



UNIVERSIDADE FEDERAL DE PERNAMBUCO
CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E DA NATUREZA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA

BARBARA EMANUELLE MARIA DA SILVA

**Design de líquidos de Zn-MOFs baseados em um líquido iônico
zwitteriônico derivado de imidazol para a formação de sistemas
coloidais de longa estabilidade**

Recife
2024

BARBARA EMANUELLE MARIA DA SILVA

**Design de líquidos de Zn-MOFs baseados em um líquido iônico
zwitteriônico derivado de imidazol para a formação de sistemas
coloidais de longa estabilidade**

Tese apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Química como requisito para a obtenção do título de Doutor em Química.

Área de concentração: Química Inorgânica

Orientador (a): Gilberto Fernandes de
Sá Co-orientador (a): Severino Alves
Júnior

Recife
2024

A Deus, pelo seu amor, pelo sustento e pelo cuidado sobre minha vida; por me dar diariamente a capacitação e a força necessária para que eu pudesse me manter de pé, desenvolver o meu trabalho e crescer tanto profissionalmente quanto espiritualmente.

A toda a minha família, pelo apoio e por estar sempre comigo em todos os momentos decisivos da minha vida, dando-me toda a ajuda e motivação para ser alguém melhor e para o andamento do doutorado.

AGRADECIMENTOS

A Deus, por ser a base da minha existência e a razão pela qual estou de pé. Pela sua graça e misericórdia, posso crescer e expandir o meu conhecimento, as minhas experiências e a minha vida profissional.

Ao meu orientador professor Gilberto Fernandes de Sá, por me dar apoio e suporte nas etapas deste trabalho, contribuindo para que eu pudesse realizá-lo e desenvolvê-lo.

Ao meu co-orientador professor Severino Alves Júnior, por sua dedicação em ensinar-me e ajudar-me em todos os momentos e por me auxiliar no desenvolvimento deste trabalho, acompanhando-me em cada etapa da trajetória do doutorado.

Aos alunos de doutorado do Laboratório de Terras Raras – BSTR, do dQF, Larissa Tavares de Jesus e Ricardo Tadeu Lourenço Maia Júnior, pela contribuição nos cálculos teóricos de simulação e de tamanho de cristalito, respectivamente, realizados para este trabalho.

Ao professor Wilson Barros Júnior por me permitir realizar as análises reológicas dos materiais no reômetro localizado no Laboratório de Reometria em Fluidos Completos, no Departamento de Física – UFPE, e por me instruir sobre toda a avaliação dos resultados.

Ao Laboratório de Combustíveis (LAC) do Laboratório Integrado de Tecnologia em Petróleo, Gás e Biocombustíveis (LITPEG) da UFPE, por me ceder a análise de caracterização das amostras do meu material através do Espectrofotômetro de infravermelho com transformada de Fourier (FTIR).

A todos os professores que no decorrer do doutorado contribuíram para a minha formação.

Aos amigos, companheiros e funcionários do Departamento de Química Fundamental - dQF, da Universidade Federal de Pernambuco – UFPE, pela amizade e apoio durante o doutorado.

Aos funcionários do Programa de Pós-graduação em Química, especialmente a Patrícia Santa Rosa, pela atenção necessária.

Ao Laboratório de Combustíveis (LAC) do Laboratório Integrado de Tecnologia em Petróleo, Gás e Biocombustíveis (LITPEG) da UFPE, por me ceder a análise

de caracterização das amostras do meu material através do Espectrofotômetro de infravermelho com transformada de Fourier (FTIR).

À Fundação de Amparo a Ciência e Tecnologia do Estado de Pernambuco - FACEPE, pela concessão da bolsa de estudos e auxílio financeiro.

A toda a minha família, em especial ao meu marido e aos meus pais pelo companheirismo e motivação para chegar até aqui.

*“Aqueles que esperam no Senhor renovam as suas forças. Voam alto
como águias. Correm e não ficam exaustos, andam e não se
cansam.”*

(BÍBLIA, Isaías, 40, 31).

RESUMO

Sistemas líquidos à base de redes metal-orgânicas (MOFs) vêm sendo estudados recentemente como materiais promissores para adsorção em processos químicos, devido às suas propriedades que são melhoradas em relação à utilização da MOF na forma sólida. No entanto, o planejamento estrutural e as rotas de síntese para tais sistemas têm sido um desafio até o momento. Neste trabalho, sistemas baseados em Zn-MOFs (ZIF-8 e ZIF-7) e no novo líquido iônico zwitteriônico brometo de 1-(4-etoxi-1-butilsulfônico)-3-metilimidazólio (LI A1) foram preparados para o estudo da estabilidade e viabilidade de redes metalorgânicas líquidas. A concentração das MOFs nos líquidos foi variada em 1, 5, 10 e 20% (m/v), sendo a concentração de 10% a que formou o colóide mais estável. Os líquidos LP/ZIF-8 e LP/ZIF-7 permaneceram estáveis por mais de 1 ano sob repouso. A otimização das estruturas por modelagem indicou que os locais de interação com as MOFs são externos aos poros, como ocorre em líquidos porosos do tipo III. Os padrões de DRX de pó e as curvas de TGA confirmaram a obtenção das estruturas das MOFs. Deslocamentos nas bandas do FTIR indicaram a formação de ligações de H entre as MOFs e o LI A1, assim como cálculos de *docking molecular* revelaram interações de Van Der Waals, hidrofóbicas e empilhamento $\pi \rightarrow \pi$ nas conformações de menor energia. Estudos reológicos demonstraram que a viscosidade do LI A1 diminui com a adição das MOFs, sendo o líquido LP/ZIF-7 o menos viscoso. O aumento da concentração de MOF no líquido aumenta o tempo de vida útil da fluorescência emitida em 434 nm nos sistemas. Constatou-se também através de micrografias de MEV e espectros de EDS que a dispersabilidade e penetração da MOF numa matriz polimérica de filmes de hidrogel é maior quando adicionada na forma de LP/MOF. Por fim, reações de redução do radical DPPH• com complexos antioxidantes de curcumina e sistemas líquidos de LP/ZIF-8@curc (LP do compósito de ZIF-8 com curcumina) foram avaliadas e sugerem que os LPs também podem atuar como agentes facilitadores em reações através da melhoria nas propriedades e na solubilização dos materiais reagentes. Estes resultados sugerem que os sistemas líquidos de Zn-MOFs têm um enorme potencial em estudos de aplicação em processos de adsorção e catálise na fase líquida.

Palavras-chave: Líquidos porosos; líquidos de sais orgânicos; ZIF-8; ZIF-7; reologia; estabilidade coloidal.

ABSTRACT

Liquid systems based on metal-organic frameworks (MOFs) have recently been studied as promising materials for adsorption in chemical processes, due to their improved properties compared to the use of MOFs in solid form. However, structural planning and synthesis routes for such systems have been challenging to date. In this work, systems based on Zn-MOFs (ZIF-8 and ZIF-7) and the new zwitterionic ionic liquid 1-(4-ethoxy-1-butylsulfonic)-3-methylimidazolium bromide (IL A1) were prepared to study the stability and viability of liquid metal-organic frameworks. The concentration of MOFs in the liquids was varied at 1, 5, 10, and 20% (m/v), with the 10% concentration forming the most stable colloid. The LP/ZIF-8 and LP/ZIF-7 liquids remained stable for over 1 year at rest. Optimization of the structures by modeling indicated that the sites of interaction with the MOFs are external to the pores, as is the case with type III porous liquids. Powder XRD patterns and TGA curves confirmed the MOF structures. Shifts in the FTIR bands indicated the formation of H bonds between the MOFs and IL A1, while molecular docking calculations revealed Van Der Waals, hydrophobic, and $\pi \rightarrow \pi$ stacking interactions in the lowest energy conformations. Rheological studies demonstrated that the viscosity of LI A1 decreases with the addition of MOFs, with LP/ZIF-7 being the least viscous liquid. Increasing the MOF concentration in the liquid increases the lifetime of the fluorescence emitted at 434 nm in the systems. SEM micrographs and EDS spectra also showed that the dispersibility and penetration of MOF in a polymer matrix of hydrogel films is greater when added in the form of LP/MOF. Finally, DPPH• radical reduction reactions with curcumin antioxidant complexes and LP/ZIF-8@curc liquid systems (LP from the ZIF-8 composite with curcumin) were evaluated, and suggested that LPs can also act as facilitating agents in reactions by improving the properties and solubilization of the reactant materials. These results suggest that Zn-MOF liquid systems have enormous potential in studies of application in liquid-phase adsorption and catalysis processes.

Keywords: Liquid organic salts; Porous liquids; ZIF-8; ZIF-7; Rheology; Colloidal stability

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Quadro 1 – Tipos de dispersões coloidais.....	50
Quadro 2 – Ensaio e técnicas utilizadas para a avaliação da estabilidade coloidal de suspensões.....	54
Figura 1 - Construção dos blocos que constituem as estruturas das MOFs.....	27
Figura 2 - Representação da construção da estrutura da MOF ZIF-8. Na estrutura tridimensional à direita: C (cinza), N (violeta), Zn (lilás) e H (branco).....	31
Figura 3 - Representação da construção da estrutura da MOF ZIF-7. Na estrutura tridimensional à direita: C (cinza), N (violeta), Zn (lilás) e H (branco).....	33
Figura 4 - Exemplos das principais aplicações das MOFs em diversas áreas.....	34
Figura 5 - Classificação dos líquidos iônicos (exemplo de um líquido iônico com cátion imidazólico); X^- equivale a qualquer grupo carregado negativamente.....	39
Figura 6 - Representação da estrutura em 3D do líquido iônico A1 (à esquerda) e da sua forma zwitteriônica resultante do equilíbrio de desprotonação (à direita).....	41
Figura 7 - Compósito de MOF@líquido iônico (BAIL/MIL-101) obtido por Qun-xing Luo et al., baseado num líquido iônico de sal de amônio quaternário modificado com grupos $-HSO_4$ (BAIL) e na MOF MIL-101.....	43
Figura 8 - Representação da porosidade extrínseca em líquidos convencionais (à esquerda) e os tipos de líquidos porosos, representando líquidos com porosidade intrínseca (à direita).....	47
Figura 9 - Diagrama de energia que representa as condições de estabilização de uma suspensão coloidal baseado na teoria DLVO.....	51
Figura 10 - Curva de escoamento de fluidos newtonianos e não-newtonianos.....	55
Figura 11 - Influência do tempo de banho ultrassônico sobre o comportamento reológico da suspensão $TiO_2@[EmIm][BF_4]$ (à esquerda); influência da concentração de nanopartículas de TiO_2 sobre o comportamento reológico da suspensão $TiO_2@[EmIm][NTf_2]$ (à direita).....	60
Figura 12 - Suspensões coloidais de nanopartículas de sílica revestidas com PMMA no LI $[EmIm][NTf_2]$ e a solidificação com mudança de coloração com o aumento da concentração das partículas. Concentração em massa das partículas (%): A=0; B=1,0; C=3,0; D=14,2; E=25,0; F=33,3.....	61
Figura 13 - Esquema de síntese do líquido iônico A1.....	67

Figura 14 - Ilustração do procedimento experimental de formação dos líquidos de Zn-MOFs (LPs).....	68
Figura 15 - Imagens de MEV obtidas para ZIF-8 (A), ZIF-7 (B), LP/ZIF-8 (C) e LP/ZIF-7 (D).....	78
Figura 16 - Difratoograma de raios-X de pó obtido para a ZIF-8.....	79
Figura 17 - Ajuste linear de $\beta\cos(\theta)$ em função de $4\sin(\theta)$ para a ZIF-8.....	80
Figura 18 - Espectro de FT-IR obtido para a ZIF-8.....	81
Figura 19 - Difratoograma de raios-X de pó obtido para a ZIF-7.....	82
Figura 20 - Ajuste linear de $\beta\cos(\theta)$ em função de $4\sin(\theta)$ para a ZIF-7.....	83
Figura 21 - Espectro de FT-IR obtido para a ZIF-8.....	84
Figura 22 - Difratoogramas comparativos de LP/ZIF-8 (acima) e LP/ZIF-7 (abaixo) com os difratogramas obtidos para o LI A1 e as MOFs.....	85
Figura 23 - Espectro de FT-IR comparativo para o LP/ZIF-8.....	87
Figura 24 - Espectro de FT-IR comparativo para o LP/ZIF-7.....	88
Figura 25 - Curvas de TGA comparativas para o LP/ZIF-8, o LI A1 e a ZIF-8.....	89
Figura 26 - Curvas de TGA comparativas para o LP/ZIF-7, o LI A1 e a ZIF-7.....	90
Figura 27 - Suspensões de ZIF-8 no líquido iônico BmIm-PF ₆ (A) e em polietilenoglicol (B); ZIF-8 no LI A1 (LP/ZIF-8) e nos solventes DMF, acetato de etila e água imediatamente após a preparação (C, acima) e após 1 dia de repouso (C, abaixo).....	91
Figura 28 - Dimensões da estrutura do LI A1 otimizada pelo MOPAC2016 (acima) e diâmetro dos poros das MOFs (abaixo) (PARK, 2006).....	93
Figura 29 - Estudo reológico dos líquidos formados. Viscosidade (acima) e tensão de cisalhamento (abaixo) em função da taxa de deformação.....	95
Figura 30 - Variação da viscosidade com a concentração de MOF nos líquidos.....	98
Figura 31 - Espectros de absorção na região do UV-Vis comparativos para o LP/ZIF-8 (acima) e o LP/ZIF-7 (abaixo).....	100
Figura 32 - Espectros de fluorescência comparativos para o LP/ZIF-8 (acima) e o LP/ZIF-7 (abaixo).....	101
Figura 33 - Curva de decaimento da emissão de fluorescência para os sistemas.....	102
Figura 34 - Gráfico da variação do tempo de emissão em função da concentração de MOF no LP.....	103
Figura 35 - Gráficos de barras mostrando o agrupamento de diferentes conformações simuladas na interação do LI A1 com as Zn-MOFS (A); Superposição das 69	

conformações que representaram o maior agrupamento no cálculo de acoplamento para o sistema LP/ZIF-8 (B) e 43 para o sistema LP/ZIF-7 (C) com a estrutura de energia mais baixa destacada em ciano; Distâncias de interação entre a conformação de energia mais baixa em LP/ZIF-8 (D) e LP/ZIF-7 (E) obtidas a partir da simulação de acoplamento do agrupamento com 69 % e 43 % das conformações, respectivamente.....105

Figura 36 - Ilustração das ligações de H não-clássicas (acima) e de empilhamento $\pi \rightarrow \pi$ juntamente com interações dipolo-dipolo (abaixo) na estrutura do LP/ZIF-8..107

Figura 37 - Ilustração das ligações de H não-clássicas (acima) e de empilhamento $\pi \rightarrow \pi$ juntamente com interações dipolo-dipolo (abaixo) na estrutura do LP/ZIF-7..108

Figura 38 - Soluções de alginato com ZIF-8 (esquerda) e com LP/ZIF-8 (direita) (A); Filme contendo ZIF-8 (esquerda) e contendo LP/ZIF-8 (direita) (B); Imagens de MEV com magnificação de 5k obtidas para o filme com ZIF-8 (C) e com LP/ZIF-8 (D); Espectros EDS obtidos para os filmes com a ZIF-8 (E) e com o LP/ZIF-8 (F).....110

Figura 39 - Estrutura da curcumina em suas formas tautoméricas (esquerda); Estrutura dos complexos de curcumina com íons de metais de transição bivalentes nas duas geometrias possíveis (direita).....113

Figura 40 – Dissolução da curcumina no LI A1 e em água (A); Comparação entre a ZIF-8, o complexo $\text{Cu}^{2+}@curc$ e o compósito ZIF-8@curc (amostras obtidas em pó) e a formação dos sistemas líquidos dos três materiais formados com o LI A1.....115

Figura 41 - Difractogramas obtidos para a curcumina, o complexo $\text{Cu}^{2+}@curc$ e o compósito ZIF-8@curc (acima); espectros de FTIR comparativos obtidos para a ZIF-8, a curcumina, o complexo $\text{Cu}^{2+}@curc$, o compósito ZIF-8@curc e o sistema líquido LP/ZIF-8@curc (abaixo).....116

Figura 42 - Espectros de absorção no UV-Vis (acima) e curvas de TGA (abaixo) obtidos para a ZIF-8, a curcumina, o complexo $\text{Cu}^{2+}@curc$, o compósito ZIF-8@curc e o sistema líquido LP/ZIF-8@curc.....118

Figura 43 - Reação de redução do radical livre DPPH• através de um agente antioxidante ou espécie doadora de próton, juntamente com a coloração assumida pelo radical antes, durante e após 30 minutos de reação.....119

Figura 44 - Espectro de absorção do DPPH durante a reação de redução em meio aos sistemas (acima); Taxa de redução do DPPH nos diferentes sistemas (abaixo).....121

Figura 45 - Percentual de eliminação/redução do DPPH obtido para os diferentes

sistemas após 30 minutos de reação.....	123
Figura 46 - Histogramas da distribuição de tamanho obtidos para as partículas de ZIF-8 (acima) e de ZIF-7 (abaixo).....	142
Figura 47 - Espectro de Ressonância Magnética Nuclear de próton ^1H (RMN - ^1H) obtido para o LI A1 sintetizado.....	143
Figura 48 - Gráficos da variação da viscosidade com a taxa de cisalhamento para o LI A1 (acima), o LP/ZIF-8 (meio) e o LP/ZIF-7 (abaixo) para taxas de cisalhamento de 0 a 5 s^{-1}	144
Figura 49 - Sobreposição entre a estrutura cristalográfica (azul) e as estruturas calculadas (vermelho) para os métodos AM1, PM3 e PM6, juntamente com o RMSD de cada método.....	145

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Exemplos de líquidos iônicos comuns juntamente com seus nomes sistemáticos e algumas propriedades físicas.	Erro! Indicador não definido.	8
Tabela 2 – Detalhes da análise reológica de algumas suspensões de líquidos iônicos (NEILs).		62
Tabela 3 - Reagentes e solventes utilizados nos procedimentos experimentais.		64

