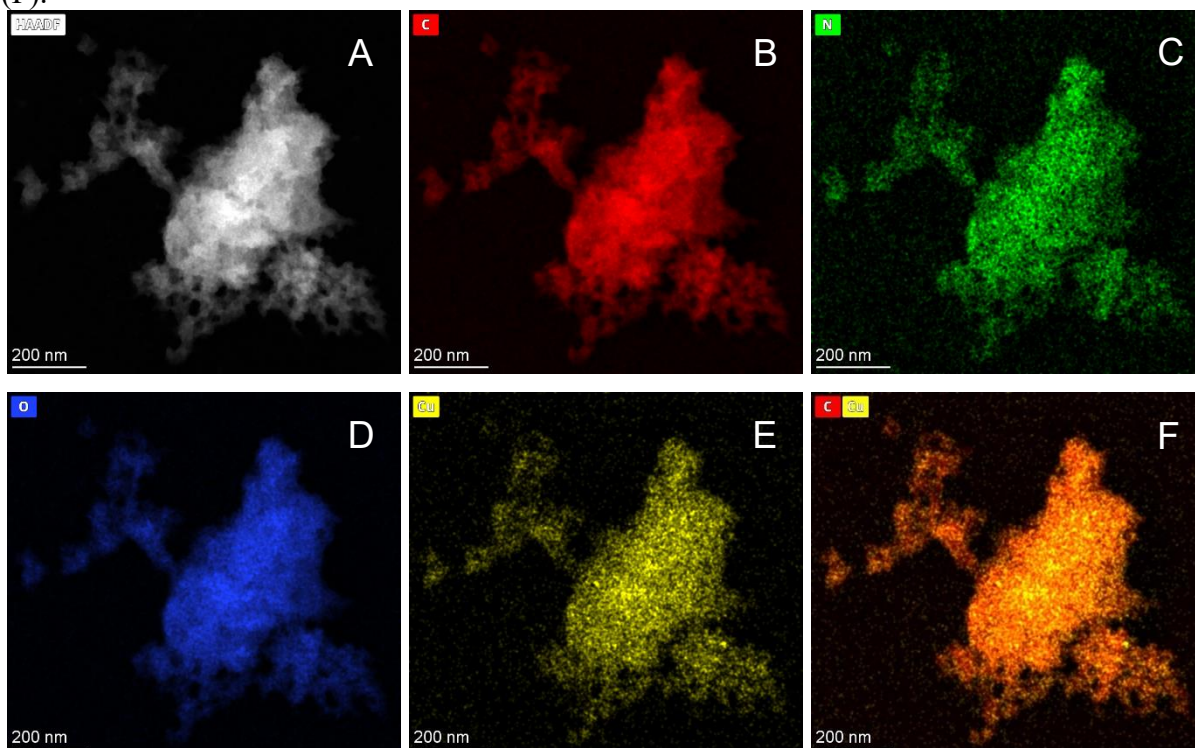
Fonte: elaborado pelo autor.

Figura 4.25. Imagem HAADF-STEM do Cu@pyCTFmicro (A) e imagens de mapeamento EDX correspondentes para carbono (B), nitrogênio (C), cobre (D), carbono e cobre (E) e nitrogênio e cobre (F).



Fonte: elaborado pelo autor.

Figura 4.26. Imagem HAADF-STEM do Cu@mdbCTF (A) e imagens de mapeamento EDX correspondentes para carbono (B), nitrogênio (C), oxigênio (D), cobre (E) e carbono e cobre (F).



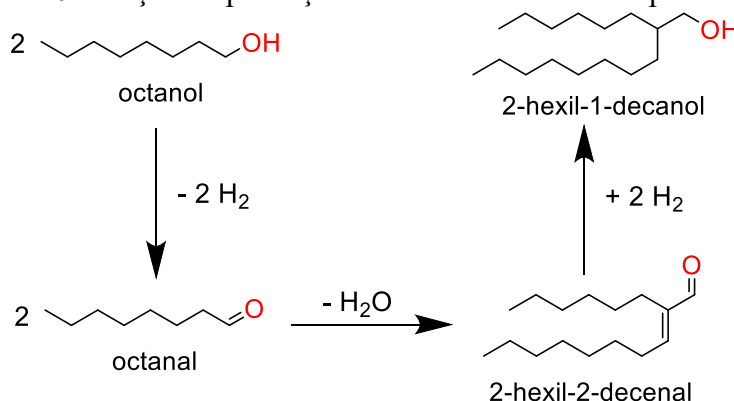
Fonte: elaborado pelo autor.

4.3.2 Conversão catalítica do octanol em 2-HD

A atividade catalítica dos materiais foi investigada na reação de produção de 2-hexil-1-decanol (2-HD) a partir do octanol. Seguindo protocolos da reação conforme mencionados anteriormente (Quadro A4.1), a condução da reação foi realizada em temperatura próxima a ebulição do reagente (195 °C), na presença de base homogênea forte (KOH) e sob fluxo constante de gás inerte.

O mecanismo mais suportado pela literatura é pela sequência de etapas: inicialmente o octanol é desidrogenado para formação de octanal, seguido pela condensação aldólica e desidratação para formar o 2-hexil-2-decenal, o qual é hidrogenado ao produto álcool saturado (Esquema 4.10).

Esquema 4.10. Reação de produção de 2-hexil-1-decanol a partir do octanol



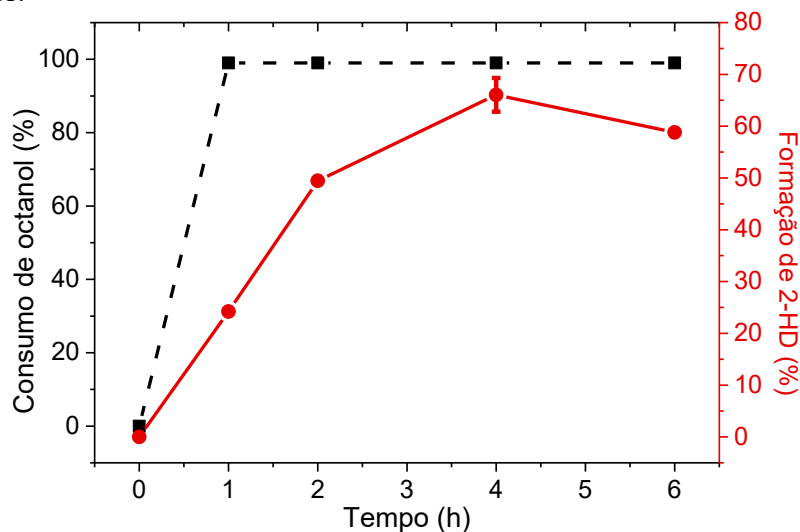
Fonte: elaborado pelo autor.

De modo geral, as condições reacionais empregadas favorecem a formação do produto Guerbet, sendo que os intermediários envolvidos no processo costumam não ser detectados. Por exemplo, na síntese do álcool Guerbet a partir do dodecanol, conforme relatado por Nagata e colaboradores, intermediários como o dodecanal e o deciltetradecanal não são observados em concentrações expressivas ao longo da reação, sendo prontamente consumidos à medida que o processo avança.⁴⁷ Em outro estudo, Hernández *et al.* conseguiram identificar intermediários da reação de produção do 2-HD a partir do octanol, como o 2-hexil-2-decenal e seu produto de redução da insaturação, 2-hexil-1-decanol. Nesse estudo, de modo geral, catalisadores com alta taxa de conversão do octanol porém relativa menor formação de produto apresentaram maior concentração dos intermediários de reação.²⁹

O Cu@pyCTFmeso foi inicialmente selecionado como catalisador padrão para os estudos de cinética reacional, bem como para a investigação da natureza e quantidade de base empregada e da influência da temperatura na atividade catalítica. Visando a comparação entre os três materiais sintetizados, esse catalisador apresenta semelhanças com o Cu@pyCTFmicro, em função dos grupos de coordenação responsáveis pela complexação do cobre, e com o Cu@mdbCTF devido à predominância de porosidade mesoporosa.

Inicialmente, o monitoramento cinético da reação de formação de 2-HD foi acompanhado com a finalidade da determinação do tempo ótimo reacional. Conforme Figura 4.27, o octanol presente é totalmente consumido na primeira hora de reação, enquanto que a formação de produto atinge a condição ótima após 4 h de reação. Dessa forma, a fim de maximizar a formação do produto, os demais experimentos foram conduzidos em 4 h de reação.

Figura 4.27. Cinética do consumo de octanol e formação de 2-HD utilizando Cu@pyCTFmeso como catalisador.



Condições da reação: 500 mg de octanol (3,8 mmol), 10 mg de Cu@pyCTFmeso (0,17 mol% de Cu), 9,2 mol% de KOH, 200°C, sob fluxo de Ar. Octanol e 2-HD quantificados por GC-MS. Fonte: elaborado pelo autor.

Posteriormente, a natureza e proporção de base em relação ao reagente foi investigada. A Tabela 4.5 indica a atividade reacional com a natureza da base. Conforme observado, o uso de bases fortes como KOH, NaOH e K_{OT}Bu é necessário para a completa conversão de octanol e formação de produto em conversões satisfatórias. Quantidades em massa equivalente de KOH e K_{OT}Bu resultam em rendimentos similares, de cerca de 60 % (Entradas 1, 4 e 5). Dessa forma existe uma preferência pelo primeiro devido ao menor preço e maior segurança de manuseio. Por outro lado, o uso de NaOH se mostrou muito mais ineficiente para a formação de produto (Entrada 2 e 3). De fato, conforme Quadro A4.1, existe maior número de publicações fazendo uso de KOH em relação as demais bases.

A fim de comparação, ainda se investigou o uso de base homogênea fraca (K₂CO₃) e o uso de óxido básico (MgO comercial), os quais não levaram a formação de produto muito provavelmente devido a limitação do progresso da reação de condensação aldólica (Entradas 6 e 7).

Conclusões semelhantes quanto à necessidade do uso de bases inorgânicas fortes para a reação de Guerbet já foram discutidas na literatura. Por exemplo, Özer e colaboradores demonstraram que bases como KOH, K_{OT}Bu e NaOMe são eficazes na conversão de octanol em 2-HD. Em contraste, o uso de carbonatos (Na₂CO₃, K₂CO₃ e Cs₂CO₃) não promove a formação do produto Guerbet, resultando predominantemente na formação de um éster por meio da reação de Tishchenko.⁴⁸

Por fim, o progresso da reação sem adição de base foi investigado (Entrada 8), o qual não apresentou formação de produto, além da conversão de octanol ser insignificante.

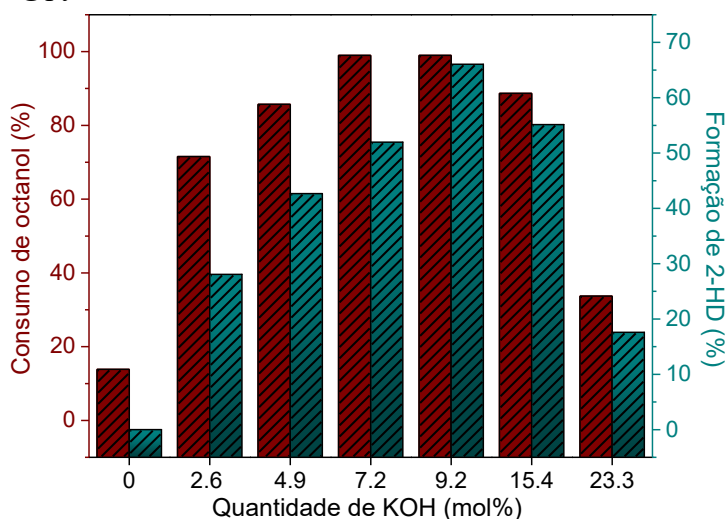
Tabela 4.5. Produção de 2-HD a partir do octanol utilizando diferentes catalisadores de condensação aldólica e em diferentes quantidades.

Entrada	Base	Quantidade de base (mg /mol%)	Conversão de octanol (%) ^a	Formação de 2-HD (%) ^a
1	KOH	20,0 / 9,2	>99%	66,36 ± 4,62 ^b
2	NaOH	10,9 / 7,1	>99%	38,79
3	NaOH	20,5 / 13,1	>99%	35,97
4	KOtBu	18,0 / 4,0	>99%	62,82
5	KOtBu	55,0 / 12,76	51,99	21,31
6	K ₂ CO ₃	20,8 / 3,87	59,62	0
7	MgO	20,1 / 12,8	20,87	0
8	-	-	13,84	0

Condições da reação: 500 mg de octanol (3,8 mmol), 10 mg de Cu@pyCTFmeso (0,17 mol% de Cu), 200°C, 4h, sob fluxo de Ar. ^b Média de três experimentos. Octanol e 2-HD quantificados por GC-MS. Fonte: elaborado pelo autor.

A influência da quantidade de KOH em relação ao octanol foi avaliada utilizando o catalisador Cu@pyCTFmeso, conforme ilustrado na Figura 4.28. Nesses experimentos, as quantidades de octanol e Cu@pyCTFmeso, bem como a temperatura e o tempo reacional, foram mantidos constantes. Na ausência de base, não há formação do produto desejado, embora se observe uma conversão parcial de octanol (~13%). A adição de 2,6 mol% de KOH já promove cerca de 28% de conversão para 2-HD, sendo que aumentos graduais na concentração de base resultam em incrementos progressivos na formação do produto, até atingir um platô em torno de 9,2 mol%, com conversão máxima de aproximadamente 66%. Quantidades superiores de base, contudo, provocam uma queda tanto na formação de 2-HD quanto no consumo de octanol.

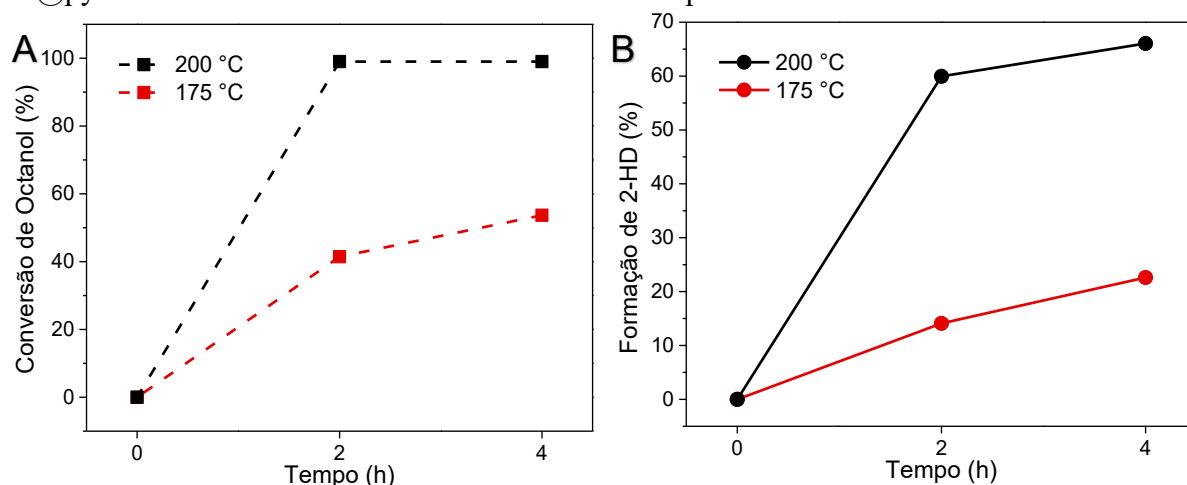
Figura 4.28. Correlação entre a quantidade de KOH com o consumo de octanol e formação de 2-HD utilizando Cu@pyCTFmeso como catalisador.



Condições da reação: 500 mg de octanol (3,8 mmol), 10 mg de Cu@pyCTFmeso (0,17 mol% de Cu), 200°C, 4 h, sob fluxo de Ar. Octanol e 2-HD quantificados por GC-MS. Fonte: elaborado pelo autor.

Com o objetivo de investigar o impacto da temperatura na conversão do octanol e na formação de 2-HD, as cinéticas da reação foram avaliadas por meio da comparação entre as temperaturas reacionais de 175 °C e 200 °C (Figura 4.29). A redução da temperatura para 175 °C resultou em uma queda expressiva na eficiência catalítica, refletida tanto na conversão do reagente quanto no rendimento do produto. Após 4 horas de reação, a formação de 2-HD caiu de cerca de 66% (em 200 °C) para apenas 22%, evidenciando a necessidade de temperaturas próximas ao ponto de ebulição do reagente para garantir maior eficiência catalítica. Esses resultados justificam a escolha de 200 °C como condição preferencial nos experimentos subsequentes.

