



Universidade Federal de Pernambuco
Centro de Ciências Exatas e da Natureza – CCEN
Programa de Pós-Graduação em Ciências de Materiais

Renata Flávia Ferraz do Nascimento

**Síntese e caracterização de redes metalorgânicas (MOF) e do
compósito MOF-Óxido de ferro utilizando a técnica de ultrassom**

Recife

2017

Renata Flávia Ferraz do Nascimento

SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE REDES METALORGÂNICAS (MOF)
E DO COMPÓSITO MOF-ÓXIDO DE FERRO UTILIZANDO A TÉCNICA
DE ULTRASSOM

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Ciências de Materiais da Universidade Federal de Pernambuco como requisito parcial para obtenção do título de Mestre em Ciências.

Orientador: Prof. Dr. Walter Mendes de Azevedo

Co-Orientador: Prof. Dr. Sergio de Lemos Campello

Recife

2017

Catálogo na fonte
Bibliotecário Elaine Cristina de Freitas CRB4-1790

N244s Nascimento, Renata Flávia Ferraz do
Síntese e caracterização de redes metalorgânicas (MOF) e do
compósito MOF-Óxido de ferro utilizando a técnica de ultrassom / Renata
Flávia Ferraz do Nascimento. – 2017.
65 f.

Orientador: Walter Mendes de Azevedo
Dissertação (Mestrado) – Universidade Federal de Pernambuco. CCEN.
Ciência de Materiais. Recife, 2017.
Inclui referências

1. Ciência de Materiais 2. Rede Metalorgânica 3. Sonoquímica . I.
Azevedo, Walter Mendes de (Orientador). II. Título.

620.11 CDD (22. ed.) UFPE-FQ 2018-18

Renata Flávia Ferraz do Nascimento

Síntese e caracterização de redes metalorgânicas (MOF) e do compósito MOF-Óxido de ferro utilizando a técnica de ultrassom

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-graduação em Ciências de Materiais da Universidade Federal de Pernambuco, em cumprimento às exigências para obtenção do título de Mestre em Ciências de Materiais.

Aprovada em: 03 de março de 2017.

Banca examinadora:

Prof. Dr. Walter Mendes de Azevedo- Orientador (UFPE)

Prof. Dr. Elder Alpes de Vasconcelos (UFPE)

Prof. Dr. Wallace Duarte Fragoso (UFPB)

*Dedico este trabalho à minha família, em especial a minha mãe,
Edleuza Ferraz e a minha irmã, Fernanda Ferraz.*

AGRADECIMENTOS

- A Deus, o maior educador diante dos homens, por ter me concedido essa vitória.
- Toda minha família que ajudou de diversas maneiras possíveis, em especial minha mãe Edleuza, por não ter me deixado desistir quando veio vontade e ter me apoiado nos estudos e nas horas difíceis, a minha irmã Fernanda que sempre esteve pronta a me ajudar.
- A Lucas Santos, por todo o amor, carinho e paciência, pela coragem que sempre me transmitiu e pelo apoio nos momentos mais difíceis.
- A Giselle Barbosa e Maria Eduarda pelo apoio assim que cheguei a Recife.
- Ao meu orientador professor Walter M. de Azevedo pela compreensão, pelas correções, transmissão de conhecimento, boa disposição e críticas/sugestões construtivas ao longo da realização deste trabalho.
- Ao professor Sergio Campello pelas dicas e ajuda nos experimentos.
- A equipe de pesquisa LQES, em especial Ohanna Maria pela ajuda nas análises dos resultados.
- Ao CETENE, Central Analítica-DQF e ao Departamento de Física-DF pela aquisição dos resultados experimentais que foram utilizados nesse trabalho.
- A FACEPE pelo apoio financeiro.
- A todos que por algum motivo se cruzaram e deram algum contributo na realização deste trabalho.

Muito obrigada!

RESUMO

Redes Metalorgânicas (MOFs) são estruturas supramoleculares constituídas de íons ou clusters metálicos coordenados com ligantes orgânicos que se repetem formando estruturas cristalinas em uma, duas ou três dimensões. A variação da natureza e da funcionalidade do ligante, o átomo de metal e as diversas condições da síntese são responsáveis pela formação de um grande número de compostos porosos com uma variedade de propriedades. Esses materiais têm atraído muita atenção da comunidade científica devido às suas propriedades, como por exemplo, elevada área superficial e elevado volume de poro livre, o que os torna compostos promissores para potenciais aplicações em catálise, separação e armazenamento de gases, sensores óticos, entre outros. Este trabalho teve como objetivo principal o desenvolvimento do método sonoquímico para a preparação de MOFs e composto MOF/óxido-metálico. Foram sintetizadas redes formadas por íons de ferro conectados por ligantes ditópico e multidentado, ácido ftálico (1,2-H₂BDC) e ácido trimésico (1,3,5-H₃BTC). Também foram realizadas sínteses do composto MOF/óxido de ferro em uma única etapa através do método sonoquímico, que conferiu propriedade magnética a rede metalorgânica. Além disso, outras MOFs foram obtidas com íons de Zinco e Níquel e o ácido trimésico, para verificar a reprodutibilidade do método por ultrassom. Para a obtenção dos materiais propostos foram testados os parâmetros de síntese, tais como, razão molar dos precursores e variação molar de oxidantes. Constatou-se que a variação destes parâmetros pode conduzir a formação de diferentes estruturas metalorgânicas. Os sólidos obtidos foram caracterizados por DRX, MEV, IV, TGA, porosimetria e medidas magnéticas. Com relação às propriedades magnéticas foram observadas que as amostras apresentam comportamento ferromagnético, dependendo das condições de sínteses.

Palavras-Chave: Rede Metalorgânica. Fe(BTC). Composto. Sonoquímica.

ABSTRACT

Metal Organic Framework (MOFs) are supramolecular structures made up of metal ions or clusters coordinated with repeating organic linkers forming crystalline structures in one, two or three dimensions. The variation of the nature and functionality of the linkers, the metal atom and the various conditions of the synthesis are responsible for the formation of a large number of porous compounds with a variety of properties. These materials have attracted much attention from the scientific community due to their properties, such as high surface area and high free pore volume, making them promising compounds for potential applications in catalysis, gas separation and storage, optical sensors, among others. The main objective of this work was the development of a sonochemical method for the preparation of MOFs and MOF/oxide-metal composite. Network formed by iron ions connected by ditopic and multidentate linkers, phthalic acid (1,2-H₂BDC) and trimesic acid (1,3,5-H₃BTC) were synthesized. In this way, MOF / oxide-metal were synthesized in a one-step by the sonochemical method, which exhibited magnetic properties. In addition, other MOFs were obtained with zinc and nickel ions and trimesic acid to verify the reproducibility of the ultrasonic method. To obtain the proposed materials, the synthesis parameters were tested, such as the molar ratio of precursors and molar variation of oxidants. It was found that the variation of these parameters can lead to the formation of different metal-organic structures. The obtained solids were characterized by XRD, SEM, IR, TGA, porosimetry and magnetic measurements. Regarding the magnetic properties, it was observed that the samples presented paramagnetic ferromagnetic, depending on the synthesis conditions.

Keywords: Metal Organic Framework. Fe(BTC). Composite. Sonochemistry.

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	10
2	FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA	11
2.1	POLÍMEROS DE COORDENAÇÃO: HISTÓRICO E DEFINIÇÃO.....	11
2.2	METAL ORGANIC FRAMEWORK: DEFINIÇÃO, CARACTERÍSTICAS, E NOMENCLATURA.	13
2.2.1	Definição e nomenclatura.....	13
2.2.2	Características estruturais.....	14
2.2.3	Propriedades e aplicações.....	18
2.3	MÉTODOS DE SÍNTESES	18
2.4	SONOQUÍMICA: CONCEITOS GERAIS	21
2.4.1	Fundamentos do ultrassom: Cavitação.....	22
2.4.2	Fatores que influenciam na cavitação acústica	24
2.4.3	Síntese de <i>Metal Organic Framework</i> por ultrassom	25
2.5	COMPÓSITOS UTILIZANDO MOFs	26
2.6	ÓXIDOS DE FERRO	28
2.7	GENERALIDADES DAS PROPRIEDADES MAGNÉTICAS	29
2.7.1	Domínios magnéticos e curva de histerese	32
3	METODOLOGIA	36
3.1	REAGENTES UTILIZADOS.....	37
3.2	PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL.....	37
3.2.1	Preparo das soluções	37
3.2.2	Síntese MOF com NaNO ₃	38
3.2.3	Síntese MOF com HNO ₃	39
3.3	IDENTIFICAÇÃO DAS AMOSTRAS	39
3.4	CARACTERIZAÇÕES.....	40

4	RESULTADOS E DISCUSSÃO	42
4.1	OBTENÇÃO DA REDE METALORGÂNICA Fe(BTC).....	44
4.1.1	Influência da razão molar metal-ligante.....	44
4.1.2	Influência do Oxidante NaNO ₃	45
4.1.3	Influência do oxidante HNO ₃	46
4.2	OBTENÇÃO REDE METALORGÂNICA 1,2BDC	47
4.3	OBTENÇÃO DE REDE METALORGÂNICA COM ZINCO E NÍQUEL.....	48
5	CONCLUSÃO	56
5.1	PERSPECTIVAS	57
	REFERÊNCIAS	58

1 INTRODUÇÃO

É incontestável a contribuição da Química no desenvolvimento e nas conquistas da humanidade. Sua contribuição é notável em diversos setores, o que mostra a grande importância dessa ciência, que atua diretamente no desenvolvimento de processos industriais, nos campos farmacêutico, medicinal, agrícola, entre outros.

A demanda crescente por materiais com propriedades melhores aos que são atualmente obtidas em diversas áreas vem ganhando espaço na comunidade científica. As estruturas metalorgânicas (MOFs) são um dos materiais mais discutidos das últimas décadas, pois exibem altos valores de porosidade e que torna esses materiais promissores para uma vasta gama de aplicações. A facilidade de controle do tamanho de poros, através da alteração da ligação entre a parte inorgânica e do ligante orgânico, torna estes materiais especiais. Além disso, combinando com outros materiais adequados, as propriedades das MOFs podem ser ainda melhoradas ou ainda apresentar novas propriedades e constituem uma alternativa para a produção de novos materiais multifuncionais, com uma larga faixa de aplicações.

Este trabalho de pesquisa tem como objetivo principal a síntese e caracterização de uma rede metalorgânica obtida a partir da auto-organização de um ligante multidentado e os metais transição (Ferro, Níquel e Zinco).

A estrutura desta dissertação apresenta primeiramente a revisão bibliográfica onde são abordadas a química supramolecular, a construção das redes metalorgânicas, métodos de síntese, compósitos, objetivos da pesquisa, e na sequência são apresentados materiais e métodos, resultados e discussão, conclusões e as sugestões para continuação da pesquisa.

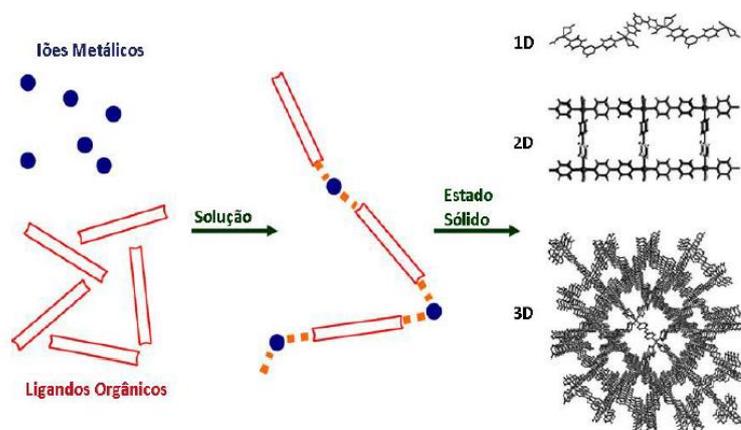
2 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

2.1 POLÍMEROS DE COORDENAÇÃO: HISTÓRICO E DEFINIÇÃO

Ao longo das últimas décadas assistiu-se um progresso notável na área da química supramolecular. Este novo ramo da ciência tem como objetivo estudar as interações de moléculas complexas e a sua organização através de ligações intermoleculares. Considerada como área interdisciplinar, esta envolve diversas disciplinas tais como química, física e biologia que se relacionam na busca para desenvolver novas estruturas como, por exemplo, sólidos porosos (LEHN,1985). Estes apresentam diferentes denominações e é encontrado na literatura termos como polímeros de coordenação, redes de coordenação e redes metalo-orgânicas. Este último mais conhecido pela sigla MOFs, do inglês *Metal Organic Frameworks* (FARRUSSENG, AGUADO e PINEL, 2009).

Polímeros de coordenação são sistemas infinitos definidos formados por unidades primárias de construção, os íons metálicos ou aglomerados de íons metálicos e os ligantes orgânicos multidentados, por meio de ligações de coordenação. No que diz respeito à dimensionalidade, a auto-organização entre as unidades primárias de construção inorgânica e orgânica podem resultar na construção de polímeros de coordenação unidimensionais (cadeia), bidimensionais (camadas) ou tridimensionais (redes) sendo estes últimos denominados, em geral, por redes metalorgânicas (Figura 01) (LEE, LI e JARGIELLO, 2005; FROMM *et al.*, 2003; CORMA *et al.*, 2010).

Figura 01—Esquema representativo da formação de polímeros de coordenação multidimensionais: 1D – Unidimensional, 2D – Bidimensional e 3D – Tridimensional



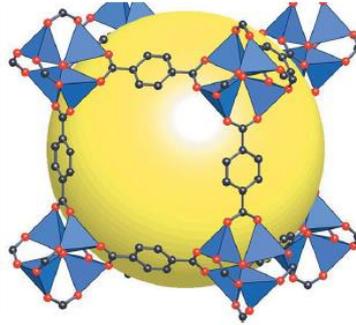
Fonte: Fromm *et al.* (2003).

A descoberta dos primeiros compostos chamados de polímeros de coordenação foi atribuída a Tomic (1965), que publicou o primeiro trabalho científico com este tipo de materiais. Os polímeros de coordenação sintetizados eram formados por ácidos carboxílicos aromáticos e por centros metálicos (zinco, ferro e níquel) e apresentavam como característica principal uma alta estabilidade térmica. Ainda em 1965, Biondi *et. al.* publicaram um trabalho cujo objetivo foi o estudo de um composto polimérico cristalino, o triclanometaneto de cobre (II). Nesse contexto, destaca-se também o trabalho publicado em 1989 por Hoskins e Robson, que sintetizaram uma estrutura porosa $[\text{Cu}^{\text{I}}\{\text{C}(\text{C}_6\text{H}_4\text{CN})_4\}]^{\text{n}+}$, onde mostraram um material de topologia, tamanho de poros e funcionalidade pré-determinado pela seleção do íon metálico e ligante, com as condições experimentais apropriadas (HOSKINS & ROBSON, 1989). O trabalho de Hoskins e Robson definiu a base para o futuro das MOFs.

Em 1994 o termo *metal organic framework* surgiu na literatura de periódicos e apenas em 1999 nos trabalhos do grupo de Yaghi e colaboradores o termo foi popularizado, ressaltando-se que nenhum dos trabalhos citados mostrou dados sobre as propriedades intrínseca desses materiais (YAGHI, LI e GROU, 1995; LI *et al.*, 1999).

No contexto de desenvolvimento de novos polímeros de coordenação, pode-se dizer que o trabalho de Li *et al.* (1999) pode ser considerado um marco no estudo das MOFs e o primeiro caso de sucesso de síntese de um polímero de coordenação de elevada porosidade e estabilidade. Os autores sintetizaram uma MOF 3D com grupamentos de Zn_4O e como ligante o ácido tereftálico, $[\text{Zn}_4\text{O}(\text{BDC})_3]$, conhecida como MOF-5 (FIGURA 02), que exibiu área BET de $3800 \text{ m}^2/\text{g}$, onde suas propriedades estruturais mesmo quando totalmente dessolvatada e aquecida até $300 \text{ }^\circ\text{C}$ mantiveram-se estáveis. A partir deste trabalho, várias MOFs foram sintetizadas com base no bloco de construção, com área porosa de até $6260 \text{ m}^2/\text{g}$. (LI *et al.*, 1999; FURUKAWA *et al.*, 2010)

Figura 02 – Estrutura MOF-5. Os poliedros azuis representam clusters de zinco, átomos de oxigênio são representados por esferas vermelhas e os de carbono, por esferas pretas. Esfera amarela representado a cavidade do poro



Fonte : Li *et al.*, 1999.

2.2 METAL ORGANIC FRAMEWORK: DEFINIÇÃO, CARACTERÍSTICAS, E NOMENCLATURA.

2.2.1 Definição e nomenclatura

Com a finalidade de diferenciar as propriedades dos polímeros de coordenação e MOFs, mas mantendo uma terminologia próxima ao sentido de materiais orgânicos-inorgânicos, a divisão da Química Inorgânica da IUPAC iniciou em 2009 o projeto “Polímeros de coordenação e redes metalorgânicas (MOFs): guia de terminologia e nomenclatura” (BATTEN *et al.*, 2013). Este guia aborda os tópicos envolvendo denominações que tentem diminuir as divergências entre estes materiais presentes na literatura, além de trazer uma tentativa de nomenclatura e conceitos. As orientações sugeridas trazem o termo polímero de coordenação como o mais genérico, contemplando as redes de coordenação e as MOFs. Isso porque estas duas classes de compostos de coordenação, podem ter suas estruturas se estendendo em 1-D, 2-D OU 3-D (BATTEN *et al.*, 2012).

Já em casos mais específicos, dada à formação de uma rede de coordenação e se as mesmas possuírem cavidades em potencial para a inclusão de novas moléculas, as mesmas podem ser classificadas como MOFs. Com base nisso, pode-se entender que as MOFs são subclasses de polímeros de coordenação, já que podem se estender infinitamente em várias direções. Entretanto, suas redes de coordenação devem ser funcionais, no sentido de permitir

alguma interação com moléculas hospedeiras para que a sua cavidade seja capaz de incluir moléculas hospedeiras.