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

[BmIm][BF₄]	Tetrafluoroborato de 1-butil-3-etilimidazólio
[BmIm][Cl]	Cloreto de 1-butil-3-metilimidazólio
[BmIm][PF₆]	Hexafluorofosfato de 1-butil-3-tilimidazólio
[Bpy][NTf₂]	Bis(trifluorometil-sulfonil) de N-butilpiridínio
[dElm][PF₆]@MOF-5	Hexafluorofosfato de dietil-imidazólio incorporado na MOF-5 (1,4-benzodicarboxilato de Zn ₄ O)
[EmIm][NTf₂]	Bis(trifluorometil-sulfonil) imida de 1-etil-3-metilimidazólio
1D	Unidimensional
1SCF	Cálculo para obter a geometria de um material numa simulação
2D	Bidimensional
3D	Tridimensional
BAIL	Líquido iônico ácido de Bronsted a partir de um sal de amônio quaternário
BAIL/MIL-101	Compósito de crômio-tereftalato metal-organic framework com o líquido iônico ácido de Bronsted a partir de um sal de amônio quaternário
BSTR/Giba	Laboratório de terras raras do DQF
CCDC	Cambridge Crystallographic Data Center
Curc	Curcumina
DF	Departamento de Física
DLS	Espalhamento de luz dinâmico
DLVO	Teoria desenvolvida por Deryagin, Landau, Verwey e Overbeek
DMAP	Dimetilaminopiridina
DPPH	2,2-difenil-1-picrilhidrazil
DQF	Departamento de Química Fundamental
DRX	Difração de raios-X
EDS	Espectroscopia de raios X por energia dispersiva
FTIR	Espectroscopia de infravermelho por transformada de Fourier
Im	Imidazol

LAC	Laboratório de Combustíveis
LI	Líquido iônico
LI A1	Brometo de 1-(4-etóxi-1-butanossulfonato)-3-metilimidazol
LP	Líquido de Zn-MOF porosa
LP/Cu²⁺@curc	Complexo de cobre-curcumina + LI A1
LP/ZIF-7	Líquido de MOF porosa/ZIF-8
LP/ZIF-8	Líquido de MOF porosa/ZIF-8
LP/ZIF-8@curc	Compósito de ZIF-8-curcumina + LI A1
MCM	Materiais Cristalinos Móveis
MEV	Microscopia Eletrônica de Varredura
MIL-101-NH₂	Crômio-amino-tereftalato Metal–Organic Framework
MOF	Metal-Organic Frameworks
MOPAC	Molecular Orbital PACkage
MWCNT	Nanotubos de carbono de paredes múltiplas
NP	Nitrofenol
pH	Potencial hidrogeniônico
PM6	Método quântico semiempírico
PMMA	Polimetilmetacrilato
RMSD	Desvio médio quadrado
SBU	Secondary Building Unit
SOD	Sodalita
TGA	Análise Termogravimétrica
THTP_Cl	Líquido iônico cloreto de trihexiltetradecilfosfônio
TOMAC	Líquido iônico cloreto de trioctilmetilamônio
TSIL	Task-Specific ILs
UATR	Acessório Universal de Amostragem com o braço de pressão
UFPE	Universidade Federal de Pernambuco
UiO-66	MOF1,4-dicarboxibenzene de zircônio
UV-Vis	Ultravioleta-visível
W-H	Método de Williamson-Hall
ZIF-7	Zeolitic Imidazolate Framework – 7

ZIF-8	Zeolitic Imidazolate Framework – 8
ZIF-8@curc	Compósito de ZIF-8-curcumina
Zn-MOFs	Zinco-Metal-Organic Frameworks

LISTA DE SÍMBOLOS

Å	Ângstrom	
A₀	Absorbância do controle (DPPH)	
A_s	Absorbância do DPPH no sistema em cada intervalo de tempo	
cos(θ)	Cosseno do ângulo de difração num plano cristalográfico da célula unitária que constitui um material cristalino	
Cp	Centipoise	
d	Distância entre duas partículas numa suspensão	
D	Tamanho do cristalito	
dv/dt	Taxa de cisalhamento	
F	Força de atração entre duas partículas	
k	Índice de consistência do fluido	
K	Constante de forma dos cristalitos	
Kcal/mol	Quiilocaloria por mol	
n	Índice de comportamento do fluido	
sen(θ)	Seno do ângulo de difração num plano cristalográfico da célula unitária que constitui um material cristalino	
x	Dimensão da caixa de grade para mapear interações das MOFs no docking molecular	a s
y	Dimensão da caixa de grade para mapear interações das MOFs no docking molecular	a s
z	Dimensão da caixa de grade para mapear interações das MOFs no docking molecular	a s
ΔU	Energia total de interação	
π	Ligação pi entre dois orbitais	
π*	Ligação pi antiligante entre dois orbitais	

$\Delta\nu$	Deslocamento do número de onda da vibração resultante da absorção de infravermelho por um material
α	Proporcional
β	Largura do pico à meia-altura
ε	Microdeformação da célula unitária
λ	Comprimento de onda da radiação do tubo de raios-X
μ	Viscosidade
τ	Tensão de cisalhamento

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	23
2	FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA	27
2.1	MOFs – DEFINIÇÃO E CARACTERÍSTICAS	27
2.1.1	ZIF's - Zeolitic Imidazolate Frameworks	30
2.1.1.1	ZIF-8	30
2.1.1.2	ZIF-7	32
2.1.2	Aplicações das MOFs	33
2.2	LÍQUIDOS IÔNICOS	37
2.2.1	Definições e propriedades	37
2.2.2	Líquido iônico zwitteriônico A1 [brometo de 1-(4-etóxi-1-butanossulfonato)-3-metilimidazol]	40
2.2.3	Compósitos de MOFs@líquidos iônicos	42
2.3	LÍQUIDOS POROSOS – DEFINIÇÃO E CLASSIFICAÇÃO	45
2.4	ESTABILIDADE E VISCOSIDADE DE SUSPENSÕES COLOIDAIIS	50
2.5	LÍQUIDOS IÔNICOS NA FORMAÇÃO DE SUSPENSÕES COLOIDAIIS	58
3	OBJETIVOS	63
3.1	OBJETIVO GERAL	63
3.2	OBJETIVOS ESPECÍFICOS	63
4	MATERIAIS E MÉTODOS	64
4.2	MÉTODOS EXPERIMENTAIS	66
4.2.1	Síntese da ZIF-8	66
4.2.2	Síntese da ZIF-7	66
4.2.3	Síntese do líquido iônico A1 (LI A1)	66
4.2.4	Formação dos líquidos de Zn-MOFs porosas (LPs)	68
4.2.5	Preparo de suspensões de MOFs em diferentes meios	68
4.2.6	Propriedades fotofísicas dos líquidos de Zn-MOFs	69
4.2.6.1	Estudo da absorção e da fluorescência	69
4.2.6.2	Estudo da estabilidade pelo perfil de decaimento de emissão	69
4.2.7	Formação de filmes de hidrogel a partir do LP/ZIF-8	69
4.2.8	Aplicação do LP/ZIF-8 na redução dos radicais livres DPPH	70
4.2.8.1	Síntese do complexo Cu^{2+} @curc	70
4.2.8.2	Síntese do compósito ZIF-8@curc	71
4.2.8.3	Preparação dos sistemas líquidos LP/ZIF-8@curc e LP/ Cu^{2+} @curc	71

4.2.8.4	Redução dos radicais livres de DPPH e avaliação da atividade catalítica dos materiais	71
4.3	MÉTODOS TEÓRICOS.....	73
4.4	TÉCNICAS DE CARACTERIZAÇÃO.....	74
4.4.1	Espectroscopia na região do infravermelho (FT-IR)	74
4.4.2	Difratometria de Raios-X (DRX)	74
4.4.3	Análise Termogravimétrica (TGA-DTA).....	74
4.4.4	Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV).....	74
4.4.5	Espectroscopia de absorção UV-Vis	75
4.4.6	Espectroscopia de fotoluminescência	75
4.4.7	Ressonância Magnética Nuclear de ^1H	76
4.4.8	Reologia.....	76
5	RESULTADOS E DISCUSSÃO	77
5.1	APARÊNCIA E MORFOLOGIA DOS MATERIAIS	77
5.2	CARACTERIZAÇÃO FÍSICA E ESTRUTURAL	79
5.2.1	ZIF-8.....	79
5.2.2	ZIF-7	81
5.2.3	LI A1 e Líquidos de Zn-MOFs porosas (LPs)	84
5.3	ESTABILIDADE COLOIDAL DAS SUSPENSÕES.....	91
5.4	ESTUDO REOLÓGICO DOS LÍQUIDOS	94
5.5	PROPRIEDADES ÓPTICAS DOS MATERIAIS	99
5.5.1	Estudo da absorção e da fluorescência.....	99
5.5.2	Perfil de decaimento da emissão	102
5.6	DOCKING MOLECULAR – ESTUDO DAS INTERAÇÕES ENTRE O LI E AS Zn-MOFs	104
5.7	DISPERSÃO DO SISTEMA LP/ZIF-8 EM FILMES DE HIDROGEL	109
5.8	APLICAÇÃO DO LÍQUIDO LP/ZIF-8 COMO AGENTE FACILITADOR NUMA REAÇÃO DE REDUÇÃO DE RADICAIS LIVRES	112
5.8.1	Complexo Cu^{2+} @curcumina antioxidante.....	112
5.8.2	Compósito ZIF-8@curc e LP/ZIF-8@Curc	114
5.8.3	Redução dos radicais livres de DPPH pelos sistemas	119
6	CONSIDERAÇÕES FINAIS	124
7	PERSPECTIVAS.....	126
8	REFERÊNCIAS.....	127
	APÊNDICE A – INFORMAÇÕES COMPLEMENTARES DA SEÇÃO 5.1.....	142
	APÊNDICE B – INFORMAÇÕES COMPLEMENTARES DA SEÇÃO 5.2.3.....	143

APÊNDICE C – INFORMAÇÕES COMPLEMENTARES DA SEÇÃO 5.4.....	144
APÊNDICE D – INFORMAÇÕES COMPLEMENTARES DA SEÇÃO 5.6.....	145
APÊNDICE E – ARTIGO PUBLICADO.....	146
APÊNDICE F – RESUMO SIMPLIFICADO (NOTA DE IMPRENSA).....	147

1 INTRODUÇÃO

O controle da porosidade é de grande importância para o design de materiais utilizados nas áreas de cunho científico e industrial. A porosidade é dada como a relação entre o volume ocupado pelo ar existente na matriz do material e o volume total ocupado pela massa deste material, sendo resultante da presença de cavidades, canais ou interstícios, também descritos como poros (CALLISTER; RETHWISCH, 2013). Apesar de atualmente ser uma propriedade fundamental de estudo para materiais de um modo geral, a porosidade era, até alguns anos atrás, determinada apenas para materiais sólidos.

Propriedades como densidade, resistência mecânica e condutividade térmica num material podem sofrer alterações de acordo com o grau de porosidade do mesmo, assim como o tamanho dos poros distribuídos pode determinar as características da sua superfície e da sua capacidade de adsorção (GREG; SING, 1972). Logo, a utilização de materiais porosos tem levantado um interesse significativo em grupos de pesquisa desde que a primeira zeólita foi sintetizada no século XVIII. As zeólitas são redes cristalinas microporosas formadas por aluminossilicatos, as quais ocorrem naturalmente na forma de minerais, podendo ser sintetizadas para utilização como peneiras moleculares, resina de troca iônica, em catálise, dentre outros (SLATER; COOPER, 2015). Os polímeros de coordenação baseados em redes metal-orgânicas, também chamados de MOFs (Metal-Organic Frameworks), são outra classe de materiais porosos bastante aplicada nos últimos 20 anos. As MOFs são redes cristalinas formadas por íons ou *clusters* metálicos coordenados a moléculas orgânicas multitópicas apresentando uma extensa variedade de modulação estrutural na escolha dos seus grupos ao serem sintetizadas. Apresentam uma microporosidade permanente, aliada a altas cristalinidade, área superficial e estabilidade térmica, o que faz com que sejam aplicadas em processos de separação, purificação, catálise, na adsorção de gases, em *drug delivery*, etc (RAMOS; TANASEB; ROTHENBERG, 2014).

A rigidez estrutural presente nos materiais sólidos porosos permite que suas cavidades e poros apresentem normalmente tamanhos e formas definidas, o que faz com que sejam utilizados frequentemente em processos baseados em adsorção ou dessorção. Porém, os sólidos porosos entregam uma certa dificuldade no seu

transporte de massa e também geram processos termodinâmicos desfavoráveis, devido à sua natureza que limita aplicações em fluxo contínuo, por exemplo. Além disso, a recuperação do material sólido no processo pode ser difícil, já que a sua regeneração envolve grandes consumos de energia relacionados com interações entre o adsorvido e o próprio adsorvente (SHAN et al., 2017). Desta forma, a combinação de porosidade permanente com fluidez e rápida transferência de massa para formação de materiais porosos fluíveis é uma alternativa atraente para oferecer grandes avanços no desenvolvimento de processos de adsorção e armazenamento com seleção de tamanho, catálise homogênea, dentre outros.

Neste caso, a utilização de materiais líquidos abre espaço para o estudo de novas formas de aplicação envolvendo adsorção. Em contrapartida, líquidos convencionais não apresentam uma porosidade permanente e definida, sendo considerados não-porosos. Portanto, a incorporação de uma porosidade permanente em líquidos eleva a possibilidade de explorar as vantagens de materiais porosos sólidos e líquidos em um único tipo de material. Isto fez com que surgisse uma nova classe de materiais que têm emergido nas últimas décadas, despertando grande interesse por apresentar características físico-químicas de sólidos e líquidos com elevada porosidade: os líquidos porosos. Tratam-se de líquidos com porosidade permanente e intrínseca, contendo poros no interior das moléculas constituintes. Os líquidos porosos são definidos como três tipos: o tipo I, onde um líquido puro é constituído por moléculas que contêm cavidades intrínsecas rígidas, e os tipos II e III, que compreendem uma substância porosa dissolvida (tipo II) ou dispersa (tipo III) em um solvente (GOMES et al., 2018). A dissolução ou a dispersão da substância porosa no solvente para a formação do líquido poroso requer que os seus poros sejam relativamente menores que as moléculas do solvente, ou seja, que o solvente seja estericamente impedido de entrar no material, para que os poros permaneçam disponíveis para a utilização nos processos de adsorção ou separação em que serão aplicados.

Nos últimos anos, a síntese de líquidos porosos tem sido relatada, sendo desenvolvidas gaiolas moleculares ou meios de dispersão de estruturas microporosas em solventes orgânicos ou em moléculas longas de polímeros, por exemplo (KEARSEY et al., 2019). Dentre suas várias aplicações, encontram-se trabalhos de adsorção de moléculas de gases como CO₂ e metano nos poros vazios dos líquidos,

sendo utilizados como meios de separação de moléculas com tamanhos pré-estabelecidos. Além de conferir uma porosidade na forma líquida, os líquidos porosos também podem ser utilizados como catalisadores, já que materiais na fase líquida tendem a ser mais eficientes na transferência de massa e calor (ZOU et al., 2021).

Trabalhos recentes mostram a aplicação de líquidos iônicos na formação de líquidos porosos. Líquidos iônicos são sais orgânicos que apresentam ponto de fusão abaixo de 100 °C, contendo uma estrutura constituída por cátions orgânicos volumosos e não simétricos, e ânions orgânicos ou inorgânicos fracamente coordenados (WASSERSCHIED; WELTON, 2002). Devido à sua baixa pressão de vapor (baixa volatilidade), alta estabilidade térmica e sua capacidade de dissolver tanto compostos orgânicos polares e apolares, quanto compostos inorgânicos e poliméricos, os líquidos iônicos são conhecidos como "*designer solvents*", o que os torna promissores para o uso como fase líquida em líquidos porosos (LEE et al., 2009). De acordo com a sua composição, os líquidos iônicos são classificados em apróticos, próticos e zwitteriônicos (ARMAND et al., 2009). Zwitteríons são estruturas em que o cátion e o ânion estão unidos por uma ligação covalente, ou seja, os grupos carregados positivamente e negativamente constituem a mesma unidade estrutural, exibindo uma carga geral neutra. Alguns líquidos iônicos apresentam esta característica, resultando numa baixa condutividade iônica, já que não há separação de íons quando submetidos a uma diferença de potencial (HUBER et al., 2013).

Devido às suas propriedades, os líquidos iônicos vêm sendo utilizados como meios para a formação de líquidos porosos, seja como fase líquida, seja como constituinte para a formação de gaiolas porosas. Alguns trabalhos divulgados demonstram a montagem de materiais porosos como zeólitas, MOFs ou ainda estruturas orgânicas moduladas dispersas em líquidos iônicos de cadeia longa, resultando em materiais com uma eficiência incrementada, como um poder catalítico aumentado, por exemplo (CHEN et al., 2021).

De um modo geral, a obtenção de sistemas com partículas porosas em fase líquida apresenta ainda algumas limitações na sua utilização, devido à exigência de alta estabilidade e à possibilidade de ocorrência de decomposição dos compostos orgânicos utilizados ou sedimentação das partículas na sua preparação. Além disso, também pode ocorrer autopreenchimento intermolecular dependendo das condições

do meio e da estabilidade do material poroso (GOMES et al., 2018). Logo, a preparação de sólidos na fase líquida tem sido um desafio nos estudos relacionados ao desenvolvimento de materiais porosos fluíveis, fazendo com que seja crescente o estudo da modulação e da escolha de grupos funcionais adequados para aumentar a estabilidade destes sistemas líquidos.

Neste trabalho, o objetivo foi desenvolver líquidos estáveis semelhantes aos líquidos porosos do tipo III a partir de duas diferentes Zn-MOFs (ZIF-8 e ZIF-7), utilizando o novo líquido iônico A1 [LI A1 = 1-(4-etoxi-1-butanossulfonato)-3-metilimidazol brometo], que possui uma estrutura zwitteriônica derivada de grupos imidazol e sulfonato e que foi sintetizado pela primeira vez anteriormente pelo nosso grupo. Em seguida, investigamos as interações químicas no material, suas propriedades morfológicas e físico-químicas, determinando parâmetros para alcançar uma estabilidade coloidal satisfatória nos sistemas. A estabilidade dos sistemas foi investigada através de estudos reológicos de viscosidade e análise do perfil de decaimento da emissão de fluorescência. A difração de raios-X (DRX), a espectroscopia de absorção no infravermelho com transformada de Fourier (FTIR) e no ultravioleta-visível (UV-Vis), a espectroscopia de fluorescência, a análise termogravimétrica e a Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) foram utilizadas para caracterizar e estudar as propriedades do material. Foram efetuados cálculos de *docking molecular* para estudar as interações entre o líquido iônico e as Zn-MOFs. Além disso, complexos de curcumina antioxidantes e compósitos de MOF-curcumina-líquido iônico foram sintetizados e incorporados aos sistemas a fim de avaliar o efeito dos líquidos numa reação de redução do radical livre estável DPPH (2,2-difenil-1-picrilhidrazil). Foram também preparados filmes de hidrogel para avaliar a dispersão dos materiais utilizando micrografias MEV e espectroscopia de raios-X por dispersão eletrônica (EDS), a fim de obter um líquido funcional estável, como os líquidos porosos do tipo III, que se espera que demonstrem as vantagens da utilização de um material sólido poroso juntamente com as vantagens de fluidez dos materiais líquidos.