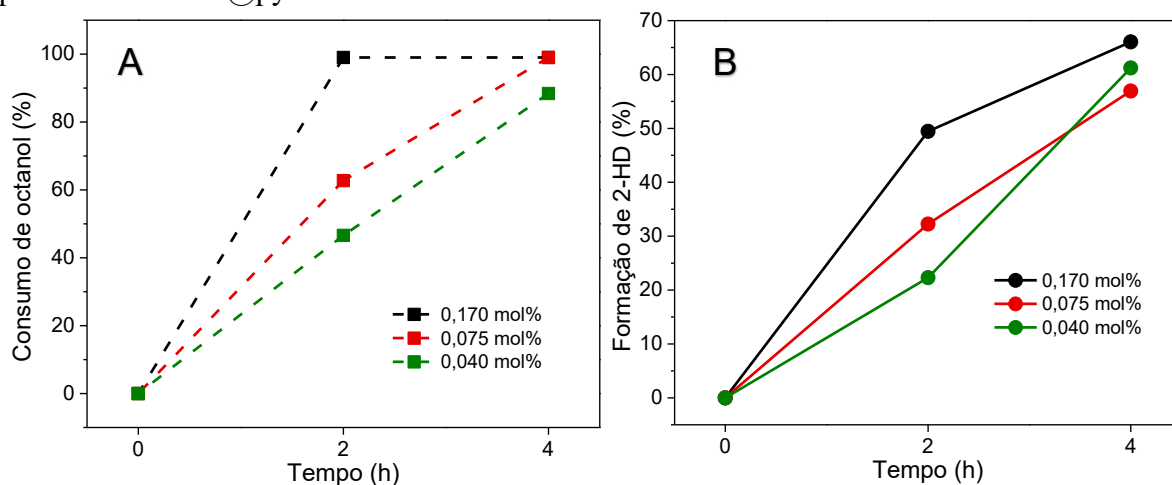
Figura 4.29. Cinética do consumo de octanol (A) e formação de 2-HD (B) utilizando Cu@pyCTFmeso como catalisador em diferentes temperaturas reacionais.



Condições da reação: 500 mg de octanol (3,8 mmol), 10 mg de Cu@pyCTFmeso (0,17 mol% de Cu), 9,2 mol% de KOH, sob fluxo de Ar. Octanol e 2-HD quantificados por GC-MS. Fonte: elaborado pelo autor.

A influência da razão entre o catalisador metálico e o álcool foi investigada por meio de estudos de cinética reacional (Figura 4.30). A redução da concentração de catalisador de 0,170 mol% para 0,075 mol% e 0,040 mol% resultou em uma diminuição significativa na taxa de consumo de octanol e na formação de 2-HD. No entanto, a conversão final de 2-HD não apresentou variações expressivas. Esses resultados sugerem que é possível alcançar produtividades semelhantes de 2-HD mesmo com menores concentrações de Cu no meio reacional.

Figura 4.30. Cinética de consumo de octanol (A) e formação de 2-HD (B) utilizando diferentes quantidades de Cu@pyCTFmeso.



Condições da reação: 500 mg de octanol (3,8 mmol), 9,2 mol% de KOH, 200°C, sob fluxo de Ar. Octanol e 2-HD quantificados por GC-MS. Fonte: elaborado pelo autor.

Dessa forma, o tempo reacional foi fixado em 4 horas, e diferentes proporções entre o catalisador metálico Cu@pyCTFmeso e o álcool foram avaliadas com o objetivo de otimizar os valores de TON. Verificou-se que dobrar a quantidade de catalisador (Entradas 1 e 2 da Tabela 4.6) não promoveu melhora na formação de 2-HD, resultando em uma queda significativa no TON de aproximadamente 195 para 78. Por outro lado, a redução progressiva da quantidade de Cu@pyCTFmeso (Entradas 3, 4 e 5) levou a um aumento expressivo nos valores de TON, atingindo um máximo de cerca de 2200.

Tabela 4.6. Produção de 2-HD a partir do octanol utilizando diferentes catalisadores de transferência de hidrogênio.

Entrada	Catalisador	Quantidade de Cu (mol%)	Conversão de octanol (%) ^a	Formação de 2-HD (%) ^a	TON ^b
1	Cu@pyCTFmeso	0,170	>99	66,36 ± 4,62 ^c	195,22 ± 6,02
2		0,330	>99	51,35	77,92
3		0,082	>99	56,94	344,42
4		0,044	88,39	64,59	733,97
5		0,014	79,67 ± 0,26 ^d	65,06 ± 4,75 ^d	2222,39 ± 163,60
6	Cu@pyCTFmicro	0,57	>99	50,37	44,06
7		0,17	34,70	16,95	49,83
8	Cu@mdbCTF	0,215	>99	79,34 ± 1,85 ^d	184,64 ± 11,45
		0,085	>99	57,36	338,97
9		0,020	59,77	51,45	1255,70
10	CuCl ₂	0,174	>99	58,34	168,07

11	Cu (0)	0,93	37,62	0	0
12	-	-	25,12	0	-

Condições da reação: 500 mg de octanol (3,8 mmol), 200°C, 4 h, sob fluxo de Ar.

^a Calculado por GC-MS. ^b TON calculado como o número de 2-hexildecanol produzido por mol de Cu presente.

^c Média de três experimentos. ^d Média de dois experimentos. Fonte: elaborado pelo autor.

A elevada atividade catalítica do Cu@pyCTFmeso torna-se ainda mais evidente quando comparada aos dados reportados na literatura. Por exemplo, no estudo conduzido por Hernández et al. sobre a produção de 2-HD a partir do octanol fazendo uso de hidrotalcitas contendo Cu, o material com fórmula $\text{Cu}_{0,8}\text{Mg}_{5,2}\text{Al}_2\text{O}_9$ apresentou conversão de 2-HD de aproximadamente 42%, utilizando 0,26 mol% de Cu. Nessa condição, o TON alcançado foi da ordem de 80, valor significativamente inferior ao obtido com Cu@pyCTFmeso nas condições otimizadas deste trabalho. A performance notável do Cu@pyCTFmeso pode ser atribuída à elevada ASE do suporte, que promove alta disponibilidade dos centros metálicos ativos acessíveis facilitando a interação com os reagentes.

Sob as mesmas condições reacionais previamente estabelecidas, foi avaliada a atividade catalítica do material Cu@pyCTFmicro. Ao empregar a mesma massa de catalisador utilizada nas condições padrão (Entrada 6), obteve-se uma conversão de aproximadamente 50% para 2-HD. No entanto, ao reduzir a carga catalítica para que o teor de cobre fosse equivalente a 0,17 mol% (Entrada 7), a conversão caiu drasticamente para menos de 17%, com valores de TON não superiores a 50. Esses resultados indicam que o comportamento catalítico do Cu@pyCTFmicro difere substancialmente do Cu@pyCTFmeso, sendo que, para este último, o valor de TON demonstrou dependência direta da quantidade de catalisador presente.

Embora o material Cu@pyCTFmicro apresente um teor de cobre aproximadamente três vezes superior ao do Cu@pyCTFmeso, e ambos compartilhem os mesmos grupos funcionais para complexação metálica, o suporte microporoso se mostra significativamente menos eficiente para a reação em estudo. Essa limitação está possivelmente associada à predominância de microporos para o primeiro, que restringem o acesso aos sítios ativos e dificultam a difusão dos reagentes.

Conforme evidenciado na Tabela 4.4, a etapa de complexação de Cu ao material pyCTFmicro resulta predominantemente na redução do volume de poros na faixa microporosa, sugerindo que o metal está majoritariamente distribuído em poros com diâmetro inferior a 2 nm, com uma pequena fração localizada no início da região mesoporosa (< 3 nm). Em contraste, a complexação de Cu ao pyCTFmeso não afeta significativamente o volume de poros microporosos, mas provoca uma redução expressiva no intervalo de 2,5 a 6,5 nm, sugerindo que o Cu está distribuído exclusivamente na região mesoporosa.

Essas diferenças texturais entre os materiais antes e após a complexação de cobre, aliadas às respectivas atividades catalíticas observadas, indicam que a distribuição de tamanho de poros do suporte exerce papel determinante na eficiência catalítica da reação de produção de 2-HD a partir de octanol. A menor atividade relativa do Cu@pyCTFmicro pode ser atribuída, possivelmente, à limitação difusional imposta pela estrutura microporosa, que dificulta o acesso dos reagentes aos sítios ativos e a liberação dos produtos. Por outro lado, o Cu@pyCTFmeso, com estrutura predominantemente mesoporosa, favorece a difusão molecular, resultando em maior acessibilidade aos sítios catalíticos e, conseqüentemente, em melhor atividade catalítica.

Além disso, a atividade catalítica do pyCTFmeso complexado com Cu pode ser comparada à de outro suporte mesoporoso, o mdbCTF. Ambos os materiais apresentam estrutura mesoporosa, característica essencial para o desempenho catalítico na reação em estudo conforme detalhado anteriormente. No entanto, diferem quanto aos sítios de coordenação: enquanto o pyCTFmeso possui unidades de bipyridina-triazina, o mdbCTF apresenta grupos malonila como ligantes, conforme ilustrado no Esquema 4.5.

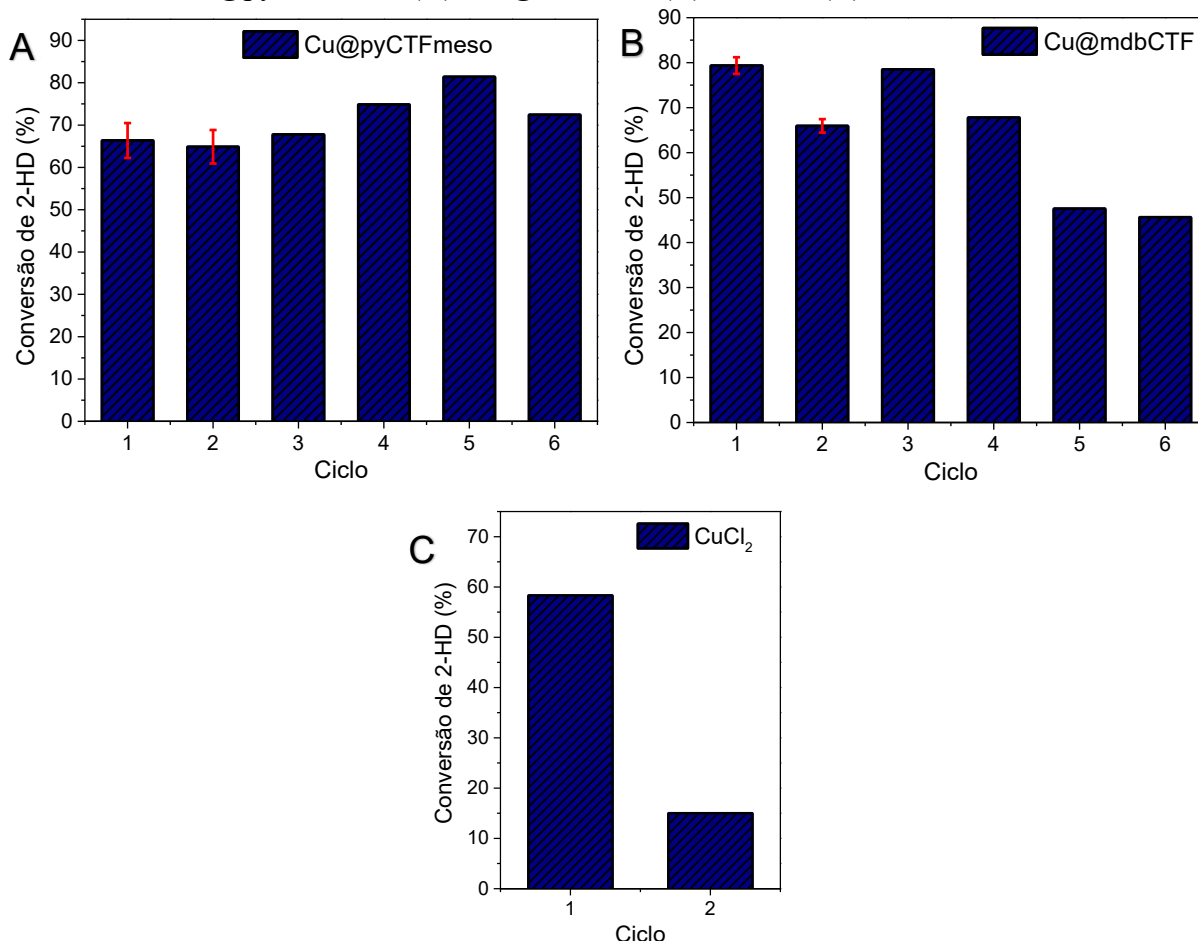
Assim como o Cu@pyCTFmeso, o Cu@mdbCTF demonstrou elevada eficiência na reação de formação de 2-HD, conforme evidenciado nas Entradas 8 e 9. Quando o catalisador é empregado em uma proporção equivalente a aproximadamente 0,22 mol% de Cu em relação ao octanol, são obtidos rendimentos de 2-HD próximos a 80%. No entanto, ao reduzir a carga catalítica para 0,085 mol%, a formação de 2-HD diminui significativamente, alcançando cerca de 57%. Esses resultados evidenciam que, entre os três materiais contendo Cu avaliados, a estrutura física do suporte, especialmente os parâmetros texturais, exerce maior influência sobre a atividade catalítica do que a natureza química dos sítios de coordenação.

A elevada atividade catalítica dos materiais Cu@pyCTFmeso e Cu@mdbCTF torna-se ainda mais evidente quando comparada ao desempenho de uma fonte homogênea de Cu(II), conforme indicado na Entrada 10. Ambos os sistemas heterogêneos apresentaram conversões superiores na formação de 2-HD, demonstrando que a imobilização do metal em suportes estruturados não compromete sua eficiência, mas promove um incremento significativo na atividade. Adicionalmente, foram avaliadas condições utilizando Cu metálico (Entrada 11) e na ausência de metal (Entrada 12), onde em ambos os casos não se observou formação do produto desejado.

A estabilidade e reutilização dos materiais Cu@pyCTFmeso e Cu@mdbCTF foram avaliadas ao longo de múltiplos ciclos reacionais, conforme ilustrado na Figura 4.31. Após cada ciclo, os catalisadores foram recuperados por extração do meio reacional com solvente orgânico, seguidos de lavagem com água e posterior secagem. Importante destacar que os

materiais foram reutilizados diretamente, sem qualquer etapa adicional de reativação ou tratamento térmico.

Figura 4.31. Perfil dos experimentos de reciclo na conversão de octanal em 2-HD utilizando os catalisadores Cu@pyCTFmeso (A), Cu@mdbCTF (B) e CuCl₂ (C).



Fonte: elaborado pelo autor.