Uma maneira bastante utilizada para descrever as MOFs é utilizando a própria fórmula empírica, como $[(\text{Fe}(\text{OH})\text{BDC})]$ ou $[\text{Zn}_4(\text{O})(\text{BDC})\cdot 3\text{H}_2\text{O}]$ onde BDC= 1,4-benzenodicarboxilato. Nos dois exemplos apresentados, é possível conhecer tanto o metal como também o ligante com o que a rede é construída (HU e ZHANG, 2010). É ainda mais usual utilizarem a nomenclatura através de um acrônimo, geralmente referente ao laboratório ou instituição da descoberta, ou também indicando e classificando o tipo de material, seguido de um número. Alguns dos acrônimos mais citados:

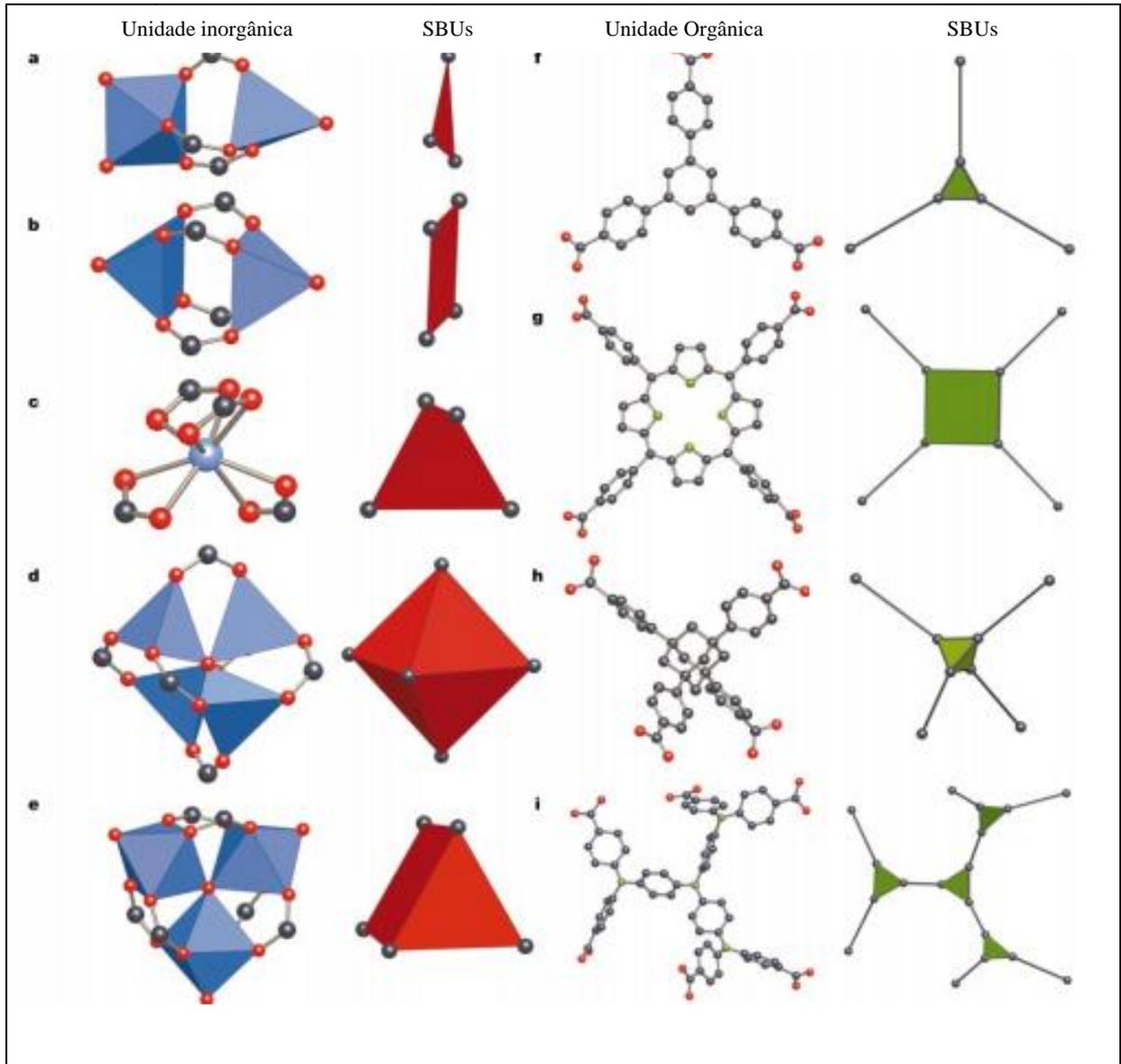
- MIL-n = material desenvolvido pelo Instituto Lavoisier (FÉREY *et al.*, 2005);
- KHUST-n = *Hong Kong University of Science and Technology* (CHUI *et al.*, 1999);
- RPF-n = *Rare Earth Polymeric Framework* (GÁNDARA *et al.*, 2008);
- ZIF-n = *Zeolitic Imidazole Framework* (PHAN *et al.*, 2010);
- CPO-n = *Coordination Polymer of Oslo* (DIETZEL *et al.*, 2010);
- IRMOFS= *Isorecticular Metal Organic Framework* (YAGHI *et al.*, 2003);
- ZMOFS= *Zeolite-like Metal Organic Framework* (LIU *et al.*, 2006).

2.2.2 Características estruturais

Topologicamente, todas as MOFs são compostos por unidades de construção secundárias (SBU, do inglês *Secondary Building Units*). SBUs são complexos ou *clusters* metálicos onde a geometria do metal e as possíveis formas de ligação do complexo podem ser utilizadas como fragmentos para projeção e construção de um sólido estendido com propriedades desejáveis definidas. No entanto, é difícil prever simplesmente a estrutura da MOF com base em ligantes orgânicos e os íons metálicos utilizados (EDDAOUDI *et al.*, 2000; TRANCHEMONTAGNE *et al.*, 2009). A Figura 03 ilustra as possíveis SBUs definidos por Yaghi e colaboradores (2003), a partir dos quais MOFs de diferentes topologias podem ser formadas. A SBU da Figura **a** é um cluster do tipo $\text{M}_2(\text{CO}_2)_3$ que possui 3 pontos de coordenação, por isso, representada por um triângulo. Já na **b** (de geometria quadrada e comumente chamada de *paddle-wheel*, é um cluster do tipo $[\text{M}_2(\text{O}_2\text{CR})_4\text{L}_2]$), em **c** a SBU possui geometria tetraédrica e fórmula do tipo $\text{M}(\text{CO}_2)_4$, **d** (octaedro molecular do tipo

[M₄O(O₂CR)₆] e e (prisma triangular do tipo [M₃O(O₂CR)₆L₃]) (PERRY, PERMAN E ZAWOROTKO, 2009; ZAWOROTKO, 2009).

Figura 03 – Exemplos de unidades secundárias de construção (SBUs) contendo ligantes carboxilados

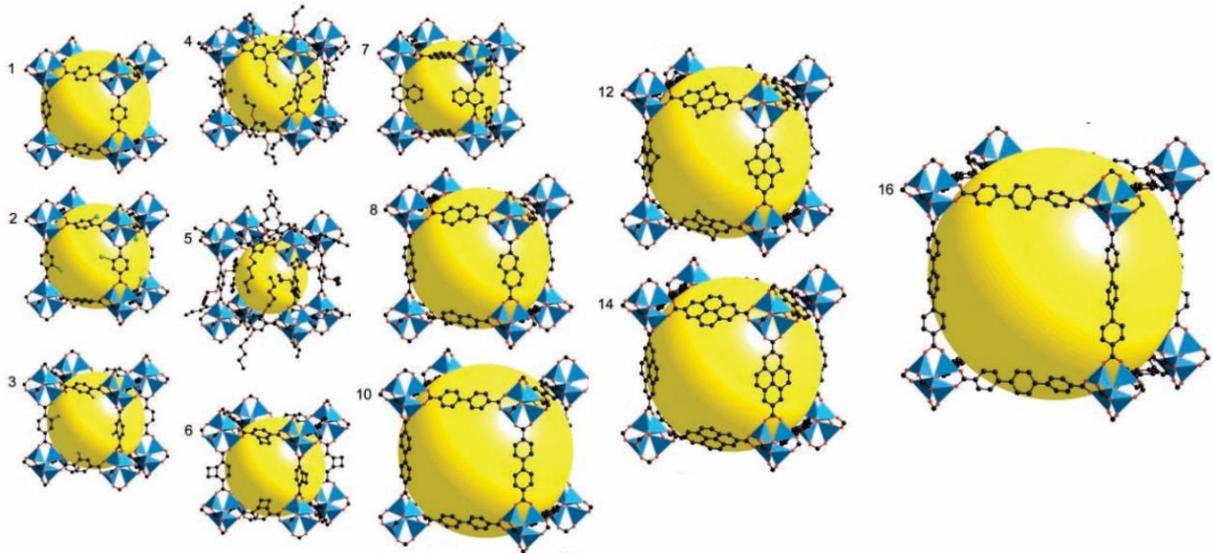


Fonte: Yaghi *et al.*, 2003.

MOFs que apresentam a mesma topologia estrutural, entretanto, diferentes tamanhos de poros ou que apresentam grupos funcionais específicos são conhecidas como redes metalorgânicas isoreticulares (YAHGI *et al.*, 2003). A variação no tamanho dos poros é normalmente obtida pela mudança do ligante orgânico e de seu respectivo comprimento, por outro lado, a introdução de grupos funcionais aos ligantes pode alterar significativamente suas propriedades. O efeito da mudança de ligante é apresentado na Figura 04, onde se tem uma

série de MOFs isoreticulares com base na estrutura mais simples apresentada, MOF-5-estrutura 1.

Figura 04 – Estrutura das MOFs da série IRMOF-n

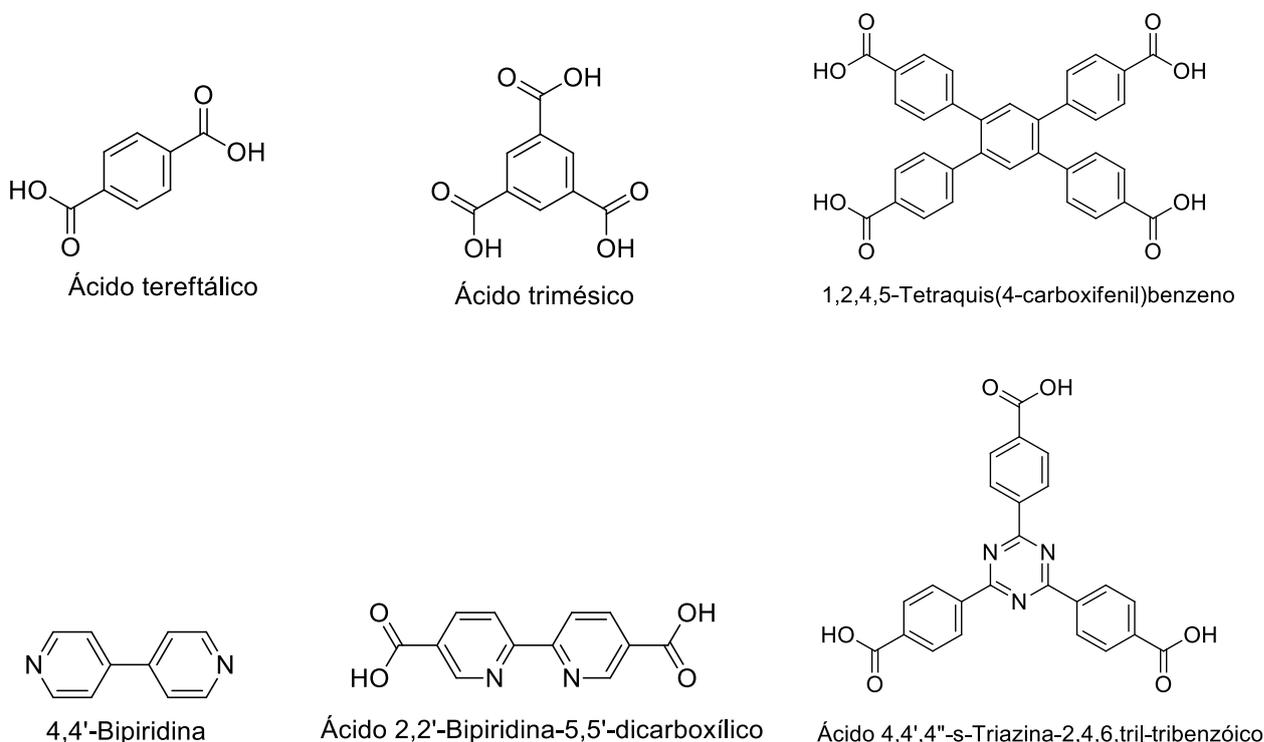


Fonte: Eddaoudi *et al.*, 2002

Todas estas estruturas apresentam a mesma topologia, ou seja, a mesma descrição estrutural, entretanto, as propriedades divergem em função do volume dos poros e/ou da presença de grupos funcionais introduzidos na estrutura dos ligantes.

A criação de novas redes de coordenação é um desafio considerado como um “jogo de construção” uma vez que as estruturas finais destes materiais dependem do arranjo entre ligantes orgânicos e centros metálicos. As moléculas orgânicas que promovem a coordenação dos centros metálicos devem possuir características específicas, como: rigidez conferindo estabilidade ao MOF; conter grupos funcionais (idênticos ou não) capazes de coordenar os centros metálicos, de preferência em posições opostas na molécula, e assim formar pontes entre os centros metálicos e as moléculas orgânicas. Com relação ao ligante orgânico, existem diversos compostos que podem ser utilizados. A Figura 05 mostra alguns exemplos onde se destacam os ácidos carboxílicos, compostos hidroxilados, ácidos sulfônicos e anéis contendo heteroátomos (PAZ e ROCHA, 2014).

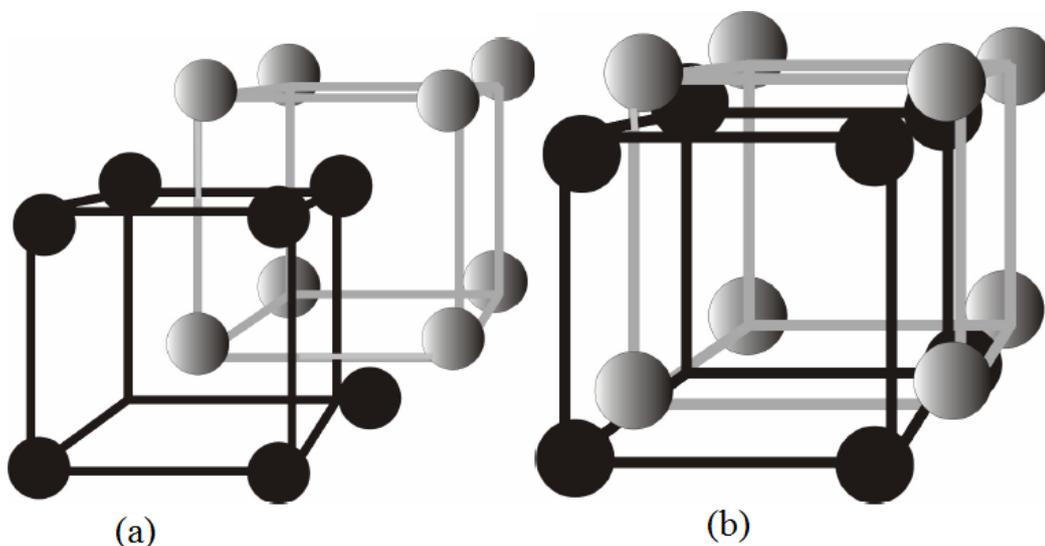
Figura 05 – Ligantes comumente utilizados nas sínteses de MOFs.



Fonte: Ramos *et al.*, 2013.

A grande variedade de ligantes orgânicos e íons metálicos que podem ser utilizados na síntese oferece a versatilidade de se obter diferentes estruturas, com diferentes tamanhos de poros e centros metálicos. Entretanto, o uso de ligantes extensos provoca, muitas vezes, redes catenadas, com menor área superficial específica, e menores dimensões de poro, do que a estrutura não-catenada correspondente. A catenação acontece quando os poros de uma rede são suficientemente grandes para acomodar um conjunto metal-ligante, ocasionando o crescimento de uma segunda rede dentro da primeira. Dessa forma, dois tipos de catenação podem ocorrer: o entrelaçamento e a interpenetração. Na interpenetração, como pode ser observado na Figura 06a, ocorre um deslocamento máximo entre as duas estruturas catenadas, enquanto que as redes das estruturas entrelaçadas são minimamente deslocadas, e a parte inorgânica das estruturas está muito próxima uma das outras, como pode ser visto na Figura 06b (JASUJA e WALTON, 2013; XU *et al.*, 2014).

Figura 06 – Ilustração de tipos de catenação em redes metalorgânicas. (a) Redes interpenetradas; (b) Redes entrelaçadas.



Fonte: Lu, 2012.

2.2.3 Propriedades e aplicações

As redes metalorgânicas apresentam diversas propriedades como, por exemplo: estabilidade térmica e mecânica, estrutura ordenada, poros ajustáveis, composição híbrida, ultra/baixa densidade, área superficial interna grande estendendo-se para além de $6000 \text{ m}^2/\text{g}$, facilidade de síntese e com largo espectro de propriedades adequadas para aplicações físicas e químicas. Tais características juntamente com o grau de variabilidade, tanto de componentes inorgânicos quanto orgânicos destes materiais, têm fomentando intensamente o interesse dos pesquisadores (GASCON *et al.*, 2014; ZHOU *et al.*, 2013). Hoje em dia encontra-se na literatura a utilização de MOFs em diferentes campos de pesquisa: adsorção, armazenamento e separação de gases, carreadores de drogas e neurociência, dispositivos sensoriais, energia limpa, entre outras (COLLINS e ZHOU, 2007; ORELLANA-TAVRA *et al.*, 2015; KESKIN e KIZILEL, 2011; CAMPBELL *et al.*, 2015)

2.3 MÉTODOS DE SÍNTESES

As redes metalorgânicas podem ser preparadas por diferentes rotas sintéticas. Em geral, as sínteses são realizadas em fase líquida e envolvem a solubilização de um precursor do metal e do ligante orgânico, que geralmente é uma molécula rígida, nas proporções adequadas para a formação da estrutura do sólido (DEY *et al.*, 2014; STOCK e BISWAS, 2012).

A seguir segue uma breve descrição das diferentes técnicas para a síntese de MOFs:

Evaporação de solventes: Tendo sido o primeiro método utilizado nesta área de investigação (PAZ E ROCHA, 2014). Inicialmente, os reagentes são misturados no solvente apropriado, com agitação contínua até se obter uma solução. O crescimento de cristais é iniciado pela saturação da solução ou por resfriamento ou a remoção do solvente em excesso. Esta técnica é bastante simples e eficaz, porém é lento e oferece baixo rendimento (FANG *et al.*, 2007).

Solvotermal/Hidrotermal: A síntese hidro/solvotérmica tem sido a mais utilizada na preparação de redes de coordenação, e também é denominada de método por aquecimento convencional ou tradicional. A denominação hidrotérmica diz respeito à água que é usada como solvente nestas reações, e o termo solvotérmico indica que na reação está presente outro tipo de solvente ou mistura de solventes (LEE *et al.*, 2013). A técnica consiste na utilização de reatores fechados (geralmente de teflon), que são colocados dentro de autoclaves e levados a uma estufa com temperatura controlada. A reação química ocorre por condução de calor a partir de uma fonte externa, onde o calor é transferido a partir da superfície para o centro do vaso reacional por condução, convecção e radiação. Para que o calor consiga atingir o meio reacional terá de atravessar todos os constituintes do vaso, até alcançar a mistura reacional. Este sistema de aquecimento é relativamente lento, requer longos períodos de reação (de dias a semanas), e ineficiente porque depende da condutibilidade térmica do material e correntes de convecção. Os equipamentos volumosos envolvem um elevado consumo energético, sendo uma desvantagem deste método (STOCK e BISWAS, 2012; MEEK *et al.*, 2011)

Síntese assistida por Micro-ondas: A síntese das MOFs em reator usando radiação na região das micro-ondas se baseia na interação dessas ondas eletromagnéticas com as cargas móveis do meio (íons ou moléculas de solvente polar ou elétrons no caso dos sólidos). O aquecimento no material sólido se dá através da resistência elétrica do material, que se opõe à formação da corrente elétrica derivada da interação dos elétrons com a onda eletromagnética. Já nas

soluções, o aquecimento se dá na orientação das moléculas polares com o campo eletromagnético. Quando o campo oscila, as moléculas alteram suas posições, e com a utilização da frequência correta de oscilação do campo, essas moléculas começam a colidir umas com as outras, o que causa um aumento da energia cinética e conseqüentemente uma elevação da temperatura (KLINOWSKI *et al.*, 2011). O seu diferencial é proporcionar um aquecimento mais rápido e uniforme, com a formação de cristais mais definidos, e reduzindo a formação de resíduos e produtos secundários. Embora as reações sejam rápidas, e usualmente utilizam baixas temperaturas, a morfologia e a fase pura dos produtos podem ser afetadas pelas condições reacionais se estas não estiverem estritamente controladas. A utilização de micro-ondas também acarreta preocupações no que diz respeito à segurança e reprodutibilidade. (MOTASEMI e AFZAL, 2013; WU *et al.*, 2014)

Síntese Ionotermal: A síntese ionotérmica é um método relativamente recente para a preparação de polímeros de coordenação. Tem como princípio a utilização de líquidos iônicos como solvente e agente estrutural na reação (MEEK *et al.*, 2011). Por comparação, a síntese solvotérmica é desvantajosa devido ao perigo de explosão por ter que utilizar elevadas temperaturas, no entanto este método de síntese evita esse problema devido às propriedades específicas dos líquidos iônicos como, por exemplo: elevada polaridade de modo que possam dissolver os sais e os óxidos de metais, baixo ponto de fusão, alta condutividade iônica, baixa viscosidade e pressão de vapor desprezível, o que demonstra serem bons substitutos de solventes tradicionais (água, metanol, etanol, acetonitrila, etc.) na preparação de sólidos cristalinos (PARNHAM e MORRIS, 2007).