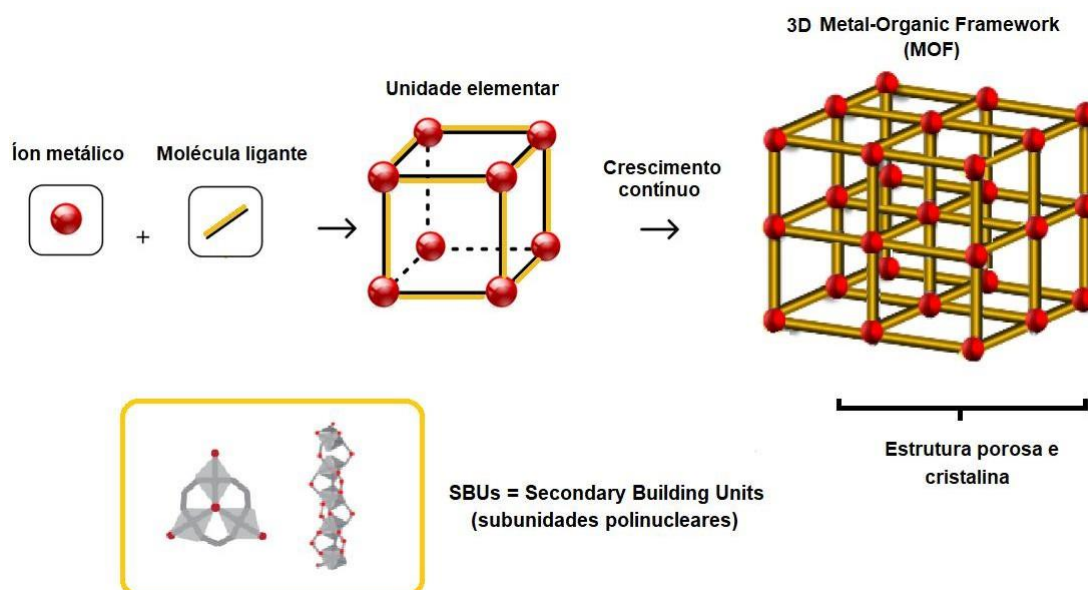
2 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

2.1 MOFs – DEFINIÇÃO E CARACTERÍSTICAS

Rede metal-orgânica (Metal-Organic Framework, cujo acrônimo é MOF) são redes de coordenação cristalinas contendo cavidades potencialmente vazias (poros). Normalmente, são construídas a partir de ligantes orgânicos multitópicos contendo grupos funcionais como de ácidos carboxílicos e compostos nitrogenados, por exemplo, e metais de transição ou lantanídeos através de ligações covalentes coordenadas (SILVA, 2016; LI, 1999). Dependendo do ligante ou do íon metálico utilizado, as MOFs podem apresentar estruturas bidimensionais (2D) ou tridimensionais (3D) (ZHOU; LONG; YAGHI, 2012).

Estas redes também podem ser construídas por compostos de aglomerados metálicos (clusters) que se coordenam com o ligante como um “nodo”. A estrutura das MOFs é montada a partir de subunidades polinucleares rígidas e geometricamente bem definidas destes íons metálicos (chamadas de SBU – Secondary Building Unit), que se combinam com o ligante orgânico resultando na extensão da rede cristalina (Figura 1). As propriedades químicas e geométricas das SBUs e dos ligantes definem, então, a topologia e o design da MOF (SALUNKHE; KANETI; YAMAUCHI, 2017).

Figura 1 - Construção dos blocos que constituem as estruturas das MOFs.



Fonte: A autora (adaptado de Dan; Wei; Fang, 2024)

As MOFs são materiais insolúveis em água e apresentam elevada área superficial, variando entre 1000 e 7800 m².g⁻¹. (HÖNIGKE I. M. et al., 2018). Devido à variedade de íons metálicos ou clusters e ligantes existentes, as MOFs podem ser desenvolvidas por diversas combinações ilimitadas de acordo com a aplicação de destino do material formado. De um modo geral, as MOFs possuem propriedades que as tornam uma das mais procuradas classes de materiais porosos: flexibilidade estrutural, diversidade de sítios ativos na estrutura, alta estabilidade química, alta capacidade de adsorção e tamanho uniforme de poros (YAGHI, 2016). Dependendo do íon metálico ou do ligante, algumas MOFs podem atuar como condutoras, semicondutoras ou isolantes, podem apresentar propriedades fotoluminescentes ou podem ser biocompatíveis (SAFAEI, 2019).

Devido às suas propriedades, encontra-se relatos de emprego das MOFs em diversas áreas de pesquisa, sendo aplicadas em processos de adsorção-dessorção, *drug delivery*, separação de gases, catálise e fotocatálise, cromatografia, na formação de sensores, nanotermômetros luminescentes, dentre outros. A formação de compósitos a partir da estrutura cristalina porosa das MOFs leva à formação de nanomateriais porosos promissores, seja pela incorporação de nanopartículas à sua rede, ou pela integração com nanotubos de carbonos, quantum dots e outros materiais (ZHANG, 2020; WANG, X. 2020; AGUILERA-SIGALAT; BRADSHAW, 2016).

A síntese das MOFs geralmente é realizada misturando-se uma solução contendo a fonte metálica com uma solução contendo o ligante orgânico. A cristalização pode acontecer sob temperatura ambiente ou por método hidro/solvotermal, utilizando meio aquoso ou de outros solventes, respectivamente (ALMEIDA PAZ, et al., 2012). Em alguns casos, aminas orgânicas ou cátions de alquilamônio auxiliam como moldes no processo de cristalização das MOFs. Além disso, parâmetros como tempo reacional, pH, solvente utilizado e estequiometria devem ser controlados por causar mudanças na estrutura da MOF (RAPTOPOULOU, C. P., 2021).

Já as modificações pós-sintéticas nas MOFs tornaram-se uma estratégia alternativa para ampliar o escopo dos grupos funcionais das MOFs, sendo aplicadas como ferramentas sintéticas essenciais para o avanço destes materiais. As reações de pós-síntese podem ocorrer através da modificação dos ligantes orgânicos utilizando reagentes específicos ou através da adição de moléculas orgânicas

contendo grupos ligantes de metal que são introduzidas nas unidades de construção secundárias inorgânicas (SBUs) da MOF (KALAJ, M.; COHEN, S. M., 2020). O processo resulta na obtenção de uma propriedade específica ou ainda no aprimoramento de uma propriedade já presente no material. Em 2015, por exemplo, Yuanyuan Zhang e colaboradores modificaram a MOF UiO-66-NH₂ através da introdução de anidrido metacrílico para instalar alças de metacrilamida nos grupos amina dos ligantes da MOF. Posteriormente, as alças de metacrilamida no MOF serviram como ponto de polimerização para o metacrilato de n-butila, que foi introduzido na presença de um fotoiniciador e luz UV. O material híbrido resultante demonstrou uma separação significativamente melhor de metais pesados tóxicos de soluções aquosas do que os materiais MOF-polímero misturados fisicamente (ZHANG, Y. et al., 2015).

2.1.1 ZIF's - Zeolitic Imidazolate Frameworks

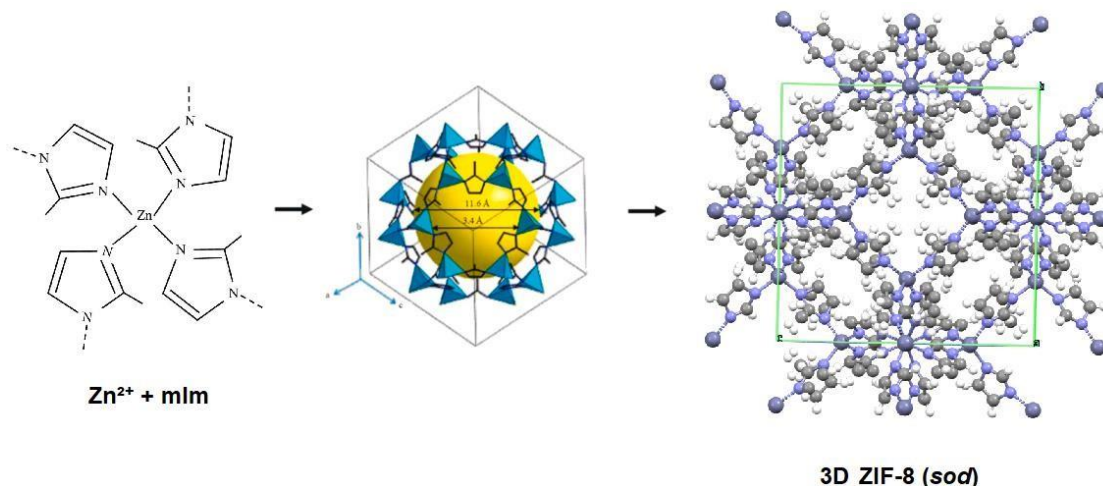
As Zeolitic Imidazolate Frameworks (ZIFs) são uma subclasse das MOFs construídas por íons metálicos (por exemplo, Zn^{2+} ou Co^{2+}) ligados de forma tetraédrica ao ligante imidazolato, possuindo estruturas tridimensionais semelhantes às das zeólitas (GUSTAFSSON; ZOU, 2013). Cada grupo imidazol (Im) é coordenado a dois íons metálicos (M) através de seus átomos de nitrogênio, formando um ângulo M–Im–M de 145° , semelhantemente à ligação Si–O–Si em zeólita (PARK, 2006; BRITO, 2019).

De modo geral, as ZIFs apresentam maior estabilidade química e térmica do que a maioria das MOFs e maior área superficial do que as zeólitas, o que as torna uma classe promissora de materiais porosos. A variação nas formas do ligante permite a formação de ZIFs com funcionalidades ajustáveis (CRAVILLON, 2011). Diferentes derivados os grupos imidazolato (heteroligantes) podem ser combinados para a obtenção de novas ZIFs. A ZIF-62, por exemplo, contém grupos imidazol e benzimidazol como ligantes; a ZIF-90, grupos imidazol-2-carboxaldeído; ZIF-70, grupos imidazol e nitroimidazol; ZIF-69, grupos 5-cloroimidazol e nitroimidazol, dentre várias outras ZIFs com heteroligantes (KHANDELWAL; MARIA JOSEPH RAJ; KIM, 2020; LIU; LIU; HUANG, et al., 2016; BILAL, et al., 2019; LIU, et al., 2010).

2.1.1.1 ZIF-8

Dentre as ZIFs desenvolvidas, encontra-se a ZIF-8 ($\text{Zn}(\text{mlm})_2$, mlm = 2-metilimidazol), a qual é composta por íons Zn^{2+} coordenados tetraedricamente com o ligante 2-metilimidazol. É constituída de um grupo espacial de anéis de seis membros, contendo janelas com diâmetro de 3,4 Å e largura de poro de 11,6 Å, exibindo uma célula unitária cúbica e uma topologia do tipo sodalita (SOD), segundo a Figura 2 (BERGAOUI, et al., 2021). Atualmente, a ZIF8 é uma das ZIFs mais investigadas para várias aplicações, devido à sua alta porosidade, às altas estabilidades térmica e química, por apresentar composições ajustáveis e por poder ser preparada em alta pureza através de várias rotas de síntese. Sun et al., por exemplo, relataram a estrutura da ZIF-8 com uma alta área superficial (BET: $1630 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$) (SUN, et al., 2012).

Figura 2 - Representação da construção da estrutura da MOF ZIF-8. Na estrutura tridimensional à direita: C (cinza), N (violeta), Zn (lilás) e H (branco).



Fonte: A autora (Adaptado de BERGAOUI, 2021).

A síntese da ZIF-8 é relativamente fácil e os materiais de partida são baratos e facilmente disponíveis. O procedimento experimental ocorre a partir de métodos hidrotérmicos ou solvotérmicos em solventes orgânicos como metanol (MeOH), etanol (EtOH), dimetilformamida (DMF) e amônia (NH_3), ou ainda sob temperatura ambiente. A síntese geralmente ocorre sob agitação, podendo ser assistida por microondas, por métodos sonoquímicos, eletroquímicos, mecanoquímicos ou microfluídicos (dentro de dispositivos com dimensões micrométricas). Dependendo do método em questão, as propriedades físico-químicas da ZIF-8 como tamanho de partícula, morfologia, pureza de fase e porosidade podem sofrer alterações (WANG, Q., 2020; SANN, et al., 2018).

A ZIF-8 e os seus derivados são materiais utilizados em várias aplicações como processos de separação, *drug delivery*, formação de sensores e catálise. Bux et al. demonstraram que devido aos seus poros estreitos de 3,4 Å, a ZIF-8 pode separar o hidrogênio (diâmetro molecular = 2,9 Å) de moléculas maiores, como o metano (3,8 Å) (BUX, 2009). Alguns exemplos revelam a eficácia de remoção ou separação da ZIF-8 em comparação com outros materiais. Wu et al. Compararam a capacidade de remoção de arsenato do carvão ativado, de uma zeólita e da ZIF-8. Em seus resultados, eles mostraram que a ZIF-8 removeu 90,92 mg/g de arsenato em comparação aos 3 mg/g e 13,92 mg/g removidos pelo carvão ativado e pela zeólita, respectivamente (WU, Y. et al., 2014). Por ser um material não-tóxico e biocompatível, a ZIF-8 também é utilizada como carreador para administração de fármacos (CHEN,

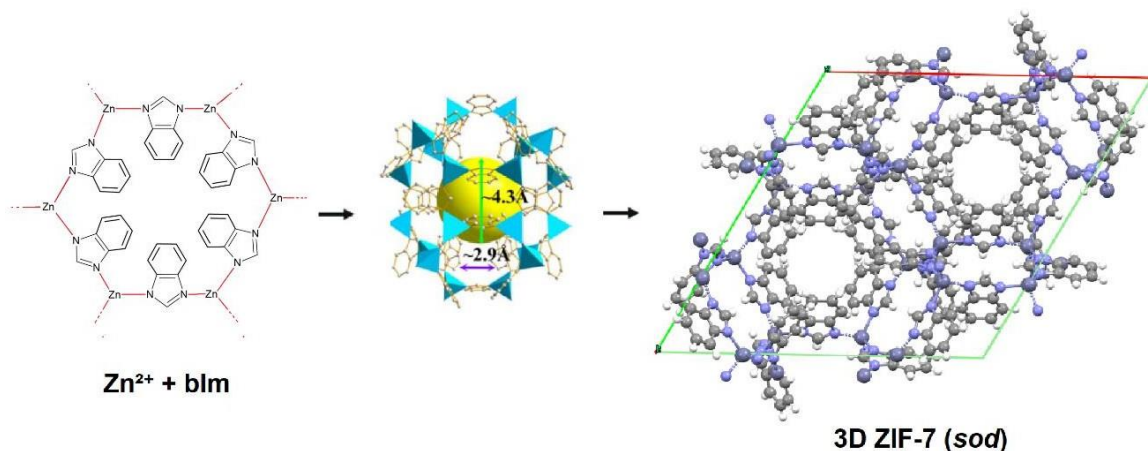
P. et al., 2020).

A ZIF-8 é estável em condições fisiológicas e se decompõe em condições ácidas, podendo construir sistemas de entrega sensíveis ao pH. Sun et al. apresentou a liberação sustentada de 5-fluorouracil a partir da ZIF-8 e relatou sua resposta à variação de pH, enquanto Zheng et al. propôs um método *one-pot* para encapsular fármacos hidrofóbicos na ZIF-8 (SUN, 2012; ZHENG, 2016). Métodos *one-pot* referem-se a processos que combinam vários componentes em uma única etapa de reação para formar a estrutura do MOF desejada com redução de custos e um menor impacto ambiental (SOCHA, H. N. et al., 2024). Isto permite a incorporação de moléculas-alvo, por exemplo, de maneira mais eficiente, assim como Zheng et al obteve.

2.1.1.2 ZIF-7

A ZIF-7 ($\text{Zn}(\text{blm})_2$, blm = benzimidazol) é uma ZIF com topologia sodalita (SOD) que devido ao grupo benzol no ligante benzimidazol, apresenta estrutura e propriedades diferentes da ZIF-8 e de outras sodalitas de aluminossilicatos. Sua estrutura cristalina exibe uma simetria trigonal com 2 tipos de cavidades de diâmetro de 5,579 Å e de 2,371 Å, compatíveis com os diâmetros de moléculas de CO_2 (3,3 Å) e CH_4 (3,8 Å), conforme a Figura 3 (WU, X. et al., 2014). Desta maneira, a ZIF-7 apresenta uma flexibilidade estrutural e um comportamento único de sorção de CO_2 . Após a exposição ao gás ou a um tratamento térmico, a ZIF-7 sofre uma transição de fase que envolve uma mudança cristalográfica de uma estrutura de alta densidade com simetria triclínica (fase II), também chamada de poro estreito, para uma estrutura baixa densidade com simetria trigonal (fase I), também chamada de poro grande (CUADRADO-COLLADOS, et al., 2017).

Figura 3 - Representação da construção da estrutura da MOF ZIF-7. Na estrutura tridimensional à direita: C (cinza), N (violeta), Zn (lilás) e H (branco).



Fonte: A autora (adaptado de He, et al., 2013).

Na síntese da ZIF-7, a escolha do solvente influencia diretamente na formação de fase e nas suas propriedades físico-químicas. A reação solvotérmica entre nitrato de zinco tetra-hidratado e benzimidazol em DMF forma a ZIF-7-I, por exemplo. Reif et al. substituiu o DMF por dietilformamida anidra (DEF) e obteve a formação da ZIF-7-II. A reação também pode ocorrer em misturas de outros solventes. TU et al. obteve ZIF-7 sob uma mistura de DMF/metanol na proporção de 1/1, à temperatura ambiente, aumentando o rendimento do produto (POLYAKOV, et al., 2020).

Com uma área superficial de aproximadamente 380 m²/g, boas estabilidades térmica e química e poros seletivos, a ZIF-7 é uma MOF com potencial na adsorção, armazenamento e separação de gases específicos (CUADRADO-COLLADOS, et al., 2017). Pode ser sintetizada como filmes e usada como membranas para separação H₂ de CO₂ ou de N₂ de CO₂ em processos de combustão, e armazenamento de H₂. Em alguns trabalhos divulgados, é aplicada como sensor para detectar compostos orgânicos voláteis como alcanos e alcenos ou vapor de metanol (XIAO; LIU, 2019; GUSTAFSSON; ZOU, 2013).