O catalisador Cu@pyCTFmeso demonstrou excelente estabilidade ao longo de seis ciclos reacionais consecutivos, sem qualquer perda de desempenho. Notavelmente, observou-se um leve incremento na conversão para 2-HD, passando de 66,36% no primeiro ciclo para 81,41% no quinto. Esse fenômeno de aumento gradual da atividade catalítica já foi relatado por Hernández e colaboradores, ao empregar hidrotalcitas contendo óxidos mistos de Ni e Cu, bem como nanopartículas de óxidos mistos de Ni e Cu suportadas em alumina.^{29,30}

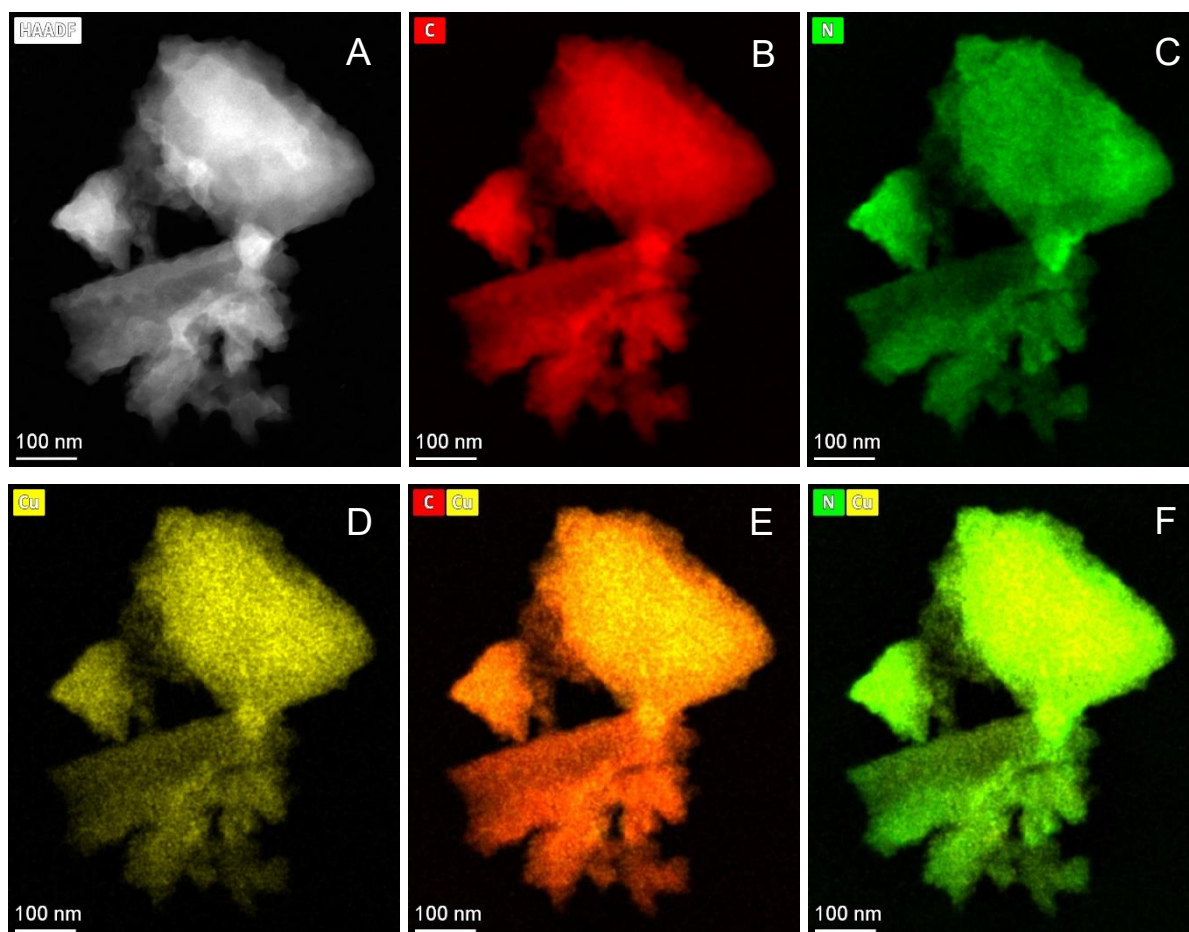
Em contraste com o comportamento estável observado para o Cu@pyCTFmeso, o catalisador Cu@mdbCTF apresentou uma queda progressiva na eficiência catalítica ao longo dos ciclos de reutilização. No sexto ciclo, a conversão para 2-HD foi de aproximadamente 46%, o que representa uma redução de cerca de 42% em relação à atividade inicial, próxima de 80%.

Para fins comparativos, foi avaliada a reutilização de uma fonte homogênea de cobre (CuCl_2) na reação de Guerbet. Observou-se que, já após o primeiro ciclo reacional, ocorre a formação visível de $\text{Cu}(0)$ no interior do tubo reacional, evidenciando a redução e consequente desativação do catalisador. Como resultado, a eficiência catalítica na reutilização foi drasticamente comprometida, com a conversão para 2-HD limitada a apenas 15%. Essa observação destaca o papel essencial do suporte sólido na estabilização do centro metálico ativo.

Os perfis de reuso dos catalisadores indicam que os sítios de coordenação exercem papel determinante na estabilização das espécies ativas de Cu durante a reação de Guerbet. Observa-se que os grupos malonila favorecem a desativação progressiva do Cu, resultando em perda de atividade ao longo dos ciclos reacionais. Em contraste, os grupos triazina-piridina demonstram maior capacidade de estabilização do centro metálico, mantendo a atividade catalítica estável por até cinco reutilizações, com um leve incremento na conversão ao longo dos ciclos.

Com o objetivo de evidenciar o papel do suporte na estabilização do centro metálico, foram realizadas análises de HAADF-STEM combinadas a EDX do material $\text{Cu@pyCTF}_{\text{meso}}$ após o segundo ciclo reacional (Figura 4.32). Ao comparar com a imagem obtida do material antes do uso (Figura 4.24), observa-se uma distribuição homogênea de Cu ao longo da partícula, sem sinais de formação de aglomerados metálicos pronunciados. Esses resultados indicam que o suporte CTF atua de forma eficaz na ancoragem e dispersão das espécies de Cu, inibindo a formação de partículas metálicas de $\text{Cu}(0)$ de maiores dimensões associado à desativação catalítica.

Figura 4.32. Imagem HAADF-STEM do Cu@pyCTFmeso após primeiro reciclo (A) e imagens de mapeamento EDX correspondentes para carbono (B), nitrogênio (C), cobre (D), carbono e cobre (E) e nitrogênio e cobre (F).



Fonte: elaborado pelo autor.

4.4 CONCLUSÕES

Neste trabalho, foi investigada a complexação de Cu com CTFs visando sua aplicação como catalisadores heterogêneos na reação de Guerbet para a formação de 2-hexildecanol a partir do octanol. Para isso, foram selecionados três materiais: dois CTFs contendo unidades triazina-piridina com características mesoporosa e microporosa, e um CTF contendo unidades malonila, com estrutura mesoporosa.

A síntese dos materiais foi realizada com sucesso a partir de metodologias previamente descritas na literatura, com a formação das estruturas confirmada por diversas técnicas de caracterização, incluindo FTIR, XRPD, TGA, análise elementar e fisisorção de N₂. As metodologias de complexação de Cu aos suportes foram bem-sucedidas, conforme demonstrado pelas análises de XRF, que permitiram quantificar o teor de metal incorporado. Imagens obtidas por HAADF-STEM-EDX revelaram alta dispersão do Cu ao longo dos suportes, indicando distribuição uniforme e sem presença de aglomerados evidentes.

Foi conduzido um estudo sistemático avaliando parâmetros como composição e proporção da base adicionada, tempo reacional, temperatura e razão entre CTF e octanol. Os resultados demonstraram elevada eficiência catalítica na produção de 2-HD, com conversão de aproximadamente 80% em 4 horas de reação a 200 °C utilizando o material Cu@mdbCTF. Além disso, foram observados valores de TON superiores a 2000 com o catalisador Cu@pyCTFmeso, evidenciando a alta atividade do sistema catalítico nas condições exploradas.

O estudo evidenciou a importância das propriedades texturais do suporte na atividade catalítica. CTFs contendo os mesmos sítios de coordenação, mas com estrutura mesoporosa, apresentaram desempenho superior em relação ao material microporoso, possivelmente devido a restrição à difusão dos reagentes e produtos durante a reação. Além disso, a natureza dos sítios de coordenação mostrou-se determinante na estabilização das espécies ativas de Cu: enquanto os grupos triazina-piridina mantêm a atividade catalítica ao longo dos ciclos, os grupos malonila não são capazes de evitar a desativação do metal.

Este trabalho representa uma contribuição inédita na aplicação de CTFs como suportes catalíticos em reações de Guerbet. Os resultados demonstram que esses materiais possuem propriedades químicas e físicas ajustáveis, capazes de promover alta eficiência catalítica e estabilização das espécies metálicas frente à desativação, abrindo novas perspectivas para o desenvolvimento de catalisadores heterogêneos baseados em CTFs.

4.5 REFERÊNCIAS

1. Balakrishnan, M. *et al.* Novel pathways for fuels and lubricants from biomass optimized using life-cycle greenhouse gas assessment. *Proc. Natl. Acad. Sci.* **112**, 7645–7649 (2015).
2. Cook, A. & Newman, S. G. Alcohols as Substrates in Transition-Metal-Catalyzed Arylation, Alkylation, and Related Reactions. *Chem. Rev.* **124**, 6078–6144 (2024).
3. Gabriëls, D., Hernández, W. Y., Sels, B., Van Der Voort, P. & Verberckmoes, A. Review of catalytic systems and thermodynamics for the Guerbet condensation reaction and challenges for biomass valorization. *Catal. Sci. Technol.* **5**, 3876–3902 (2015).
4. Zhang, Q., Li, X. & Dong, J. Synthesis of narrow-distributed Guerbet dodecyl alcohol ethoxylates on Ca(OAc)₂ catalyst and their surface properties. *J. Mol. Liq.* **407**, 125102 (2024).
5. Biermann, M., Gruß, H., Hummel, W. & Gröger, H. Guerbet Alcohols: From Processes under Harsh Conditions to Synthesis at Room Temperature under Ambient Pressure. *ChemCatChem* **8**, 895–899 (2016).
6. Guerbet, M. Action des alcool éthylique, isobutylique, isoamylique sur leurs dérivés sodés. *CR Acad Sci Paris* **128:511**, 1002 (1899).
7. Sulzbacher, M. THE GUERBET REACTION OF CETYL ALCOHOL. *J. Appl. Chem.* **5**, 637–641 (1955).
8. Xu, Q., Chen, J. & Liu, Q. Aldehyde-Catalyzed Transition Metal-Free Dehydrative β - Alkylation of Methyl Carbinols with Alcohols. *Adv. Synth. Catal.* **355**, 697–704 (2013).
9. Waykole, C., Bhowmick, D. & Pratap, A. Synthetic Base Stock Based on Guerbet Alcohols. *J. Am. Oil Chem. Soc.* **91**, 1407–1416 (2014).
10. Yates, J. E. Process for condensation of alcohols, United States Patent, US3979466A.
11. Wingad, R. L., Gates, P. J., Street, S. T. G. & Wass, D. F. Catalytic Conversion of Ethanol to *n* -Butanol Using Ruthenium P–N Ligand Complexes. *ACS Catal.* **5**, 5822–5826 (2015).
12. Chakraborty, S., Piszal, P. E., Hayes, C. E., Baker, R. T. & Jones, W. D. Highly Selective Formation of *n* -Butanol from Ethanol through the Guerbet Process: A Tandem Catalytic Approach. *J. Am. Chem. Soc.* **137**, 14264–14267 (2015).
13. Xie, Y., Ben-David, Y., Shimon, L. J. W. & Milstein, D. Highly Efficient Process for Production of Biofuel from Ethanol Catalyzed by Ruthenium Pincer Complexes. *J. Am. Chem. Soc.* **138**, 9077–9080 (2016).
14. Matsu-ura, T., Sakaguchi, S., Obora, Y. & Ishii, Y. Guerbet Reaction of Primary Alcohols Leading to β -Alkylated Dimer Alcohols Catalyzed by Iridium Complexes. *J. Org. Chem.* **71**, 8306–8308 (2006).
15. Ng, T. W., Liao, G., Lau, K. K., Pan, H. & Zhao, Y. Room-Temperature Guerbet Reaction with Unprecedented Catalytic Efficiency and Enantioselectivity. *Angew. Chem. Int. Ed.* **59**, 11384–11389 (2020).

16. Wang, K. *et al.* Asymmetric Guerbet Reaction to Access Chiral Alcohols. *Angew. Chem. Int. Ed.* **59**, 11408–11415 (2020).
17. Liu, T., Wang, L., Wu, K. & Yu, Z. Manganese-Catalyzed β -Alkylation of Secondary Alcohols with Primary Alcohols under Phosphine-Free Conditions. *ACS Catal.* **8**, 7201–7207 (2018).
18. Bettoni, L., Gaillard, S. & Renaud, J.-L. Iron-Catalyzed β -Alkylation of Alcohols. *Org. Lett.* **21**, 8404–8408 (2019).
19. Zhang, S.-Q. *et al.* Ligand-controlled phosphine-free Co(II)-catalysed cross-coupling of secondary and primary alcohols. *Tetrahedron* **75**, 130640 (2019).
20. Nandi, P. G., Thombare, P., Prathapa, S. J. & Kumar, A. Pincer-Cobalt-Catalyzed Guerbet-Type β -Alkylation of Alcohols in Air under Microwave Conditions. *Organometallics* **41**, 3387–3398 (2022).
21. Liu, J., Li, W., Li, Y., Liu, Y. & Ke, Z. Selective C-alkylation Between Alcohols Catalyzed by N-Heterocyclic Carbene Molybdenum. *Chem. – Asian J.* **16**, 3124–3128 (2021).
22. Liao, S. *et al.* Copper-catalyzed C-alkylation of secondary alcohols and methyl ketones with alcohols employing the aerobic relay race methodology. *Org. Biomol. Chem.* **10**, 2973 (2012).
23. Arora, V., Narjinari, H. & Kumar, A. Pincer-Nickel Catalyzed Selective Guerbet-Type Reactions. *Organometallics* **40**, 2870–2880 (2021).
24. Babu, R., Subaramanian, M., Midya, S. P. & Balaraman, E. Nickel-Catalyzed Guerbet Type Reaction: C-Alkylation of Secondary Alcohols *via* Double (de)Hydrogenation. *Org. Lett.* **23**, 3320–3325 (2021).
25. Carlini, C., Macinai, A., Raspolli Galletti, A. M. & Sbrana, G. Selective synthesis of 2-ethyl-1-hexanol from n-butanol through the Guerbet reaction by using bifunctional catalysts based on copper or palladium precursors and sodium butoxide. *J. Mol. Catal. Chem.* **212**, 65–70 (2004).
26. Kulkarni, N. V., Brennessel, W. W. & Jones, W. D. Catalytic Upgrading of Ethanol to *n*-Butanol *via* Manganese-Mediated Guerbet Reaction. *ACS Catal.* **8**, 997–1002 (2018).
27. Wu, X. *et al.* Catalytic Upgrading of Ethanol to *n*-Butanol: Progress in Catalyst Development. *ChemSusChem* **11**, 71–85 (2018).
28. Matsuda, M. & Horio, M. Process for preparation of Guerbet alcohols. (1985).
29. Hernández, W. Y., De Vlieger, K., Van Der Voort, P. & Verberckmoes, A. Ni–Cu Hydrotalcite-Derived Mixed Oxides as Highly Selective and Stable Catalysts for the Synthesis of β -Branched Bioalcohols by the Guerbet Reaction. *ChemSusChem* **9**, 3196–3205 (2016).
30. Hernández, W. Y., De Vlieger, K., Clerick, S., Van Der Voort, P. & Verberckmoes, A. One-pot preparation of Ni–Cu nanoparticles supported on γ -Al₂O₃ as selective and stable catalyst for the Guerbet reaction of 1-octanol. *Catal. Commun.* **98**, 94–97 (2017).

31. Kozlowski, J. T. & Davis, R. J. Heterogeneous Catalysts for the Guerbet Coupling of Alcohols. *ACS Catal.* **3**, 1588–1600 (2013).
32. Xue, M., Jin, Z., Yang, B., Xia, C. & Zhu, G. Boosting Higher Alcohols Selectivity via Regulating Basicity of Ni/Hydroxyapatite in Ethanol Upgrading. *ACS Catal.* **14**, 12654–12663 (2024).
33. Zhang, Q., Dong, J., Liu, Y., Wang, Y. & Cao, Y. Towards a green bulk-scale biobutanol from bioethanol upgrading. *J. Energy Chem.* **25**, 907–910 (2016).
34. Neumann, C. N., Rozeveld, S. J., Yu, M., Rieth, A. J. & Dincă, M. Metal–Organic Framework-Derived Guerbet Catalyst Effectively Differentiates between Ethanol and Butanol. *J. Am. Chem. Soc.* **141**, 17477–17481 (2019).
35. Jiang, D. *et al.* Multifunctional Pd@UiO-66 Catalysts for Continuous Catalytic Upgrading of Ethanol to *n*-Butanol. *ACS Catal.* **8**, 11973–11978 (2018).
36. Cirujano, F. G. & Llabrés i Xamena, F. X. Tuning the Catalytic Properties of UiO-66 Metal–Organic Frameworks: From Lewis to Defect-Induced Brønsted Acidity. *J. Phys. Chem. Lett.* **11**, 4879–4890 (2020).
37. Rozhko, E., Bavykina, A., Osadchii, D., Makkee, M. & Gascon, J. Covalent organic frameworks as supports for a molecular Ni based ethylene oligomerization catalyst for the synthesis of long chain olefins. *J. Catal.* **345**, 270–280 (2017).
38. Jena, H. S. *et al.* Acetylacetone Covalent Triazine Framework: An Efficient Carbon Capture and Storage Material and a Highly Stable Heterogeneous Catalyst. *Chem. Mater.* **30**, 4102–4111 (2018).
39. Osterrieth, J. W. M. *et al.* How Reproducible are Surface Areas Calculated from the BET Equation? *Adv. Mater.* **34**, 2201502 (2022).
40. Palkovits, R., Antonietti, M., Kuhn, P., Thomas, A. & Schüth, F. Solid Catalysts for the Selective Low-Temperature Oxidation of Methane to Methanol. *Angew. Chem. Int. Ed.* **48**, 6909–6912 (2009).
41. Bavykina, A. V., Goesten, M. G., Kapteijn, F., Makkee, M. & Gascon, J. Efficient production of hydrogen from formic acid using a Covalent Triazine Framework supported molecular catalyst. *ChemSusChem* **8**, 809–812 (2015).
42. Wu, C. *et al.* In Situ Nitrogen-Doped Covalent Triazine-Based Multiporous Cross-Linking Framework for High-Performance Energy Storage. *Adv. Electron. Mater.* **6**, 2000253 (2020).
43. Osadchii, D. Yu., Olivos-Suarez, A. I., Bavykina, A. V. & Gascon, J. Revisiting Nitrogen Species in Covalent Triazine Frameworks. *Langmuir* **33**, 14278–14285 (2017).
44. Iwase, K., Yoshioka, T., Nakanishi, S., Hashimoto, K. & Kamiya, K. Copper-Modified Covalent Triazine Frameworks as Non-Noble-Metal Electrocatalysts for Oxygen Reduction. *Angew. Chem. Int. Ed.* **54**, 11068–11072 (2015).