Síntese eletroquímica: O princípio da técnica é o fornecimento de íon metálico por dissolução anódica em uma mistura de síntese que contém o ligante orgânico e um eletrólito (solvente). A técnica possui algumas vantagens como permitir a síntese sob condições mais amenas quando comparada com a via hidro/solvotérmica ou, em alguns casos, a técnica por micro-ondas. A síntese é realizada sem pressão interna e permite o controle da oxidação anódica, ajustando a tensão fornecida ao eletrodo. É possível manter a síntese ininterrupta com a constante adição de ligantes na solução do meio reacional. Adicionalmente, esta técnica também possibilita a síntese de filmes de MOFs, o que é interessante dependendo da aplicação. O método apresenta desvantagem com relação ao eletrodo de referência. O eletrodo de KCl saturado é um dos mais usados na eletroquímica, porém, para o propósito de síntese

de MOFs ele não pode ser utilizado como no meio aquoso, já que KCl não é solúvel em solventes orgânicos (LEE *et al.*, 2013; AL-KUTUB *et al.*, 2015).

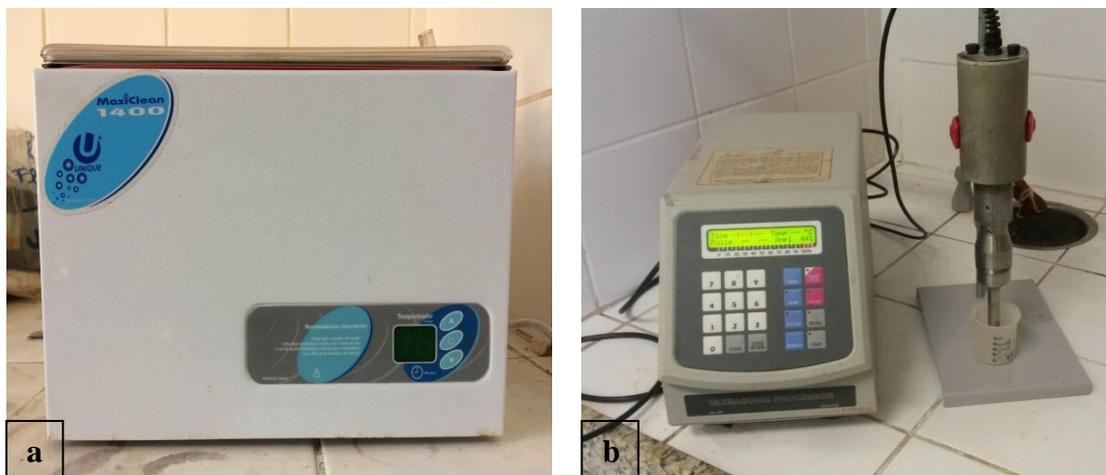
Uma rota de síntese que também se destaca é a sonoquímica, esta será discutida com mais detalhes na seção a seguir.

2.4 SONOQUÍMICA: CONCEITOS GERAIS

O uso da radiação ultrassônica na síntese de materiais, como sendo uma ferramenta auxiliar as metodologias convencionais, tem sido uma estratégia eficiente uma vez que alguns destes métodos apresentam certas limitações. Suslick (1989) define sonoquímica como a área que estuda a influencia de ondas ultrassônicas sobre sistemas químicos. O som é uma onda mecânica, que se propaga longitudinalmente em meios materiais. Vibrações mecânicas são percebidas como propagações do som através de todas as formas de matéria: gases, líquidos, sólidos e plasmas, desta forma, o som não pode se transmitir através do vácuo.

As ondas sonoras podem se propagar com diversas frequências, o ouvido humano, por exemplo, é sensibilizado somente quando elas chegam a ele com frequência aproximadamente entre 20 e 20.000 Hz. Ondas longitudinais de frequências superiores a 20kHz caracterizam sons inaudíveis e denominam-se ultrassom, e aquelas de frequências inferiores a 20 Hz, também inaudíveis, são ditas infrassons (MASON E LORIMER, 2003). De acordo com Pilli *et al.* (2011), a frequência compreendida na faixa entre 20 kHz – 2 MHz corresponde a região de alta intensidade, que representa onde ocorrem as reações sonoquímicas e a faixa de 2 MHz - 10 MHz é conhecida como região de alta frequência onde normalmente é aplicado em procedimentos clínicos como diagnósticos e imagens. Uma variedade de aparelhos sonoquímicos está comercialmente disponível: banhos de limpeza ultrassônica (FIGURA 07a) e sondas ultrassônicas de imersão direta (FIGURA 07b) são os exemplos mais comuns. Banhos têm intensidade insuficiente para a maioria das aplicações. Para uso laboratorial, o equipamento é constituído por uma sonda de titânio acionada por um transdutor piezoelétrico que é diretamente introduzido ao vaso reacional.

Figura 07 – Equipamentos de radiação ultrassônica. (a) Banho ultrassônico;(b) Sonda ultrassônica



Fonte: Própria.

O ultrassom desempenha um papel importante nas indústrias, onde é usado para limpeza de materiais, solda de plásticos, preparação de emulsão e suspensão, desgaseificação de solventes, entre outros; e também é de grande utilidade em síntese orgânica, pois aumenta o rendimento de muitas reações, diminui o tempo de reação e aumenta a pureza do produto (MARTINEZ, DAVOLOS, JAFELICCI JÚNIOR, 2000). É importante entender o efeito da radiação ultrassônica, pois devido à interação da radiação com a matéria, transformações químicas e físicas podem ocorrer.

2.4.1 Fundamentos do ultrassom: Cavitação

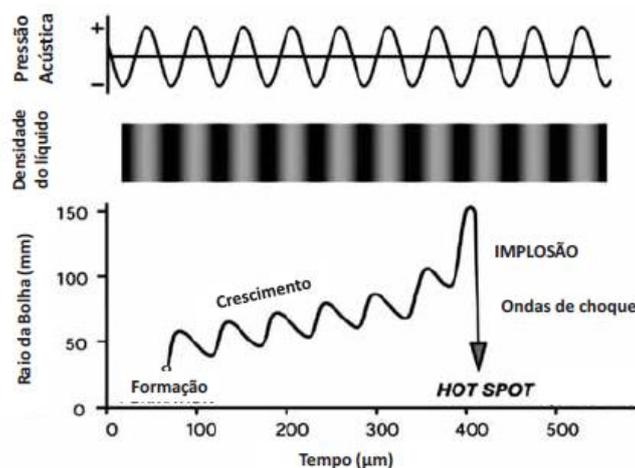
A irradiação ultrassônica difere das fontes de energia convencionais tais como: radiação de calor, luz, ou ionização e pode proporcionar condições de reação de curta duração com altas temperaturas e pressões em líquidos que não pode ser realizado por outros métodos (KHAN e JHUNG, 2015). A promoção de reações químicas pelo ultrassom é um fenômeno físico baseado no processo de criar, aumentar e implodir micro bolhas de vapor e gases em um líquido, denominado cavitação, promovendo efeitos de ativação em reações químicas (MASON e LORIMER, 2003). À medida que as ondas longitudinais do ultrassom passam, regiões do líquido ficam submetidas a ciclos de compressão ou descompressão, ou seja, ao aumento ou diminuição da densidade local do líquido. Geralmente, a cavitação é um processo nucleado, onde ocorrem cavidades cheias de gás presentes em partículas em suspensão ou em

microbolhas transitórias de eventos anteriores a cavitação. A maior parte dos líquidos está suficiente contaminada por partículas pequenas e a cavitação pode ser facilmente iniciada com descompressões moderadas. (REF) (ROOZE *et al.*, 2013).

De acordo com Safarifard e Morsali (2015), uma vez formadas, as pequenas bolhas de gás tendem a crescer durante os ciclos de descompressão, quando as moléculas do líquido afastam-se uma da outra, e tendem a diminuir durante ciclos de compressão. O crescimento da cavidade durante cada expansão é ligeiramente maior do que o encolhimento durante a compressão. Assim, ao longo de muitos ciclos acústicos, a bolha tende a crescer. Em altas intensidades, uma pequena cavidade pode crescer rapidamente através de efeitos inerciais. Se a expansão da cavidade é suficiente rápida durante a metade de expansão de um único ciclo, não terá tempo para recomprimir durante metade de compressão do ciclo acústico.

A bolha ao atingir um tamanho crítico, a entrada de energia oriunda das ondas acústicas deixa de ser suficiente para manter a bolha. O líquido circundante penetra na bolha e ela implode. A etapa de compressão gera calor, no entanto, a compressão das cavidades quando elas implodem em líquidos irradiados é muito rápido que pouco calor pode escapar da cavidade durante o colapso. (SUSLICK *et al.*, 1999). O processo descrito é mostrado na Figura 08.

Figura 08– Processo de colapso das microbolhas durante o processo de cavitação.



Fonte: Suslick *et al.*, 1999.

O mecanismo de *hot spot* é uma das teorias que explicam porque, no colapso de uma bolha, ligações químicas são quebradas. Como já foi dito, em líquidos irradiados com alta intensidade ultrassônica, a cavitação acústica conduz a colapso da bolha o que irá produzir um

intenso aquecimento local, altas pressões e tempo de vida muito curto. Esses transientes, *hot spots* localizados, conduzem as reações químicas de alta energia. Os valores estimados para pressão são de 1000 atm e temperatura variando entre 1000-5000K no ponto de colapso foram obtidos por cálculos em uma série de estudos detalhados sobre a dinâmica de bolhas e estudos de sonoluminescência (MASON e LORIMER, 2003). A bolha pode crescer demais e posteriormente implodir dentro de um tempo de vida curto, apresentando uma taxa de aquecimento e resfriamento $> 10^{10} \text{ K s}^{-1}$ (SUSLICK *et al.*, 1999).

Os efeitos químicos do ultrassom se baseiam na formação de radicais livres em sistemas aquosos, gerando $\text{H}\cdot$ e $\text{OH}\cdot$. Estes radicais podem se recombinar para retornar a sua forma original ou se combinarem para produzir H_2 e H_2O_2 . Eles também podem produzir o radical $\text{HO}_2\cdot$ por combinação com O_2 . Assim, estes fortes oxidantes e redutores são utilizados para diversas reações sonoquímicas em soluções aquosas (MAKINO *et al.*, 1983; LORIMER, MASON, MISTRY 1987; SUSLICK e CHOE, 1991).

A intensidade do ultrassom também leva a nucleação homogênea, acelera as reações químicas e iniciar novas reações que são difíceis de obter em condições normais (SADEGHZADEH e MORSALI, 2011). Nas reações sonoquímicas, há um aumento na reatividade química devido a produção de calor, na promoção de mistura, na promoção do contato entre os materiais, e na produção de radicais livres (LIU *et al.*, 2011).

2.4.2 Fatores que influenciam na cavitação acústica

A eficiência da cavitação acústica pode ser influenciada por diversos fatores, como:

- a) Frequência das ondas do som:** Com o aumento da frequência, o tempo dos ciclos de compressão e rarefação disponíveis para a nucleação, crescimento e colapso das bolhas decrescem (ADEWUYI, 2001). Com menor frequência, cavitações mais violentas serão produzidas, resultando em maiores temperaturas e pressão, conseqüentemente poderá ser menos eficiente (VAJNHANDL e MARECHAL 2005).
- b) A intensidade da onda sonora:** Se a intensidade aumentar, acarretará uma amplitude acústica maior, resultando num colapso mais violento das bolhas de cavitação (ADEWUYI, 2001), tornando menos eficiente.
- c) Solvente:** As cavidades são facilmente formadas em solventes que exibem alta pressão de vapor, baixa viscosidade e baixa tensão superficial (ADEWUYI 2001). Para que a nucleação

de bolhas ocorra, é necessário vencer a tensão superficial do líquido. Desta forma, quanto mais viscoso for o líquido, maior sua tensão superficial e maior deverá ser a intensidade das ondas ultrassônicas aplicadas. No entanto, se a intensidade das ondas ultrassônicas for mantida a um valor constante, quanto menor a tensão superficial do líquido, maior será sua eficiência de cavitação (MASON e LORIMER, 2003).

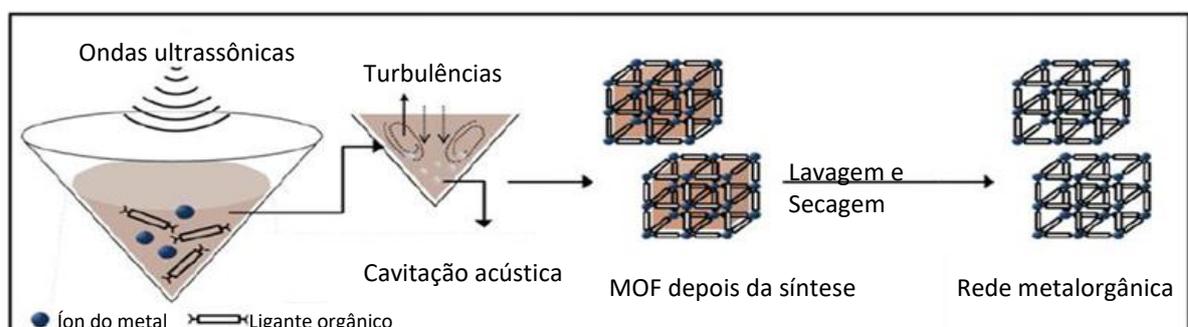
d) A pressão externa: A pressão externa mais elevada reduz a pressão de vapor líquido e aumenta a intensidade necessária para induzir cavitação (VAJNHANDL e MARECHAL 2005).

e) Temperatura: As taxas de difusão no líquido é mais rápida em temperaturas mais elevadas, no entanto, a cavitação é melhor alcançada a temperaturas mais baixas quando a potência ultrassônica do gerador é constante. (YIM, YOO e MAEDA, 2003; ADEWUYI, 2001).

2.4.3 Síntese de *Metal Organic Framework* por ultrassom

A química dos materiais associada à utilização da irradiação ultrassônica se constitui um grande campo de estudos. Na síntese de *metal organic framework* o ultrassom vem sendo utilizado a fim de reduzir o tempo de síntese (ZHANG *et al.*, 2009; SADEGHZADEH e MORSALI, 2011), obter nucleação homogênea (SADEGHZADEH E MORSALI, 2010) e para melhorar o rendimento do produto (ABBASI, AKHBARI e MORSALI, 2010; MIRTAMIZDOUST *et al.*, 2012) . Na Figura 09 é mostrado um esquema hipotético da síntese de uma estrutura de MOF utilizando o ultrassom.

Figura 09 – Esquema ilustrando Ultrassom aplicado na síntese de MOFs



Fonte: Lee *et al.*, 2013.

A primeira síntese de MOF utilizando o ultrassom foi relatada por Qiu *et al.* (2008) que preparou uma rede fluorescente de zinco microporosa. Os nanocristais de $Zn_3(\text{BTC})_2 \cdot 12 \text{H}_2\text{O}$ foram obtidos a partir de uma solução aquosa de acetato de zinco e o ácido 1,3,5-benzenotricarboxílico (H_3BTC) numa mistura de etanol e água utilizando um banho de ultrassom com uma frequência de 40 KHz (60 W).

A rápida cristalização de redes de Cu_3BTC_2 (cobre-benzenotricarboxilato) com alto rendimento foi sintetizada via irradiação ultrassônica por Li ZQ. *et al.* (2008). A técnica permitiu uma síntese com rendimento de 81% com o tempo de reação de 5 min à pressão e temperatura ambiente, enquanto que outras técnicas, tais como micro-ondas e solvotermal demandam geralmente maiores tempos de reação com inferiores rendimentos de produto (ABBASI, AKHBARI e MORSALI, 2012).

Outro estudo, Hu e Zangh (2010), relataram a síntese de MOF bidimensional, $[\text{Zn}(\text{bpdc})(\text{H}_2\text{O}) \cdot \text{H}_2\text{O}]_n$, usando vários métodos sintéticos: solvotermal, ultrassom, e micro-ondas). Em comparação com a síntese solvotérmica, a qual foi obtida em condições de 150°C durante 48 h, a MOF foi formada em um tempo de reação mais curto (120 min), usando uma frequência de 42 KHz (100 W) à temperatura ambiente. Sínteses por ultrassom de redes metalorgânicas utilizando o ferro (Fe) como centro metálico também é reportado na literatura. Um exemplo é o MIL-53(Fe), que foi sintetizada pelo método assistido por micro-ondas e por ultrassom, utilizando cloreto férrico hexahidratado ($\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) como fonte de centro metálico, ligante o ácido 1,4-benzenodicarboxílico e DMF. As condições de reações por micro-ondas produziram cristais relativamente grandes cerca de 250 nm, enquanto que os cristais que foram produzidos por ultrassom cerca de 100 nm (GORDON, KAZEMIAN e ROHANI, 2012).

Portanto, redes metalorgânicas têm sido produzidas rapidamente via ultrassom, fornecendo uma síntese simples e com elevados rendimentos. Em comparação com as técnicas sintéticas tradicionais, tais como a técnica de difusão de solvente e método solvotérmico, o método de ultrassom para a preparação de MOF porosa foi observado ser altamente eficiente (SHEKHAH *et al.*, 2007; BUX *et al.*, 2011).

2.5 COMPÓSITOS UTILIZANDO MOFs

Muito recente a combinação de MOF com outros componentes emergiu como uma nova estratégia e está levando ao desenvolvimento de novos materiais com propriedades

funcionais melhoradas. Os chamados MOF-compósitos são materiais formados por uma MOF e um ou mais materiais constituintes distintos, incluindo outras MOFs, com propriedades visivelmente diferentes daquelas dos componentes individuais (ZHU E XU, 2014). Dessa forma, novas propriedades físicas e químicas que não são encontrados pelo material individual, agora podem ser obtidas. Numerosos exemplos de compósitos-MOF têm sido relatados na literatura, entre os materiais distintos, destacam-se óxidos, metais e partículas magnéticas. (AHMED e JHUNG, 2014).

Um importante tipo de compósito é o formado de metal/MOF. Diversos estudos sobre MOF incorporados com diferentes partículas metálicas estão disponíveis na literatura. A maioria dos metais utilizados são do bloco metais de transição que apresentam boa funcionalidade em termos da formação de complexos e de interações ácido-base, devido a seus elétrons dos orbitais d. Há sínteses com ouro (Au), prata (Ag), paládio (Pd), níquel (Ni), gálio (Ga), cobalto (Co), platina (Pt), rutênio (Ru) e alguns outros metais que foram incorporados à MOFs (SUGIKAWA *et al.*, 2011; HOUK *et al.*, 2009; YUAN, *et al.*, 2010; MÜLLER *et al.*, 2011), mas também é possível utilizar mais de um tipo de átomo de metal em compósitos (SCHRÖDER *et al.*, 2009).

O método de encapsulamento difere para diferentes metais e/ou pares em MOF. Ishida *et al.* (2008) usaram uma técnica de moagem sólida para preparar compósitos Au-MOF por moagem das partículas de ouro juntamente com MIL-53(Al), MOF-5 e HKUST-1. Outras técnicas utilizadas para compósitos metal/MOF são encapsulamento direto (SUGIKAWA *et al.*, 2011; CANIONI *et al.*, 2011), de impregnação (HOUK *et al.*, 2009; YUAN, *et al.*, 2010), infiltração fase gasosa (MÜLLER *et al.*, 2011), coprecipitação (SCHRÖDER *et al.*, 2009) e assim por diante.