2.1.2 Aplicações das MOFs

Devido à sua estabilidade e ajustabilidade estrutural, as MOFs atuam como plataformas ideais para processos de separação e encapsulamento de outros materiais funcionais, como nanopartículas, polímeros, pontos quânticos e

biomoléculas em diversas aplicações. Já se encontra MOFs atuando em catálise, purificação, na formação de sensores químicos, no armazenamento de gases, na produção de baterias, dentre outros, como mostra a Figura 4. A adição de MOFs a materiais para a formação de compósitos resulta em propriedades significativamente melhoradas ou ainda novas propriedades, comparado aos materiais usados como único componente (RAMOS; TANASEB; ROTHENBERGB, 2014). Com sua porosidade ajustável, as MOFs são aplicadas como peneiras moleculares, selecionando as moléculas que podem se difundir por seus poros. Em alguns trabalhos, autores citam a aplicação de MOFs na purificação de gases através da remoção de traços de compostos de enxofre, aminas, fosfinas e álcoois que, por serem doadores de elétrons, têm muita afinidade com os sítios metálicos de coordenação das redes (SAFAEI, et al., 2019).

Figura 4 - Exemplos das principais aplicações das MOFs em diversas áreas.



Fonte: A autora (adaptado de MENG, et al. 2020).

Uma das primeiras aplicações das MOFs foi na área de separação e armazenamento de gases. Rosi et al., por exemplo, publicaram sobre a aplicação de MOF-5 para o armazenamento de hidrogênio, a qual demonstrou uma capacidade de adsorção de 4,5% do seu peso a 78 K e pressão de 20 bar (ROSI, et al., 2003). Já trabalhos posteriores com a mesma MOF demonstram uma capacidade de armazenamento de 7,1% a 77 K e pressão de 40 bar.

Atuando como adsorventes, as MOFs também são estudadas na extração de compostos tóxicos poluentes. Hamedi et al. produziram um compósito magnético da MOF MIL-101(Fe) (crômio-tereftalato Metal–Organic Framework) com Pdopa (3,4-dihidroxi-L fenilalanina) e Fe_3O_4 para extração de verde de malaquita e vermelho de metila a partir de efluentes. No processo, os pesquisadores obtiveram altas capacidades de adsorção do material (833,33 mg/g para o verde de malaquita e 1250 mg/g para o vermelho de metila (HAMEDÍ; ZARANDÍ; NATEGHI, 2019).

A possibilidade de modular a estrutura porosa da MOF permite controlar as interações entre os sítios ativos e uma molécula visitante e os estados de transição formados nas reações, por exemplo, permitindo o uso de MOFs em processos catalíticos. A literatura mostra a aplicação das MOFs atuando como catalisador ácido de Lewis, ácido de Bronsted (Ex: acilação Friedel-Crafts), base de Lewis, reações de polimerização/formação de ligação C-C (Ex: acoplamento Suzuki-Miyaura). No entanto, a presença dos ligantes pode bloquear alguns sítios e diminuir a densidade de sítios catalíticos na rede (CORMA; GARCÍA; LLABRÉS I XAMENA, 2010).

O ajuste estrutural da MOF e a sua associação com um material cataliticamente ativo pode aumentar a sua estabilidade catalítica, melhorando o seu desempenho como catalisador. Gao et al., por exemplo, incorporou nanopartículas de CrPd ultrafinas na MOF MIL101-NH₂, obtendo um compósito que exibiu atividade catalítica eficaz para a geração de hidrogênio a partir de soluções aquosas de ácido fórmico (GAO, et al., 2019). Já Pan et al. desenvolveram uma MOF 3D baseada em Cu (II) $[\text{Cu}_2(\text{L1})_2 \cdot 5\text{DMF}]_n$ (com $\text{H}_4\text{L}_1 = 3,5\text{-di}(3,5\text{-dicarboxifenil})\text{nitrobenzeno}$) a qual foi organizada e explorada como fotocatalisador para a fotodegradação dos corantes orgânicos violeta de metila e rodamina (PAN, Y. et al., 2018).

Dentre os variados campos de aplicação, são notáveis os trabalhos envolvendo as MOFs na área biomédica como veículos de entrega para agentes terapêuticos e gases bioativos. As abordagens publicadas visam estudar as propriedades intrínsecas das MOFs a fim de obter uma plataforma de entrega de fármacos e/ou biomoléculas

eficiente. Azizi Vahed et al. desenvolveram nanopartículas da MOF ZIF-8 revestidas com alginato para incorporação in situ da metformina (agente anti-hiperglicêmico oral) nos poros da MOF, obtendo uma liberação controlada e eficiente promovida pela porosidade abundante do material (VAHED; NAIMI-JAMAL; PANAHI, 2019). Já o anti-inflamatório ibuprofeno foi empregado por Javanbakht et al. nos poros de uma Cu-MOF 2D, a qual foi revestida por gelatina biopolimérica sensível ao pH pra formação de um nanohíbrido metalorgânico. O material apresentou baixa toxicidade e liberação controlada (JAVANBAKHT, et al., 2019).

2.2. LÍQUIDOS IÔNICOS

2.2.1 Definições e propriedades

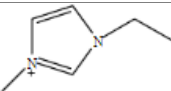
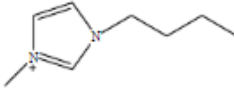
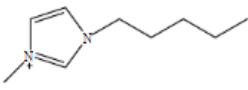
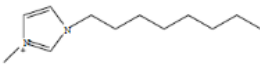
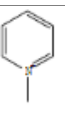
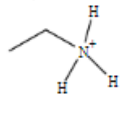
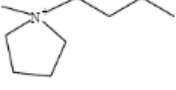
Os líquidos iônicos (LIs) são definidos como compostos iônicos líquidos à temperatura ambiente ou com ponto de fusão $<100^{\circ}$, apresentando uma estrutura iônico-covalente, onde o ânion ou o cátion, ou ambos incorporam covalentemente grupos funcionais que lhes conferem propriedades específicas e determinam sua reatividade (VEKARIYA, R. L., 2017). De modo geral, seus cátions são compostos orgânicos volumosos e não simétricos, e os ânions são compostos orgânicos ou inorgânicos fracamente coordenados. O grande volume dos íons impede uma polarização da carga pela cadeia por impedimento estérico, dispersando a carga ao longo da cadeia e evitando o empacotamento da rede e diminuindo seu ponto de fusão (SILVA, 2023). Desta forma, os LIs representam uma classe de materiais líquidos com propriedades que resultam de interações coulômbicas complexas, de ligações de hidrogênio, de Van-Der-Waals e também de interações mais diversificadas devido à redução na repulsão eletrostática entre seus íons causada pela dispersão da carga ao longo da cadeia (DEL POPOLO; VOTH, 2004).

Os LIs foram relatados pela primeira vez em 1982 por John S. Wilkes et al. com a síntese de um sal orgânico líquido baseado em 1-alkil-3-metilimidazólio e tetracloroaluminatos (WILKES, et al., 1982). Dez anos depois, eles realizaram a substituição do ânion que era sensível à umidade pelo íon tetrafluoroborato e por outros íons, formando líquidos iônicos estáveis ao ar e à água, o que tem evoluído para diversas aplicações para vários tipos de reações, desde então (WILKES; ZAWOROTKO, M. J. 1992). Já no início dos anos 2000, o conceito de LIs com aplicações específicas (chamado de task-specific ILs ou TSIL) foi introduzido por J. H. Davis Jr. (DAVIS JR. H. J., 2004).

Como visto, a estrutura dos LIs permite a modulação através de modificações nos cátions e ânions ou da adição de substituintes, resultando numa grande diversidade de líquidos que podem ser sintetizados em infinitas formas a fim de se ajustar suas propriedades físicas como viscosidade, ponto de fusão, densidade, solubilidade, dentre outras. Alguns exemplos de cátions como grupos imidazólio, piridínio, pirrolidínio ou derivados de amônio podem ser combinados com ânions como

Cl^- , Br^- , I^- , BF_4^- , PF_6^- , NTf_2^- , HCOO^- , dentre outros, para formar LIs conforme mostrado na Tabela 1, a qual apresenta também os pontos de fusão e as viscosidades obtidas para estes líquidos (HAN; ROW, 2010; WANG, Y. et al., 2009). Isto faz com que os LIs se tornem uma opção atrativa de solvente para diversas aplicações, também por possuírem uma baixa volatilidade, sendo, desta maneira, considerados solventes "verdes" e projetáveis. Atualmente, é possível encontrar inúmeros LIs modulados utilizados em várias aplicações devido à sua baixa pressão de vapor (baixa volatilidade), alta estabilidade térmica, condutividade e sua capacidade de dissolver tanto compostos orgânicos polares e apolares, quanto compostos inorgânicos e poliméricos (KAUR, G.; KUMAR, H.; SINGLA, M., 2022).

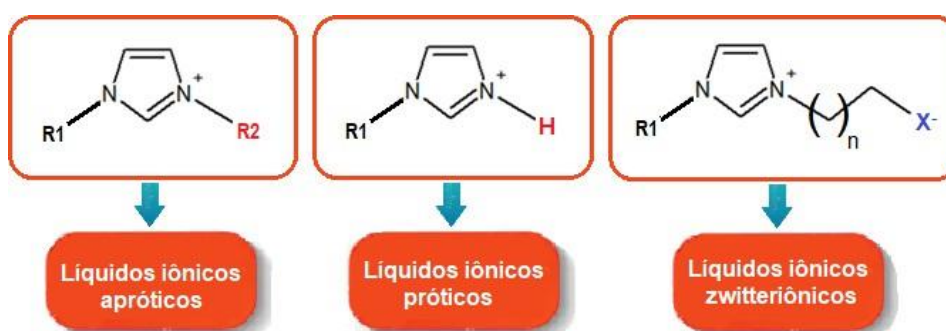
Tabela 1 - Exemplos de líquidos iônicos comuns juntamente com seus nomes sistemáticos e algumas propriedades físicas.

Cátion	Ânion	Abreviatura	Nome sistemático	Ponto de fusão (° C)	Viscosidade (cP a 25° C)	Massa molecular (g/mol)
	$[\text{PF}_6]^-$	[EmIm][PF ₆]	Hexafluorofosfato de 1-etil-3-metilimidazólio	58 - 62	450	256,13
	$[\text{BF}_4]^-$	[BmIm][BF ₄]	Tetrafluoroborato de 1-butil-3-etilimidazólio	-82	233	225,80
	$[\text{PF}_6]^-$	[BmIm][PF ₆]	Hexafluorofosfato de 1-butil-3-etilimidazólio	10	400	284,18
	$[\text{BF}_4]^-$	[AmIm][BF ₄]	Tetrafluoroborato de 1-pentil-3-metilimidazólio	-88	321	240,02
	$[\text{Cl}]^-$	[OmIm][Cl]	Cloreto de 1-octil-3-metilimidazólio	0	16000	230,50
	$[\text{NTf}_2]^-$	[MPy][NTf ₂]	Bis(trifluorometil sulfonil)imida de 1-metilpiridínio	0	39	416,00
	$[\text{HCOO}]^-$	[EA][HCOO]	Formato de etilamônio	-10	11,5	91,11
	$[\text{NTf}_2]^-$	[BMPyr][NTf ₂]	Bis(trifluorometil sulfonil)imida de 1-butil-1-metilpirrolidínio	-50	71	422

Fonte: adaptado de HAN; ROW, 2010 e WANG, Y. et al., 2009.

Os LIs podem ser classificados em apróticos, próticos e zwitteriônicos, conforme a Figura 5 através de um LI com cátion imidazólico (ARMAND et al., 2009). No caso dos LIs próticos, ocorre a transferência de prótons do ácido de Brønsted para a base de Brønsted durante sua síntese, formando LIs protonados, enquanto para os LIs apróticos, não ocorre esta transferência devido à natureza dos íons que constituem sua estrutura (SILVA et al., 2020). Já os LIs zwitteriônicos são definidos pelas características da sua estrutura, na qual carregam tanto uma extremidade com carga positiva quanto uma extremidade com carga negativa na mesma cadeia, ou seja, o cátion e o ânion estão ligados covalentemente. Zwitteríons são moléculas neutras com cargas elétricas internas, já que o número de cargas positiva e negativa é igual (carga líquida $\sim$ zero). Desta forma, os LIs zwitteriônicos apresentam uma baixa condutividade e melhor solubilidade, já que a molécula é formada sem torção, podendo ser utilizados como solventes para sais, por exemplo (OHNO, 2009).

Figura 5 - Classificação dos líquidos iônicos (exemplo de um líquido iônico com cátion imidazólico); X- equivale a qualquer grupo carregado negativamente.



Fonte: A autora (2024).

A viscosidade dos LIs é uma das propriedades mais estudadas devido à sua importância para algumas aplicações específicas, variando normalmente entre 20 e 40.000 cP, valor muito superior ao dos solventes convencionais como a água, que tem viscosidade de $\sim$ 1 cP. Segundo estudos já realizados, a viscosidade dos LIs tende a aumentar com o aumento do comprimento da cadeia alquílica e diminui com o aumento do tamanho dos ânions, por exemplo. Além disso, as interações intermoleculares também influenciam diretamente na viscosidade, com altas energias de interação resultando em valores de viscosidade mais altos. O empilhamento dos íons dos LIs com moléculas e estruturas de outros materiais pode modificar as suas propriedades reológicas, resultando numa variação da sua viscosidade (SILVA et al.,

2020). Já a condutividade geralmente é mais influenciada pelos efeitos dos ânions e do número de portadores de carga, situando-se entre 0,1-30 mS.cm⁻¹, com exceção dos LIs zwitteriônicos, que apresentam valores muito baixos de condutividade. Hiroyuki Tokuda et al., por exemplo, publicou um estudo sobre a variação do comprimento da cadeia alquílica do LI bis(trifluorometano sulfonil)imida de 1-alkil-3-metilimidazólio ([C_nmim][NTF₂]) (n = 1, 2, 4, 6, 8), e verificou que esta variação provocou alterações nas forças de interação da estrutura, resultando na estrutura do líquido com 2 carbonos possuindo a maior condutividade elétrica e a menor viscosidade a 25° C e 0,1 MPa (TOKUDA, H. et al., 2005).

Por serem condutores, não voláteis e não inflamáveis, os LIs podem ser utilizados como eletrólitos no desenvolvimento de baterias, assim como sua característica líquidos os permite serem usados como solventes numa gama de aplicações, substituindo solventes orgânicos convencionais devido ao seu melhor desempenho, eficiência e menos tóxica. Além disso, os LIs são de fácil recuperação ou reciclagem em processos para uma utilização posterior, demonstrando várias propriedades que trazem vantagens em suas aplicações. Estudos também demonstram cadeias de líquido iônico interagindo com sistemas biológicos, o que permite sua utilização em processos biocatalíticos e de administração de fármacos. A sua propriedade anfifílica com superfície ativa resulta na capacidade de formar micelas, permitindo também sua aplicação como tensoativo na substituição de tensoativos convencionais (KAUR, G.; KUMAR, H.; SINGLA, M., 2022).

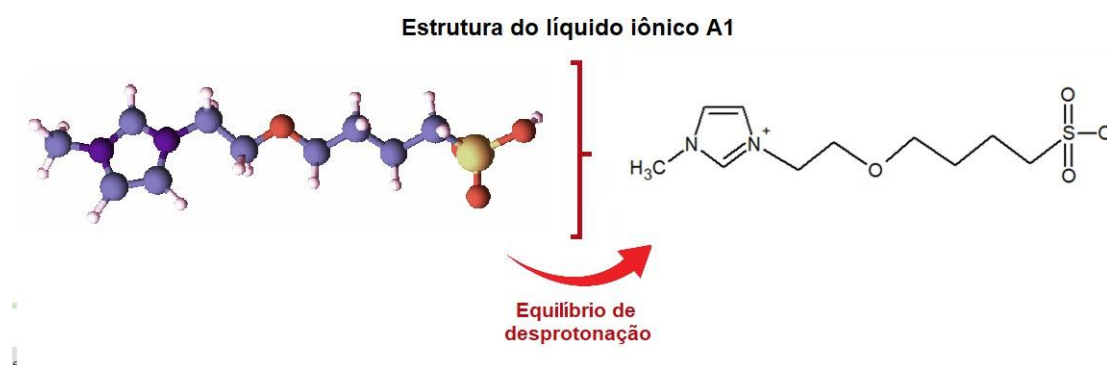
Desta forma, devido às várias vantagens citadas, os LIs têm sido amplamente aplicados em síntese orgânica, em processos catalíticos, como meios em eletrólise, como lubrificantes, em desenvolvimento de células solares, em processos de separação química, formação de nanopartículas, dentre outros. Desde então, estas aplicações têm levantado um grande interesse em estudos das propriedades dos LIs, visando o desenvolvimento de materiais mais eficientes e processos mais sustentáveis (VEKARIYA, R. L., 2017).

2.2.2 Líquido iônico zwitteriônico A1 [brometo de 1-(4-etóxi-1-butanossulfonato)-3-metilimidazol]

O líquido iônico brometo de 1-(4-etóxi-1-butanossulfonato)-3-metilimidazol (denotado como A1) é um líquido zwitteriônico líquido à temperatura ambiente (ponto

de fusão $\sim 18^\circ\text{C}$) sintetizado recentemente pelo nosso grupo de pesquisa para um trabalho de formação de beads de hidrogel para drug delivery de fármacos anti-neoplásicos (SILVA, et al., 2023). Sua estrutura é constituída de grupos imidazol e sulfonato carregados e conectados covalentemente por uma cadeia carbônica de éter, conforme a Figura 6, resultante do equilíbrio de desprotonação do grupo sulfônico, formando a estrutura zwitteriônica. O LI A1 se destaca por suas características físicas, sendo um líquido viscoso, estável, solúvel em água e de baixa condutividade. A literatura mostra um crescimento na utilização de líquidos iônicos funcionalizados com grupos sulfônicos ($-\text{SO}_3\text{H}$) ou sulfonatos ($-\text{SO}_3^-$ no equilíbrio) como uma alternativa sustentável aos ácidos de Lewis convencionais, em processos de catálise. A presença de grupos $-\text{SO}_3\text{H}$ nestes ILs aumenta a sua acidez e solubilidade em água, incrementando seu desempenho em vários processos (SARMA; DUTTA; BORAH, 2017).