45. Kim, J. *et al.* Branched Copper Oxide Nanoparticles Induce Highly Selective Ethylene Production by Electrochemical Carbon Dioxide Reduction. *J. Am. Chem. Soc.* **141**, 6986–6994 (2019).
46. Chusuei, C. C., Brookshier, M. A. & Goodman, D. W. Correlation of Relative X-ray Photoelectron Spectroscopy Shake-up Intensity with CuO Particle Size. *Langmuir* **15**, 2806–2808 (1999).
47. Nagata, T. *et al.* *N*, *N*-Dimethylformamide-stabilized ruthenium nanoparticle catalyst for β -alkylated dimer alcohol formation *via* Guerbet reaction of primary alcohols. *RSC Adv.* **12**, 16599–16603 (2022).
48. Özer, H., Arslan, D. & Öztürk, B. Ö. Dehydrogenative alcohol coupling and one-pot cross metathesis/dehydrogenative coupling reactions of alcohols using Hoveyda–Grubbs catalysts. *New J. Chem.* **45**, 5992–6000 (2021).

Conclusão

A descoberta dos *Covalent triazine frameworks* (CTFs) em 2008 representou um avanço significativo na engenharia de materiais porosos, impulsionando aplicações em catálise, separação e captura de gases, armazenamento de energia, entre outras, graças às suas propriedades físico-químicas únicas. O controle preciso da porosidade, obtido pela escolha criteriosa de precursores e condições sintéticas, é essencial para otimizar conversão e seletividade em reações químicas. Além disso, a elevada estabilidade térmica e química dos CTFs permite seu uso em ambientes reacionais diversos, viabilizando a incorporação de nanopartículas metálicas e óxidos, bem como a coordenação de metais de transição por meio de grupos funcionais presentes na estrutura, ampliando seu potencial em catálise molecular.

Dito isto, este trabalho concentrou-se na funcionalização de CTFs com espécies metálicas não nobres, visando a valorização de compostos em produtos de interesse industrial. Na primeira seção de desenvolvimento, CTFs foram empregados como suportes para óxidos metálicos em catálise básica. Embora óxidos alcalinos terrosos suportados em CTFs tenham sido previamente utilizados com sucesso como catalisadores, sua baixa estabilidade, especialmente em meio aquoso, limita sua aplicabilidade. Para contornar essa limitação, foi proposta a modificação dos CTFs com óxido de magnésio, cuja estabilidade foi validada em condições adversas. Os materiais obtidos foram otimizados para maximizar a basicidade sem comprometer a porosidade original, demonstrando desempenho catalítico eficiente em reações em fase líquida como condensação aldólica de aldeídos de cadeia longa, transesterificação de ésteres e degradação de organofosforados. A elevada eficácia na degradação do pesticida persistente paraoxon-etil foi corroborada por modelagem computacional, que evidenciou interações favoráveis entre os reagentes e os poros do material, permitindo a proposição de mecanismos reacionais. As aplicações abordadas neste estudo representam apenas uma fração do potencial dos CTFs funcionalizados. A basicidade induzida abre perspectivas promissoras para captura e conversão de CO₂, além de reações em fase gasosa. Ademais, diferentes CTFs com diferentes propriedades de porosidade poderão ser explorados para a incorporação de partículas básicas, incluindo óxidos de metais alcalino-terrosos estáveis, ampliando ainda mais o escopo de aplicações catalíticas desses materiais. Por fim, este estudo representa um avanço significativo na indução de propriedades únicas aos CTFs, como a alta basicidade aliada a estabilidade estrutural, que podem ser sinergicamente integradas a outras funcionalidades,

abrindo novas possibilidades de aplicação em áreas emergentes da catálise, como foto e eletrocatalise.

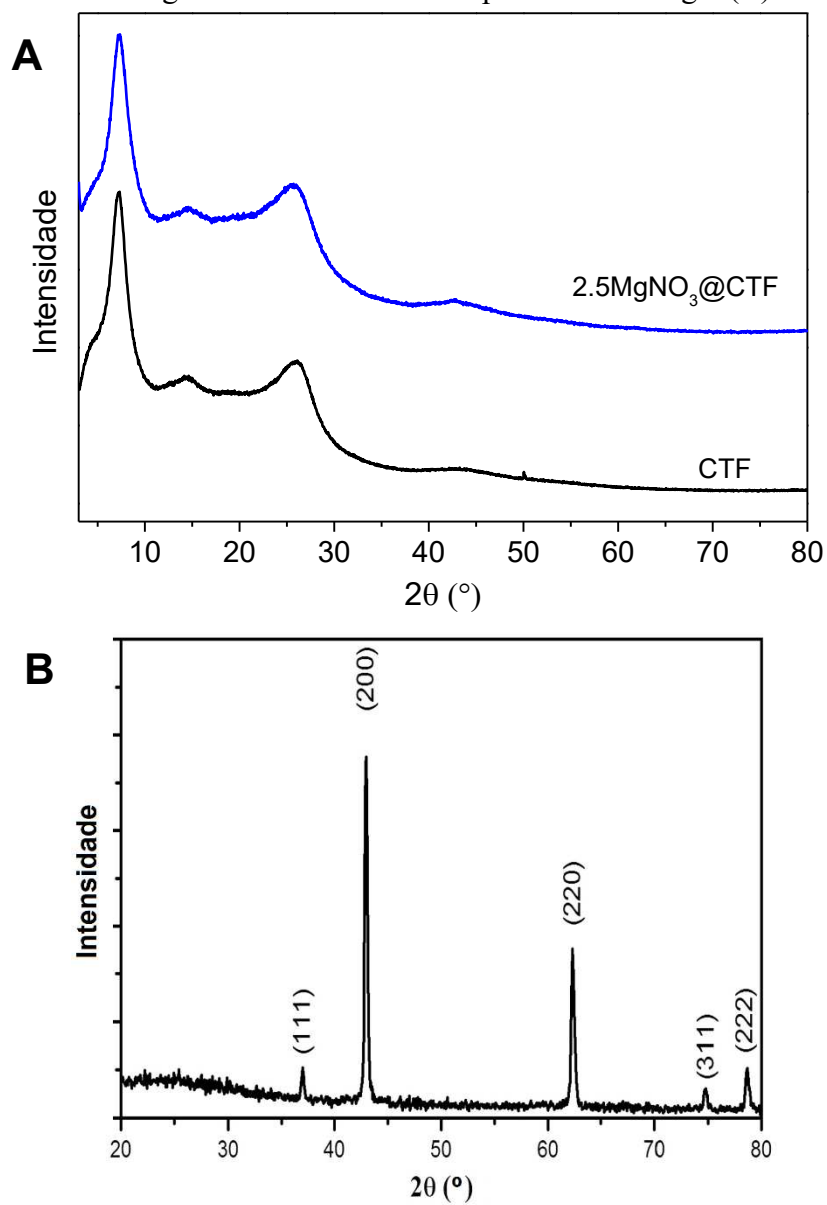
Na segunda etapa do desenvolvimento, CTFs com distintas propriedades físicas e químicas foram investigados como agentes complexantes de Cu (II) e empregados como catalisadores na reação de Guerbet, visando a formação de 2-hexildecanol a partir de octanol. Foram sintetizados dois CTFs contendo unidades triazina-piridina, sendo um predominantemente mesoporoso e outro microporoso, além de um terceiro CTF mesoporoso funcionalizado com grupo malonila, todos complexados com Cu(II). Os materiais mesoporosos apresentaram excelentes valores de conversão e TON, com rendimentos superiores aos obtidos por sistemas homogêneos, mesmo em concentrações reduzidas de metal. Em contrapartida, o CTF microporoso, apesar de conter maior teor de cobre, demonstrou desempenho catalítico inferior, possivelmente devido às limitações difusionais que restringem o acesso dos reagentes aos sítios ativos. Observou-se ainda que os diferentes sítios de coordenação presentes nos materiais tiveram pouca influência sobre a atividade catalítica inicial, mas desempenharam papel relevante na manutenção da atividade ao longo de múltiplos ciclos reacionais. De modo geral, o estudo demonstrou a viabilidade da aplicação de CTFs como catalisadores heterogêneos na reação de Guerbet, embora ainda haja espaço para investigações complementares, especialmente no que diz respeito à caracterização dos catalisadores após o uso e à avaliação do desempenho com diferentes substratos.

Em síntese, esta tese contribui para o avanço do conhecimento sobre o uso de CTFs em catálise, tanto na ampliação de sua aplicação como catalisadores básicos quanto na exploração de seu potencial em reações de Guerbet. Os resultados obtidos representam um passo significativo rumo à integração desses materiais em sistemas catalíticos voltados para processos industriais.

Apêndice

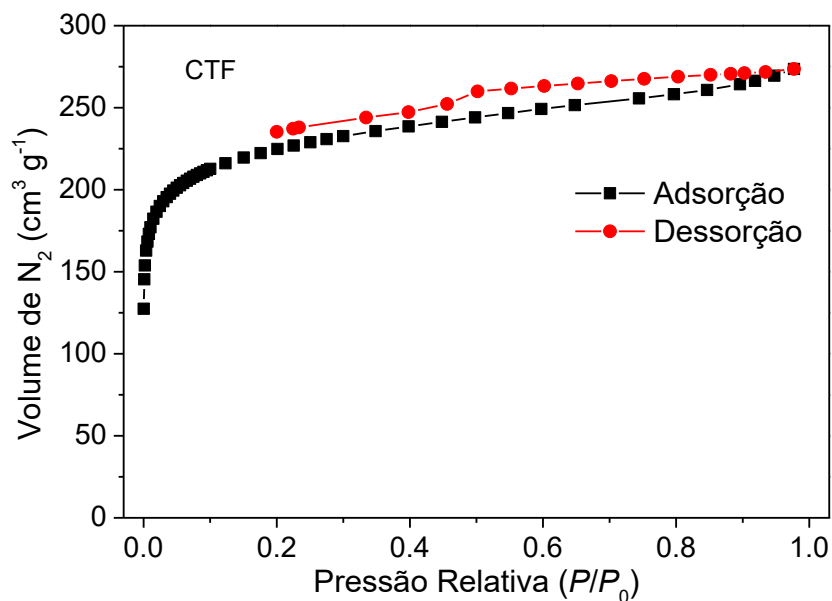
A.1 INFORMAÇÕES SUPLEMENTARES

Figura A3.1. Difratomogramas de XRPD do CTF (preto) e do $2.5\text{MgNO}_3\text{@CTF}$ (azul) (A).
Difratomograma de XRPD de nanopartículas de MgO (B).



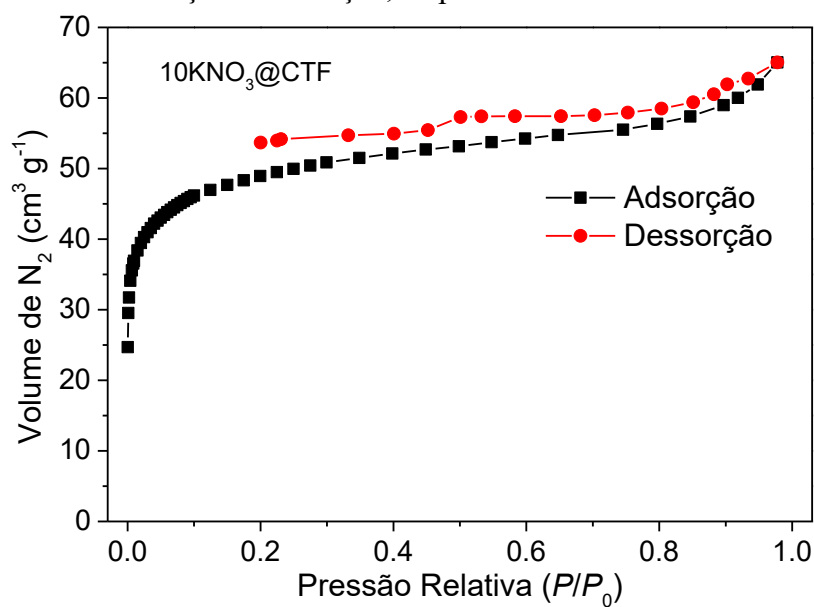
Fonte: (A) - elaborado pelo autor. (B) – Imagem de Bindhu, M. R. *et al* Mater. Lett. 166, 19–22 (2016).¹

Figura A3.2. Isoterma de adsorção/dessorção de N_2 do CTF. Os símbolos pretos e vermelhos representam adsorção e dessorção, respectivamente.



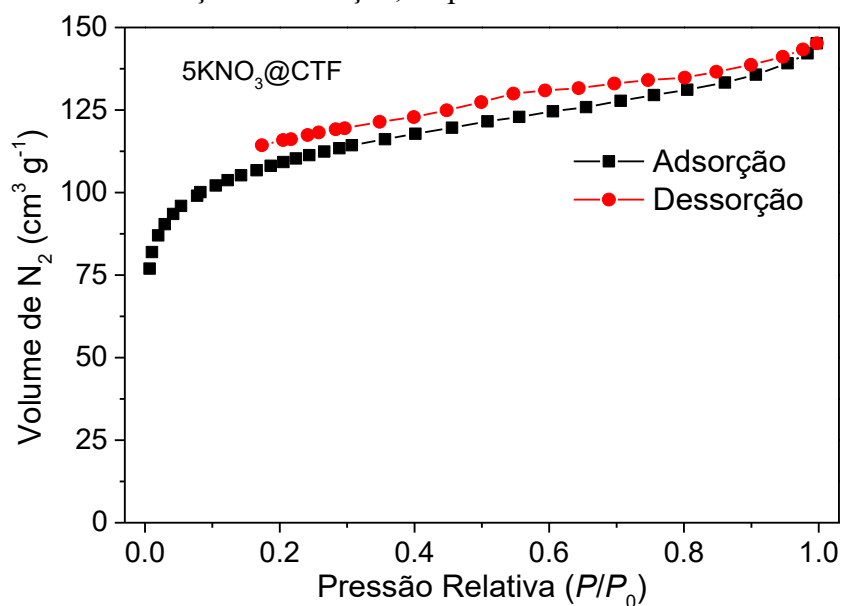
Fonte: elaborado pelo autor.

Figura A3.3. Isoterma de adsorção/dessorção de N_2 do $10KNO_3@CTF$. Os símbolos pretos e vermelhos representam adsorção e dessorção, respectivamente.



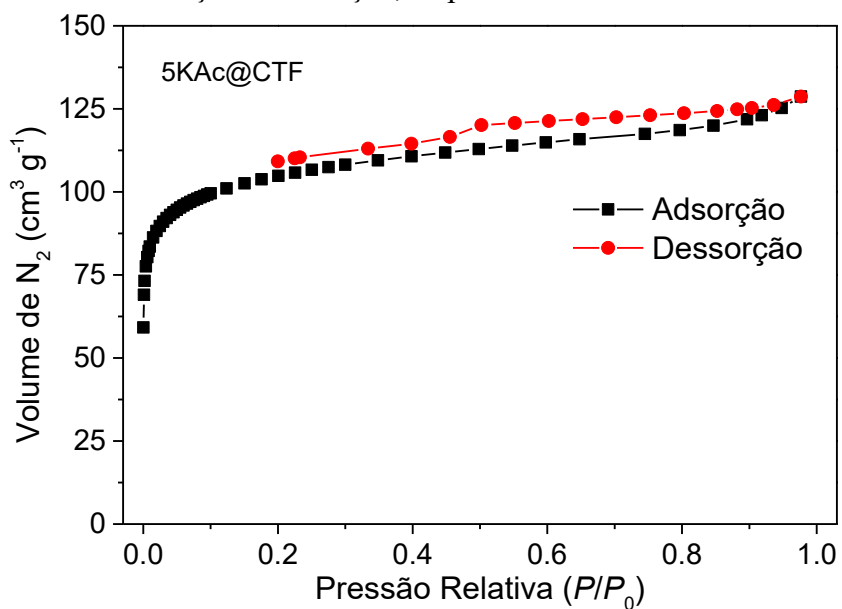
Fonte: elaborado pelo autor.