Os métodos de preparação de compósitos formados por óxido metálico/MOF são semelhantes aos de metais/MOF. Uma delas é a geração de óxidos de metal no interior das cavidades de MOFs através do processo de recozimento oxidativo ou decomposição de seus precursores. Outro método é a encapsulação de nanopartículas de óxido de metal pré-sintetizado dentro das matrizes (AHMED e JHUNG, 2014). No estudo de Petit e Badosz (2009), compósitos de MOF-5 foram sintetizados dispersando óxido de grafeno (OG) nas misturas de síntese antes das reações solvotérmicas. Foram realizados experimentos com várias proporções dos componentes e observou-se que com o aumento do conteúdo do óxido, houve uma diminuição da microporosidade da MOF. Os compósitos de estruturas lamelares foram construídos alternando camadas de óxido de grafeno e MOF, que foi explicada pela possível interação entre os grupos epóxi do óxido de grafeno e os *clusters* da MOF-5.

Também foi relatado por Li Ling *et al.* (2013) compósitos de óxido de grafite / HKUST-1 onde a porosidade do compósito foi investigada. Neste caso foi obtida uma superfície específica de $900 \text{ m}^2/\text{g}$ de HKUST-1 para este material, que é muito inferior dos valores conhecidos para HKUST-1. Recentemente compósitos formados de óxido de grafeno/MIL-100(Fe) também foram investigados. Neste estudo, verificou-se que maiores quantidades do óxido favoreciam uma fase amorfa.

A utilização de nanopartículas de óxidos de ferro tem sido estudada cada vez mais devido a seus tamanhos na escala nanométrica resultar em propriedade como o superparamagnetismo. O trabalho de Zhang *et al.* (2015) descreve a síntese da MIL-53(Fe) com nanopartículas de Fe_3O_4 via método solvotermal. Eles obtiveram um material com morfologia de microbastões, que apresentou propriedade superparamagnética e uma magnetização de saturação de 11.47 emu.g^{-1} . O estudo de Katikanean *et al.* (2016) descreve a síntese da MIL-100(Fe) e MIL-53(Fe) com $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$. Ambos os compostos apresentaram propriedade superparamagnéticas à temperatura ambiente e uma magnetização de saturação do MIL-53(Fe) de $12,7 \text{ emu.g}^{-1}$ e o MIL-100(Fe) $6,6 \text{ emu.g}^{-1}$. Em todos os estudos citados acima o processo ocorreu em duas etapas, desta forma, o desenvolvimento de uma metodologia simples para a síntese de MOF Fe-Compósito é de grande importância para a obtenção de novas aplicações.

2.6 ÓXIDOS DE FERRO

Óxidos de ferro são materiais comuns que são encontrados na natureza e facilmente sintetizados em laboratório. Apresentam características como baixa toxicidade, baixo custo de síntese e processamento, coloração específica, além de um enorme potencial para aplicações nas áreas de catalise, sensores, equipamento magnéticos, eletrodos de baterias e pigmentos (VAYSSIERES *et al.*, 2001). O amplo espectro de aplicações torna-se possível já que este composto apresenta diversas variedades alotrópicas, cada qual com propriedades específicas (CORNELL e SCHWERTMANN, 2003).

Existem muitos compostos contendo ferro e oxigênio (Tabela 01). Na maioria dos compostos, o ferro está no estado trivalente, porém, dentre eles três compostos, FeO , $\text{Fe}(\text{OH})_2$ e Fe_3O_4 , contêm Fe(II). Os óxidos de ferro consistem em arranjos de ânions (normalmente hexagonais ou cúbicos) nos quais os interstícios são parcialmente preenchidos com Fe divalentes ou trivalentes, predominando a coordenação octaédrica FeO_6 , porém, também estando presente a coordenação tetraédrica FeO_4 . (SCHWERTMANN, 1991).

Tabela 01– Compostos de Ferro

Nomes	Fórmula Química
Goetita	α -FeO(OH)
Lepidocrocita	γ -FeO(OH)
Akaganeíta	β -FeO(OH)
Schwertmannita	$\text{Fe}_{16}\text{O}_{16}(\text{OH})_y(\text{SO}_4)_z \cdot n\text{H}_2\text{O}$
Oxi-Hdróxido de Ferro	FeO(OH)
Feroxihita	δ' - FeOOH
Ferrihidrita	$\text{Fe}_5\text{O}_8 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$
Bernalita	$\text{Fe}(\text{OH})_3$
Hidróxido de Ferro II	$\text{Fe}(\text{OH})_2$
Hematita	α - Fe_2O_3
Magnetita	Fe_3O_4
Maghemita	γ - Fe_2O_3
Wustita	FeO

Fonte: Adaptado de Schwertmann, 1991.

Segundo Issa *et al.* (2013), as propriedades dos óxidos de ferro estão diretamente relacionadas com o tamanho e morfologias de suas estruturas. Sendo assim, as nanopartículas de óxidos de ferro apresentam propriedades diferenciadas quando comparadas aos materiais no estado macroscópico. As pesquisas na área de nanomateriais são extremamente amplas, onde os principais óxidos de ferro nanoestruturados analisados são a hematita, a maghemita, a magnetita e ainda goetita, wüstita, akaganeita, β - Fe_2O_3 e ε - Fe_2O_3 (MOHAPATRA e ANAND, 2010).

2.7 GENERALIDADES DAS PROPRIEDADES MAGNÉTICAS

O ferro, alguns aços e a magnetita, são exemplos de materiais que exibem propriedades magnéticas. Todas as substâncias sofrem influência em maior ou menor grau, pela presença de um campo magnético aplicado. Este fenômeno, de forma geral, é conhecido como magnetismo. O magnetismo tem natureza dipolar, co-existindo sempre dois polos ou centros magnéticos. As propriedades magnéticas dos materiais, tais como diamagnetismo, paramagnetismo e ferromagnetismo estão relacionadas com os elétrons do material. Pode-se dizer, de forma sucinta, que os elétrons contribuem de duas formas para o magnetismo do material: a primeira refere-se ao magnetismo orbital que resulta do seu momento angular em torno do núcleo e a outra devido ao momento magnético intrínseco do elétron (+1/2 e -1/2) (CALLISTER Jr., 2012).

O vetor \mathbf{H} , campo magnético externo, é utilizado para definir a intensidade do campo magnético ou a força do campo magnético, sendo expresso em Ampère por metro (A/m). O vetor \mathbf{B} é conhecido como indução magnética ou densidade de fluxo magnético, e representa a magnitude do campo no interior de uma substância sujeita à ação de um campo \mathbf{H} . A indução magnética é expressa em Tesla (T) ou Weber por metro quadrado (Wb/m²). Dessa forma, a intensidade do campo magnético e o campo induzido se relacionam conforme a Equação 01:

$$\mathbf{B} = \mu \mathbf{H} \qquad \text{Equação 01}$$

Onde μ é a permeabilidade magnética do material, dependente do meio, em que é expresso em Teslas-metro por Ampère (T m A⁻¹) (FARIAS e LIMA, 2005).

Quando um campo magnético é aplicado no vácuo à densidade de fluxo, apresenta a relação conforme a Equação 02. Onde μ_0 representa a permeabilidade magnética do vácuo e toma o valor $4\pi \times 10^{-7}$ (T.m A⁻¹ ou H/m), em que \mathbf{B}_0 representa o vetor de campo magnético induzido no vácuo (FARIAS e LIMA, 2005).

$$\mathbf{B}_0 = \mu_0 \mathbf{H} \qquad \text{Equação 02}$$

Outra grandeza de campo, \mathbf{M} , chamada de magnetização do sólido é definida pela Equação 3, em que \mathbf{M} é medido em Ampère por metro (A/m) (FARIAS e LIMA, 2005).

$$\mathbf{B}_0 = \mu_0 (\mathbf{H} + \mathbf{M}) \qquad \text{Equação 03}$$

A classificação das propriedades magnéticas dos materiais baseia-se na sua susceptibilidade magnética (χ). Sendo compreendida como a resposta do material ao campo aplicado H , ela é expressa conforme a Equação 04:

$$M = \chi H \quad \text{Equação 04}$$

A susceptibilidade magnética é definida como uma grandeza que caracteriza um material de acordo com a resposta a um campo magnético aplicado. É uma característica intrínseca de cada material e sua identidade está relacionada com a estrutura atômica e molecular (RIBEIRO, 2000). Com relação à susceptibilidade, os materiais são classificados em diamagnéticos, paramagnéticos, ferromagnéticos, antiferromagnéticos e ferrimagnéticos.

Todos os materiais exibem pelo menos um desses tipos de comportamento que dependem da forma como o elétron e os momentos magnéticos respondem a um campo magnético externo aplicado. É mostrada a seguir uma breve discussão sobre as formas de magnetismo.

Diamagnetismo– Apresenta como uma forma muito fraca de magnetismo não permanente e que persiste quando um campo externo é aplicado. É induzido devido a uma mudança no movimento orbital dos elétrons. O campo induzido tem sentido oposto ao momento magnético e sua magnitude é muito pequena. Nos materiais diamagnéticos a variação de M com H é linear, e apresenta uma fraca susceptibilidade magnética negativa da ordem de -10^{-6} a -10^{-5} (CALLISTER Jr, 2012).

Paramagnetismo– É característico de materiais que possuem orbitais semi-preenchidos, como os elementos de transição, mas que não apresentam uma magnetização espontânea. É uma forma fraca de magnetismo, o qual apresenta uma resposta positiva quando submetido à aplicação de um campo magnético externo devido ao alinhamento dos momentos magnéticos dos elétrons desemparelhados na direção do campo magnético aplicado. Assim como os materiais diamagnéticos, o efeito paramagnético nos materiais desaparece quando se remove o campo magnético aplicado. O paramagnetismo é muito comum nos materiais e apresenta susceptibilidades entre 10^{-5} e 10^{-2} . (CALLISTER Jr, 2012; SPALDIN, 2010).

Ferromagnetismo – nos anteriores tipos de magnetismo, a magnetização apenas permanece enquanto se mantiver o campo. No ferromagnetismo, quando o campo aplicado é removido, o material conserva grande parte da magnetização. Este alinhamento persistente é o que confere

aos materiais ferromagnéticos seu magnetismo permanente. Neste efeito, a origem desta força atrativa está associada à interação cooperativa entre os momentos magnéticos das espécies, originada principalmente dos momentos magnéticos dos spins dos elétrons e com pequena contribuição dos momentos magnéticos orbitais. Altas magnetizações são obtidas e apresenta susceptibilidade magnética na ordem de 10^6 . O ferro, o níquel, o cobalto e o gadolínio são exemplos desta classe de materiais (SPALDIN, 2010; CALLISTER Jr., 2012).

Antiferromagnetismo – nesse tipo de material, a interação entre os momentos magnéticos tende se alinhar de forma antiparalela. Pode-se pensar que os antiferromagnetos contêm dois interconjuntos de íons magnéticos que embora um conjunto de íons magnéticos seja magnetizado espontaneamente abaixo de uma temperatura crítica (chamada temperatura de Neel, T_N), o segundo conjunto é espontaneamente magnetizado pela mesma quantidade na direção oposta. Como resultado, os antiferromagnetos não têm magnetização espontânea e sua resposta para campos externos a uma temperatura fixa é semelhante à dos materiais paramagnéticos. Neste caso, a magnetização é linear no campo aplicado e a susceptibilidade é pequena e positiva (SPALDIN, 2010).

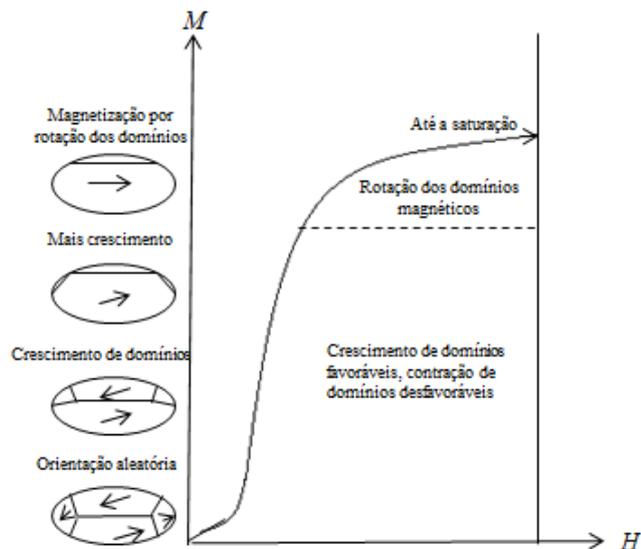
Ferrimagnetismo – um tipo de magnetismo, presente em alguns materiais cerâmicos, em que os diferentes íons têm momentos magnéticos com valores diferentes e quando alinhados por um campo magnético de um modo antiparalelo originam um campo magnético global. Os materiais ferrimagnéticos, mais conhecidos por ferritas, podem proporcionar altas ampliações do campo imposto (SPALDIN, 2010).

2.7.1 Domínios magnéticos e curva de histerese

Nos materiais ferromagnéticos, cada cristal é composto de pequenas regiões chamadas de domínios magnéticos, em que todos os momentos individuais estão alinhados dando um momento magnético total de cada domínio grande, entretanto o somatório sobre todos os domínios fica próximo de zero. Nessa circunstância, a amostra encontra-se desmagnetizada. O processo de magnetização envolve mudanças na estrutura de domínios (movimento das paredes que separam os domínios) e na direção da magnetização de cada domínio (rotação de domínios). Este fenômeno é observado na Figura 10, e verifica-se que à medida que o campo aplicado aumenta a partir do zero, a indução magnética aumenta desde zero ao longo da curva

até atingir o ponto máximo, ao qual é chamado saturação. Na saturação, pode-se dizer que todos os domínios estão orientados no mesmo sentido do campo magnético aplicado, e é o valor máximo de magnetização que o material obtém (VAN VLACK, 1984).

Figura 10– Alteração na estrutura do domínio durante a magnetização de um material ferromagnético.



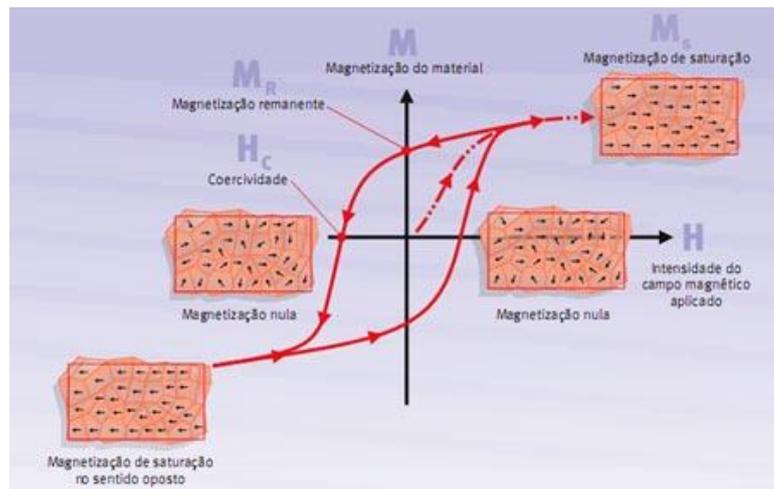
Fonte: Adaptado Sapldin, 2010.

A caracterização macroscópica dos materiais ferromagnéticos é feita pelas curvas de magnetização ($M \times H$) ou de Indução ($B \times H$), que normalmente apresentam uma histerese e por isto também conhecidas por curvas de histerese.

Uma curva típica experimental de um material ferromagnético da magnetização em função do campo magnético aplicado é apresentada na Figura 11. Inicialmente a amostra encontra desmagnetizada. Aplicando um campo crescente H , a magnetização do material cresce, isto porque os domínios vão se alinhando até chegar à magnetização de saturação, M_s . Nesse ponto, a amostra encontra-se saturada. Quando diminui a intensidade do campo H , observa-se que a curva toca o eixo das ordenadas, porém a magnetização do material não é nula. O que se explica pelo fato de um grande número de domínios ainda estarem alinhados, e que nesse ponto a amostra possui uma magnetização remanente (M_r), onde é definido como o máximo valor de campo que um material pode gerar. Ao inverter o sinal do campo externo ($-H$), os domínios se reorientam até que a amostra fique desmagnetizada no ponto H_C ; onde a magnetização é zero. Desta forma, H_C , é o campo necessário para que a magnetização remanente atinja o valor zero. No segundo quadrante da curva, é observada a

desmagnetização do material. Ao continuar o aumento negativo do campo aplicado, observa-se que o material fica com a magnetização na direção oposta devido à mudança de sentido do campo externo. Depois de saturado no sentido inverso ao inicial, aumentando o campo aplicado a magnetização aumentará até atingir o valor de saturação positiva (FARIA e LIMA, 2005), obtendo então a curva total apresentada na Figura 11.

Figura 11- Curva experimental de um material ferromagnético



Fonte: Adaptado Hyper Physics, 2016

2.8 OBJETIVO GERAL

- Sintetizar redes Metal Organic Framework (MOFs) através do método sonoquímico.

2.8.1 Objetivos Específicos:

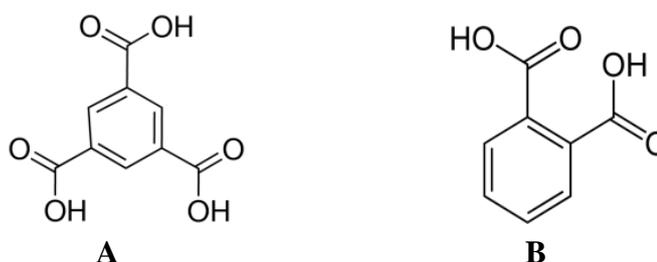
- Sintetizar MOF utilizando Ferro (Fe), Níquel (Ni) e Zinco (Zn) como íon central e ligante o ácido 1,3,5-Benzenotricarboxílico, através da rota sonoquímica;
- Caracterizar as MOFs de ferro pela técnica de Difração de Raio-X em Pó, Microscopia Eletrônica de Varredura, análises térmicas Termogravimétricas, Análise de porosidade pelo método BET, Magnetização e Espectroscopia na região do Infravermelho;
- Desenvolver uma metodologia para obtenção do compósito MOF/ ÓXIDO;
- Analisar comportamento magnético da MOF e do compósito obtido.

3 METODOLOGIA

Neste capítulo será apresentado o método sonoquímico aplicado na preparação de uma rede de coordenação porosa derivado de ácidos benzeno-policarboxílicos. A escolha de ligantes com grupos funcionais ácidos carboxílicos ou carboxilatos, bi- e tri-dentados é vantajosa porque têm tendência para formar aglomerados de metal-carboxilato rígidos (YAGUI *et al.*, 2003).

Na preparação de todas as redes metalorgânicas foi utilizado o mesmo metal de transição, ferro (Fe), na forma metálica. Os componentes orgânicos usados foram o ácido benzeno-1,3,5-tricarboxílico ($C_6H_3(CO_2H)_3$), e o ácido benzeno-1,2-dicarboxílico ($C_6H_4-1,2-(CO_2H)_2$) que estão representados na Figura 12. A escolha sobre o estudo da MOF-Fe se deve ao fato de não ser encontrado na literatura a síntese e caracterização da mesma, através da rota sonoquímica, utilizando como precursor o ferro na forma de pó metálico, ao invés do sal. A síntese dos compostos foi efetuada em duplicata, a fim de garantir a eficiência da metodologia e verificar sua reprodutibilidade

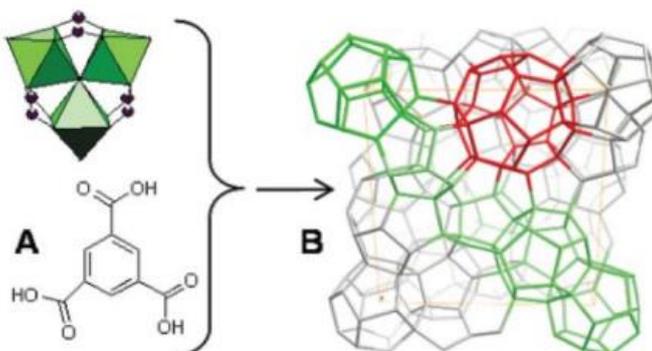
Figura 12 – Representação das estruturas químicas dos ligantes orgânicos utilizados nas sínteses das redes de coordenação porosas: A – Ácido trimésico; B – ácido ftálico



Fonte: Própria.