Figura 6 - Representação da estrutura em 3D do líquido iônico A1 (à esquerda) e da sua forma zwitteriônica resultante do equilíbrio de desprotonação (à direita).



Fonte: A autora (2024).

Na síntese do LI A1, são utilizados um haleto de álcool, imidazol substituído e uma sulfona em duas etapas por meio de uma reação de substituição eletrofílica seguida da formação de um grupo éter, formando um líquido constituído de grupo alquil-imidazol e $-\text{SO}_3\text{H}$. O LI A1 foi utilizado neste trabalho para o estudo da formação de sistemas líquidos coloidais de longa estabilidade baseados em Zn-MOFs (ZIF-8 e ZIF-7). Neste caso, o LI A1 atua como fase líquida para a suspensão das nanopartículas de ZIFs, descritas posteriormente na metodologia. Como o LI A1 é um líquido zwitteriônico, suas extremidades de cargas opostas estão ligadas covalentemente. Deste modo, espera-se a formação de interações entre esta cadeia

única do LI e as MOFs, bem como diversas possibilidades de organização estrutural, o que induz a obtenção de suspensões coloidais estáveis.

2.2.3 Compósitos de MOFs@líquidos iônicos

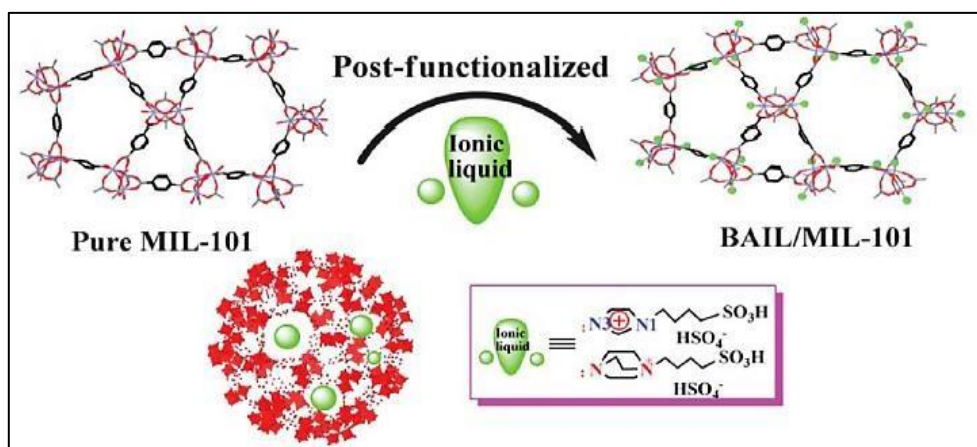
Diversos trabalhos publicados envolvem a funcionalização de MOFs através da incorporação de substâncias específicas em reações *in situ* ou de pós-síntese, o que causa uma alteração na sua reatividade, hidrofobicidade e polaridade. As interações entre as regiões internas da MOF que foram funcionalizadas e moléculas a serem adsorvidas num processo faz com que haja uma melhoria significativa nas suas capacidades de adsorção, uma vez que ocorre uma modificação nos sítios ativos da MOF de acordo com o objetivo da sua aplicação (FIGUEROA-QUINTERO, et al., 2023). Recentemente, a incorporação de líquidos iônicos (LIs) de pequenas dimensões em poros de MOFs específicas para a formação de compósitos MOF@LI vem sendo estudada para a formação de materiais com propriedades incrementadas. A formação do compósito traz um impacto positivo tanto nas propriedades das MOFs quanto nas do LI. Apesar de os LIs apresentarem excelentes qualidades e vantagens com suas propriedades físico-químicas, problemas como uma viscosidade elevada ou processos de difusão lenta podem limitar a sua aplicabilidade (SÁNCHEZ; MEINDERSMA; HAAN, 2007). A utilização do LI na forma de compósito com a MOF pode solucionar estes problemas, uma vez que a incorporação interfere na viscosidade e no desempenho do LI. Do mesmo modo, as propriedades da MOF e suas afinidades ou sítios ativos disponíveis são melhoradas na formação do compósito. Como resultado, as características combinadas dos dois materiais geram um material com propriedades globais superiores que podem ser personalizadas através da modificação dos ânions e cátions do LI utilizado (PANDYA, et al., 2024). Segundo a literatura, compósitos de MOFs@LIs superam as propriedades das

MOFs utilizadas individualmente em vários domínios, como em adsorção, processos de separação de gás por membranas e catálise. Abdulaziz A. Q. Ali e Zeba N. Siddiqui desenvolveram um catalisador heterogêneo eficaz e reciclável baseado no líquido iônico hexafluorofosfato de dietil-imidazólio incorporado na MOF-5 (cluster Zn_4O com o 1,4-benzodicarboxilato como ligante), formando o $[dEIm][PF_6]@MOF-5$. Para a formação do compósito, eles utilizaram um método de impregnação simples, misturando o LI com a MOF em etanol à temperatura ambiente. O estudo cinético

demonstrou um elevado desempenho catalítico do compósito para a redução do 4-nitrofenol (NP) em comparação com outros catalisadores, assim como uma atividade eletroquímica eficiente na mesma reação de redução. O compósito formado foi caracterizado após sete ciclos de reação e os autores demonstraram que sua integridade estrutural foi mantida, indicando que o dElm][PF₆][@MOF-5 pode ser reciclado por mais de sete ciclos sem perdas significativas de desempenho catalítico (ALI; SIDDIQUI, 2023).

Já Qun-xing Luo et al. construíram um líquido iônico ácido de Bronsted a partir de um sal de amônio quaternário funcionalizado com um átomo de nitrogênio (denotado como BAIL) para confina-lo em nanogaiolas da MOF MIL-101 [Cr₃O(F, OH)(H₂O)₂(BDC)₂] modificada com compostos N-heterocíclicos ricos em elétrons (trietilenodiamina ou imidazol) através de ligações covalentes coordenadas N-Cr. No processo de pós-síntese, os ânions do LI foram modificados com grupos -HSO₄, permitindo seu confinamento no interior dos poros, conforme a Figura 7. O resultado foi a formação do compósito BAIL/MIL-101 com desempenho catalisador superior ao do LI utilizado individualmente na reação de acetalização do benzaldeído com glicol, o que é associado à combinação do microambiente desejável das nanogaiolas da MOF com as propriedades vantajosas do LI (LUO, et al., 2013).

Figura 7 - Compósito de MOF@líquido iônico (BAIL/MIL-101) obtido por Qun-xing Luo et al., baseado num líquido iônico de sal de amônio quaternário modificado com grupos -HSO₄ (BAIL) e na MOF MIL-101.



Fonte: LUO, 2013.

Do mesmo modo, Amro Mohamed, Panagiotis Krokidas e Ioannis G. Economou desenvolveram um compósito confinando o líquido iônico bis(trifluorometil-sulfonil) imida de 1-butil-3-metilimidazólio [bmIm][NTf₂] nos poros da MOF ZIF-8 para o

estudo da adsorção de misturas como CO_2/CH_4 e CO_2/N_2 . Simulações de Monte Carlo demonstraram um aumento na sorção de CO_2 para o compósito em relação à ZIF-8, devido à presença do LI que aumenta a seletividade e os sítios ativos de interação com o CO_2 (MOHAMED; KROKIDAS; ECONOMOU, 2018).

Nota-se que os compósitos de MOFs@LIs são muito promissores para uma variedade de aplicações de separação e purificação de gases e/ou líquidos, conferindo as vantagens das MOFs e dos LIs num único material. No entanto, o tamanho das cadeias dos LIs e do diâmetro das MOFs definem se ocorrerá uma penetração nos poros ou se ocorrerá a formação de interações externas superficiais, determinando também o seu desempenho. A incorporação do LI nos poros da MOF resulta em compósitos sólidos de MOFs modificadas, como no caso dos trabalhos citados nos parágrafos acima. Já a utilização de cadeias de LIs suficientemente grandes para que não penetrem os poros das MOFs e garantam interações superficiais pode resultar em suspensões de partículas MOFs envolvidas por líquido iônico. Esta última condição vem sendo estudada recentemente através do desenvolvimento dos líquidos porosos, nova classe de materiais emergente na área de aplicações de materiais porosos em fase líquida.

2.3 LÍQUIDOS POROSOS – DEFINIÇÃO E CLASSIFICAÇÃO

A rigidez estrutural dos sólidos permite a presença de cavidades de tamanhos e formas bem definidas em sua estrutura, fazendo com que a porosidade permanente fosse uma propriedade restrita essencialmente a materiais sólidos, até um tempo atrás. A porosidade é uma propriedade fundamental definida pela presença de espaços (poros) entre as partículas que constituem um material. De acordo com o diâmetro e as dimensões dos poros, a União Internacional da Química Pura e Aplicada (IUPAC) classifica os materiais em microporosos, quando os poros apresentam diâmetro menor que 2 nm, em mesoporosos, quando apresentam poros com diâmetro entre 2 e 50 nm, e em macroporosos, quando os poros ultrapassam 50 nm de diâmetro (COOPER et al., 2017).

Alguns sólidos podem apresentar poros com as três faixas de tamanho, como os carvões e os materiais sólidos carbônicos, ou poros uniformes da mesma faixa de diâmetro, englobando materiais sólidos porosos como as zeólitas (estruturas compostas principalmente por alumínio, silício e oxigênio, contendo ligações Si-O e Al-O muito fortes), as MOFs (Metal-Organic Frameworks, que são redes tridimensionais porosas, conforme descrito na seção 2.1), MCMs (Mobil Composition of Matter, os quais são uma classe de sílicas mesoporosas sintetizadas por investigadores da Mobil Oil Corporation, sendo conhecidas pela sua boa estabilidade térmica, alta área superficial e grande volume de poros), dentre outros (LIN, Y. W. et al., 2023).

Frequentemente, os sólidos porosos são utilizados em processos de adsorção e separação de moléculas ou substâncias específicas. No entanto, podem conferir problemas e dificuldades durante o processo devido ao transporte de massa e à termodinâmica desfavorável. Além disso, a recuperação do sólido pode ser difícil após o processo, já que sua regeneração envolve grandes consumos de energia devido às interações intermoleculares com as espécies adsorvidas (GOMES et al., 2018). Desta forma, é crescente o número de trabalhos relacionados ao estudo da utilização de líquidos em processos de adsorção, abrindo portas para a exploração das suas vantagens de fluidez.

Os líquidos são fluidos puros ou misturas homogêneas compostas por

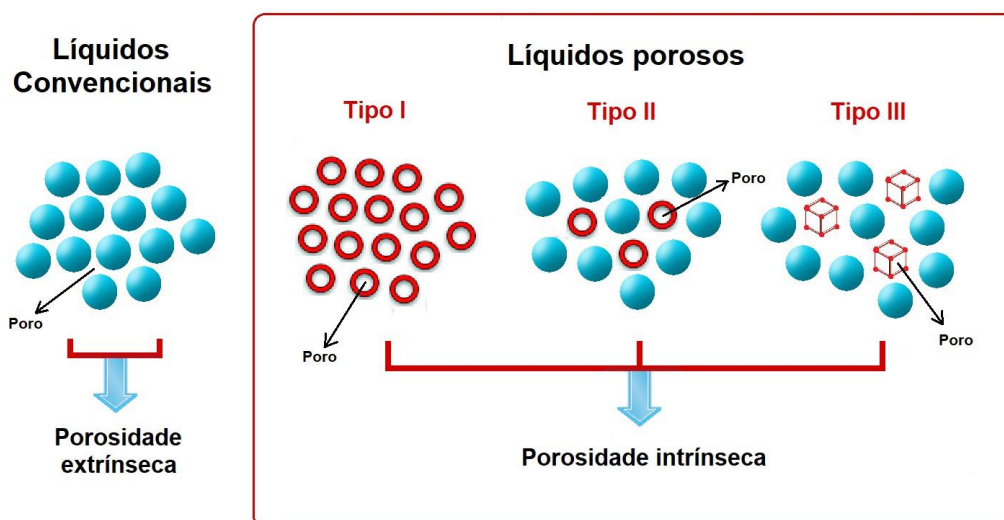
moléculas unidas por forças de coesão, mas com liberdade de movimento. Como as moléculas nos líquidos estão caindo continuamente umas sobre as outras de maneira aleatória, pequenos poros irregulares aparecem e desaparecem sucessivamente, revelando uma porosidade transitória extrínseca - já que é no lado externo das moléculas - sendo diferente dos poros presentes em materiais sólidos porosos, conforme modelado por Pohorille et al. (POHORILLE; PRATT, 1990). Em sua simulação, ele obteve poros irregulares relativamente pequenos (com aproximadamente 1Å de diâmetro) em líquidos, com características muito diferentes dos poros que constituem os sólidos convencionais, o que despertou o interesse na compreensão destas propriedades. Analisando a possibilidade de se criar poros no interior das moléculas ou partículas num líquido sem comprometer a sua fluidez, vários pesquisadores dedicaram estudos para a formação do conceito de líquidos porosos.

Em 2007, Niamh O'Reilly, Nicola Giri, and Stuart L. James propuseram a ideia de "líquidos porosos" através de uma revisão de materiais líquidos hipotéticos. Em contraste com as pequenas cavidades transitórias que existem entre as moléculas dos líquidos, os autores sugeriram que um líquido verdadeiramente poroso poderia existir se houvesse poros vazios dentro das moléculas do líquido (porosidade transitória intrínseca). Ao usar moléculas rígidas com janelas de acesso restritas, os poros poderiam ser mantidos vazios e disponíveis para que o líquido fosse genuinamente poroso e tivesse poros vazios permanentes e bem definidos. Na discussão do trabalho, eles explicaram como estes líquidos porosos seriam de considerável interesse, uma vez que na sua formação, são combinadas propriedades de sólidos microporosos, como sorção seletiva por tamanho e forma, com as propriedades de rápida transferência de massa, fluidez e cinética rápida dos líquidos (O'REILLY; GIRI; JAMES, 2007).

Quando os líquidos porosos foram propostos, foi também definida uma classificação para eles, separando-os em três tipos: os líquidos porosos do tipo I, que são líquidos puros constituídos de poros intrínsecos vazios, como algumas gaiolas orgânicas líquidas à temperatura ambiente, por exemplo, os líquidos porosos que são constituídos de um sólido poroso totalmente dissolvido num solvente (tipo II) e os líquidos porosos que apresentam um material sólido como sílicas, MOFs, zeólitas, dentre outros, disperso numa fase líquida que não o dissolve e que apresenta moléculas grandes o bastante para não penetrarem os poros do sólido

(tipo III), conforme a Figura 8 (GOMES et al., 2018).

Figura 8 - Representação da porosidade extrínseca em líquidos convencionais (à esquerda) e os tipos de líquidos porosos, representando líquidos com porosidade intrínseca (à direita).



Fonte: A autora (2024).

Por serem materiais viáveis, logo houve uma gama de trabalhos na literatura envolvendo o desenvolvimento destes líquidos. Ainda na fase em que a sua classificação foi proposta, já podia ser encontrar líquidos previamente reconhecidos e caracterizados nestes termos. Os primeiros líquidos porosos emergentes foram sintetizados através do estudo do prolongamento do comprimento da cadeia de gaiolas moleculares, onde foram estudados solventes grandes e com afinidade química com as gaiolas a fim de se formar um sistema líquido homogêneo. Também foram dispersas estruturas microporosas em solventes orgânicos de cadeia longa. Neste caso, os líquidos porosos do tipo III são preparados de maneira mais simples que os dos tipos I e II, num processo de uma única etapa e utilizando sólidos porosos já encontrados no mercado, por exemplo (KEARSEY, et al. 2019). Atualmente, há vários trabalhos envolvendo a síntese dos três tipos de líquidos porosos.

Melaugh et al., por exemplo, desenvolveram um líquido poroso do tipo I constituído de gaiolas rígidas contendo grupos imina e janelas com diâmetro de 2,5 Å, às quais foram adicionadas cadeias lineares e ramificadas formadas por 5-22 carbonos. Eles observaram que através da variação do número de carbonos nas laterais das gaiolas, o ponto de fusão do líquido mudava, sendo possível obter um

material poroso líquido a 35° C (MELAUGH et al., 2014). Enquanto isso, Giri et al. sintetizaram um líquido poroso do tipo II baseado em gaiolas orgânicas rígidas funcionalizadas com grupos éter coroa dissolvidas no mesmo tipo de éter coroa, o qual foi utilizado como solvente. As gaiolas sintetizadas continham janelas ou cavidades de 5 Å de diâmetro e o líquido formado foi testado através de experimentos de adsorção de gases e simulações moleculares (GIRI et al., 2015). Já Cahir et al. estudaram a estabilidade e a atuação em processos de separação gasosa de líquidos porosos do tipo III por eles desenvolvidos. No trabalho, eles sintetizaram líquidos porosos baseados em vários sólidos microporosos, incluindo MOFs como a ZIF-8 e a UiO-66, por exemplo, zeólitas e também polímeros orgânicos porosos, utilizando como solventes como óleos de silicone, triglicerídeos e polietilenoglicóis, os quais apresentam moléculas suficientemente grandes (CAHIR et al., 2020).

Alguns exemplos envolvem a síntese de líquidos porosos direcionados à adsorção de gases e ao estudo do efeito catalítico. Yu-Huang Zou et al. desenvolveram um líquido poroso do tipo III baseado na MOF Deim-UiO-66 funcionalizada com imidazol e no líquido polietileno glicol com sulfonatos negativos na cauda para adsorção de CO₂. Eles obtiveram uma alta concentração adsorvida que foi convertida em carbonato de cloropropeno com um alto rendimento, comparado à utilização de outros sistemas (desempenhando efeito catalítico), e isso pode ser atribuído à porosidade e à fluidez (ZOU et al., 2021). Já Ellen B. Hemming, Anthony F. Masters and Thomas Maschmeyer exploraram a capacidade catalítica de nanopartículas de Pt encapsuladas na matriz de um líquido poroso do tipo I (Pt@HS-SiO₂) para a hidrogenação de alcenos e nitroarenos, obtendo como resultado uma diminuição na taxa de reação devido à alta viscosidade do sistema (HEMMING; MASTERS; MASCHMEYER, 2020).