Figura A3.4. Isoterma de adsorção/dessorção de N₂ do 5KNO₃@CTF. Os símbolos pretos e vermelhos representam adsorção e dessorção, respectivamente.



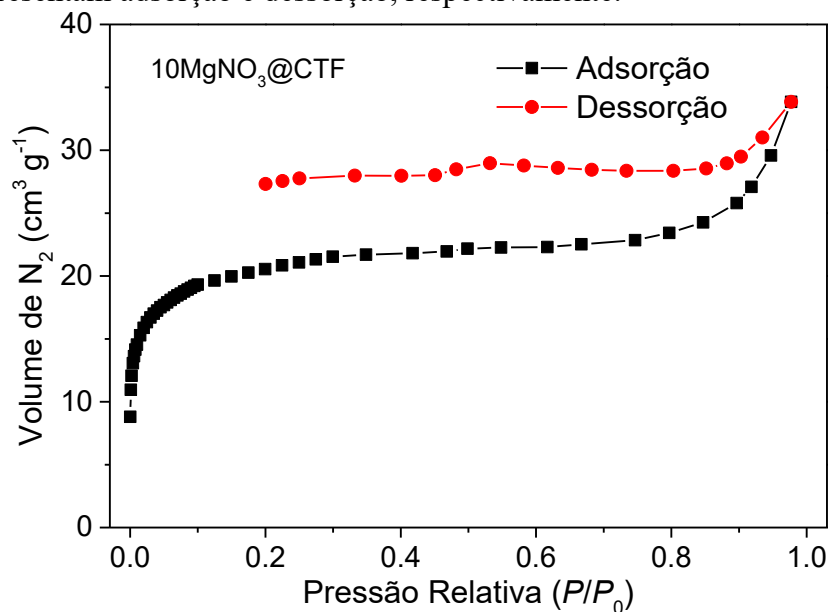
Fonte: elaborado pelo autor.

Figura A3.5. Isoterma de adsorção/dessorção de N₂ do 5KAc@CTF. Os símbolos pretos e vermelhos representam adsorção e dessorção, respectivamente.



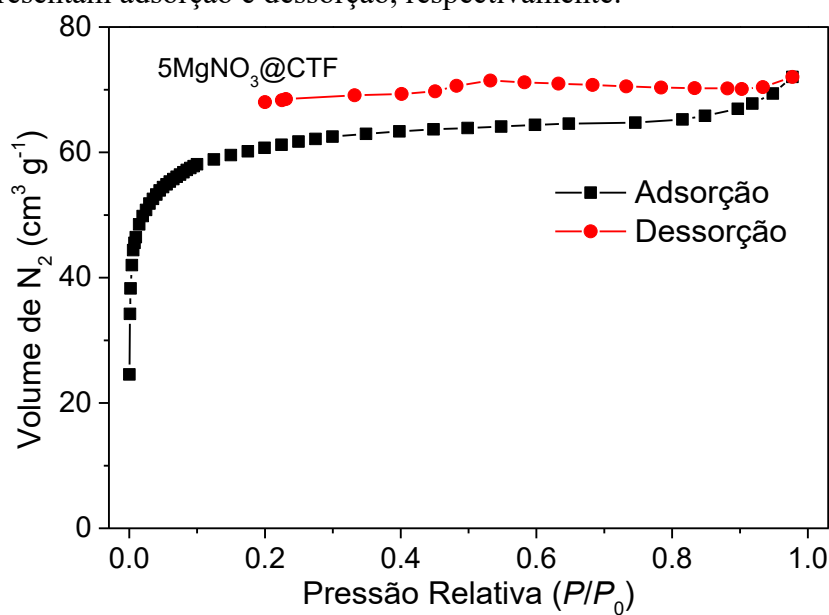
Fonte: elaborado pelo autor.

Figura A3.6. Isoterma de adsorção/dessorção de N₂ do 10MgNO₃@CTF. Os símbolos pretos e vermelhos representam adsorção e dessorção, respectivamente.



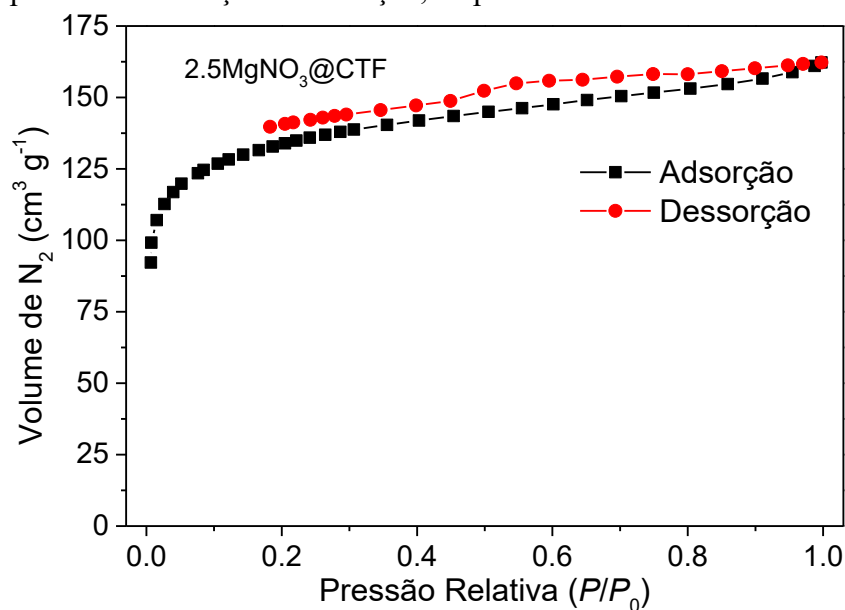
Fonte: elaborado pelo autor.

Figura A3.7. Isoterma de adsorção/dessorção de N₂ do 5MgNO₃@CTF. Os símbolos pretos e vermelhos representam adsorção e dessorção, respectivamente.



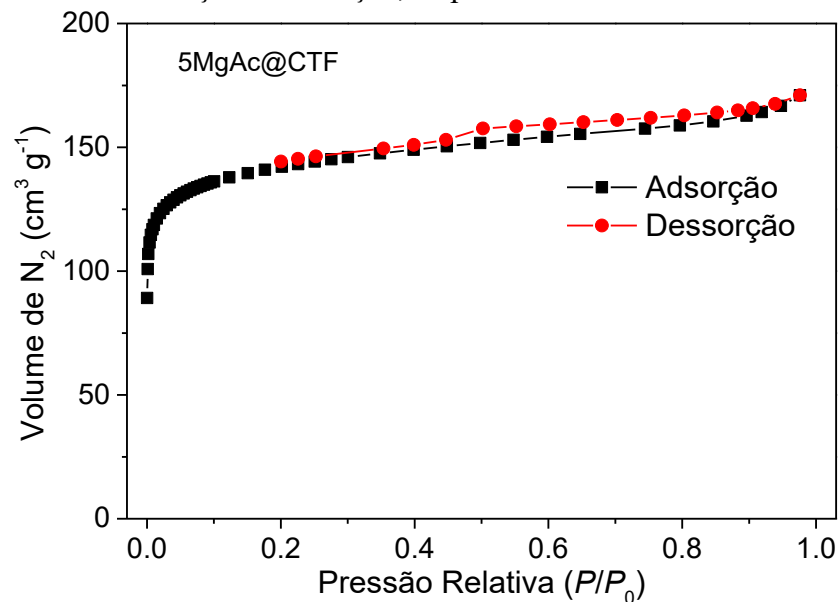
Fonte: elaborado pelo autor.

Figura A3.8. Isoterma de adsorção/dessorção de N_2 do $2.5MgNO_3@CTF$. Os símbolos pretos e vermelhos representam adsorção e dessorção, respectivamente.



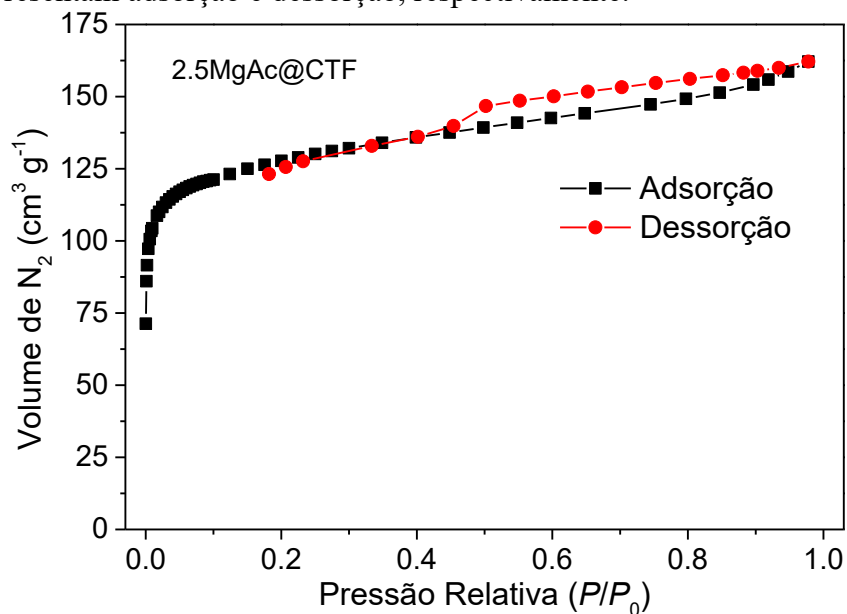
Fonte: elaborado pelo autor.

Figura A3.9. Isoterma de adsorção/dessorção de N_2 do $5MgAc@CTF$. Os símbolos pretos e vermelhos representam adsorção e dessorção, respectivamente.



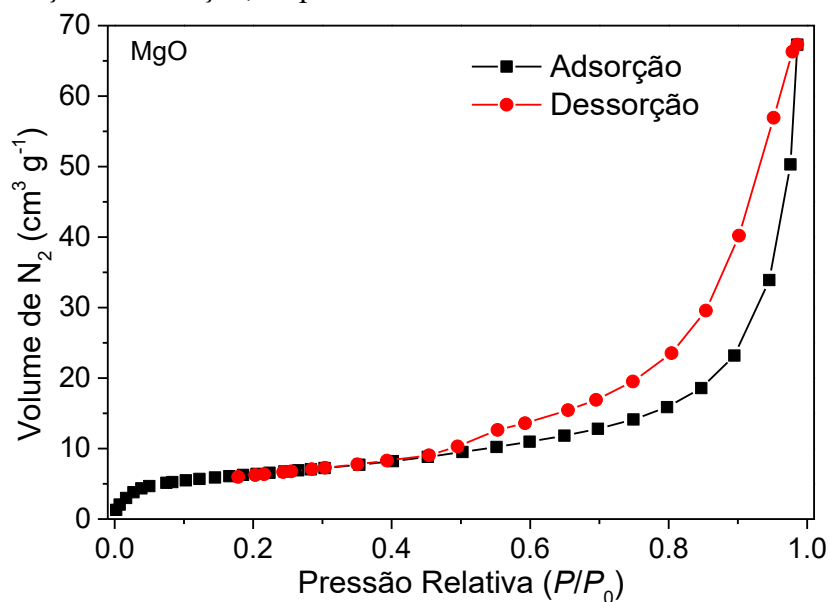
Fonte: elaborado pelo autor.

Figura A3.10. Isoterma de adsorção/dessorção de N₂ do 2.5MgAc@CTF. Os símbolos pretos e vermelhos representam adsorção e dessorção, respectivamente.



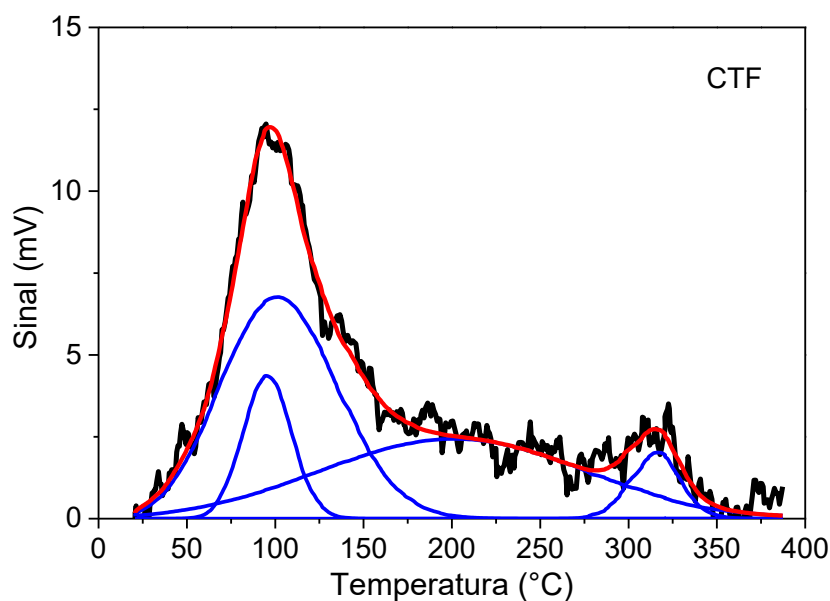
Fonte: elaborado pelo autor.

Figura A3.11. Isoterma de adsorção/dessorção de N₂ do MgO. Os símbolos pretos e vermelhos representam adsorção e dessorção, respectivamente.



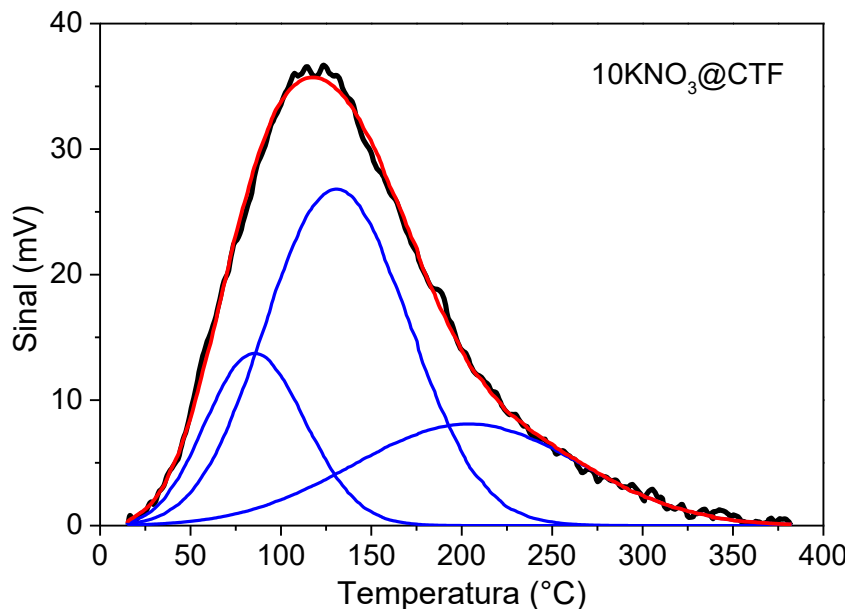
Fonte: elaborado pelo autor.

Figura A3.12. Perfil de CO₂-TPD do CTF. A linha preta representa o sinal experimental, as linhas azuis correspondem às curvas Gaussianas ajustadas ao sinal, e a linha vermelha ilustra a soma cumulativa.



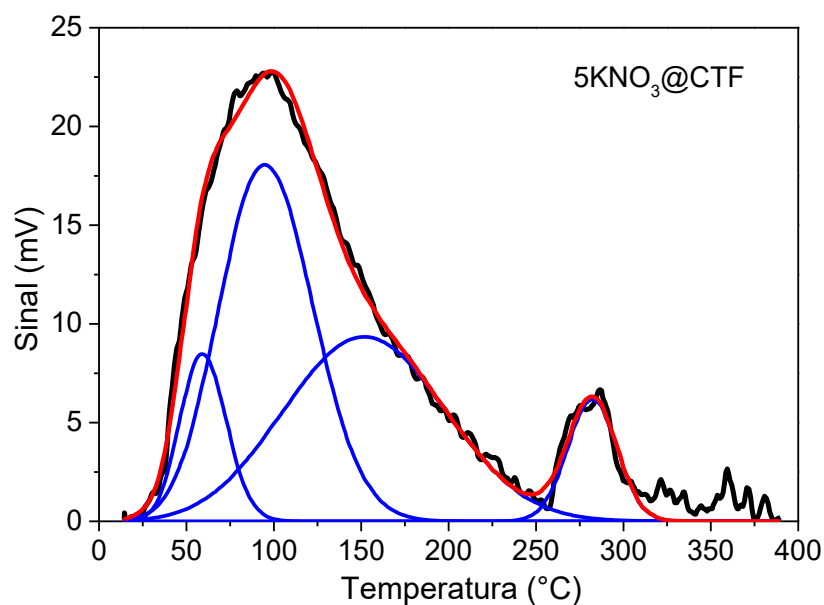
Fonte: elaborado pelo autor.