A estrutura FeBTC, também conhecida como Mil-100(Fe), apresenta fórmula empírica $C_9H_3FeO_6$. Está nominalmente constituída por unidades de construção de ferro e com ligante o ácido 1,3,5-benzenotricarboxílico (BTC). FeBTC é composto por trímeros de octaedro de ferro compartilhando com o BTC um vértice comum μ_3-O , desta forma apresenta microporos que variam de 22 a 29Å e uma superfície pelo método BET de 1.500 m²/g. O estado de oxidação de átomos de ferro é encontrado para ser +3, mas o ambiente local em torno de ferro ainda é instável (HORCAJADA *et al.*, 2007; BABU *et al.*, 2010; DHAKSHINAMOORTHY, ALVARO E GARCIA, 2010). A Figura 13 mostra a estrutura de MIL-100(Fe).

Figura 13 – Estrutura de MIL-100 (Fe). (A) um trîmero octaédrico de ferro e ácido 1,3,5-BTC. (B) Representação esquemática da célula de uma unidade de MIL-100 (Fe).



Fonte: Horcajada *et al.*, (2007)

3.1 REAGENTES UTILIZADOS

Os reagentes utilizados e sua procedência são mostrados na Tabela 02 abaixo:

Tabela 02 – Materiais utilizados nas sínteses

Reagentes	Formula Química	Fornecedor
Ferro metálico	Fe	Vetec
Ácido 1,3,5-Benzenotricarboxílico	$C_6H_4(COOH)_3$	<i>Sigma Aldrich</i>
Ácido 1,2-benzenodicarboxílico	$C_6H_4(COOH)_2$	<i>Sigma Aldrich</i>
Nitrato de Sódio	$NaNO_3$	Vetec
Ácido Nítrico	HNO_3	Dinâmica
N,N-Dimetilformamida (DMF)	$(CH_3)_2NC(O)H$	Dinâmica
Água destilada	H_2O	LQES

Fonte: Própria.

3.2 PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

3.2.1 Preparo das soluções

Solução ácido 1,3,5-Benzenotricarboxílico - Solução 01

1g de BTC foram dissolvido em 50mL de DMF e transferido para um balão volumétrico de 50 mL, com a finalidade de obter 4,76 mmol de BTC.

Solução Nitrato de Sódio - Solução 02

2g NaNO_3 foram dissolvidos em 50 mL de água destilada e transferidos para um balão volumétrico de 50 mL, afim de obter uma solução de 0,47M.

Solução de ácido nítrico - Solução 03

0,37ml de HNO_3 foram medidos em pipeta graduada e transferidos para um balão volumétrico de 50ml e adicionado água destilada a fim de se obter uma solução de 1,7mmol de HNO_3 .

Solução final - A

As soluções 01 e 02 foram misturadas e transferidas para um frasco âmbar de 150 mL, em seguida armazenada a temperatura ambiente.

Solução final – B

As soluções 01 e 03 foram misturadas e transferidas para um frasco âmbar de 150 mL, em seguida armazenada a temperatura ambiente.

3.2.2 Síntese MOF com NaNO_3

Pó de ferro (α -Fe), nitrato de sódio (NaNO_3), N,N-dimetilformamida (DMF), ácido 1,35-benzeno, foram utilizados sem purificação adicional. A montagem experimental utilizada para sintetizar a rede Fe(BTC) consiste na utilização de 4,7 mmol de pó de ferro (Fe- α) como um material de alvo disperso em um béquer, o qual foi preenchido com 40 cm³ da solução A de pH 4. O alvo foi irradiado com ultrassom modelo GEX500 500 W (FIGURA 14) operando com uma frequência de 80 kHz, os intervalos de impulso 1s durante 60 min. Finalmente, o produto foi recolhido para centrifugação a 6000 rpm durante quinze minutos, lavou-se com água destilada e DMF várias vezes e, em seguida, deixado para secar durante 5 h, depois foi recolhido para caracterização.

Figura 14 – Equipamento de ultrassom utilizados nas sínteses de MOFs

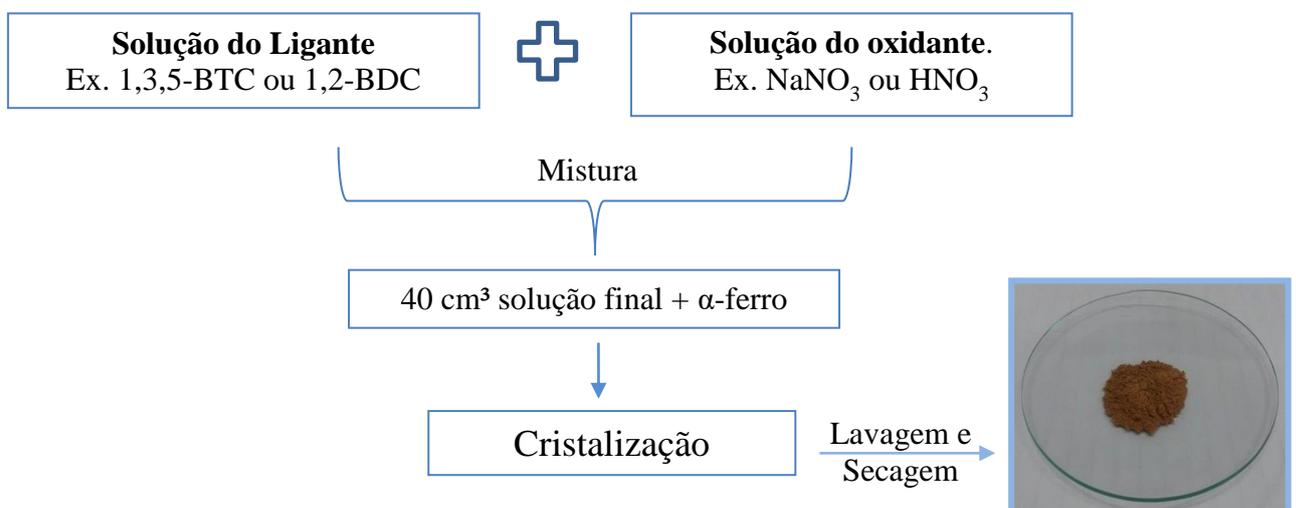


Fonte: Própria.

3.2.3 Síntese MOF com HNO_3

O procedimento para a síntese com ácido nítrico foi o mesmo da seção 2.2.2, contudo foi utilizada a solução B ao invés da solução A. De modo geral, pode-se entender o procedimento das sínteses pelo esquema mostrado na Figura 15.

Figura 15 – Procedimento realizado para as sínteses de redes metalorgânicas



Fonte: Própria

3.3 IDENTIFICAÇÃO DAS AMOSTRAS

Para identificar as amostras, foi atribuída uma nomenclatura dependendo da condição de síntese mostrada na Tabela 03.

Tabela 03 –Nomenclatura utilizada na identificação das amostras

Condição de Síntese	Nomenclatura
Metal:ligante	R1,R2,R3
Oxidante NaNO ₃	N1, N2, N4
Oxidante HNO ₃	H1, H2, H3

Fonte: Própria.

3.4 CARACTERIZAÇÕES

Os compostos foram caracterizados por difração de raio – X de pó, espectroscopia na região do infravermelho (IV), análise termogravimétrica(TG), microscopia eletrônica de varredura(MEV), porosimetria e medidas de magnetização.

- Difração de raio-X

Utilizou-se o difratômetro de raios-X da Siemens modelo D5000, usando a linha $K\alpha$ do Cobre (0,1542 nm). Os difratogramas foram obtidos na faixa de 2θ de 5 a 70° em passos de 0,01° e tempo de aquisição 3,0 s por passo com temperatura de 25°C.

- Espectroscopia na região de infravermelho

As análises espectroscópicas na região do infravermelho na faixa de 4000 a 400 cm^{-1} , foram realizadas utilizando-se um espectrômetro *Perkin Elmer* modelo *Spectrum 400* com transformada de Fourier da Central Analítica do DQF, usando pastilha de KBr.

- Microscopia Eletrônica de Varredura

A morfologia das amostras foi analisada por microscopia eletrônica de varredura usando um microscópio *Shimadzu* modelo *SS-50*. As amostras foram previamente metalizadas por pulverização com 10 nm de filme fino de ouro usando metalizadora modelo *SC-701 Quick Coater* da *Sanyu Electron*.

- Análise Termogravimétrica

As análises foram realizadas no equipamento da marca *Perkin Elmer* modelo STA 6000, utilizando atmosfera de N₂, vazão do gás de 50mL/min e rampa de aquecimento de 10° C/min, na faixa de temperatura de 35° a 700° C, na Central Analítica do DQF.

- Porosimetria

As isotermas de adsorção/dessorção foram obtidas com o porosímetro modelo ASAP 2420 da *Micromeritics*, do CETENE, usando N₂ como adsorbato. O modelo de Brunauer, Emmett e Teller (BET) foi o utilizado para a obtenção da área superficial dos materiais.

- Medidas de Magnetização

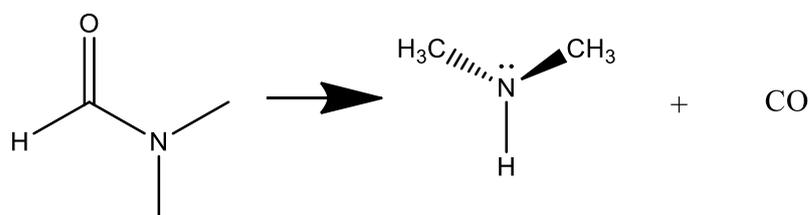
O comportamento da magnetização, M , com relação ao campo magnético externo aplicado, H , foi obtido através das curvas de histerese medidas, que foram feitas a temperatura ambiente sob campo magnético de até 15 KOe usando um Magnetômetro de Amostra Vibrante (VSM) da Microsense modelo EV7.

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Uma das mais interessantes características das redes metalorgânicas é a sua diversidade estrutural, a qual está associada ao grande número de estruturas que podem ser obtidas a partir de um único par metal-ligante. As estruturas cristalinas desses materiais são caracterizadas pela presença de um ligante orgânico e de um metal ou cluster de metal. Desta forma, o modo de coordenação dos metais leva à formação de diferentes estruturas cristalinas.

A rede Fe(BTC) revela-se um promissor material principalmente por apresentar propriedades como boa estabilidade química e térmica, biocompatibilidade, ser utilizada como entregadores de drogas e agente de contraste para ressonância magnética (ZHU *et al.*, 2012; ANAND *et al.*, 2014; ADHIKARI e CHAKRABORTY, 2016; HORCAJADA *et al.*, 2010). A síntese da rede metalorgânica Fe(BTC) neste trabalho mostrou-se distinta em relação àquela já descrita na literatura (HORCAJADA *et al.*, 2007; SEO *et al.*, 2012). Diferente desta, não se utilizou o sal de ferro como precursor metálico e não se realizou a correção do pH com solução de NaOH. Contudo, vale ressaltar que a síntese aqui observada apresentou rendimento de aproximadamente 75%. O solvente N, N- Dimetilformamida (DMF) foi utilizado, pois o mesmo se degrada mesmo à temperatura ambiente formando monóxido de carbono e dimetil amônio, como mostrado na Figura 16. Entretanto, a velocidade de degradação do DMF aumenta com o aumento da temperatura, fazendo com que a degradação ocorra durante a síntese. Essa degradação é importante durante a síntese, pois a espécie básica de amônio, gerado na degradação do DMF, auxilia na desprotonação dos ligantes orgânicos, fazendo com que a reação de formação da MOF ocorra com mais facilidade (SEETHARAJ *et al.*, 2016).

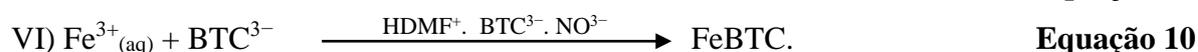
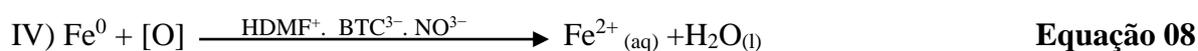
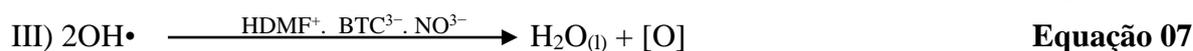
Figura 16 – Representação da reação de decomposição do DMF



Fonte: Própria.

O uso do íon nitrato como oxidante se deu por o precursor do ferro encontra-se na forma metálica. Assim, o oxidante é de extrema importância para que a reação ocorra. O

mecanismo proposto a decomposição de (NO^{3-}) pela cavitação produz radicais hidroxila ($\text{OH}\cdot$) que acabam sendo agentes oxidantes. Uma vez produzidos, os radicais $\text{OH}\cdot$ oxida o Fe^0 ou Fe^{2+} produtoras de Fe^{3+} , que reage com o ácido 1,3,5-BTC produzindo o composto de coordenação $\text{Fe}(\text{BTC})$. O processo descrito pode ser entendido pelas equações a seguir:



Para verificar se o mecanismo é válido, a síntese foi repetida na presença de um solvente captador de radicais, o sulfóxido de dimetilo (DMSO), (REF). O mecanismo será estar correto, quando o radical hidroxil produzido pela cavitação acústica é eliminado pela molécula de DMSO e a reação não ocorrer. Após o mesmo tempo de sonicação da solução de ferro, foi verificado que não houve a mudança de coloração da solução, levando a concluir que o mecanismo de síntese é plausível para explicar o processo de formação da MOF. A Figura 17 mostra o pó do material obtido de coloração marrom, que é a cor característica da $\text{Fe}(\text{BTC})$.

Figura 17 – Pó de $\text{Fe}(\text{BTC})$ obtida através método sonoquímico



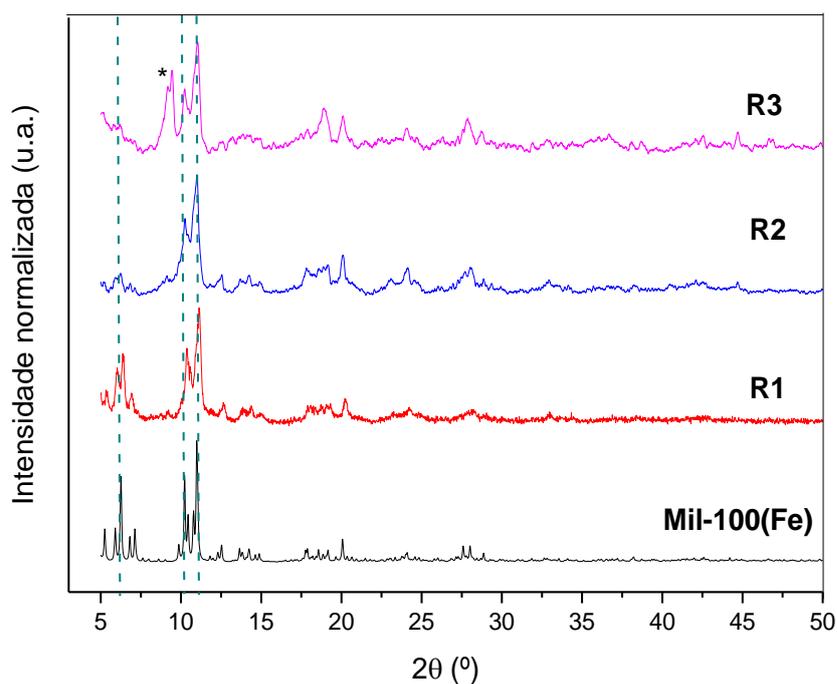
Fonte: Própria

4.1 OBTENÇÃO DA REDE METALORGÂNICA Fe(BTC)

4.1.1 Influência da razão molar metal-ligante

Os efeitos da razão molar metal-ligante na síntese das redes metalorgânicas foram estudados. Os padrões de difração das amostras **R1**, **R2**, **R3**, preparadas com razões molares 1:1, 2:1 e 3:1, respectivamente, são apresentados na Figura 18. Os resultados indicam a obtenção da rede metalorgânica Mil-100(Fe), que foi obtida pela primeira vez por Horcajada e coautores (2007) através do método solvotermal.

Figura 18 – Difratogramas das amostras das sínteses **R1**, **R2** e **R3**, cujas proporções das razões molares de Ferro e 1,3,5-BTC, são, respectivamente, 1;1, 2:1 e 3:1. O difratograma em preto é da MOF MIL-100(Fe) já obtida na literatura.



A estrutura de FeBTC comercial permanece desconhecida em relação a cristalinidade. Sobre isto, FeBTC foi descrito em literatura não é nem cristalina nem amorfa, mas sim, desordenada (JEREMIAS, HENNINGER e JANIÁK, 2016; DHAKSHINAMOORTHY *et al.*, 2012). Foi observado que o padrão da Mil-100(Fe) se repete nos materiais sintetizados, e que a amostra **R1** é a melhor amostra, visto que não há alargamento dos picos. No entanto, à medida que se aumenta a razão molar entre o metal e o ligante, os picos característicos das

amostras vão se alargando. Traço de fase secundária foi verificado na amostra **R3**, em $9,3^\circ$, mostrando que a diferença de posição dos picos característicos desta fase no difratograma sugere a formação de uma estrutura diferente. Com base nos dados cristalográficos disponíveis na literatura, não foi possível identificar a fase dessa estrutura.

4.1.2 Influência do Oxidante NaNO_3

O estudo do oxidante NaNO_3 se deu por este interferir nos resultados de magnetização (resultados mostrados mais abaixo). As amostras **N1**, **N2** e **N4** significam, respectivamente, a proporção metal-oxidante 1:1, 1:2 e 1:4. É observado na Figura 19, que à medida que se aumenta a razão molar do oxidante, os padrões dos picos alargam-se, o que indica a formação de outro composto ainda desconhecido, porém em escala menor. Entretanto, essas amostras ainda possuem semelhança com a MOF Mil-100(Fe). Foi comparado CIFs de diferentes materiais composto por ferro com o nosso material sintetizado. Foi verificado que apenas a amostra **N4**, que possui maior quantidade de oxidante, quando comparada com a CIF do óxido de ferro magnetita (Fe_3O_4), é possível observar que os padrões de picos característicos da magnetita são semelhantes com a amostra **N4**, embora haja uma diminuição na intensidade dos picos (FIGURA 20).