Devido às suas propriedades anfífilas e diversas vantagens já citadas anteriormente, os líquidos iônicos são materiais promissores para a aplicação como solventes ou fase líquida na formação de líquidos porosos. A funcionalização ou a modulação dos cátions e ânions em sua estrutura pode ser personalizada a fim de induzir interações do sólido poroso com o líquido iônico utilizado como fase líquida, por exemplo, visando o aumento da estabilidade do líquido poroso. Hao Chen et al. desenvolveram um líquido poroso do tipo III por meio da montagem da zeólita MCM-22 utilizando o líquido iônico cloreto de trioctilmetilamônio (TOMAC) como fase líquida,

obtendo um líquido homogêneo estável. Eles aplicaram o líquido na reação de desacetalação em cascata em *one-pot* e obtiveram uma eficiência catalítica superior aos sistemas tradicionais (CHEN et al., 2021). Paralelamente, líquidos porosos do tipo II baseados em líquidos iônicos foram preparados por Zhuxiu Zhang et al. No trabalho, eles dissolveram uma gaiola híbrida orgânica-inorgânica aniônica tipo rosquinha no líquido iônico cloreto de trihexiltetradecilfosfônio (THTP_Cl) para identificação de L-triptofano, resultando num líquido poroso fácil de preparar, fluido à temperatura ambiente, estável e eficiente dentro de sua aplicação (ZHANG et al., 2022).

Apesar das inúmeras aplicações descritas para os líquidos porosos, a sua formação ainda tem sido um desafio, uma vez que pode ocorrer auto-preenchimento molecular, colapso da estrutura, decomposição dos compostos orgânicos presentes na composição ou sedimentação das partículas de sólidos suspensos durante ou após a sua preparação. Desta maneira, há uma busca crescente por materiais porosos fluidos que apresentem uma boa estabilidade coloidal e contenham as propriedades de porosidade permanente encontradas nos líquidos porosos. A modulação estrutural do material poroso utilizado, o estudo das propriedades físico-químicas, bem como a escolha de grupos funcionais adequados para intensificar as interações químicas no sistema final permitem que se possa encontrar a melhor forma de se atingir uma estrutura estável para um material poroso na fase líquida.

2.4 ESTABILIDADE E VISCOSIDADE DE SUSPENSÕES COLOIDAIIS

Os coloides são definidos como misturas heterogêneas ou dispersões onde as partículas dispersas no meio dispersante apresentam um diâmetro de 1 a 1000 nm. As dispersões coloidais são classificadas de acordo com o estado físico das fases dispersa e dispersante, como mostrado no Quadro 1 (SHAW, D. J., 1975). Quando a fase dispersa é um sólido e o meio dispersante é um líquido, forma-se uma suspensão coloidal, a qual retrata a presença de partículas sólidas suspensas num líquido, como será tratado nesta seção.

Quadro 1 - Tipos de dispersões coloidais.

Fase dispersa	Meio dispersante	Coloide	Exemplos
Sólido	Líquido	Sol. ou Suspensão coloidal	Tintas, pasta de dente
Sólido	Sólido	Suspensão sólida	Pedras, plásticos
Líquido	Sólido	Gel	Gelatinas, queijos
Líquido	Líquido	Emulsão	Maionese, leite
Sólido ou líquido	Gás	Aerossol	Fumaça, neblina
Gás	Sólido ou líquido	Espuma	Espuma de sabão, chantilly

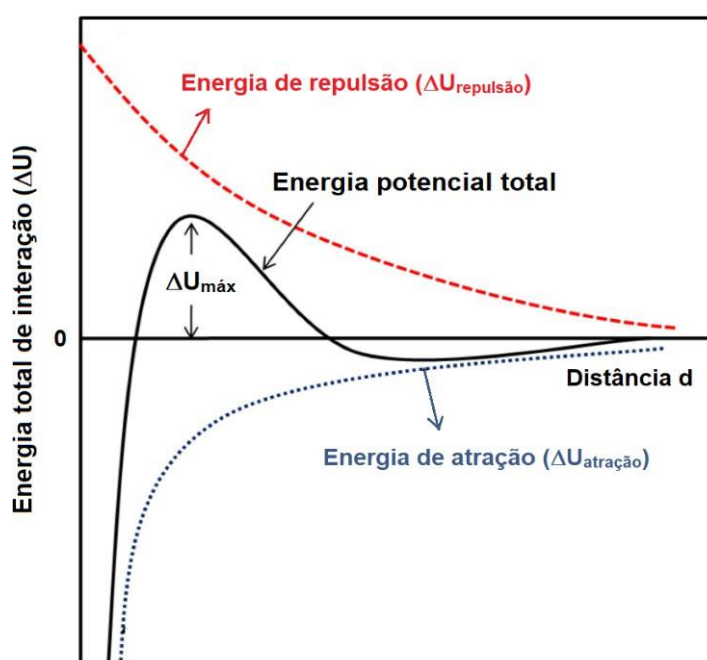
Fonte: SHAW, D. J., 1975.

Num líquido, as moléculas e a estrutura que o compõem estão solvatadas e unidas por forças de coesão, e apresentam tamanho menor que 1 nm, sendo uma mistura (solução) inseparável. No caso das suspensões coloidais, as partículas dispersas apresentam tamanhos que variam entre 1 nm e 5 μm , cujo movimento browniano as impede de coagular na forma de aglomerados (LEE, E. 2019). Se a suspensão for estável, o movimento browniano constante entre as partículas

dispersas e o dispersante fazem com que a separação entre as fases não ocorra por uma filtração simples, dando ao coloide uma aparência de mistura homogênea por um tempo, a depender dos componentes presentes no sistema. Em alguns casos, a estabilidade da suspensão formada não é alta o suficiente para manter as partículas dispersas por um tempo requerido, devido à aglomeração e às atrações eletrostáticas que podem ocorrer entre estas partículas. Durante a aglomeração, as partículas se mantêm unidas por forças de superfícies e perdem a independência cinética, afetando diretamente no comportamento reológico das suspensões e causando sedimentação (RODRIGUES, 2018).

A estabilidade coloidal depende fundamentalmente das interações entre a fase dispersa e o meio dispersante. Se as interações entre as partículas e o meio forem favoráveis, uma alta estabilidade é obtida. No entanto, as interações entre as próprias partículas dispersas devem ser controladas. Neste caso, para se obter suspensões estáveis, as forças repulsivas entre as partículas devem ser maiores que as atrativas, evitando assim a aglomeração. As condições de estabilização de uma suspensão podem ser sumarizadas pela teoria DLVO (Deryagin, Landau, Verwey e Overbeek), que trata do balanço das forças atrativas e repulsivas entre as partículas, conforme o diagrama de energia da Figura 9 que demonstra o fenômeno (KONTOGEORGIS; KIIL, 2016).

Figura 9 - Diagrama de energia que representa as condições de estabilização de uma suspensão coloidal baseado na teoria DLVO.



Fonte: A autora (adaptado de KONTOGEORGIS; KIIL, 2016).

A teoria afirma que a energia total de interação (ΔU) entre duas partículas é o somatório das suas energias individuais de atração e repulsão ($\Delta U = \Delta U_{\text{atração}} + \Delta U_{\text{repulsão}}$). Quando $\Delta U > 0$, significa que está ocorrendo repulsão e quando $\Delta U < 0$ está ocorrendo atração. Esta premissa considera como atrativas as forças de van der Waals e como repulsivas as forças eletrostáticas. No entanto, podem ocorrer várias outras interações entre as partículas, as quais são chamadas de forças não-DLVO, podendo ser feita uma aproximação das energias considerando todas as forças (OLIVEIRA, et al., 2000). As forças de atração são proporcionais ao inverso da sexta potência da distância entre elas, isto é, $F \propto 1/d^6$, consideradas de curto alcance (só atuam quando as partículas estiverem muito próximas), enquanto as forças de repulsão são proporcionais ao inverso do quadrado da distância, isto é, $F \propto 1/d^2$, sendo consideradas de longo alcance. A partir do diagrama DLVO, nota-se que a grandes distâncias entre as partículas ($d \rightarrow \infty$), a energia total de interação é praticamente nula ($\Delta U \rightarrow 0$), indicando equilíbrio. Nota-se também que há uma barreira de energia potencial ocasionada pelas forças repulsivas que ao ser atingida e ultrapassada, indica a agregação das partículas, permitindo a atuação das forças de van der Waals (SOUSA FILHO; SERRA, 2015).

As forças de repulsão entre as partículas numa suspensão coloidal podem ser incrementadas a partir dos seguintes fatores:

- Desenvolvimento de cargas elétricas ao redor da partícula geradas pela interação superficial com o meio (fator eletrostático);
- Adição e interação superficial de polímeros ou materiais de cadeias longas que dificultem a aproximação das partículas por impedimento estérico (fator estérico);
- Adsorção e interação de moléculas contendo grupos ionizáveis ou polieletrólitos na superfície das partículas (fator eletroestérico).

Na estabilização gerada pelo fator eletrostático e também pelo fator eletroestérico, a dupla camada elétrica é formada ao redor de cada partícula, a qual se trata de duas camadas de cargas opostas, uma após a outra, na região de contato entre as fases. À medida em que a partícula se movimenta, a dupla camada é arrastada junto com ela, mantendo as partículas afastadas umas das outras através da repulsão eletrostática (ORTEGA et al, 1997). Já no caso da estabilização gerada

pelo fator estérico, é adicionado ao sistema um polímero ou um material neutro de cadeia longa o suficiente para interagir com as partículas dificultando que as mesmas se aproximem umas das outras por impedimento físico. Se o material utilizado tiver fortes interações com a superfície da partícula, o mecanismo de afastamento será mais eficiente (ALATRISTA, 2008). Através do fator eletroestérico, a estabilidade coloidal é melhorada com a adição de moléculas contendo grupos ionizáveis como sulfatos, citratos, fosfatos, entre outros. Quando estes grupos se dissociam na fase líquida, as moléculas adicionadas causam um impedimento estérico somado a uma barreira eletrostática formada, gerando uma mudança na distribuição de cargas ao redor das partículas.

Em todos estes casos, parâmetros específicos e ensaios podem ser analisados para se avaliar a estabilidade coloidal da suspensão, assim como técnicas analíticas específicas podem ser realizadas para se estimar o quão estável é a suspensão, conforme mostrado no Quadro 2 (SHAW, D. J., 1975). O fator eletroestérico, por exemplo, altera a força iônica da suspensão, assim como o aumento da temperatura aumenta a energia cinética das partículas e, portanto, a colisão entre elas, interferindo na estabilidade coloidal. O Efeito Tyndall, que é a dispersão da luz pelas partículas coloidais, permite avaliar a sedimentação das partículas no tempo ao se incidir luz na suspensão. Medidas do tamanho de partícula por DLS (espalhamento de luz dinâmico) e de potencial zeta (medida da magnitude da repulsão/atração eletrostática entre partículas - potencial elétrico no plano hidrodinâmico de cisalhamento entre a partícula em fluxo e o solvente) indicam se há sedimentação ou não das partículas e o grau de estabilidade da suspensão, respectivamente (ROCHA, 2007). Já a variação da viscosidade de uma suspensão indica o seu comportamento reológico e de que maneira ele interfere na sua estabilidade coloidal.

Quadro 2 - Ensaios e técnicas utilizadas para a avaliação da estabilidade coloidal de suspensões.

Ensaios para avaliar a estabilidade coloidal	Técnicas para estimar a estabilidade coloidal
Variação brusca de temperatura	Medidas de tamanho de partículas por DLS (espalhamento de luz dinâmico) ou por microscopia
Aumento da força iônica	Medidas do potencial zeta
Variação de pH	Medidas de viscosidade
Processos de centrifugação	Medidas de turbidez em função do tempo
Observação do Efeito Tyndall	Evolução da razão entre os volumes do sólido suspenso e da fase líquida

Fonte: adaptado de SHAW, D. J., 1975.

A Reologia é o ramo da Ciência que estuda o comportamento da matéria quando submetida a uma deformação ou força de cisalhamento, e a viscosidade é uma propriedade que pode ser avaliada através dos estudos reológicos de um fluido. A viscosidade é a medida da resistência interna de um fluido ao fluxo quando submetida a uma tensão de cisalhamento. Os gráficos reológicos representam a relação entre a viscosidade e a taxa de cisalhamento ou deformação (velocidade com que o material se deforma) ou a tensão (força aplicada) versus a taxa de cisalhamento, e permitem entender a fluidez, elasticidade e plasticidade de fluidos complexos. Estas informações são usadas para classificar os fluidos e prever seu comportamento em processos industriais e reacionais, por exemplo (ABRAHAM, J., et al., 2017).

Quanto mais viscoso o fluido, mais difícil é o escoamento e maior é o atrito interno entre as partículas. A Lei de Newton da Viscosidade diz que a relação entre a tensão de cisalhamento (força de cisalhamento x área) e o gradiente de velocidade (ou taxa de deformação) define o comportamento do fluido diante da tensão, classificando os fluidos quanto à relação entre a taxa de deformação e a tensão de cisalhamento. Se esta relação for linear, conforme mostra a Equação 1, o fluido é considerado um fluido newtoniano. Se a viscosidade não for constante (relação não linear) com a taxa de deformação, o fluido é considerado um fluido não-newtoniano (BARNES, 2000).

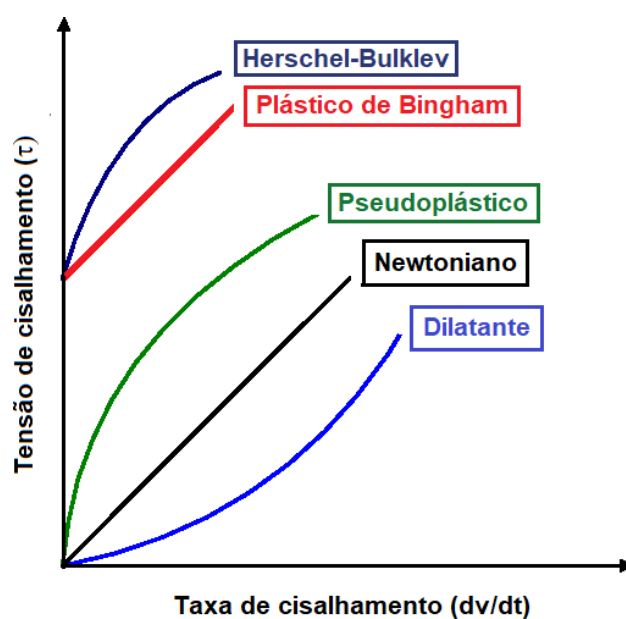
$$\tau = \mu \frac{dv}{dt} \quad (1)$$

onde τ = tensão de cisalhamento (g/cm.s²);

μ = viscosidade ou constante de proporcionalidade (cP ou 10⁻² g/cm.s); dv/dt = gradiente de velocidade ou taxa de deformação (s⁻¹).

Os fluidos newtonianos apresentam propriedades bem definidas e sua viscosidade não varia diante da variação da deformação quando aplicada uma tensão, como a água, por exemplo. Além disso, estes fluidos não apresentam anomalias e não são elásticos, uma vez que sua deformação não é reversível. Já os fluidos não-newtonianos não apresentam uma relação definida entre a tensão e a taxa de cisalhamento, pois sua viscosidade depende da cinemática do escoamento, conforme a Figura 10, podendo assumir vários comportamentos. Desta forma, eles podem ser classificados em viscoelásticos, dependentes e independentes do tempo (BAILEY; WEIR, 1998).

Figura 10 - Curva de escoamento de fluidos newtonianos e não-newtonianos.



Fonte: A autora (2024).

Os fluidos viscoelásticos apresentam um comportamento elástico. Quando

submetidos à tensão de cisalhamento, sofrem uma deformação, ocorrendo uma recuperação da deformação sofrida quando esta cessa. Os fluidos não-newtonianos dependentes do tempo apresentam propriedades que variam com o tempo de aplicação da tensão de cisalhamento, sendo classificados em tixotrópicos e reopéticos. Os fluidos tixotrópicos têm sua viscosidade diminuída com o tempo de aplicação da tensão de cisalhamento, voltando a ficar mais viscosos com quando esta cessa, enquanto os reopéticos apresentam um comportamento inverso, com a viscosidade aumentando com o tempo de aplicação da tensão, retornando à viscosidade inicial quando esta força cessa (BARNES, 2000).

Já os fluidos não-newtonianos independentes do tempo são aqueles cujas propriedades reológicas independem do tempo de aplicação da tensão de cisalhamento, como os pseudoplásticos, os fluidos dilatantes, os plásticos de Bingham e os fluidos de Herschel-Bulkley. Os pseudoplásticos são fluidos que apresentam suas moléculas em um estado desordenado quando em repouso, e quando submetidas a uma tensão de cisalhamento, suas moléculas tendem a se orientar na direção da força aplicada, tendo sua viscosidade diminuída quanto maior for esta tensão. Os dilatantes apresentam um aumento na viscosidade com o aumento da tensão causado pelo contato entre as partículas devido a um aumento de volume que acompanha o fenômeno. Os plásticos de Bingham apresentam uma relação linear entre a tensão de cisalhamento e a taxa de deformação, porém, apenas quando a tensão de cisalhamento atinge um valor inicial específico, enquanto os fluidos de Herschel-Bulkley também necessitam de uma tensão inicial para começar a escoar, só que sob uma relação entre a tensão de cisalhamento e a taxa de deformação não linear (HONEY; PRETORIUS, 1999).

Um modelo simples e bastante utilizado para determinar a curva de escoamento do fluido e classificá-lo é o modelo de Ostwald de Waele, também chamado de Power-Law, o qual pode ser descrito pela Equação 2, a seguir:

$$\tau = k \left(\frac{dv}{dt} \right)^n \quad (2)$$

Onde, k é o índice de consistência do fluido e n é índice de comportamento do fluido. Quando o valor de n corresponde a 1, a viscosidade é dada por uma constante, conforme a Lei da Viscosidade de Newton, resultando num fluido newtoniano. Quando $n > 1$, a viscosidade será diretamente proporcional à taxa de cisalhamento, então se

tem um fluido dilatante. E quando $n < 1$, a viscosidade será inversamente proporcional à taxa de cisalhamento, resultando num fluido pseudoplástico (CHHABRA; RICHARDSON, 2008).

Como visto anteriormente, a adição de substâncias específicas numa suspensão pode afastar as partículas ou neutralizar a sua reatividade ou ainda gerar uma força repulsiva ao seu redor, eliminando os efeitos da aglomeração e mantendo a estabilidade coloidal. Estas substâncias são chamadas de defloculantes. Uma vez que a floculação é o fenômeno da coagulação das partículas numa suspensão, a defloculação é o fenômeno inverso. Alguns exemplos de defloculantes envolvem poliacrilatos, polifosfatos, silicatos, surfactantes, dentre outros. Portanto, a adição de defloculantes numa suspensão causa alterações substanciais no comportamento reológico do sistema, provocando mudanças significativas na viscosidade do meio (SHIROMA, 2012).