Figura A3.13. Perfil de CO₂-TPD do 10KNO₃@CTF. A linha preta representa o sinal experimental, as linhas azuis correspondem às curvas Gaussianas ajustadas ao sinal, e a linha vermelha ilustra a soma cumulativa.



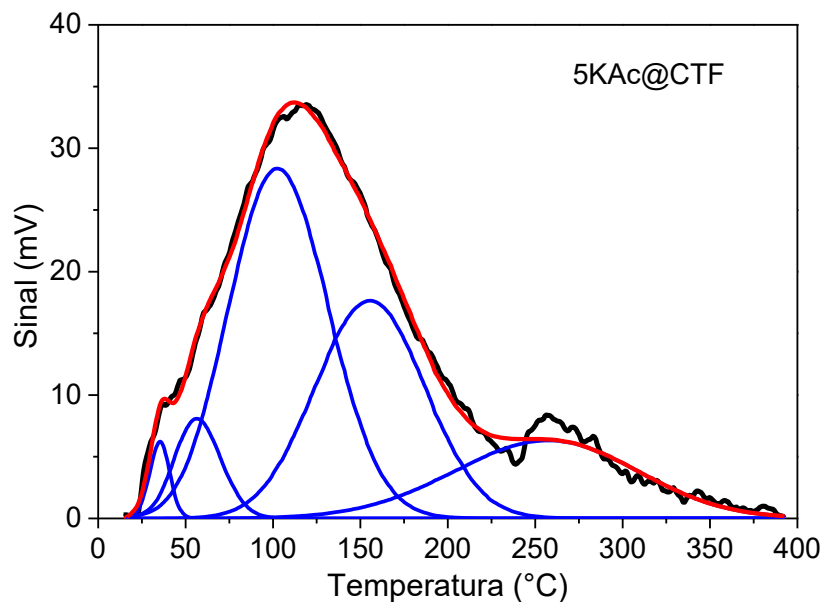
Fonte: elaborado pelo autor.

Figura A3.14. Perfil de CO₂-TPD do 5KNO₃@CTF. A linha preta representa o sinal experimental, as linhas azuis correspondem às curvas Gaussianas ajustadas ao sinal, e a linha vermelha ilustra a soma cumulativa.



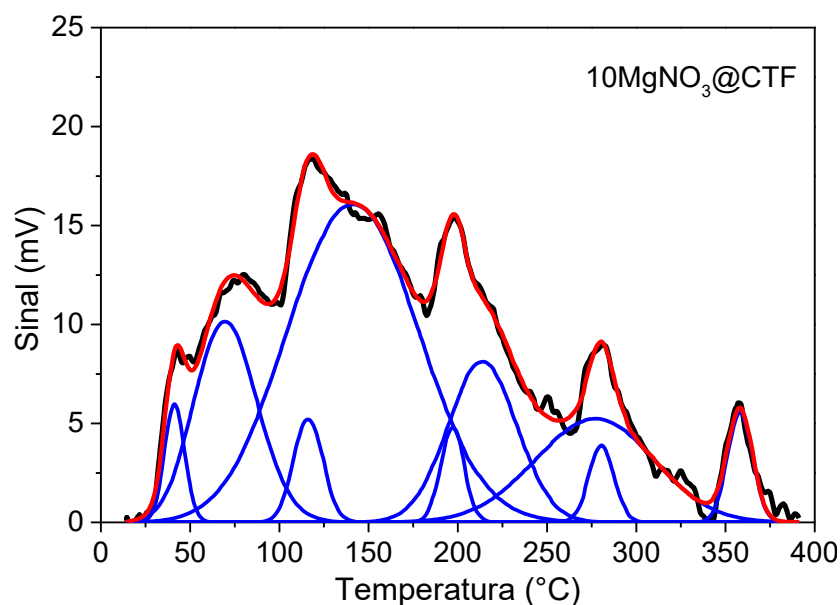
Fonte: elaborado pelo autor.

Figura A3.15. Perfil de CO₂-TPD do 5KAc@CTF. A linha preta representa o sinal experimental, as linhas azuis correspondem às curvas Gaussianas ajustadas ao sinal, e a linha vermelha ilustra a soma cumulativa.



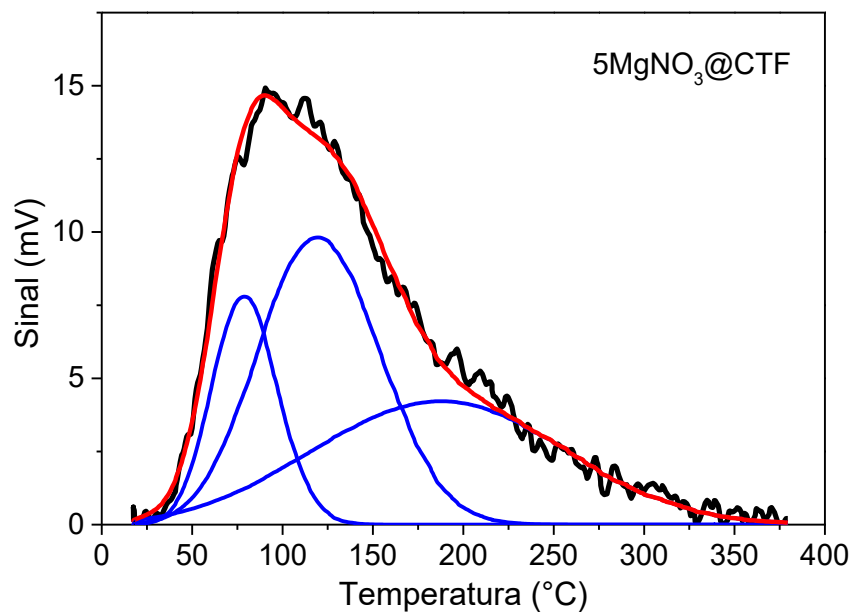
Fonte: elaborado pelo autor.

Figura A3.16. Perfil de CO₂-TPD do 10MgNO₃@CTF. A linha preta representa o sinal experimental, as linhas azuis correspondem às curvas Gaussianas ajustadas ao sinal, e a linha vermelha ilustra a soma cumulativa.



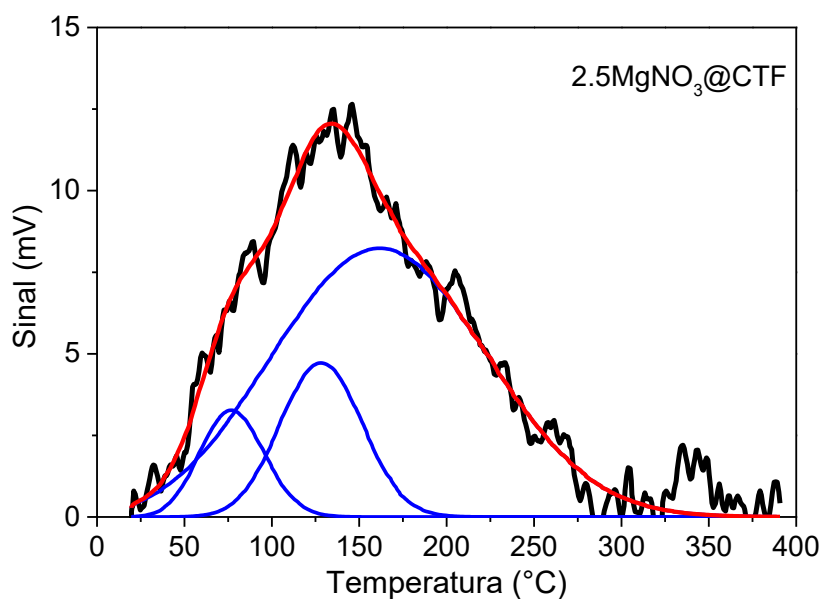
Fonte: elaborado pelo autor.

Figura A3.17. Perfil de CO₂-TPD do 5MgNO₃@CTF. A linha preta representa o sinal experimental, as linhas azuis correspondem às curvas Gaussianas ajustadas ao sinal, e a linha vermelha ilustra a soma cumulativa.



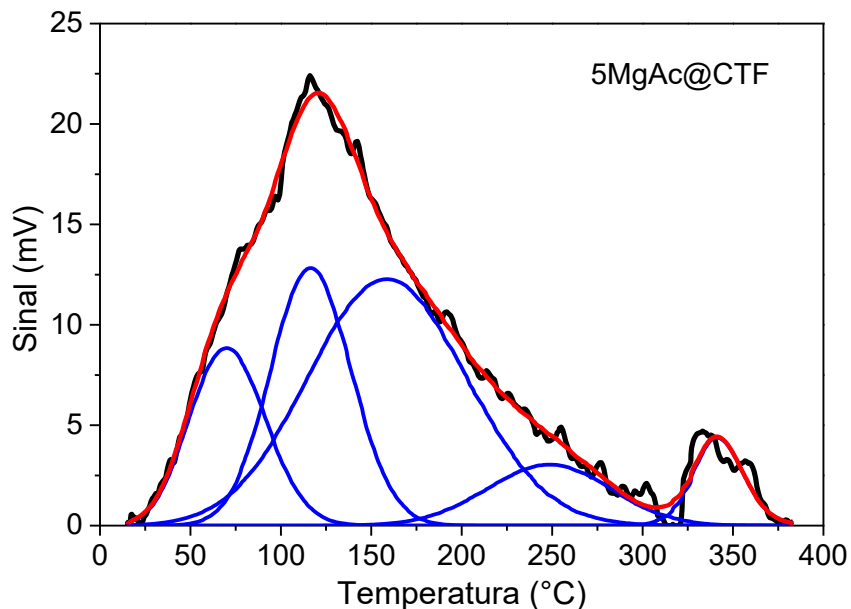
Fonte: elaborado pelo autor.

Figura A3.18. Perfil de CO₂-TPD do 2.5MgNO₃@CTF. A linha preta representa o sinal experimental, as linhas azuis correspondem às curvas Gaussianas ajustadas ao sinal, e a linha vermelha ilustra a soma cumulativa.



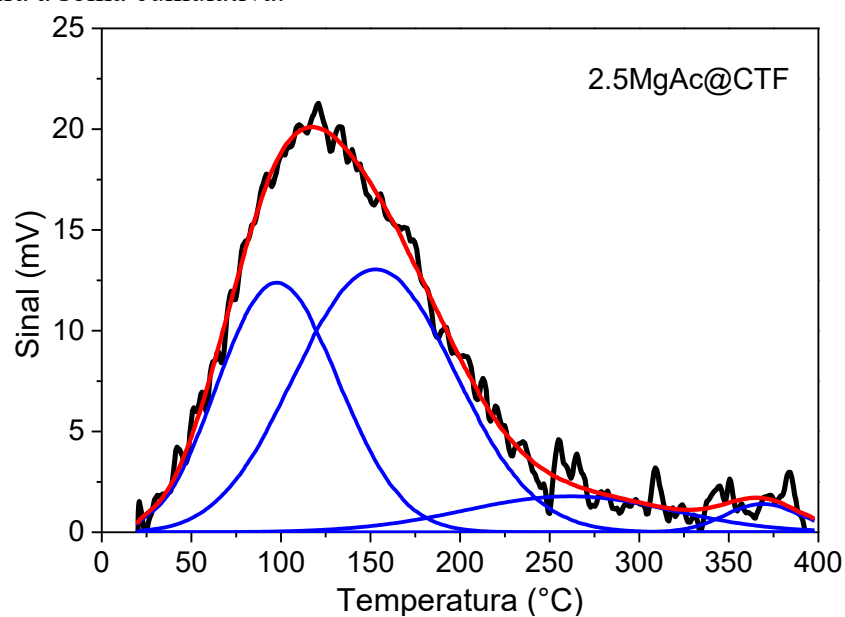
Fonte: elaborado pelo autor.

Figura A3.19. Perfil de CO₂-TPD do 5MgAc@CTF. A linha preta representa o sinal experimental, as linhas azuis correspondem às curvas Gaussianas ajustadas ao sinal, e a linha vermelha ilustra a soma cumulativa.



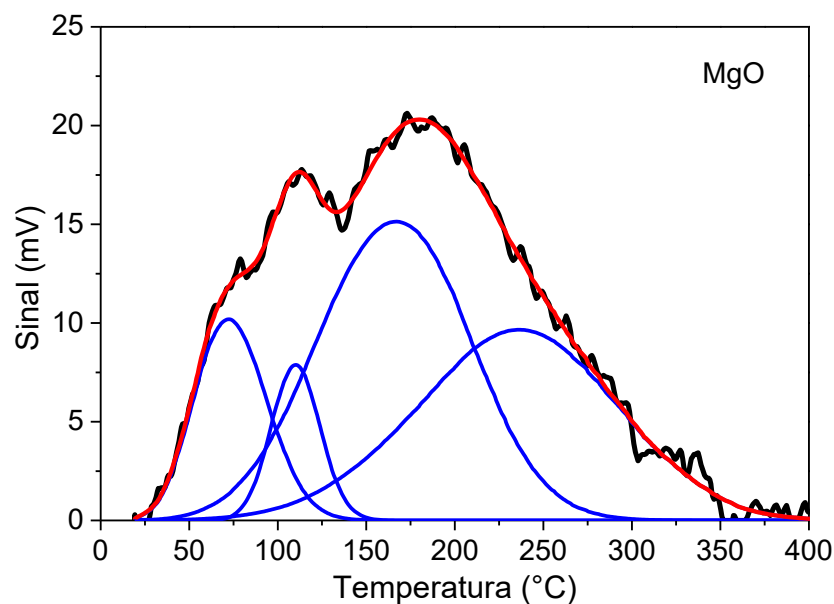
Fonte: elaborado pelo autor.

Figura A3.20. Perfil de CO₂-TPD do 2.5MgAc@CTF. A linha preta representa o sinal experimental, as linhas azuis correspondem às curvas Gaussianas ajustadas ao sinal, e a linha vermelha ilustra a soma cumulativa.



Fonte: elaborado pelo autor.

Figura A3.21. Perfil de CO₂-TPD do MgO. A linha preta representa o sinal experimental, as linhas azuis correspondem às curvas Gaussianas ajustadas ao sinal, e a linha vermelha ilustra a soma cumulativa.



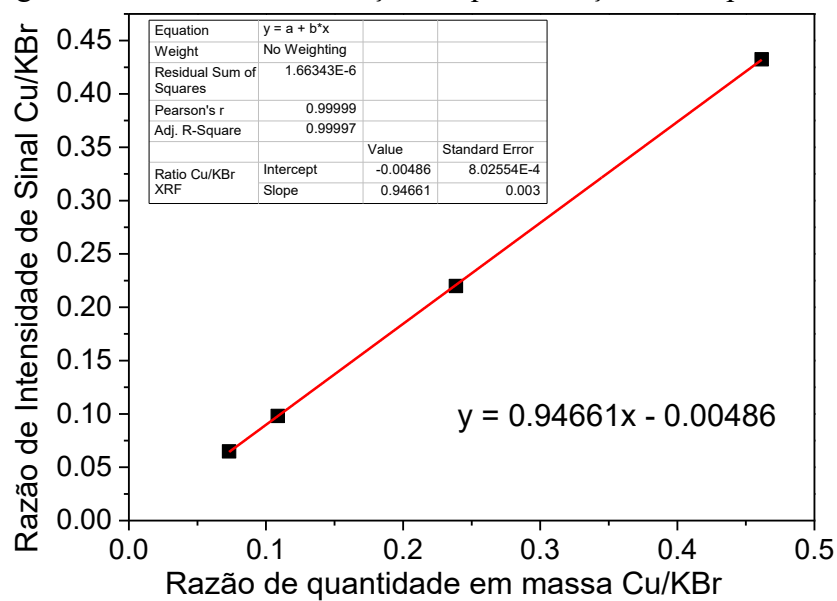
Fonte: elaborado pelo autor.

Quadro A4.1. Comparação de sistemas heterogêneos na produção de 2-HD a partir de octanol pela reação de Guerbet.