Figura 19 – Difratogramas das amostras das sínteses **N1**, **N2** e **N4**

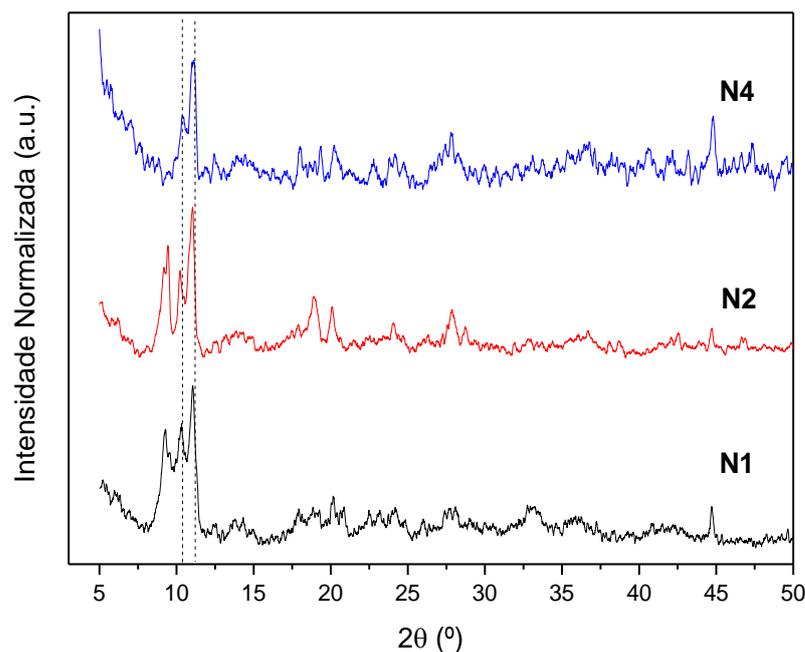
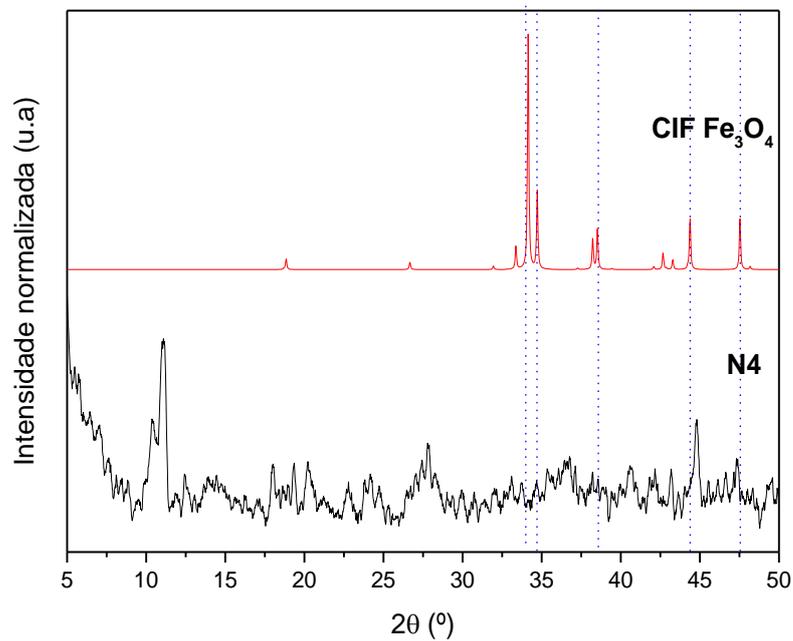
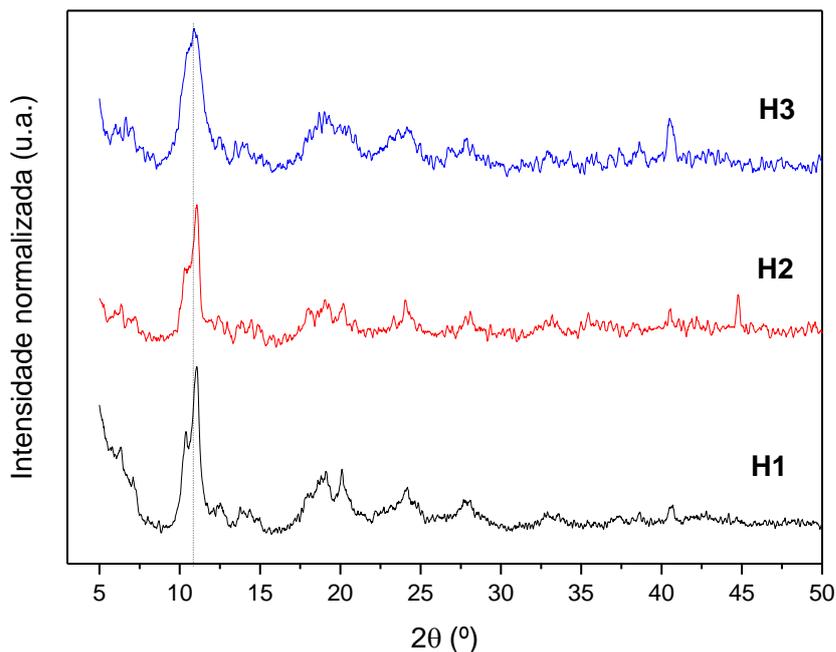


Figura 20 – Difratomogramas da amostra **N4** e da CIF do óxido magnetita (Fe_3O_4)



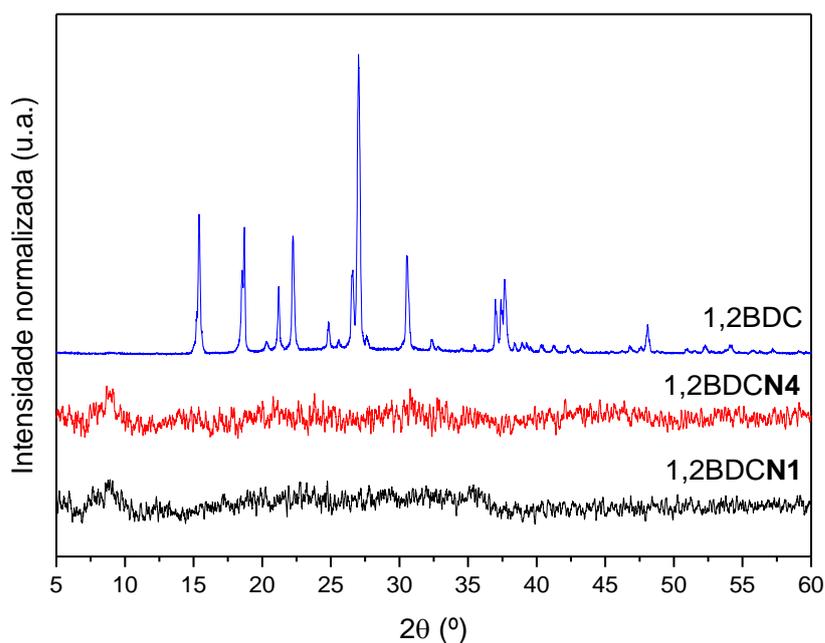
4.1.3 Influência do oxidante HNO_3

Recentemente foi demonstrado na síntese sem HF de MIL-101(Cr) que um aumento do teor de HNO_3 na mistura reacional poderia melhorar o rendimento, a área de superfície BET e o volume de poros e a cristalização (ZHAO *et al.*, 2015). Para verificar se um teor de ácido nítrico também melhora a cristalização das sínteses Fe(BTC) o ácido nítrico foi adicionados à reação. O padrão de difração das amostras **H1**, **H2** e **H3**, preparados nas razões molares metal-oxidante 1:1, 2:1 e 3:1, é mostrado na Figura 21. É observado que ao aumentar a quantidade de ferro, os picos entre $5^\circ - 7,5^\circ$ desaparecem. Na pesquisa realizada por Li Ling *et al.* (2013) verificou-se que maiores quantidades do óxido em compósitos MOF/óxido favoreciam uma fase amorfa, sendo assim, essa diferença nos resultados com as amostras com HNO_3 é justificado pela formação de óxido, porém em escala menor. Contudo, maiores valores de área superficial pelo método BET e volume de poros foram obtidos, aproximando-se dados da literatura de sínteses contendo HF que varia entre 1300 a 1600 m^2/g (HORCAJADA, et al 2007), como mostrado Tabela 04 mais adiante.

Figura 21 – Difratomogramas das amostras das sínteses **H1**, **H2** e **H3**

4.2 OBTENÇÃO REDE METALORGÂNICA 1,2BDC

Os difratogramas das amostras sintetizada foram comparados com o difratograma do ligante orgânico puro 1,2-BDC é mostrado na Figura 22, notou-se que as amostras não apresentaram os picos de difração característicos do ligante. No entanto, os difratogramas das amostras 1,2-BDCN1 e 1,2-BDCN2 não possui semelhança com os encontrados na literatura, sugerindo uma coordenação metal-ligante desconhecida.

Figura 22 – Difratomogramas das amostras das sínteses 1,2-BDCN1 e 1,2-BDCN2

4.3 OBTENÇÃO DE REDE METALORGÂNICA COM ZINCO E NÍQUEL

Para verificar a reprodutibilidade da metodologia, foram realizadas sínteses com níquel metálico (Ni) e zinco metálico (Zn), ambos utilizando o ligante 1,3,5-BTC e NaNO_3 como oxidante. A Figura 23 mostra os difratogramas dos materiais obtidos. Ao comparar os resultados obtidos pelo método sonoquímico com os dados encontrados na literatura através de outros métodos (FIGURA 24), é verificado que o padrão dos picos é semelhante e que apresentam outros picos, podendo ser justificado pela formação de algum óxido. No entanto, esse resultado já mostra que o nosso método é válido para outros tipos de *metal organic framework*.

Figura 23 – Difratograma das estruturas Zn(BTC) e Ni(BTC) obtidas pelo método sonoquímico

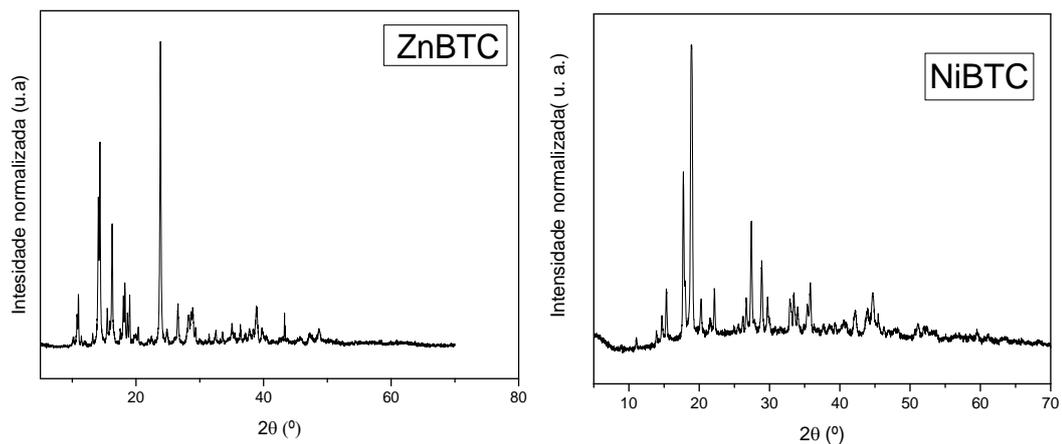
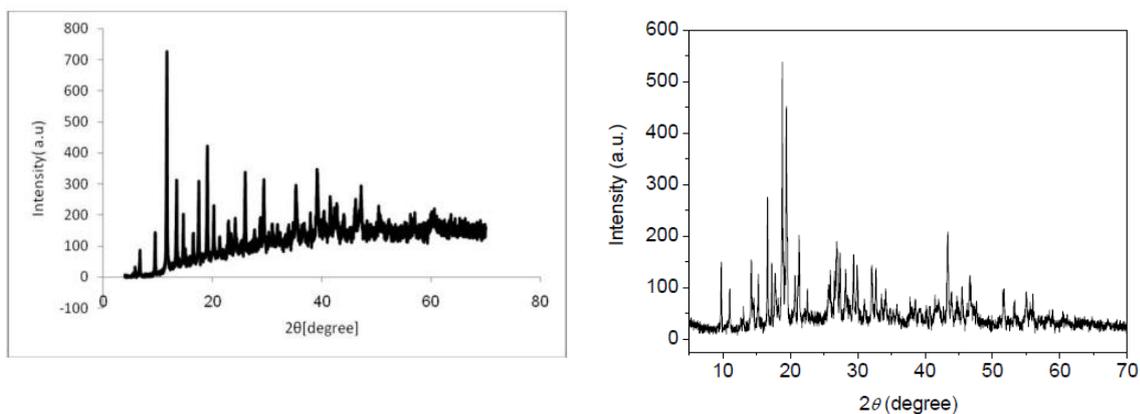


Figura 24 – Difratograma das MOFs ZnBTC (esquerda) e NiBTC (direita)



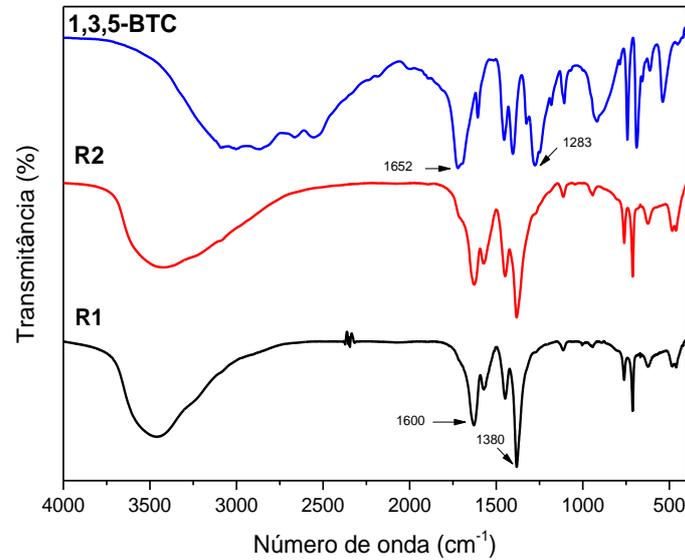
Fonte: Anbia *et al.*, 2015.

Fonte: Chen *et al.*, 2008.

Os espectros de infravermelho, observados na Figura 25, das amostras **R1** e **R2**, indicam as principais bandas de estiramento (ν), relacionadas aos grupos funcionais das ligações C-OH (1.276 a 1.292 cm^{-1}) e C = O (1.695 a 1.720 cm^{-1}) que desaparecem ou deslocam-se, nas amostras **R1** e **R2**. São observadas fortes absorções nas faixas de 1.491 a 1.652 cm^{-1} correspondendo a vibrações de alongamento COO^- assimétrico, e em 1.283 a 1.417 cm^{-1} correspondendo a vibrações de alongamento COO^- simétrico. O espectro do ligante puro apresenta bandas 3100 a 2500 cm^{-1} referente à deformação axial de O-H, devido às interações intermoleculares de ligações de hidrogênio. Entre 1412 a 1404 cm^{-1} , a banda foi atribuída ao estiramento do grupo (-O-C-C-), em 1276 cm^{-1} esta banda foi atribuída à deformação do grupo (-C-C-O-H) fora do plano do dímero do ácido e entre 917 a 904 cm^{-1} , a banda foi atribuída ao grupo (C-O-H) no plano do dímero ácido. As absorções em 3500 e 3400 cm^{-1} estão presentes devido à coordenação de água na estrutura (DEACON e PHILLIPS, 1980; OLIVEIRA, 2002).

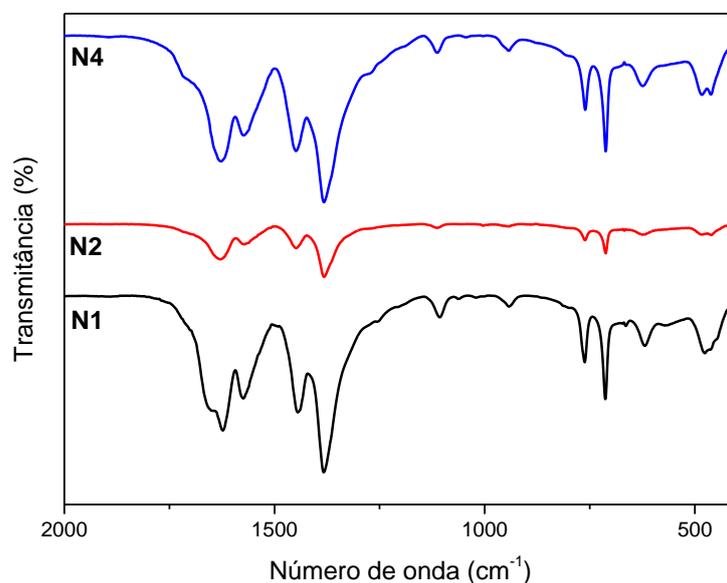
Sabe-se que a formação de ligação coordenativa entre o grupo carboxilato, especificamente através do átomo de oxigênio, e cátions de metal, provoca um deslocamento da banda de estiramento assimétrico (COO^-) para o número de onda menor, e um deslocamento da banda de estiramento simétrico (COO^-) para o número de onda maior. A diferença entre as vibrações ($\Delta\nu$) referentes a estiramentos assimétricos $\nu_{\text{as}}(\text{COO}^-)$ e simétricos $\nu_{\text{s}}(\text{COO}^-)$ fornece informação relevante sobre a natureza dos modos de coordenação do carboxilato. Por exemplo, quando o ligante está coordenado em modo bidentado, observa-se valores de $\Delta\nu$ variando entre 160-200 cm^{-1} . Valores de $\Delta\nu$ maiores que 200 cm^{-1} estão associados ao modo de coordenação monodentado (DEACON E PHILLIPS, 1980). Comparando os espectros de IV das amostras com o do ligante puro, pode-se observar um deslocamento característico da banda COO^- e, com isso, pode-se constatar a coordenação do ferro ao ligante, apresentando diferença entre as vibrações $\Delta\nu$ igual a 220 . O picos em 480 cm^{-1} podem ser atribuídos aos modos de estiramentos intrínsecos de Fe-O, corroborando com a hipótese de formação do composto Fe(BTC)-óxido de ferro. Observa-se também presença de picos pouco intensos nos espectros de todas as amostras na faixa de absorção da carbonila do ligante, o que pode ser atribuída à presença de ligante não reagido.

Figura 25– Espectro de infravermelho do ligante 1,3,5-BTC e das amostras **R1** e **R2**



A Figura 26 mostra os espectros de infravermelho na faixa entre 400 a 2000 cm^{-1} das amostras **N1**, **N2** e **N4**. É observada que as principais bandas de estiramento (ν) são semelhantes aos já citados anteriormente, confirmando a formação da MOF. De acordo com Cornel e Schwertmann (2003), o espectro de infravermelho do óxido de ferro magnetita apresenta bandas largas entre 580 e 400 cm^{-1} . Dessa forma, é observado que as bandas entre 480 e 500 cm^{-1} aparecem de modo duplo e de forma mais definida, principalmente na amostra N4. Onde um modo pode ser atribuído à ligação Fe-O da MOF e o outro a ligação Fe-O do óxido. Assim, esses resultados juntamente com os resultados de raios-X, confirmam que nosso método pode fornecer tanto a rede FeBTC quanto do composto FeBTC/Magnetita.

Figura 26 – Espectros de infravermelho das amostras **N1**, **N2** e **N4**



A morfologia das amostras **R1**, **R2** e **R3** é mostrada nas Figuras 27 a 29. É observado, que as amostras apresentam predominantemente a morfologia em forma de bastão. A amostra **R1** é a que possui menor quantidade de fase secundária. As amostras R2 e R3 são as amostras que possuem maior fase secundária, conforme destacado em vermelho, concordando com os resultados de raio-X. Dessa forma, de acordo com as imagens MEV, infravermelho e os resultados de raio-X, foi observado que através da mesma metodologia é possível formar tanto uma rede metalorgânica pura quanto um compósito MOF-óxido de ferro.