O grande número de partículas colidindo e interagindo entre si dificulta o controle da aglomeração, aumentando a viscosidade da suspensão. No entanto, a adição do defloculante afasta as partículas e reduz a viscosidade. Além disso, a formação da suspensão com defloculantes pode alterar as propriedades do líquido resultante, podendo transformá-lo de um líquido newtoniano para um não-newtoniano, ou vice-versa, modificando o seu comportamento diante da aplicação de uma tensão. Logo, um estudo detalhado das características das suspensões coloidais em diversos tipos de escoamento permite formular modelos que descrevem o seu comportamento e a sua estabilidade, fazendo com que seja possível analisar sua aplicabilidade em diversos tipos de processos.

2.5 LÍQUIDOS IÔNICOS NA FORMAÇÃO DE SUSPENSÕES COLOIDAIIS

Recentemente, a preparação de suspensões coloidais à base de nanopartículas utilizando líquidos iônicos tem ganhado grande interesse devido às vantagens úteis destes líquidos, como citado na seção 2.2.1, resultando numa gama de trabalhos envolvendo a nova classe de nanofluidos emergente, os NEILs (Nanoparticle Enhanced Ionic Liquids), que são líquidos iônicos enriquecidos com nanopartículas (PAUL; MORSHED; KHAN, 2013). Neste caso, a investigação das propriedades reológicas dos líquidos iônicos nestas suspensões contribui para o entendimento das interações intermoleculares, da sua estabilidade e do seu comportamento dinâmico em processos de fluxo.

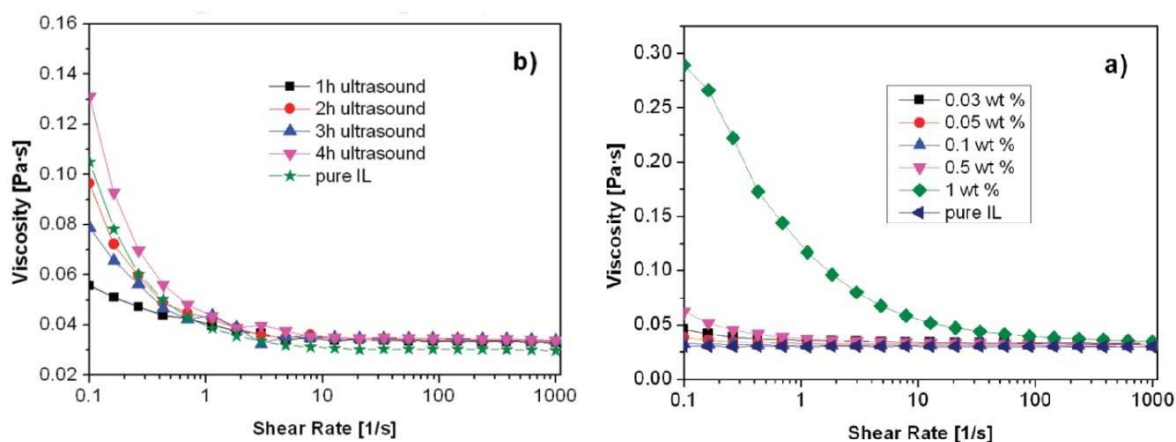
Alguns líquidos iônicos, por exemplo, apresentam propriedades reológicas de um pseudoplástico, tendo sua viscosidade diminuída com o aumento da taxa de cisalhamento devido ao enfraquecimento da primeira camada de coordenação de ânions em torno dos seus cátions. Kalil Bernardino e Mauro C.C. Ribeiro avaliaram líquidos iônicos imidazólicos e verificaram que o anel imidazol assume preferencialmente uma orientação paralela ao fluxo em altas taxas de cisalhamento, o que resulta num alinhamento das cadeias e na redução da viscosidade (BERNARDINO; RIBEIRO, 2022). No entanto, a interação destes líquidos com partículas numa suspensão para formar NEILs pode alterar este comportamento, já que o alinhamento das cadeias do líquido iônico seria dificultado por forças intermoleculares supostamente realizadas com as partículas no meio, alterando o desempenho reológico e a estabilidade coloidal da suspensão.

A análise da viscosidade em função da taxa de cisalhamento ou em função da temperatura fornecem, portanto, informações para compreender o comportamento de agregação de partículas com os líquidos iônicos em suspensões coloidais. Fatores como a polaridade do líquido iônico e da superfície das partículas juntamente com a concentração das fases podem influenciar na viscosidade da suspensão. Jingsi Gao et al., por exemplo, estudaram as propriedades reológicas em função da temperatura de uma suspensão contendo nanopartículas de sílica dispersas no líquido iônico [BmIm][BF₄]. Os resultados revelaram um aumento da viscosidade com o aumento da taxa de cisalhamento, indicando a formação de camadas de solvatação originadas por ligações de hidrogênio entre a superfície das nanopartículas de sílica e o LI (GAO;

MWASAME; WAGNER, 2017). Também há estudos da estabilidade dos NEILs através da avaliação da viscosidade. Jacob Smith et al. estudaram a estabilidade de suspensões de nanopartículas de sílica a 10% (m/v) nos líquidos iônicos próticos nitrato de etilamônio, nitrato de etanolamônio, nitrato de propilamônio e formato de dimetiletilamônio. Eles identificaram que as suspensões dos LIs nitrato de propilamônio e formato de dimetiletilamônio são estáveis por mais tempo, sedimentando mais lentamente do que as outras suspensões, devido às interações formadas, gerando fluidos viscoelásticos que foram confirmados através das análises reológicas realizadas pelos autores (SMITH, J. et al., 2014).

A dispersão de nanopartículas de TiO_2 em dois líquidos iônicos à base de grupos imidazólio - um hidrofóbico (1-etil-3-bis(trifluorometilsulfonil)imida de 1-etil-3-metilimidazólio [EmIm][NTf₂]) e o outro hidrofílico (tetrafloroborato de 1-etil-3-metilimidazólio [EmIm][BF₄]) - foi avaliada por Alexandra Wittmar e Mathias Ulbricht. Eles observaram um comportamento não-newtoniano para a suspensão com o LI hidrofóbico (para concentrações de nanopartículas > 0,5 % (m/v)), enquanto para a suspensão com o LI hidrofílico, foi observado um comportamento newtoniano (quando a suspensão é submetida a períodos curtos de banho ultrassônico), revelando que a polaridade do LI, a concentração de nanopartículas e o tempo de agitação por ultrassom influenciaram nas propriedades de escoamento das suspensões formadas, conforme a Figura 11 (WITTMAR; ULBRICHT, 2012).

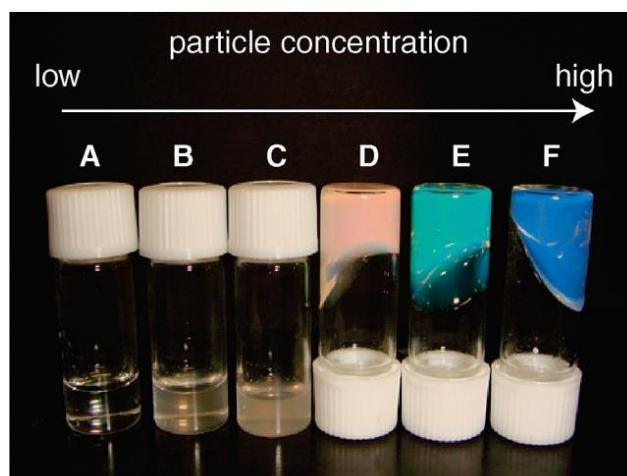
Figura 11 - Influência do tempo de banho ultrassônico sobre o comportamento reológico da suspensão $\text{TiO}_2@[\text{EmIm}][\text{BF}_4]$ (à esquerda); influência da concentração de nanopartículas de TiO_2 sobre o comportamento reológico da suspensão $\text{TiO}_2@[\text{EmIm}][\text{NTf}_2]$ (à direita).



Fonte: WITTMAR; ULBRICHT, 2012.

Já Kazuhide Ueno et al. utilizaram o mesmo LI hidrofóbico $[\text{EmIm}][\text{NTf}_2]$ para a formação da suspensão de nanopartículas de sílica revestidas com o polímero PMMA (polimetilmetacrilato) e observaram que para concentrações de nanopartículas até 3,0 % (m/v), as suspensões apresentaram o comportamento de um líquido newtoniano, permanecendo estável semelhantemente a um líquido convencional. No entanto, para altas concentrações de nanopartículas, a partir de 14,2 % (m/v), as suspensões solidificaram, tornando-se um líquido espesso e de cores diferentes, conforme a Figura 12, indicando uma transição vítrea coloidal (transição das propriedades mecânicas de um material entre um estado mole e um estado relativamente rígido) proveniente das fortes interações entre o PMMA, as nanopartículas e o LI. Neste caso, também foi observada uma dependência linear entre o comprimento de onda de absorção das suspensões solidificadas e a concentração de sílica (UENO, K. et al., 2010).

Figura 12 - Suspensões coloidais de nanopartículas de sílica revestidas com PMMA no LI [EmIm][NTf₂] e a solidificação com mudança de coloração com o aumento da concentração das partículas. Concentração em massa das partículas (%): A=0; B=1,0; C=3,0; D=14,2; E=25,0; F=33,3.



FONTE: UENO, K. et al., 2010.

Enquanto isso, Baoqing Zhang et al. sintetizaram suspensões estáveis de óxido de grafeno reduzido em diferentes LIs, avaliando o aumento da concentração do óxido sem adição de estabilizadores ou polímeros quaisquer. Eles observaram que dentro do intervalo de concentração de 0,21-0,53 mg/mL de óxido é determinada a concentração crítica de geleificação, onde as suspensões se tornam géis acima de 0,53 mg/mL. Abaixo de 0,21 mg/mL as suspensões apresentaram o comportamento de líquido, indicando que a concentração da fase dispersa é crítica na determinação das propriedades reológicas das suspensões à base de líquidos iônicos (ZHANG, B. et al., 2010).

A tabela 2 resume análises reológicas obtidas dos trabalhos de alguns pesquisadores, as quais foram realizadas para suspensões de nanopartículas e materiais sólidos diversos em diferentes líquidos iônicos, juntamente com a dependência do comportamento reológico com a variação da concentração da fase dispersa. No entanto, ainda não há trabalhos divulgados a respeito do estudo da viscosidade e reologia de suspensões de MOFs em líquidos iônicos.

Tabela 2 – Detalhes da análise reológica de algumas suspensões de líquidos iônicos (NEILs).

Líquido iônico	Fase dispersa	Concentração		Viscosidade (mPa.s)	Reômetro
		da fase dispersa (% m/v)	Taxa de cisalhamento (s ⁻¹)		
[BmIm][BF ₄]	Nanopartículas de SiO ₂ [1]	0,1-0,5	0,1-350	0,8-7.10 ³	DHR, TA Instruments
[BmIm][NTf ₂]	Nanopartículas de Al ₂ O ₃ [2]	0,18-0,9	0-35	40-400	Brookfield viscometer (LVDV-II + pro)
[EmIm][EtSO ₄]	Nanopartículas de α-Fe ₂ O ₃ [3]	20-40	0,1-1800	1-10.10 ³	UDS 200, Anton Paar
[b(MeO)3Sip]Im][NTF ₂]	Nanopartículas de SnO ₂ [4]	0,5-2	0,1-1000	30-50.10 ³	Bohlin Gemini 2, Malvern Instruments
[EmIm][EtSO ₄]	Nanopartículas magnéticas [5]	5-9,5	0-75	0-3000	MCR 300, Anton Paar
[EmIm][BF ₄]/ [BmIm][BF ₄]/ [C ₆ C ₁ Im][BF ₄]	Nanopartículas de TiO ₂ [6]	0,05-1	0,1-1000	50-280	MCR 301, Anton Paar
[EmIm][TFSA]	Grafeno [7]	0,5-1	0,001-500	0-7.10 ⁻⁵	AR-G2, TA Instruments

Fonte: A autora (adaptado de SHAKEEL, A. et al., 2019). Referências das suspensões: [1] GAO, J. et al., 2017; [2] PAUL, T.C. et al., 2015; [3] ALTIN; GRADL; PEUKERT, 2006; [4] DUTTA; DEB; BHATTACHARYA, 2018; [5] RODRÍGUEZ-ARCO, L. et al., 2011; [6] WITTMAR, A. et al., 2013; [7] PAMIES, R. et al., 2018.

Nota-se que a estabilidade e as propriedades reológicas de suspensões coloidais à base de líquidos iônicos com nanopartículas dependem fortemente da concentração do meio disperso, do tipo de líquido iônico, do tamanho e das características da sua estrutura e também da funcionalização da superfície das partículas. Normalmente, é observado um comportamento não-newtoniano que se torna pronunciado sob concentrações elevadas das nanopartículas dispersas. Com a adição de polímeros específicos que atuam como defloculantes, por exemplo, o comportamento do fluido muda gerando um espessamento sob taxas de cisalhamento mais elevadas. Em alguns casos, o sistema coloidal final se transforma num gel. No entanto, dependendo da nanopartícula utilizada e das interações com o LI utilizado, algumas suspensões podem apresentar um comportamento de escoamento newtoniano, sem variação da viscosidade com o aumento da taxa de deformação, como obtido no trabalho desta tese.

3 OBJETIVOS

3.1 OBJETIVO GERAL

Formar líquidos estáveis baseados nas Zn-MOFs ZIF-8 e ZIF-7, utilizando o novo líquido iônico zwitteriônico imidazólico A1 [brometo de 1-(4-etóxi-1-butanossulfonato)- 3-metilimidazol] sintetizado anteriormente pelo nosso grupo, avaliando suas propriedades, estabilidades térmica e química e seus efeitos quando aplicados numa reação de redução.

3.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Sintetizar as MOFs e o líquido iônico A1 (LI A1) que serão utilizados como materiais precursores;
- Produzir os líquidos de Zn-MOFs através de metodologia baseada na literatura;
- Determinar as propriedades morfológicas e estruturais do material através das técnicas de Difractometria de Raios-X (DRX), Espectroscopia de absorção na região do Infravermelho com transformada de Fourier (FTIR) e na região do UV-Vis, Espectroscopia de fluorescência, Análise termogravimétrica e Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV);
- Analisar a viscosidade e as propriedades dos fluidos formados para estudo da sua estabilidade coloidal;
- Investigar as interações químicas entre o líquido iônico e a MOF na formação dos líquidos através de Docking Molecular, bem como estudar as características de líquidos porosos do tipo III no material;
- Sintetizar um complexo de curcumina antioxidante e compósitos de MOF ZIF@curcumina com o LI A1 para formar líquidos funcionalizados;
- Investigar o efeito do compósito ZIF-8@curcumina-LI A1 na reação de redução de radicais livres de DPPH (2,2-difenil-1-picrilhidrasil) em comparação com um complexo de curcumina antioxidante;
- Avaliar as propriedades dos líquidos de Zn-MOFs na formação de filmes de hidrogel.

4 MATERIAIS E MÉTODOS

4.1 REAGENTES E MATERIAIS

Os reagentes utilizados nas sínteses dos materiais foram adquiridos comercialmente e estão listados na tabela 3.

Tabela 3 - Reagentes e solventes utilizados nos procedimentos experimentais.

Reagente	Fórmula química	Massa molar (g/mol)	Pureza (%)	Fabricante
Inorgânicos				
Nitrato de zinco hexa-hidratado	$\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	297,49	P.A.	Dinamica
Sulfato de cobre (II) penta-hidratado	$\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	249,68	≥98%	Dinamica
Bicarbonato de sódio	NaHCO_3	84,01	≥99,7 %	Dinamica
Cloreto de estrôncio hexa-hidratado	$\text{SrCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	266,62	≥98%	Aldrich
Orgânicos				
1-metilimidazol	$\text{C}_4\text{H}_6\text{N}_2$	82,10	≥99%	Aldrich
2-metilimidazol	$\text{C}_4\text{H}_6\text{N}_2$	82,10	≥99%	Aldrich
Benzimidazol	$\text{C}_7\text{H}_6\text{N}_2$	118,14	≥98%	Aldrich
2-bromoetanol	$\text{C}_2\text{H}_5\text{BrO}$	124,97	≥95%	Aldrich
1,4-butano sultona	$\text{C}_4\text{H}_8\text{O}_3\text{S}$	136,17	≥99%	Aldrich
4-dimetilaminopiridina (DMAP)	$\text{C}_7\text{H}_{10}\text{N}_2$	122,17	≥99%	Aldrich
2,2-difenil-1-picrilhidrazil (DPPH)	$\text{C}_{18}\text{H}_{12}\text{N}_5\text{O}_6$	394,32	----	Aldrich
Glicerina	$\text{C}_3\text{H}_5(\text{OH})_3$	92,00	≥99%	Dinamica

Ácido acético	$C_2H_4O_2$	60,05	≥99%	Aldrich
Solventes				
Etanol	C_2H_6O	46,07	P.A.	Dinamica
Metanol	CH_3OH	32,04	P.A.	Neon
Dimetilformamida (DMF)	C_3H_7N O	73,09	P.A.	Dinamica
Acetonitrila	C_2H_3N	41,05	P.A.	Dinamica
Acetato de etila	$C_4H_8O_2$	88,11	P.A.	Êxodo Científica
Outros reagentes				
Alginato de sódio	$(C_6H_7NaO_6)_n$	-----	-----	Aldrich
Curcumina	$C_{21}H_{20}O_6$	368,38	-----	Aldrich
Polietilenoglicol	$C_{2n}H_{4n+2}O_{n+1}$	≤20000	-----	Dinamica
Hexafluorofosfato de 1-butil-3-metilimidazólio	$C_8H_{15}F_6N_2P$ (BmIm-PF ₆)	284,19	-----	Cedido pelo grupo de pesquisa

Fonte: A autora (2024).

Todos os métodos de síntese e preparação dos materiais foram realizados no Laboratório de Terras Raras BSTR – Giba/Malta do Departamento de Química Fundamental da Universidade Federal de Pernambuco (UFPE).

4.2 MÉTODOS EXPERIMENTAIS

4.2.1 Síntese da ZIF-8

A síntese da ZIF-8 foi baseada na metodologia de Shengjun Liu et al (LIU et al, 2018). Para tal, foram preparadas duas soluções. Em uma delas, 0,369 g de $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ foram dissolvidos em 25 mL de metanol, enquanto na outra, dissolveu-se 0,821 g de 2-metilimidazol (ligante) em 25 mL de metanol. A solução de nitrato de zinco foi adicionada rapidamente na solução contendo o ligante, sob 50° C e agitação vigorosa, mantendo-se a agitação durante 1 h. Como as partículas formadas apresentam um tamanho nanométrico, o precipitado formado foi centrifugado a 10000 rpm e lavado três vezes com metanol. Por fim, o material obtido foi seco ao ar durante a noite.