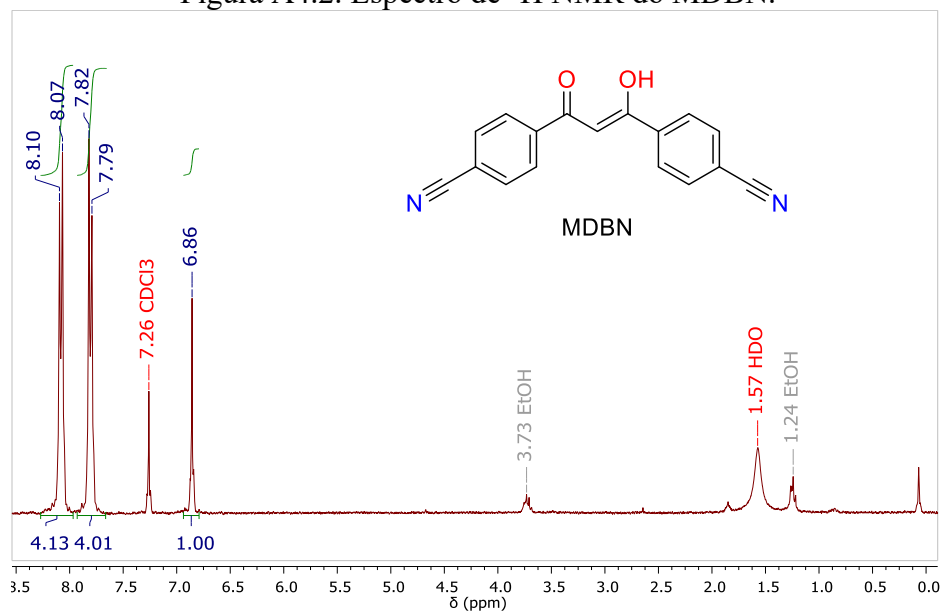
Catalisador de (de)hidrogenação	Composição	Condições Experimentais	Conversão de octanol (%)	Rendimento de produto Guerbet (%)	Referência
Hidrotalcita derivada de óxidos mistos	$\text{Cu}_{0,8}\text{Mg}_{5,2}\text{Al}_2\text{O}_9$	40 g de octanol, 0,4 g de catalisador, 0,6 g de KOH, reflux ($< 225^\circ\text{C}$), até 6h, fluxo de N_2 de 50-60 mL/min	89 % (2h)	39 % (2 h)	Hernández, <i>et al. ChemSusChem</i> 2016 , 9,3196–3205. ²
	$\text{Ni}_{0,6}\text{Cu}_{0,2}\text{Mg}_{5,2}\text{Al}_2\text{O}_9$		97 % (6 h)	42 % (6 h)	
	$\text{Ni}_{0,8}\text{Mg}_{5,2}\text{Al}_2\text{O}_9$		84 % (2 h)	56 (2 h)	
Nanopátículas (NPs) de óxidos mistos	Ni:Cu = 3:1	40 g de octanol, metal/octanol ratio = 0.0028, 1.2 g KOH, reflux ($< 225^\circ\text{C}$), até 6h, fluxo de N_2 de 50-60 mL/min	94 % (6 h)	62 % (6 h)	Hernández, <i>et al. Catal. Comm.</i> , 2017 , 98, 94-97. ³
NPs de óxidos mistos suportada em alumina	$\text{Ni}_3\text{Cu}_1\text{Al}_2\text{O}_3$		23 % (6 h)	2 % (6 h)	
Óxido misto (muito referenciado)	$\text{CuO} : \text{MgO} : \text{NiO} : \text{La}_2\text{O}_3 : \text{suporte} = 0,56 : 0,64 : 0,05 : 0,01 : 1,00$	130 g de octanol, 0,1 g de catalisador, 2,2 g de KOH, 210°C , 2 h, fluxo de N_2 de 200 mL/min	-	89.8 %	Ming <i>et al. CN</i> 103272608 A, 2013 . ^{4,5}
Cu/Ni suportado em alumina	Razão mássica de Cu/Ni igual a 80/20. Teor de metal no suporte de 40 %	510 g de octanol, 7.5 g de KOH, 7.5 mL de água, 0.1 g de catalisador, 220°C , 3,5 h, fluxo de N_2 de 50 mL/min	-	91.0 %	Matsuda <i>et al. US</i> 4518810, 1985 . ⁶
Sal de cobre	Cromito de Cu ($\text{Cu}_2\text{Cr}_2\text{O}_5$)	510 g de octanol, 7.5 g de KOH, 7.5 mL de água, 0.1 g de catalisador, 0.3 g de carvão ativo, 220°C , 7,5 h, fluxo de N_2 de 50 mL/min	-	81.1 %	
Níquel em pó	Ni	160 g de octanol, 45 g de MgO suportado em zeólita NaY, 0,4 g de catalisador, 220°C , 50 min	-	93.3 %	Chen <i>et al. CN</i> 1939886 A, 2005 . ⁷
		160 g de octanol, 7 g de KOH, 0,4 g de catalisador, 220°C , 50 min	-	86.3 %	

Óxido de zinco	ZnO	22.9 g de octanol, 0.29 g de catalisador, 0.99 g de KOH, 230 °C, 5 h, sem fluxo de gás	-	62.9 %	Kawanami <i>et al.</i> PCT/JP2016/065688 2016 . ⁸
		22.9 g de octanol, 0.29 g de catalisador, 0.99 g de KOH, 230 °C, 5 h, H ₂ 0.1 L min ⁻¹	-	92.9 %	
NPs de Ru	Ru	2 mmol de octanol, 0.05 mol% de catalisador, 0.2 mmol de KOtBu, 150 °C, 24 h	-	74 %	Nagata <i>et al.</i> RSC Adv., 2022 , 12, 16599–16603. ⁹
		91 g de octanol, 0.06 mol% de catalisador, 4,13g de KOH, 3 h a 70 °C, então 24 h a 150 °C.	-	93 %	Yasushi <i>et al.</i> PCT/JP2019/005363, 2019 . ¹⁰
Catalisadores de Grubbs	1ª Geração (Complexo de Ru)	0,244 mmol de octanol, 5 mol% de catalisador, 50 mol% de KOH, 1 mL de tolueno, 110 °C, 6-12 h	99 %, 6 h	98 %, 6h	Özer, <i>et al.</i> New J. Chem., 2021 , 45, 5992. ¹¹
	2ª Geração (Complexo de Ru)		99 %, 12 h	90 %, 12 h	
Complexo de Ru	Complexo de pinça Ru (II), SNS	4 mmol de octanol, 1 mol% de catalisador, 2 mol% de NaOH, 135 °C, 36 h	-	88 %	Biswas <i>et al.</i> Synlett, 2023 , 34, 622-628. ¹²
Complexo de Ir	[Cp*IrCl ₂] ₂	2 mmol de octanol, 1 mol % de catalisador, 0,8 mmol de KOtBu, 0.2 mmol de 1,7-octadieno, 120 °C, 4 h, sob atmosfera de Ar	-	76 %	Matsu-ura, <i>et al.</i> J. Org. Chem. 2006 , 71, 8306-8308. ¹³
	Complexo de Ir (II)	1 mmol de octanol, 0.1 mol% de catalisador, 25 mol% de KOH, 2 mL de tolueno, 145 °C, 20 h	-	81 %	Tabasi, <i>et al.</i> Org. Biomol. Chem., 2022 , 20, 6582–6592. ¹⁴

Figura A4.1. Curva de calibração de quantificação de Cu por XRF.



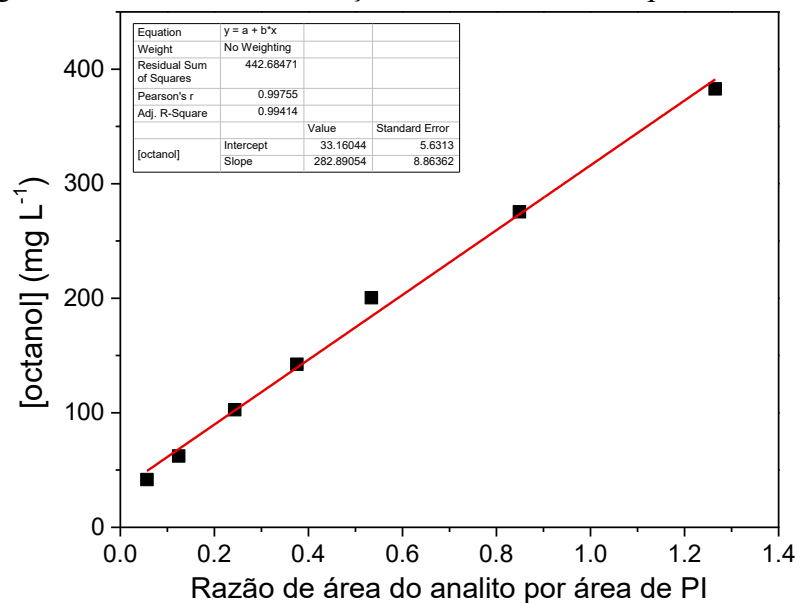
Fonte: elaborado pelo autor.

Figura A4.2. Espectro de ^1H NMR do MDBN.

^1H NMR (300 MHz, CDCl_3); δ (ppm) 8,08 (d, $J = 8,5$ Hz, 4H), 7,81 (d, $J = 8,4$ Hz, 4H), 6.86 (s, 1H).

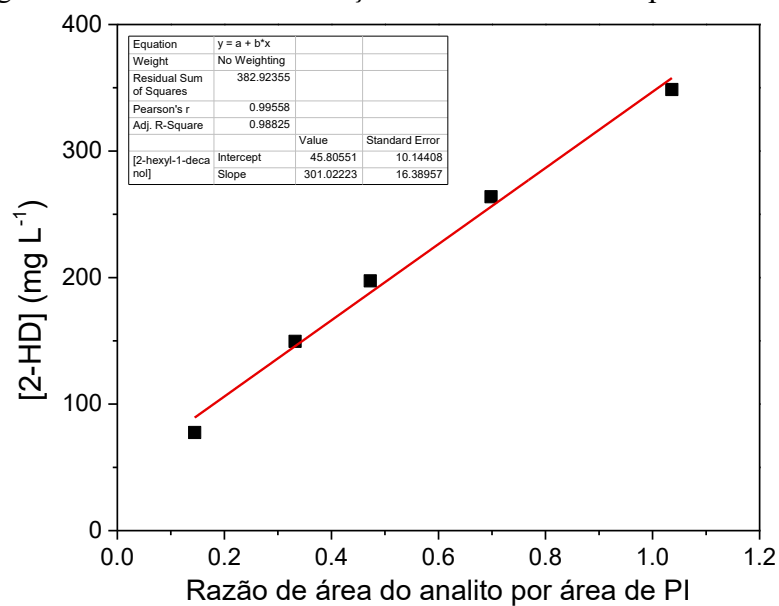
Fonte: elaborado pelo autor.

Figura A4.3. Curva de calibração obtida via GC-MS para o octanol.



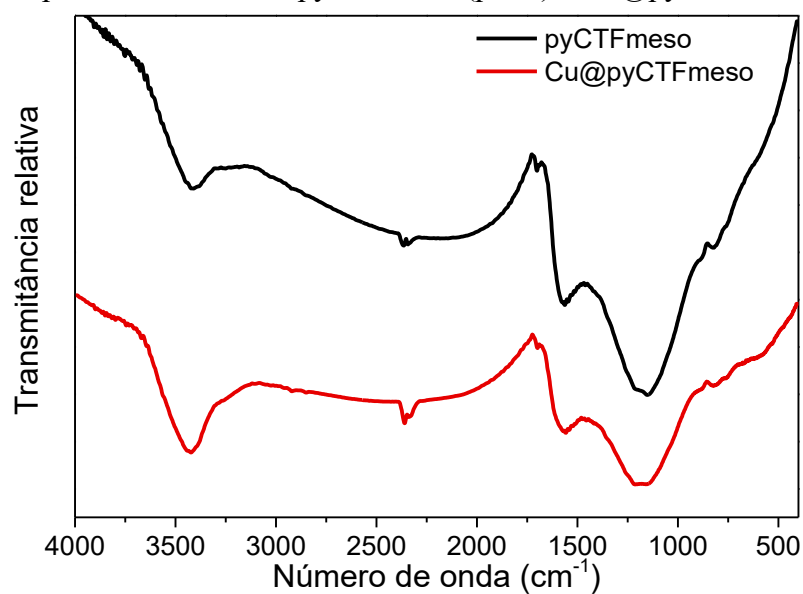
Fonte: elaborado pelo autor.

Figura A4.4. Curva de calibração obtida via GC-MS para o 2-HD.



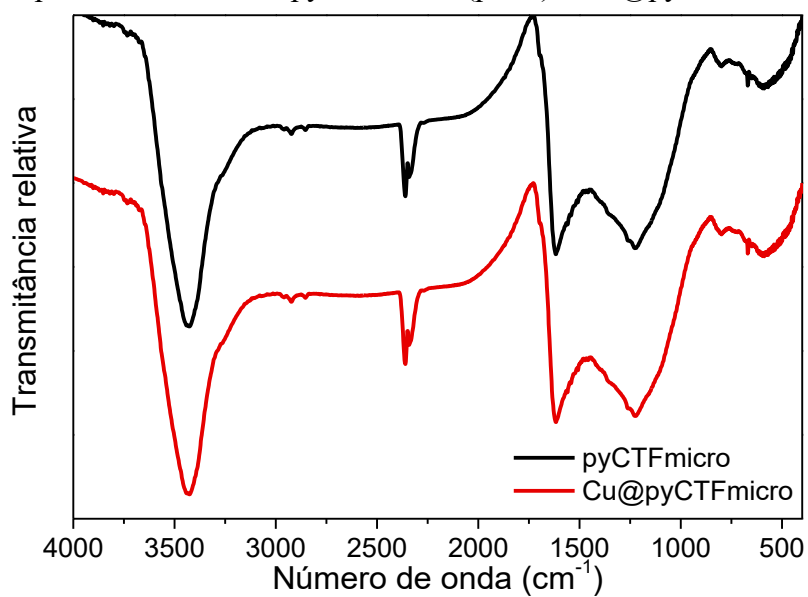
Fonte: elaborado pelo autor.

Figura A4.5. Espectros de FTIR do pyCTFmeso (preto) e Cu@pyCTFmeso (vermelho).



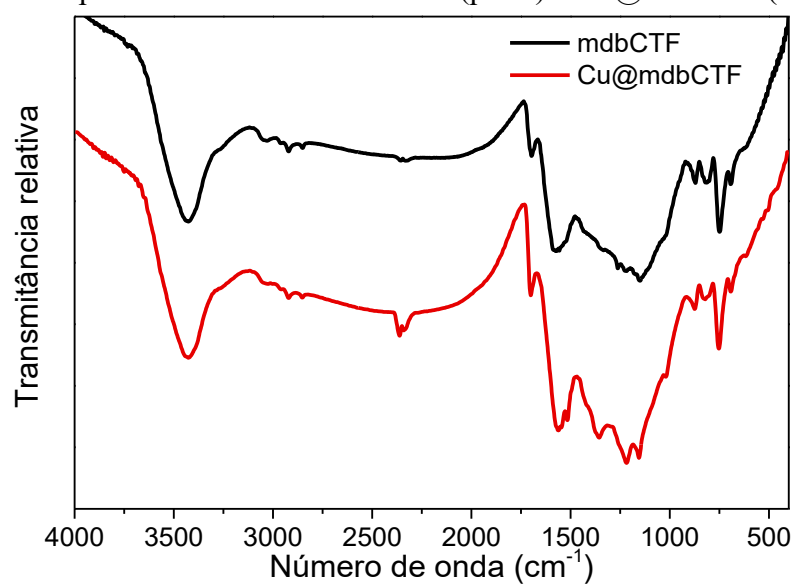
Fonte: elaborado pelo autor.

Figura A4.6. Espectros de FTIR do pyCTFmicro (preto) e Cu@pyCTFmicro (vermelho).



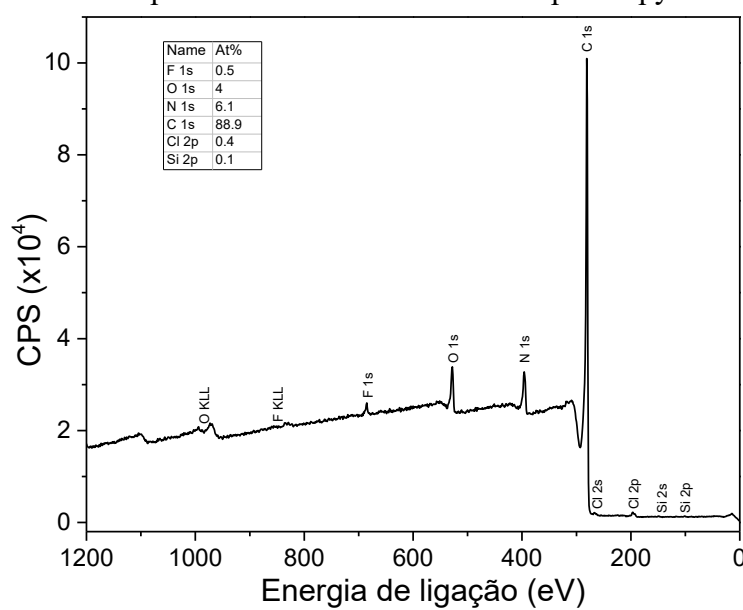
Fonte: elaborado pelo autor.