Figura 27 – Microscopia eletrônica de varredura da amostra **R1**

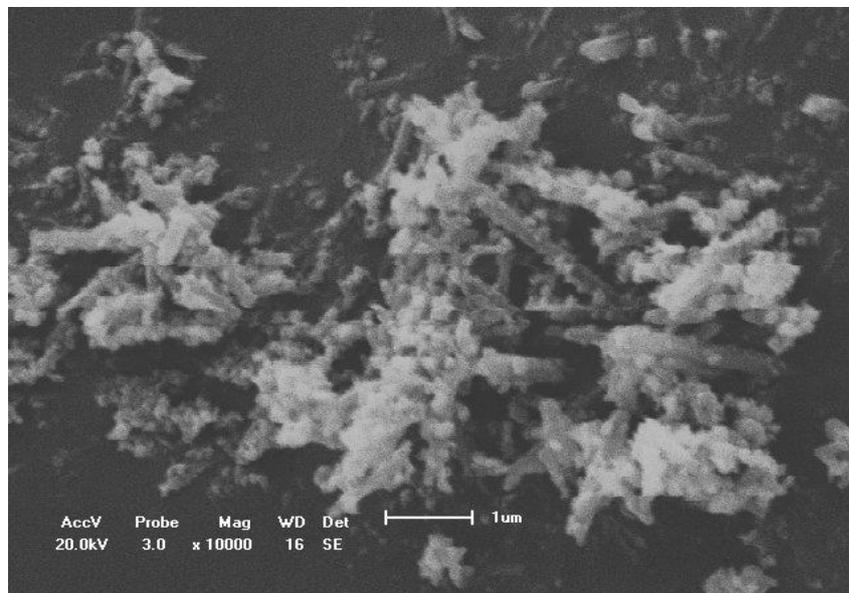


Figura 28 – Microscopia eletrônica de varredura da amostra **R2**

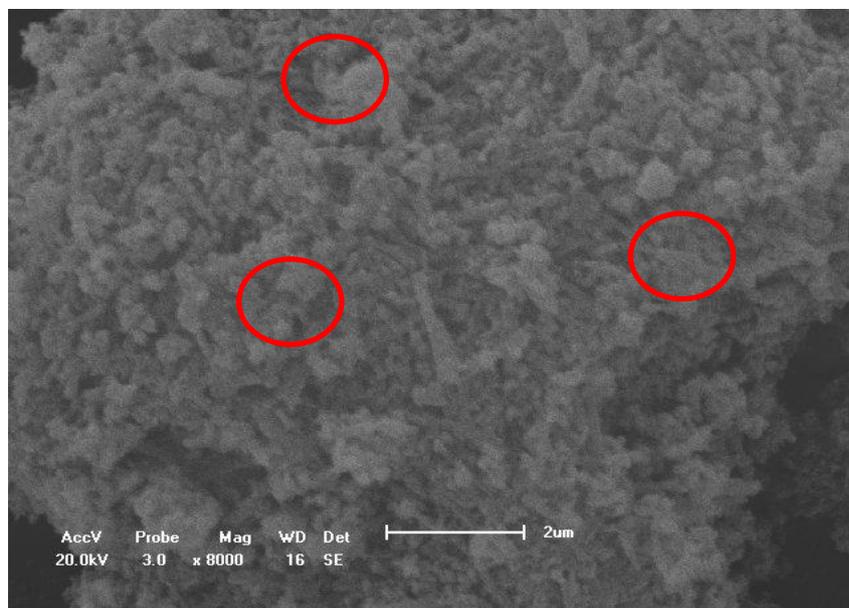
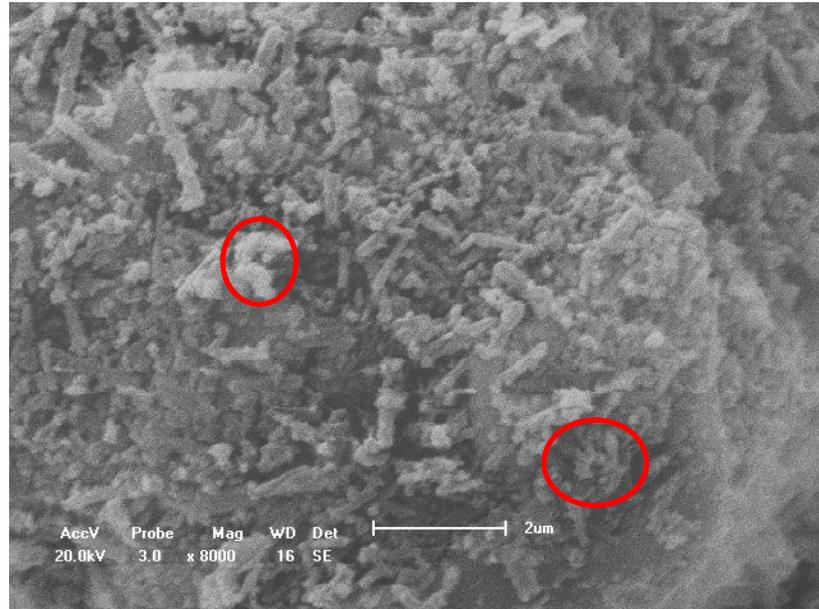
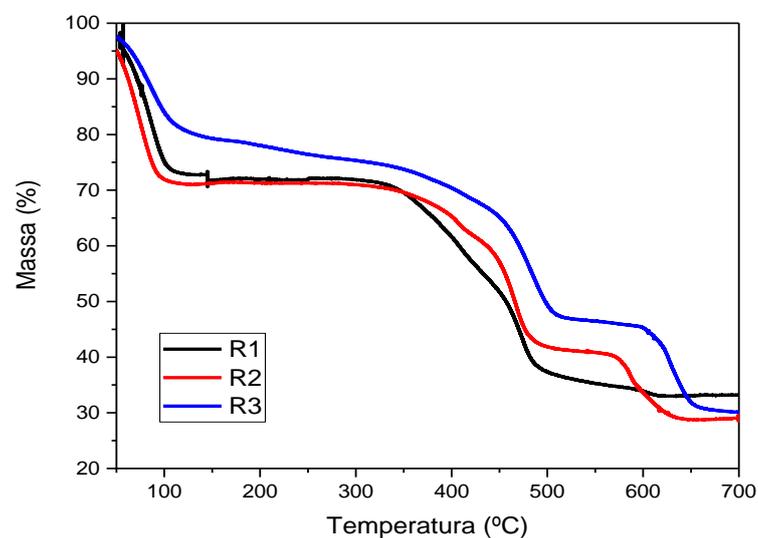


Figura 29 – Microscopia eletrônica de varredura da amostra **R3**

Nos termogramas mostrados na Figura 30, observamos vários eventos térmicos, onde as perdas de massa na faixa de temperatura de 100°- 200° C podem ser atribuídas à DMF e água, provavelmente nas superfícies das amostras e nos poros da MOF. As perdas de massa na faixa de temperatura entre 200° C e 350°C podem ser atribuídas a resíduos de ligante que não reagiu. A grande perda de massa na temperatura aproximada de 400-450° C é referente às decomposições das estruturas. Observa-se que as todas as amostras apresentam perdas de massa semelhantes, e a amostra **R3** apresenta melhor resistência térmica.

Figura 30 – Termogramas das amostras **R1**, **R2** e **R3**

As áreas superficiais obtidas pelo método BET é mostrado na Tabela 04. O método BET foi escolhido para determinar a área superficial ao invés do modelo Langmuir devido o material obtido é provavelmente mesoporoso (tamanho do poro entre 2 a 50 nm) (KOH, WONG-FOY, MATZGER, 2008). Os materiais sintetizados usando HNO_3 , resultaram em maiores valores de área superficial chegando a $1490 \text{ m}^2/\text{g}$. É observado que nas sínteses utilizando NaNO_3 como oxidante, a medida que aumenta-se a concentração do nitrato a área superficial diminui, o que pode ser justificado pela presença de maior concentração dos íons de nitrato que pode atrapalhar na cristalização do material e conseqüentemente se obter uma menor área. É encontrado na literatura valores de área superficial pelo método BET variando entre $1300\text{-}1600 \text{ m}^2/\text{g}$ para a rede $\text{Fe}(\text{BTC})$ (SEO *et al.*, 2012; HORCAJADA *et al.*, 2007), mostrando que nossos resultado encontra-se entre esses valores, sem a necessidade de adição de agentes de cristalização ou purificação.

Tabela 04 – Valores de área superficial pelo modelo BET

Amostras	Área BET (m^2/g)
R1	1291,5
R2	1257,2
R3	1002,8
N1	1051,3
N2	849,2
N4	689,4
H1	1490,2
H2	1299,5
H3	1120,6

O comportamento magnético das amostras foi investigado através das curvas de histerese. Esta análise foi importante para confirmar a formação do compósito MOF-óxido de ferro a partir dos valores obtidos de magnetização. Foi observado que as amostras com variação de nitrato de sódio (**N1**, **N2** e **N4**) apresentaram menores valores na magnetização e que não obedece à ordem da variação do oxidante, ou seja, não é de forma crescente que a magnetização aumenta conforme aumenta a concentração de nitrato de sódio. A Figura 31 mostra a curva de histerese das amostras sintetizadas com NaNO_3 com campo de -15 a 15

kOe. Dentre elas, a amostra **N4** apresentou maior valor de saturação (6,4 emu/g), exibiu quase zero de campo coercivo e remanência a temperatura ambiente, o que já mostra uma sensibilidade magnética da amostra. Como já exposto, as amostras com HNO₃ resultaram em valores de maior magnetização (FIGURA 32), que pode ser justificado por estar sendo formada uma maior quantidade de óxido de ferro. A amostra **H1** apresentou magnetização de saturação de 12,5 emu/g, ultrapassando os valores citados na literatura. No estudo de Zhang e Jiang (2015), o compósito MIL-53(Fe)/ Fe₃O₄ apresentou magnetização de saturação de 11,47 emu/g. Em outro trabalho, o compósito Mil-100(Fe)/ Fe₂O₃ apresentou saturação de 6,6 emu/g (KATIKANIANI *et al.*, 2016). Em ambos os trabalhos os compósitos apresentaram propriedade superparamagnética, entretanto os mesmos foram preparados em duas etapas através do método solvotermal. No entanto, as nossas amostras apresentaram característica ferroromagnética. É importante comparar os resultados de IV com o de magnetização, pois ao verificar a Figura 26, observa-se que a amostra **N4** é que apresenta maior intensidade nos modos vibracionais no espectro de IV e maior valor de magnetização, ao contrário da amostra **N2** que apresenta menor valor de magnetização e menor intensidade nos picos do espectro de infravermelho. O que mostra conformidade nos nossos resultados.

Figura 31– Curva de histerese das amostras **N1, N2 e N4**

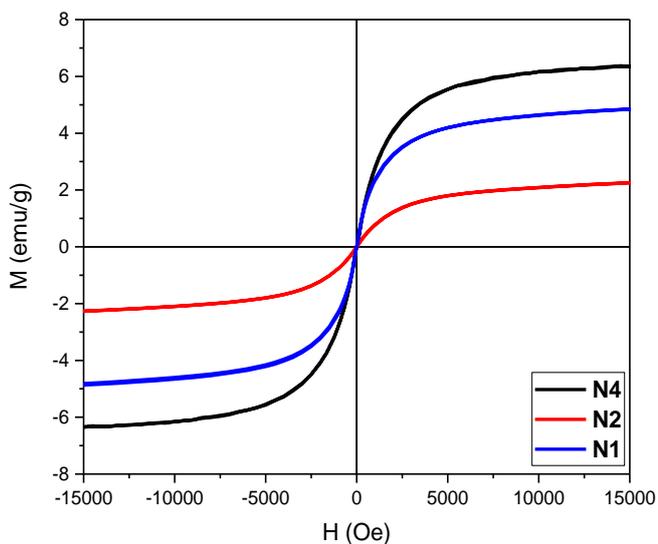
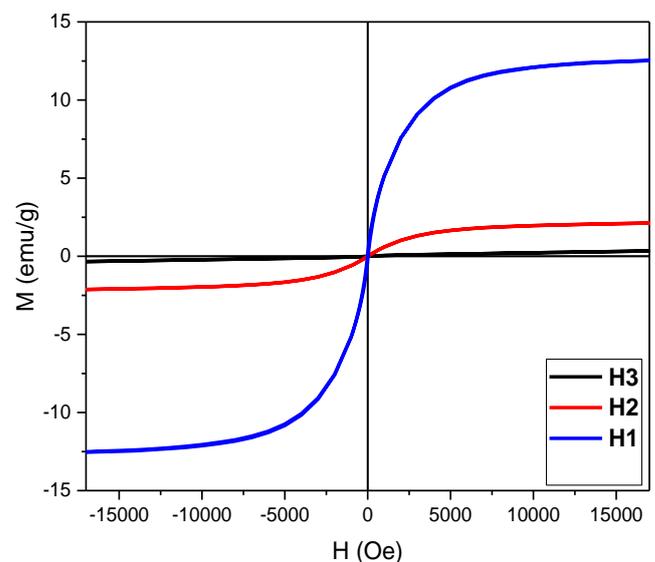


Figura 32– Curva de histerese das amostras **H1, H2 e H3**



Em resumo, a rede metalorgânica Fe(BTC) e o compósito Fe(BTC)/Magnetita foram sintetizados através do método sonoquímico com sucesso. As características do material foram obtidas de forma semelhante ao que se tem sido reportado na literatura. Propriedades

magnéticas foram observadas indicando característica paramagnética e superparamagnética, dependendo das condições de sínteses. Embora outras caracterizações sejam necessárias, o material revela-se um excelente material em diversas aplicações como, por exemplo, fotocatalise, catálise heterogênea, remoção de contaminantes e etc.

5 CONCLUSÃO

Com base nos objetivos propostos e os resultados obtidos destacam-se as conclusões:

O uso do ultrassom na síntese de redes metalorgânicas, proporcionou a formação da rede FeBTC com o aumento da amplitude acústica, que pode ser devido aos efeitos físicos causados pela cavitação acústica. O método sonoquímico na síntese de MOFs mostrou-se eficiente em termos energéticos, ambientalmente amigável que pode ser realizado a temperatura ambiente. Esta metodologia é simples e de baixo custo, permitindo a obtenção de grande quantidade de material com alta pureza, o que a torna especial para futura aplicação, uma vez que reações rápidas poderiam permitir o aumento em grande escala de MOFs. O método também proporcionou a formação em uma única etapa de um compósito FeBTC/Fe₃O₄, que revelou propriedade magnética para a rede metalorgânica. As amostras com nitrato de sódio tiveram magnetização de saturação de 6,4 emu/g e as amostras que se utilizou o ácido nítrico como oxidante obteve-se uma magnetização de saturação de 12,5 emu/g, mostrando uma excelente sensibilidade magnética da amostra. Sínteses de outras redes metalorgânicas utilizando os metais Zinco e Níquel foram obtidas a partir da mesma metodologia, resultando em materiais com boa cristalinidade. Variando-se a razão molar de Ferro e 1,3,5-BTC nas sínteses **R1**, **R2** e **R4** obteve-se estruturas cujo padrão de DRX foi semelhante ao do padrão da estrutura já encontrada na literatura, conhecida como MIL-100(Fe). Entretanto, todas as razões molares utilizadas favoreceram formação de fase secundária, mesmo que em quantidade menor. Nos resultados da espectroscopia por IV são observadas fortes absorções nas faixas de 1.491 a 1.652 cm⁻¹ correspondendo a vibrações de alongamento COO⁻ assimétrico, e em 1.363 a 1.417 cm⁻¹ correspondendo a vibrações de alongamento COO⁻ simétrico, confirmando a presença do ligante tricarboxílico dentro da amostra. Um pico em torno de 480 cm⁻¹ que foi correlacionado com o estiramento do modo vibracional do Fe-O. As análises térmicas comprovam a estabilidade das redes metalorgânicas obtidas, pois a decomposição da rede não ocorre a temperaturas inferiores a 350° C confirmando a formação das redes metalorgânicas. Esses resultados corroboram com os de DRX e Infravermelho. A morfologia das amostras FeBTC tem predominantemente a forma de bastão, confirmando a eficiência da rota sintética nos materiais obtidos. De maneira geral, observa-se uma variação no tamanho das partículas 1 a 2 µm em função da estequiometria das condições sintéticas: variação molar dos percussores e variação molar do oxidante.

5.1 PERSPECTIVAS

Visando a continuidade deste trabalho, as perspectivas para serem realizadas são descritas a seguir:

- Efetuar medidas de Mossbauer para certificar que óxido de ferro é magnetita;
- Quantificar a quantidade de óxido de ferro formado;
- Controlar o tamanho das partículas, com o intuito de se obter um material com melhores propriedades magnéticas;
- Sintetizar compósito Fe(BTC)/Polianilina;
- Desenvolvimento de dispositivo para possível aplicação em sensor de radiação.

REFERÊNCIAS

- ABBASI, A.R.; AKHBARI, K.; MORSALI, A. Dense coating of surface mounted CuBTC Metal–Organic Framework nanostructures on silk fibers, prepared by layer-by-layer method under ultrasound irradiation with antibacterial activity. **Ultrasonics Sonochemistry**, v. 19, n. 4, p. 846-852, 2012.
- ADEWUYI, Y.G., Sonochemistry: environmental science and engineering applications. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, v. 40, n. 22, p. 4681-4715, 2001.
- ADHIKARI, C.; CHAKRABORTY, A. Smart Approach for In Situ One-Step Encapsulation and Controlled Delivery of a Chemotherapeutic Drug using Metal–Organic Framework–Drug Composites in Aqueous Media. **ChemPhysChem**, v. 17, n. 7, p. 1070-1077, 2016.
- AHMED, I.; JHUNG, S.H. Composites of metal–organic frameworks: Preparation and application in adsorption. **Materials Today**, v. 17, n. 3, p. 136-146, 2014.
- AL-KUTUBI, H. et al. Electrosynthesis of Metal–Organic Frameworks: Challenges and Opportunities. **ChemElectro. Chem.**, v. 2, n. 4, p. 462-474, 2015.
- ANAND, Resmi et al. Host–guest interactions in Fe (III)-trimesate MOF nanoparticles loaded with doxorubicin. **The Journal of Physical Chemistry B**, v. 118, n. 29, p. 8532-8539, 2014.
- ANBIA, M.; FARYADRAS, M.; GHAFFARINEJAD, A. Synthesis and characterization of Zn₃(BTC)₂ nanoporous sorbent and its application for hydrogen storage at ambient temperature. 2015.
- BABU, K. F. et al. Electrocatalytic activity of Basolite TM F300 metal-organic-framework structures. **Electrochemistry Communications**, v. 12, n. 5, p. 632-635, 2010.
- BATTEN, S. R. et al. Coordination polymers, metal-organic frameworks and the need for terminology guidelines. **Crystal Engineering Communications**, v. 14, n. 9, p. 3001-3004, 2012.
- BATTEN, S. R. et al. Terminology of metal-organic frameworks and coordination polymers (IUPAC Recommendations 2013). **Pure Applied Chemistry**, v. 85, n. 8, p. 1715-1724, 2013.
- BIONDI, C. et al. On the structure and water content of copper(II) tricyanomethanide. **Chemical Communications** (London), n. 10, p. 191-192, 1965.
- BUX, H., et al. Oriented zeolitic imidazolate framework-8 membrane with sharp H₂/C₃H₈ molecular sieve separation. **Chemistry of Materials**, v. 23, n. 8, p. 2262-2269, 2011.
- CALLISTER Jr., W. D. **Ciência Engenharia de Materiais** : Uma Introdução. 8ª Ed. Rio de Janeiro: LTC, 2012.
- CAMPBELL, M.G. et al. Cu₃(hexaiminotriphenylene)₂: An Electrically Conductive 2D Metal–Organic Framework for Chemiresistive Sensing. **Angewandte Chemie International Edition**, v. 54, n. 14, p. 4349-4352, 2015.

CANIONI, R. et al. Stable polyoxometalate insertion within the mesoporous metal organic framework mil-100(fe). **Journal of Materials Chemistry**, v. 21, n. 4, p. 1226-1233, 2011.

CHEN, Linyun et al. One-step solid-state thermolysis of a metal–organic framework: a simple and facile route to large-scale of multiwalled carbon nanotubes. **Chemical Communications**, n. 13, p. 1581-1583, 2008.

CHUI, S.S. et al. A chemically functionalizable nanoporous material. **Science**, v. 283, n.5405, p. 1148-50, 1999.

COLLINS, D.J.; ZHOU, H.C. Hydrogen storage in metal-organic frameworks. **Journal of Materials Chemistry**, v. 17, n. 30, p. 3154-3160, 2007.

CORMA, A.; GARCIA, H.; XAMENA, F.X. Engineering metal organic frameworks for heterogeneous catalysis, **Chem Rev**, v. 110, n.8, p. 4606-55, 2010.

CORNELL, R. M.; SCHWERTMANN, U.. **The iron oxides: structure, properties, reactions, occurrences and uses**. John Wiley & Sons, 2003.

DEACON, G. B.; PHILLIPS, R. J. Relationships between the carbon-oxygen stretching frequencies of carboxylato complexes and the type of carboxylate coordination. **Coordination Chemistry Reviews**, v. 33, n. 3, p. 227-250, 1980.

DEY, C. et al. Crystalline metal-organic frameworks (MOFs): synthesis, structure and function. **Acta Crystallogr B Struct Sci Cryst Eng Mater**, v. 70, n. 1, p. 3-10, 2014.

DHAKSHINAMOORTHY, Amarajothi et al. Comparison of porous iron trimesates basolite F300 and MIL-100 (Fe) as heterogeneous catalysts for lewis acid and oxidation reactions: roles of structural defects and stability. **Acs Catalysis**, v. 2, n. 10, p. 2060-2065, 2012.

DHAKSHINAMOORTHY, A.; ALVARO, M.; GARCIA, H. Aerobic oxidation of thiols to disulfides using iron metal–organic frameworks as solid redox catalysts. **Chemical Communications**, v. 46, n. 35, p. 6476-6478, 2010.

DIETZEL, P.D.C. et al. Interaction of hydrogen with accessible metal sites in the metal-organic frameworks M2(dhtp) (CPO-27-M; M = Ni, Co, Mg). **Chemical Communications**, v. 46, n.27, p. 4962-4964, 2010.

EDDAOUDI, M. et al. Systematic design of pore size and functionality in isorecticular MOFs and their application in methane storage. **Science**, v. 295, n. 5554, p. 469-72, 2002.

EDDAOUDI, M.; LI, H.; YAGHI, O.M. Highly porous and stable metal– organic frameworks: structure design and sorption properties. **Journal of the American Chemical Society**, v. 122, n. 7, p. 1391-1397, 2000.

FANG, Q.-R. et al. Mesoporous Metal–Organic Framework with Rare etb Topology for Hydrogen Storage and Dye Assembly. **Angewandte Chemie International Edition**, v. 46, n.35, p. 6638-6642, 2007.

FARIA, R.N ; LIMA, L. F. C.P. **Introdução ao magnetismo dos materiais**. São Paulo: Editora livraria da Física, 2005.

FARRUSSENG, D.; AGUADO, S.; PINEL, C. Metal-organic frameworks: opportunities for catalysis. **Angew Chem Int Ed Engl**, v. 48, n. 41, p. 7502-13, 2009.

FÉREY, G. et al. A chromium terephthalate-based solid with unusually large pore volumes and surface area. **Science**, v. 309, n.5743, p. 2040-2, 2005.

FROMM, K.M., et al. Understanding the formation of new clusters of alkali and alkaline Earth metals: a new synthetic approach, single-crystal structures, and theoretical calculations. **J Am Chem Soc**, v. 125, n. 12, p. 3593-604, 2003.

FURUKAWA, H. et al. Ultrahigh porosity in metal-organic frameworks. **Science**, v.329, n.5990, p. 424-8, 2010.

GÁNDARA, F. et al. Stable and efficient organo-inorganic emitting materials: a new rare earth-MOF family. 2008.

GASCON, J. et al. Metal organic framework catalysis: Quo vadis? **ACS Catalysis**, v. 4, n. 2, p. 361-378, 2013.

GORDON, J.; KAZEMIAN, H.; ROHANI, S. Rapid and efficient crystallization of MIL-53(Fe) by ultrasound and microwave irradiation. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 162, p. 36-43, 2012.

HORCAJADA, P. et al. Synthesis and catalytic properties of MIL-100 (Fe), an iron (III) carboxylate with large pores. **Chemical Communications**, n. 27, p. 2820-2822, 2007.

HORCAJADA, et al. Porous metal-organic-framework nanoscale carriers as a potential platform for drug delivery and imaging. **Nature materials**, v. 9, n. 2, p. 172-178, 2010.

HOSKINS, B.F. ; ROBSON, R. Infinite polymeric frameworks consisting of three dimensionally linked rod-like segments. **J. Am. Chem. Soc.**, v. 111, n. 15, p. 5962–5964, 1989.

HOUK, R.J. et al. Silver cluster formation, dynamics, and chemistry in metal– organic frameworks. **Nano letters**, v. 9, n. 10, p. 3413-3418, 2009.

HU, Y.H.; ZHANG, L. Hydrogen Storage in Metal–Organic Frameworks. **Advanced Materials**, v. 22, n. 20, p. E117-E130, 2010.

HYPERPHYSICS. **Hysteresis**. Diponível em: <http://hyperphysics.phy-astr.gsu.edu/hbase/Solids/hyst.html>> Acesso em: 14 nov. 2016.

ISHIDA, T. et al. Deposition of Gold Clusters on Porous Coordination Polymers by Solid Grinding and Their Catalytic Activity in Aerobic Oxidation of Alcohols. **Chemistry – A European Journal**, v.14, n. 28, p. 8456-8460, 2008.

ISSA, B. et al. Magnetic nanoparticles: surface effects and properties related to biomedicine applications. **International journal of molecular sciences**, v. 14, n. 11, p. 21266-21305, 2013.

JASUJA, H.; WALTON, K.S. Effect of catenation and basicity of pillared ligands on the water stability of MOFs. **Dalton Trans**, v. 42, n. 43, p. 15421-6, 2013

JEREMIAS, F.; HENNINGER, K.; JANIÁK, C. Ambient pressure synthesis of MIL-100(Fe) MOF from homogeneous solution using a redox pathway. **Dalton Transactions**, v. 45, n. 20, p. 8637-8644, 2016.

KATIKANEANI, P. et al. Phase Transformation of Iron Oxide Nanoparticles from Hematite to Maghemite in Presence of Polyethylene Glycol: Application as Corrosion Resistant Nanoparticle Paints. **Journal of Nanoscience**, 2016.

KESKIN, S.; SHOLL, D.S. Efficient Methods for Screening of Metal Organic Framework Membranes for Gas Separations Using Atomically Detailed Models. **Langmuir**, v. 25, n. 19, p. 11786-11795, 2009.

KHAN, N.A.; JHUNG, S.H. Synthesis of metal-organic frameworks (MOFs) with microwave or ultrasound: Rapid reaction, phase-selectivity, and size reduction. **Coordination Chemistry Reviews**, v. 285, p. 11-23, 2015.

KLINOWSKI, J. et al. Microwave-assisted synthesis of metal-organic frameworks. **Dalton Trans**, v. 40, n. 2, p. 321-30, 2011.

KOH, K.; WONG-FOY, G.; MATZGER, J. A crystalline mesoporous coordination copolymer with high microporosity. **Angewandte Chemie**, v. 120, n. 4, p. 689-692, 2008.

LEE, J.; LI, J.; JAGIELLO, J. Gas sorption properties of microporous metal organic frameworks. **Journal of Solid State Chemistry**, v.178, n. 8, p. 2527-2532, 2005.

LEE, Y.R.; KIM, J.; AHN, W. S. Synthesis of metal-organic frameworks: A mini review. **Korean Journal of Chemical Engineering**, v. 30, n.9, p. 1667-1680, 2013.

LEHN, J.M. Supramolecular chemistry: receptors, catalysts, and carriers. **Science**, v. 227, n. 4689, p. 849-56, 1985.

LI, H. et al. Design and synthesis of an exceptionally stable and highly porous metal-organic framework. **Nature**, v. 402, n. 6759, p. 276-279, 1999.

LI, ZQ. et al. Ultrasonic synthesis of the microporous metal-organic framework $\text{Cu}_3(\text{BTC})_2$ at ambient temperature and pressure: an efficient and environmentally friendly method. **Materials Letters**, v. 63, n. 1, p. 78-80, 2009.

LI, Ling et al. A MOF/graphite oxide hybrid (MOF: HKUST-1) material for the adsorption of methylene blue from aqueous solution. **Journal of Materials Chemistry A**, v. 1, n. 35, p. 10292-10299, 2013.

LIU, K. et al. Ultrasound-Induced Morphology Transformation from 3D Microspheres to 1D Nanorods of Luminescent Coordination Polymer. **Journal of Nanoscience and Nanotechnology**, v. 11, n. 3, p. 1935-1940, 2011.

LIU, Y. et al. Molecular building blocks approach to the assembly of zeolite-like metal-organic frameworks (ZMOFs) with extra-large cavities. **Chem Commun** (Camb), n.14, p. 1488-90, 2006.

LORIMER, J.; MASON, T.; MISTRY, B. Effect of ultrasound on the solvolysis of 2-chloro-2-methylpropane in aqueous alcoholic solvents. **Ultrasonics**, v. 25, n. 1, p. 23-28, 1987.

LU, H. Interfacial Synthesis of Metal-organic Framework” (2012). Open Access Dissertations and theses. Paper 7188.

MAKINO, K. Chemical effects of ultrasound on aqueous solutions. Formation of hydroxyl radicals and hydrogen atoms. **J. Phys. Chem.**, 1983. **104**: p. 1369-1377.

MARTINES, M.A.U.; DAVOLOS, M.R.; JAFELICCI JÚNIOR, M. O efeito do ultra-som em reações químicas. **Química Nova**, v. **23**, p. 251-256, 2000.

MASON, T.J.; LORIMER, J.P. **General Principles, in Applied Sonochemistry**. 2003, Wiley-VCH Verlag Gmb H & Co. KGaA. p. 25-74.

MEEK, S.T.; GREATHOUSE, J.A; ALLENDORF, M.D. Metal-organic frameworks: a rapidly growing class of versatile nanoporous materials. **Adv Mater**, v. 23, n. 2, p. 249-67, 2011.

MIRTAMIZDOUST, B. et al. Direct Synthesis of PbO Nanoparticles From a Lead(II) Nano Coordination Polymer Precursor: Synthesis, Crystal Structure, and DFT Calculations of $[Pb_2(dmp)_2(\mu-N_3)_2(\mu-ClO_4)_2]_n$ with the First $Pb_2-(\mu-ClO_4)_2$ Unit. *Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie*, v. 638, n. 5, p. 844-850, 2012.

MOHAPATRA, M.; ANAND, S. Synthesis and applications of nano-structured iron oxides/hydroxides—a review. **International Journal of Engineering, Science and Technology**, v. 2, n. 8, 2010.

MOTASEMI, F.; AFZAL, M.T. A review on the microwave-assisted pyrolysis technique. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 28, p. 317-330, 2013.

MÜLLER, M. et al. Au@MOF-5 and Au/MO_x@MOF-5 (M = Zn, Ti; x = 1, 2): Preparation and Microstructural Characterisation. **European Journal of Inorganic Chemistry**, v. 2011, n. 12, p. 1876-1887, 2011.

OLIVEIRA, G. M. Espectroscopia vibracional: sistemática para o cálculo dos estiramentos CO de complexos carbonílicos e determinação da sua atividade IV e RAMAN. **Química Nova**, v. 25, n. 4, p. 648-656, 2002.

PARNHAM, E.R.; MORRIS, R.E. Ionothermal synthesis of zeolites, metal-organic frameworks, and inorganic-organic hybrids. **Accounts of chemical research**, v. 40, n. 10, p. 1005-1013, 2007.

PAZ, F. A. A.; ROCHA, J. Metal-organic frameworks: o que são e para que servem?. **BSPQ Química**, V. 134, 2014.

PERRY, J.J.t.; PERMAN, J.A; ZAWOROTKO, M.J. Design and synthesis of metal-organic frameworks using metal-organic polyhedra as supermolecular building blocks. **Chem Soc Rev**, v. 38, n. 5, p. 1400-17, 2009.

PETIT, C.; BANDOSZ, T. J. MOF–Graphite Oxide Composites: Combining the Uniqueness of Graphene Layers and Metal–Organic Frameworks. **Advanced Materials**, v. 21, n.46, p. 4753-4757, 2009.

PHAN, A. et al. Synthesis, structure, and carbon dioxide capture properties of zeolitic imidazolate frameworks. **Acc Chem Res**, v. 43, n.1, p. 58-67, 2010.

PILLI, S. et al. Ultrasonic pretreatment of sludge: a review. **Ultrasonics sonochemistry**, v. 18, n. 1, p. 1-18, 2011.

QIU, L. G. et al. Facile synthesis of nanocrystals of a microporous metal-organic framework by an ultrasonic method and selective sensing of organoamines. **Chemical Communications**, n 31, p. 3642-3644, 2008.

RAMOS, A.L.D.; TANASE, S.; ROTHENBERG, G. Redes metalorgânicas e suas aplicações em catálise. **Química Nova**, v. 37, p. 123-133, 2014.

RIBEIRO, Giuliano Augustus Pavan. As propriedades magnéticas da matéria: um primeiro contato. **Revista Brasileira de Ensino de Física**, v. 22, n. 3, 2000.

ROOZE, J., et al. Dissolved gas and ultrasonic cavitation- a review. **Ultrason Sonochem**, v. 20, n. 1, p. 1-11, 2013.

SADEGHZADEH, H. et al. Sonochemical synthesis of nano-scale mixed-ligands lead(II) coordination polymers as precursors for preparation of PbO and PbBr(OH) nano-structures; thermal, structural and X-ray powder diffraction studies. **Ultrason Sonochem**, v. 17, n 3, p. 592-7, 2010.

SADEGHZADEH, H.; MORSALI, A. Sonochemical synthesis and characterization of nano-belt lead(II) coordination polymer: new precursor to produce pure phase nano-sized lead(II) oxide. **Ultrason Sonochem**, v. 18, n. 1, p. 80-4, 2011.

SAFARIFARD, V.; MORSALI, A. Sonochemical syntheses of a nano-sized copper (II) supramolecule as a precursor for the synthesis of copper (II) oxide nanoparticles. **Ultrasonics sonochemistry**, v. 19, n. 4, p. 823-829, 2012.

SCHRÖDER, F. et al. Simultaneous Gas-Phase Loading of MOF-5 with Two Metal Precursors: towards Bimetallics@MOF. **European Journal of Inorganic Chemistry**, v. 2009, n. 21, p. 3131-3140, 2009.

SCHWERTMANN, U. **Iron oxides in the laboratory**: preparation and characterization. 2 ed. New York: VHC, 1991.

SEETHARAJ, R. et al. Dependence of solvents, pH, molar ratio and temperature in tuning metal organic framework architecture. **Arabian Journal of Chemistry**, 2016.

SEO, You-Kyong et al. Large scale fluorine-free synthesis of hierarchically porous iron (III) trimesate MIL-100 (Fe) with a zeolite MTN topology. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 157, p. 137-145, 2012.

SHEKHAH, O. et al. Step-by-step route for the synthesis of metal-organic frameworks. **J Am Chem Soc**, v. 129, n. 49, p. 15118-9, 2007.

SPALDIN, N. A. **Magnetic materials: fundamentals and applications**. Cambridge University Press, 2010.

STOCK, N.; BISWAS, S. Synthesis of metal-organic frameworks (MOFs): routes to various MOF topologies, morphologies, and composites. **Chem Rev**, v. 112, n. 2, p. 933-69, 2012.

SUGIKAWA, K. et al. Hierarchical polymer assemblies constructed by the mutual template effect of cationic polymer complex and anionic supramolecular nanofiber. **Org Biomol Chem**, v. 9, n. 1, p. 146-53, 2011.

SUSLICK, K. et al. Applications of sonochemistry to materials synthesis, in Sonochemistry and sonoluminescence. **Springer**. p. 291-320, 1999.

SUSLICK, K.S. The chemical effects of ultrasound. **Scientific American**, v. 260, n. 2 p. 80-86, 1989.

SUSLICK, K.S.; CHOE, S. B. Sonochemical synthesis of amorphous iron. **Nature**, v. 353, n. 6343, p. 414, 1991.

TOMIC, E.A. Thermal stability of coordination polymers. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 9, n. 11, p. 3745-3752, 1965.

TRANCHEMONTAGNE, D.J. et al. Secondary building units, nets and bonding in the chemistry of metal-organic frameworks. **Chem Soc Rev**, v. 38, n. 5, p. 1257-83, 2009.

VAJNHANDL, S.; MAJCEN LE MARECHAL, A. Ultrasound in textile dyeing and the decolouration/mineralization of textile dyes. **Dyes and Pigments**, v. 65, n. 2, p. 89-101, 2005.

VAN VLACK, L. H. **Princípio de Ciência e Tecnologia dos Materiais**, 4^a. ed. Rio de Janeiro: Campus, 1984.

VAYSSIERES, L. et al., Controlled aqueous chemical growth of oriented three-dimensional crystalline nanorod arrays: Application to iron (III) oxides. **Chemistry of materials**, v. 13, n. 2, p. 233-235, 2001.

WU, X. et al. Microwave synthesis and characterization of MOF-74 (M= Ni, Mg) for gas separation. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 180, p. 114-122, 2013.

XU, W.; HUANG, S.; LUO, F. A novel acylamide MOF showing self-catenated h₃g-d-4-Fddd nets with 3-fold interpenetration and highly selective adsorption of CO₂ over N₂, CH₄, and CO. **Inorganic Chemistry Communications**, v. 49, p. 56-58, 2014.

YAGHI, O.M.; LI, G. e GROY, T.L. Preparation of Single Crystals of Coordination Solids in Silica Gels: Synthesis and Structure of $\text{Cu}^{\text{II}}(1,4\text{-C}_4\text{H}_4\text{N}_2)(\text{C}_4\text{O}_4)(\text{OH}_2)_4$. **Journal of Solid State Chemistry**, v.117, n. 2, p. 256-260, 1995.

YAGHI, O.M. et al. Reticular synthesis and the design of new materials. **Nature**, v. 423, n.6941, p. 705-14, 2003.

YIM, B., Y. YOO, AND Y. MAEDA, Sonolysis of alkylphenols in aqueous solution with Fe (II) and Fe (III). **Chemosphere**, v. 50, n. 8, p. 1015-1023, 2003.

YUAN, D. et al. An Isoreticular Series of Metal–Organic Frameworks with Dendritic Hexacarboxylate Ligands and Exceptionally High Gas-Uptake Capacity. **Angewandte Chemie International Edition**, v. 49, n. 31, p. 5357-5361, 2010.

ZAWOROTKO, M.J. Metal-organic materials: A reversible step forward. **Nat Chem**, v. 1, n. 4, p. 267-8, 2009.

ZHANG, C; AI, L.; JIANG, J. Solvothermal synthesis of MIL–53 (Fe) hybrid magnetic composites for photoelectrochemical water oxidation and organic pollutant photodegradation under visible light. **Journal of Materials Chemistry A**, v. 3, n. 6, p. 3074-3081, 2015.

ZHANG, S. et al. Ultrasound-induced switching of sheetlike coordination polymer microparticles to nanofibers capable of gelating solvents. **Journal of the American Chemical Society**, v. 131, n. 5, p. 1689-1691, 2009.

ZHAO, Tian et al. High-yield, fluoride-free and large-scale synthesis of MIL-101 (Cr). **Dalton Transactions**, v. 44, n. 38, p. 16791-16801, 2015.

ZHOU, H.C.; LONG, J.R.; YAGHI, O. M. Introduction to metal-organic frameworks. **Chem. Rev.**, v. 112, n. 2, p. 673-4, 2012.

ZHU, Q.-L; XU, Q. Metal–organic framework composites. **Chemical Society Reviews**, v. 43, n. 16, p. 5468-5512, 2014.