Figura A4.7. Espectros de FTIR do mdbCTF (preto) e Cu@mdbCTF (vermelho).



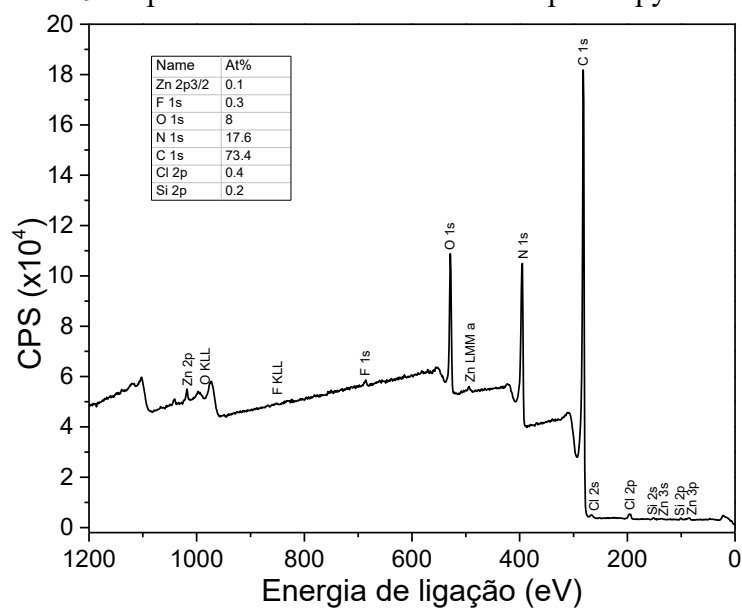
Fonte: elaborado pelo autor.

Figura A4.8. Espectro de XPS de varredura ampla do pyCTFmeso.



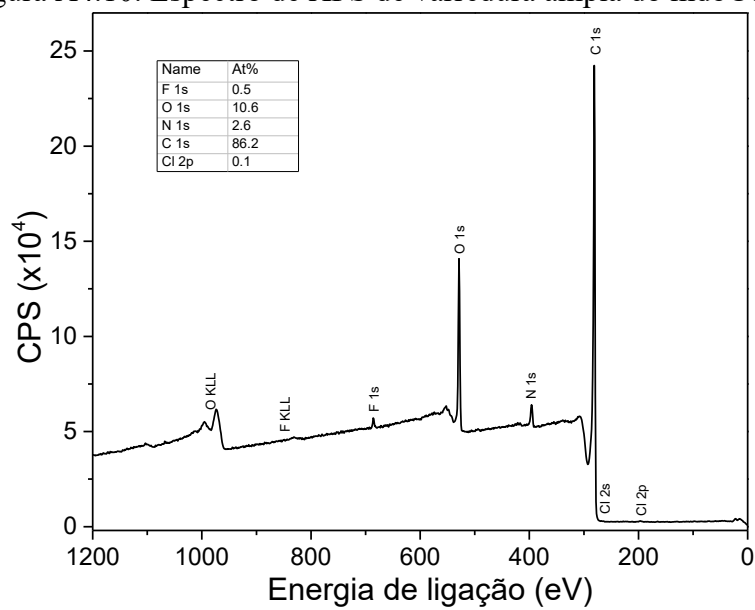
Fonte: elaborado pelo autor.

Figura A4.9. Espectro de XPS de varredura ampla do pyCTFmicro.



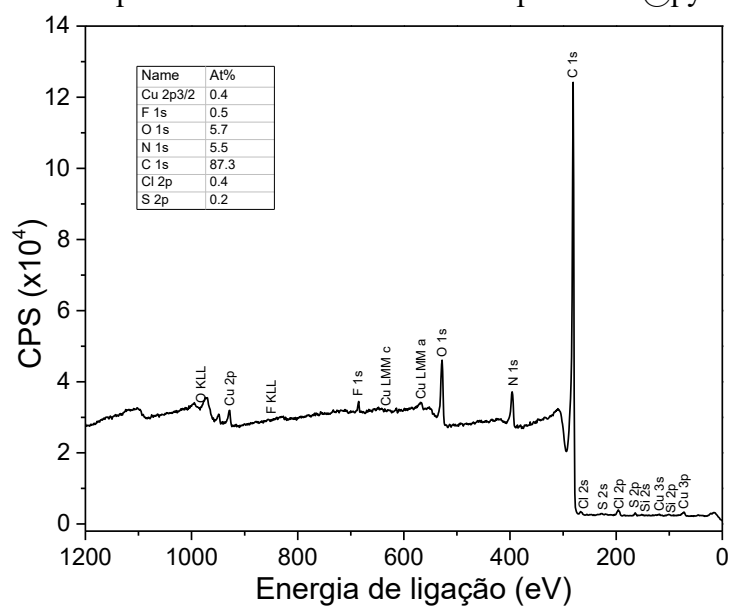
Fonte: elaborado pelo autor.

Figura A4.10. Espectro de XPS de varredura ampla do mdbCTF.



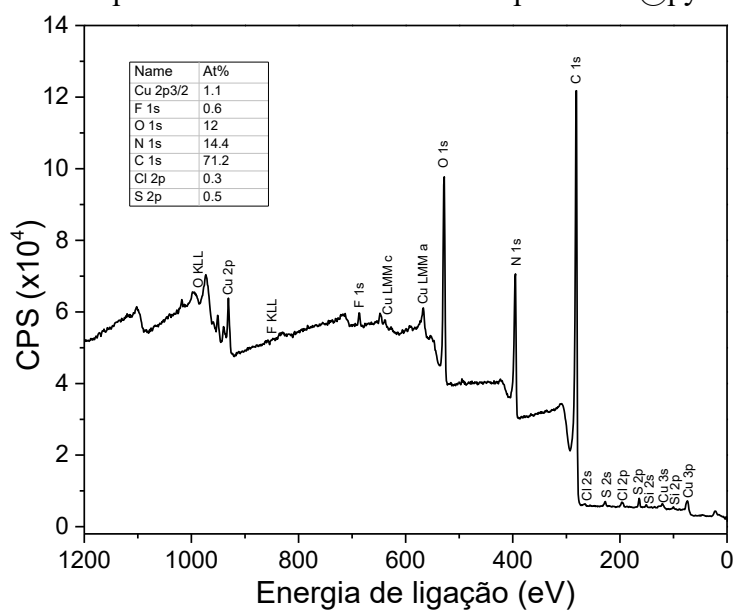
Fonte: elaborado pelo autor.

Figura A4.11. Espectro de XPS de varredura ampla do Cu@pyCTFmeso.



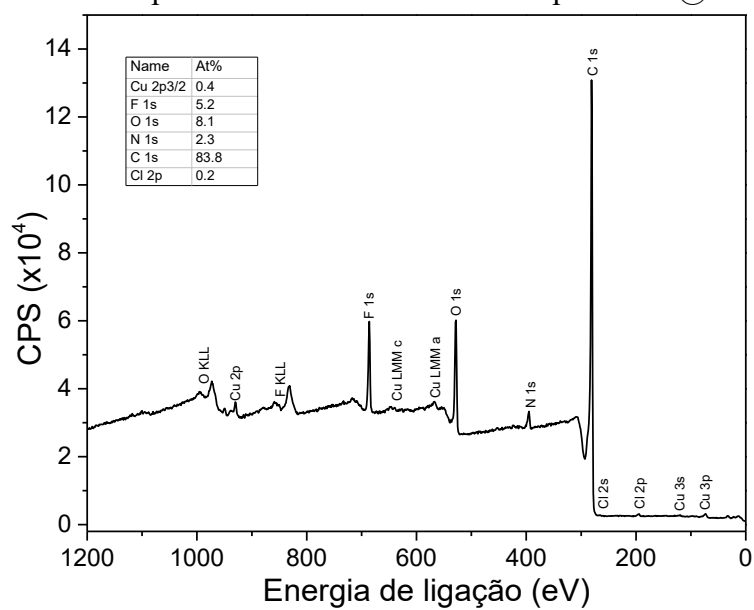
Fonte: elaborado pelo autor.

Figura A4.12. Espectro de XPS de varredura ampla do Cu@pyCTFmicro.



Fonte: elaborado pelo autor.

Figura A4.13. Espectro de XPS de varredura ampla do Cu@mdbCTF.



Fonte: elaborado pelo autor.

A.1.1 Referências

1. Bindhu, M. R., Umadevi, M., Kavin Micheal, M., Arasu, M. V. & Abdullah Al-Dhabi, N. Structural, morphological and optical properties of MgO nanoparticles for antibacterial applications. *Mater. Lett.* 166, 19–22 (2016).
2. Hernández, W. Y., De Vlieger, K., Van Der Voort, P. & Verberckmoes, A. Ni–Cu Hydrotalcite-Derived Mixed Oxides as Highly Selective and Stable Catalysts for the Synthesis of β -Branched Bioalcohols by the Guerbet Reaction. *ChemSusChem* 9, 3196–3205 (2016).
3. Hernández, W. Y., De Vlieger, K., Clerick, S., Van Der Voort, P. & Verberckmoes, A. One-pot preparation of Ni-Cu nanoparticles supported on γ -Al₂O₃ as selective and stable catalyst for the Guerbet reaction of 1-octanol. *Catal. Commun.* 98, 94–97 (2017).
4. Li M., Li Q., Hou S., Zhang M. & Li Y. Catalyst for preparing primary alcohol with branched chain in beta position as well as preparation method and application of catalyst. CN103272608 A, (2013).
5. Zhang, Y., Li, Y., Song, Y. & Li, J. Properties and Sodium Salicylate Induced Aggregation Behaviors of Tail-branched Cationic Surfactant With a Hydroxyl-containing Hydrophilic Head. *RSC Adv.* 5, 105952–105960 (2015).
6. Matsuda, M. & Horio, M. Process for preparation of Guerbet alcohols. US4518810 (1985).
7. Chen X. & Liang Y. Production of Guerbet alcohol. CN 1939886 A, (2007).
8. Kawanami, H., Ishizaka, T., Fujiyama, H., Kakiuchi, N. & Shiga, N. Method for preparing branched alcohol. (2019).
9. Nagata, T. et al. N, N -Dimethylformamide-stabilized ruthenium nanoparticle catalyst for β -alkylated dimer alcohol formation via Guerbet reaction of primary alcohols. *RSC Adv.* 12, 16599–16603 (2022).
10. Yasushi, O., Tatsuki, N. & Yoshimi, Y. Method for Producing Guerbet Alcohol. PCT/JP2019/005363, (2019).
11. Özer, H., Arslan, D. & Öztürk, B. Ö. Dehydrogenative alcohol coupling and one-pot cross metathesis/dehydrogenative coupling reactions of alcohols using Hoveyda–Grubbs catalysts. *New J. Chem.* 45, 5992–6000 (2021).
12. Biswas, N., Sharma, R., Sardar, B. & Srimani, D. Acridine-Based SNS–Ruthenium Pincer Complex-Catalyzed Borrowing Hydrogen-Mediated C–C Alkylation Reaction: Application to the Guerbet Reaction. *Synlett* 34, 622–628 (2023).
13. Matsu-ura, T., Sakaguchi, S., Obora, Y. & Ishii, Y. Guerbet Reaction of Primary Alcohols Leading to β -Alkylated Dimer Alcohols Catalyzed by Iridium Complexes. *J. Org. Chem.* 71, 8306–8308 (2006).
14. Tabasi, N. S., Genç, S. & Gülcemal, D. Tuning the selectivity in iridium-catalyzed acceptorless dehydrogenative coupling of primary alcohols. *Org. Biomol. Chem.* 20, 6582–6592 (2022).

A.2 PUBLICAÇÕES EM REVISTAS CIENTÍFICAS

Publicadas como parte desta Tese

- **Keller, M. H.**; Moreira, R.; De Bona, J.; Lacerda, L. H.; Van Der Voort, P.; Souza, B. S. (2025). Covalent Triazine Frameworks with MgO sites as a basic catalyst for aldol condensation and transesterification reactions. *Applied Catalysis A: General*, 708, 120583.

Outros

- Nishida, E. N., Zaramello, L., Campedelli, R., **Keller, M. H.**, Moreira, R., & Souza, B. S. (2025). Sustainable Heck-Mizoroki and Suzuki-Miyaura Reactions Mediated by Aqueous Palladium Nanoparticles and Imidazolium-Sulfonate Additives. *New Journal of Chemistry*. 49 (11), 4530-4537.
- Rodriguez, Y., Ponce, S., **Keller, M. H.**, Vizuite, K., Debut, A., Souza, B. S., & Mora, J. R. (2024). Calcium-based catalyst prepared in the presence of biopolymer/biomass for biodiesel production: Elucidating their influence on the catalytic efficiency. *Biomass and Bioenergy*, 186, 107268.
- Ponce, S., Gangotena, P. A., Anthony, C., Rodriguez, Y., Bazani, H. A., **Keller, M. H.**, Souza, B. S. & Mora, J. R. (2024). Aluminum-based catalysts prepared in the presence of pectin for low-energy biodiesel production. *Fuel*, 361, 130691.
- **Keller, M. H.**, Moreira, R., & Souza, B. S. (2022). Automated monitoring the kinetics of homogeneous and heterogeneous chemical processes using a smartphone. *Scientific Reports*, 12 (1), 15774.
- Azeredo, J. B., Thedy, M. E. C., Godoi, M., **Keller, M. H.**, de Souza, B. S., & Roehrs, J. A. (2022). Polysorbate 80/UHP as a recyclable, bio-degradable and metal-free safer system for the fast oxidation of thiols. *Tetrahedron Letters*, 100, 153883.

A.3 CONTRIBUIÇÕES EM CONFERÊNCIAS

Apresentações Orais

- **Keller, Mateus H.**; Souza, B.S. Síntese de Covalent Triazine Framework (CTFs) complexados com Cu e emprego como catalisadores na conversão de octanol na reação de Guerbet. Em: 30º Encontro de Química da Região Sul - SBQ Sul, Blumenau, **2024**.

Apresentações de Poster

- **Keller, M H.**; Moreira, R.; De Bona, J.; Lacerda, L. H.; Van Der Voort, P.; Souza, B. S. MgO-Impregnated Covalent Triazine Frameworks as Transesterification Catalysts for Paraoxon Degradation. Em: XXIII Brazil MRS Meeting, Salvador, **2025**.
- **Keller, Mateus H.** ; Kviatkowsky Junior, D. ; Souza, B. S. . Branched-polyethyleneimine (b-PEI) modified with Biguanide Groups for Efficient Removal of Phosphate Ion from Aqueous Solution. Em: 47ª Reunião Anual da SBQ, Águas de Lindóia, **2024**.
- Moura, Marcella de O.; **Keller, Mateus H.**; Souza, B. S.; Souza, B. S. Souza, B. S. Preparação, Caracterização e Aplicação em Reação de Acoplamento Suzuki-Miyaura de um Novo Catalisador de Paládio Estabilizado por Polihexametileno Biguanida (PHMB). Em: 29º Encontro de Química da Região Sul - SBQ Sul, Pelotas, **2023**.
- **Keller, Mateus H.** ; Souza, B. S. . Modification of branched polyethyleneimine with biguanide groups for adsorption of phosphate ions. Em: 15th Latin American Conference on Physical Organic Chemistry (CLAFQO-15), Florianópolis, **2022**.
- **Keller, Mateus H.** ; Souza, B. S. . Automated monitoring the kinetics of homogeneous and heterogeneous chemical processes using a smartphone. Em: 15th Latin American Conference on Physical Organic Chemistry (CLAFQO-15), Florianópolis, **2022**. – **Premiado como “Best Poster”**
- **Keller, Mateus H.** ; Souza, Bruno S . Modification of branched polyethyleneimine with biguanide groups for adsorption of phosphate ions. Em: XX Brazil MRS Meeting, Foz do Iguaçu, **2022**.
- **Keller, Mateus H.** ; Souza, Bruno S . Modificação da polietilenoimina ramificada com grupos biguanida para uso com adsorvente de íons fosfato. Em: 27º Encontro de Química da Região Sul - SBQ Sul, Itajaí, **2021**.

A.4 COORIENTAÇÕES DE ALUNOS DE INICIAÇÃO CIENTÍFICA

- Bruno Luz da Silva
Período: 2024-em progresso

- Marcella de Oliveira de Moura
Período: 2022-2024

Título do TCC:

Preparação e Aplicação de Agregados de Paládio Estabilizados por Polihexametileno Biguanida (PHMB) em Reações de Acoplamento Suzuki-Miyaura e Sonogashira (2024)

- Kassia Rauen Jayme
Período: 2022

- Douglas Kviatkowsky Junior
Período: 2021-2022

Título do TCC:

Modificação da Quitosana com Grupo Biguanida para Adsorção de Íons Fosfato (2022)