4.2.2 Síntese da ZIF-7

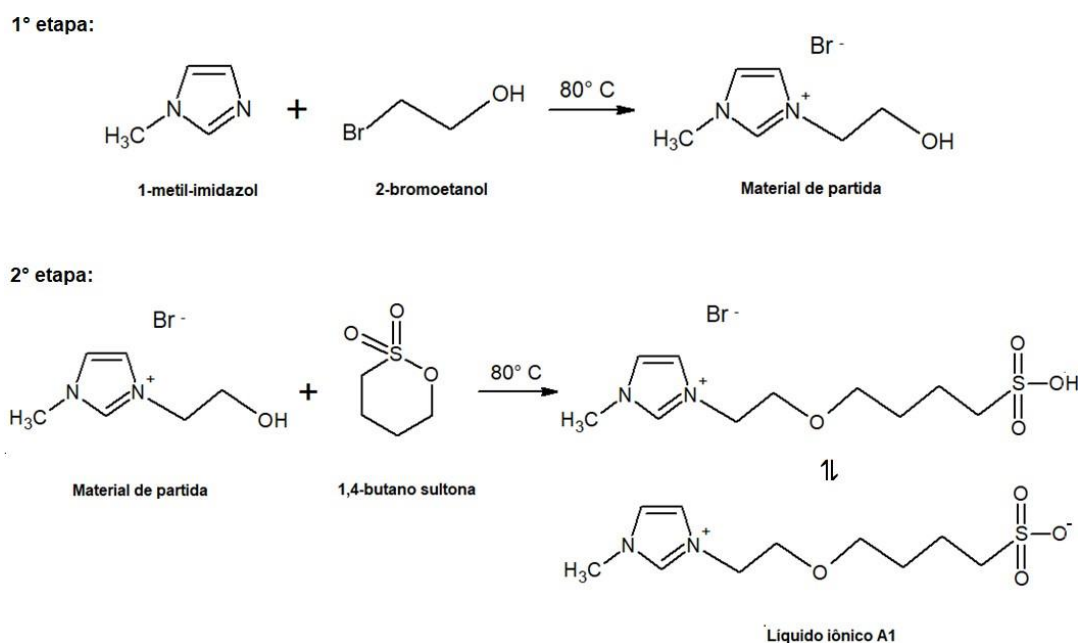
A síntese da ZIF-7 à temperatura ambiente foi adaptada da metodologia de Min Tu et al (TU et al, 2014). Foram preparadas duas soluções: para a primeira, dissolveu-se 272 mg de $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ em 10 mL de DMF e para a outra, dissolveu-se 240 mg de benzimidazol (ligante) em 10 mL de metanol. Após a dissolução completa, a solução de nitrato de zinco foi vertida rapidamente na solução do ligante, mantendo-se a agitação por 30 min. Assim como para o caso da ZIF-8, as partículas obtidas foram centrifugados a 10000 rpm e lavados com metanol três vezes, sendo posteriormente secos a 60° C durante a noite. Por fim, o material foi aquecido a 180° C sob vácuo para ativação dos poros.

4.2.3 Síntese do líquido iônico A1 (LI A1)

O novo líquido iônico zwitteriônico A1 (brometo de 1-(4-etoxi-1-butanossulfonato)-3- metilimidazol) foi escolhido para formar a fase líquida no coloide composto pelas MOFs em suspensão devido aos seus grupos funcionais, que também estão presentes na estrutura dos MOFs, e à morfologia da sua cadeia carbônica única, que contém cargas positivas e negativas na mesma estrutura (zwitteríon). O LI A1 foi sintetizado pela primeira vez recentemente pelo nosso grupo, usando a metodologia de duas etapas descrita abaixo (SILVA et al., 2023). Na primeira etapa, sintetizou-se o material de partida. Em um balão de fundo redondo

equipado com um condensador de refluxo e um agitador magnético, foram adicionados 4,105 g (50 mmol) de 1-metil-imidazol e 6,223 g (50 mmol) de 2-bromoetanol. A mistura dos reagentes foi mantida sob agitação a 80° C, durante 16 h. Após este tempo, foi adicionado acetato de etila com agitação para formação de uma mistura de duas fases e separação do material de partida, o qual representa a fase mais densa. Este procedimento foi realizado três vezes e depois o material foi seco sob vácuo a 60° C para evaporação do solvente. Na segunda etapa, 3,114 g (10 mmol) do material de partida formado na primeira etapa foram adicionados a um balão de fundo redondo com o esquema montado como na primeira etapa, juntamente com 2,042 g (10 mmol) de 1,4-butano sultona, 7,5 mL de acetonitrila e 0,10 g de DMAP (catalisador). A mistura foi submetida a 80° C, sob agitação, durante 16 h e, em seguida, foi adicionado acetato de etila para formação de uma mistura de duas fases e separação do líquido iônico sintetizado, o qual representa a fase mais densa na mistura. Este procedimento foi repetido três vezes, a fim de remover vestígios de reagentes. No final, o líquido iônico foi aquecido a 60° C sob vácuo para remoção do solvente. As etapas da síntese são ilustradas na Figura 13.

Figura 13 - Esquema de síntese do líquido iônico A1.

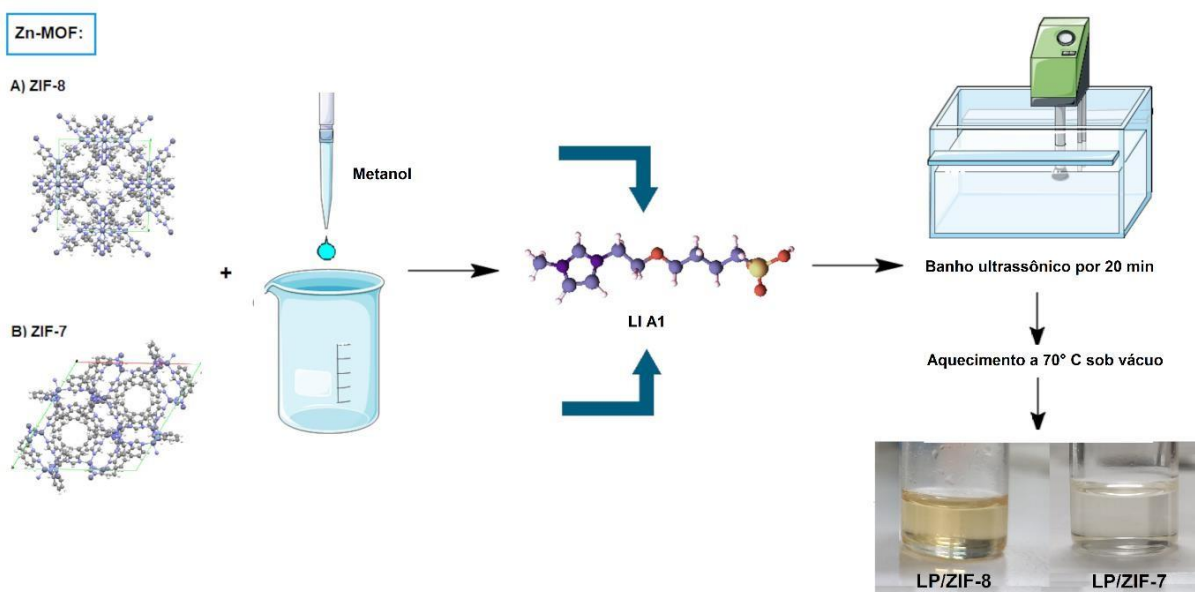


Fonte: adaptado de SILVA, et al. (2023).

4.2.4 Formação dos líquidos de Zn-MOFs porosas (LPs)

Para formar os líquidos, as Zn-MOFs ZIF-8 e ZIF-7 foram utilizados como matriz porosa e o líquido iônico zwitteriônico A1 (LI A1) escolhido como fase líquida, de acordo com uma adaptação da metodologia de Shengjun Liu et al. (LIU, 2018). No procedimento, 20 mg de MOF (ZIF-8 ou ZIF-7) foram adicionados a um frasco, seguido de 2 gotas de metanol para evitar a aglomeração das partículas e facilitar a sua dispersão no sistema a ser formado. A esta mistura, adicionou-se 2 mL do LI A1 formando uma suspensão de MOF a 1% (m/v) no líquido e o sistema foi levado ao banho ultrassônico por 30 minutos, conforme ilustrado na Figura 14, formando o sistema denotado por LP/MOF. Após este tempo, as suspensões foram aquecidas a 70° C sob vácuo para remoção do metanol. Este procedimento também foi realizado com concentração de MOF a 5, 10 e 20% m/v.

Figura 14 - Ilustração do procedimento experimental de formação dos líquidos de Zn-MOFs (LPs).



Fonte: A autora (2024).

4.2.5 Preparo de suspensões de MOFs em diferentes meios

Preparou-se suspensões de ZIF-8 e ZIF-7 (1% m/v) em diferentes fases líquidas: polímero de polietilenoglicol, líquido iônico de hexafluorofosfato de 1-butil-3-metilimidazólio (BmIm-PF₆) e solventes como acetato de etila, DMF e água. As suspensões foram armazenadas em repouso num sistema fechado sob temperatura ambiente, assim como as amostras de LP/MOF preparadas anteriormente. A

estabilidade das suspensões foi acompanhada visualmente nos primeiros 10 dias seguidos, depois por 1 vez na semana, 1 vez no mês e por fim, após 1 ano de repouso para comparar vestígios de sedimentação das partículas.

4.2.6 Propriedades fotofísicas dos líquidos de Zn-MOFs

4.2.6.1 Estudo da absorção e da fluorescência

Para a análise fotofísica dos sistemas, as amostras foram levadas ao espectrômetro de absorção no UV-Vis e excitadas no fluorímetro para a obtenção dos espectros de absorção e emissão, respectivamente. No preparo das amostras líquidas, foram utilizados 267 μL de líquido para 1,73 mL de etanol. Para as amostras sólidas de MOFs, utilizou-se 26,7 mg de amostra para 2 mL de etanol. Os espectros de fluorescência foram obtidos em excitação de 360 nm (largura de fenda de 2 nm) na faixa de emissão de 385–625 nm (largura de fenda de 3 nm).

4.2.6.2 Estudo da estabilidade pelo perfil de decaimento de emissão

As curvas de decaimento de emissão de fluorescência das MOFs, do líquido iônico e dos LPs foram estudadas para avaliação do efeito das interações químicas na fluorescência e para a comparação da estabilidade das dispersões. Uma vez que a perda de fluorescência pode ser decorrente da instabilidade da suspensão, mediu-se o tempo de decaimento para os sistemas variando as concentrações de MOF (5, 10 e 20%, m/v) na composição. Para isto, amostras de 100 μL de líquido (LI A1 ou líquido LP com ZIF-8 ou ZIF-7) foram diluídos em 900 μL de etanol e analisados no fluorímetro através da irradiação de um NanoLED-370 (370 nm) pulsado para obtenção do tempo de decaimento da fluorescência de cada uma das amostras.

4.2.7 Formação de filmes de hidrogel a partir do LP/ZIF-8

O líquido LP/ZIF-8 foi utilizado para formar filmes de hidrogel baseados em alginato, cujo comportamento em meio a uma matriz polimérica foi investigado. Para isto, 210 mg de alginato (3% m/v) foram adicionados a 6,65 mL de água destilada sob agitação, até total dissolução. À mistura, adicionou-se 140 μL de LP/ZIF-8 (2% m/v)

e, em seguida, 210 μL de glicerina (3% m/v), onde o volume da solução atingiu 7 mL. Após agitação por 5 minutos, a solução formada foi transferida para uma placa de petri e mantida sob 60° C na estufa por 4 horas. O mesmo procedimento foi repetido substituindo o LP/ZIF-8 por 7 mg da MOF ZIF-8 sólida (massa de MOF equivalente à presente no LP/ZIF-8) e completando o volume da solução com água destilada para atingir 7 mL. Desta forma, foi possível comparar a dispersão das partículas de MOF na matriz polimérica.

4.2.8 Aplicação do LP/ZIF-8 na redução dos radicais livres DPPH

4.2.8.1 Síntese do complexo $\text{Cu}^{2+}@\text{curc}$

O complexo de curcumina com íons de Cu^{2+} ($\text{Cu}^{2+}@\text{curc}$), o qual apresenta ação antioxidante, foi sintetizado de acordo com a metodologia de Damayanti Bagchi et al. (BAGCHI, 2015). Para isto, um sal de acetato de cobre hidratado $[\text{Cu}(\text{OAc})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}]$ foi sintetizado como precursor para a síntese do complexo. Na síntese do acetato, 4 g de $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ foram dissolvidos numa solução contendo 2,68 g de NaHCO_3 em 50 mL de água. O precipitado verde claro obtido (CuCO_3) foi lavado com água gelada 3 vezes até o teste com o SrCl_2 dar negativo para a presença de íons sulfato na solução de lavagem, e então, foi seco a vácuo. Em seguida, 1,404 g do sólido CuCO_3 foi adicionado a uma solução contendo 2,56 mL de ácido acético (CH_3COOH) e 40 mL de água, sob aquecimento, formando uma solução azul turquesa. A água foi evaporada e os cristais de acetato de cobre foram obtidos.

Para a síntese do complexo $\text{Cu}^{2+}@\text{curc}$, 0,435 g do acetato de cobre sintetizado foi dissolvido em 100 mL de metanol, enquanto 36,8 mg de curcumina foram dissolvidos em 50 mL de metanol. A solução de curcumina foi adicionada na solução do acetato sob agitação e aquecimento a 50° C, sendo mantida sob refluxo por 2 h. O complexo é formado imediatamente como um sólido marrom escuro, o qual foi filtrado e lavado com metanol gelado e água. Por fim, o sólido foi seco sob vácuo durante a noite.

4.2.8.2 Síntese do compósito ZIF-8@curc

Um compósito de ZIF-8 com curcumina foi sintetizado para efeito de comparação com o complexo Cu^{2+} @curc a respeito da atividade de eliminação de radicais livres. Para a síntese do compósito ZIF-8@curc, repetiu-se a metodologia da síntese da ZIF-8, só que desta vez, adicionou-se 11 mg de curcumina *in situ* na solução preparada de 2-metilimidazol até dissolução total, e então as soluções de metal e ligante foram misturadas. Neste caso, o sólido foi lavado e seco da mesma maneira.

4.2.8.3 Preparação dos sistemas líquidos LP/ZIF-8@curc e LP/ Cu^{2+} @curc

O compósito ZIF-8@Curc sintetizado foi utilizado para a formação de um sistema líquido baseado no LI A1, a fim de avaliar sua contribuição na reação de redução do radical DPPH. Na preparação, o compósito (1% m/v) foi adicionado a um frasco juntamente com 3 gotas de metanol. Ao sistema, adicionou-se 1 mL do LI A1, sendo levado em seguida para um banho ultrassônico por 30 minutos. Por fim, a amostra foi aquecida a 70° C sob vácuo por 4 horas. 1 mL de LI A1 foi adicionado a uma porção de Cu^{2+} @Curc (1% m/v) num frasco (desta vez, sem metanol) e levado para o banho ultrassônico por 30 minutos.

4.2.8.4 Redução dos radicais livres de DPPH e avaliação da atividade catalítica dos materiais

A capacidade de eliminação de radicais livres de um material pode ser medida através do método que utiliza o radical livre estável 1,1-difenil-2-picrilhidrazil, DPPH• (SREEJAYAN; RAO, 1996). Os compósitos sintetizados foram utilizados para reduzir o radical DPPH• a fim de permitir a comparação da eliminação do radical por cada um deles em solução e na forma de líquido poroso. Para isto, foram preparadas soluções dos materiais (curcumina, ZIF-8@curc e Cu^{2+} @curc) a 0,3 mg/mL em etanol e uma solução de DPPH• a 0,2 mg/mL em etanol. Na preparação de cada sistema, adicionou-se 10 mL da solução de DPPH•, 3,33 mL da solução de cada material e um volume complementar de etanol para atingir o volume total de 20 mL de solução. Também foram preparados sistemas contendo 10 mL da solução de DPPH•, 99,9 µL dos líquidos LP/ZIF-8@curc e LP/ Cu^{2+} @curc (preparados conforme os itens 4.2.8.2 e 4.2.8.1). No caso dos líquidos, o volume de 99,9 µL contém a massa de compósito

dispersa equivalente à massa do compósito nas soluções preparadas. Uma solução etanólica contendo apenas DPPH• foi utilizada como controle. Os sistemas foram preparados e mantidos sob agitação no escuro por 30 min. A cada 5 min de reação, coletou-se alíquotas de 300 µL (diluídas em 2 mL de etanol) e mediu-se sua absorbância no comprimento de onda de absorção máxima do DPPH• (520 nm) usando um espectrofotômetro UV-Vis, a fim de monitorar a diminuição da sua concentração na reação de redução. Cada medida foi realizada em triplicata, sendo a última medida a de 30 min. Valores mais baixos de absorbância da mistura na reação indicam uma maior atividade de eliminação de radicais. Portanto, o percentual de eliminação do radical DPPH• foi calculado para cada um dos sistemas usando a Equação 3, a seguir:

$$\text{Percentual de eliminação do radical DPPH}\bullet = \frac{A_0 - A_s}{A_0} \times 100 \quad (3)$$

onde, A_0 é a absorbância do controle e A_s é a absorbância do sistema em cada intervalo de tempo. A absorbância do DPPH• em 520 nm foi plotada em função do tempo e assim foi possível investigar o potencial de eliminação de radicais para cada sistema.

4.3 MÉTODOS TEÓRICOS

Para compreender os modos de interação entre o LI A1 e as Zn-MOFs, foram realizados cálculos de *Docking Molecular* pela aluna de pós-doutorado do nosso grupo de pesquisa Larissa Tavares de Jesus, em parceria com o nosso trabalho. A estrutura de partida do LI A1 foi montada utilizando o software Avogadro (HANWELL, 2012) e as estruturas das Zn-MOFs foram coletadas no banco de dados estrutural CCDC – Cambridge Crystallographic Data Center (PARK, 2006). As estruturas foram otimizadas utilizando método quântico semiempírico PM6 (STEWART, 2007) no programa MOPAC versão 2016 (STEWART, 1990) e as palavras-chave utilizadas foram o hamiltoniano – PM6, o gradiente de normalização para o LI A1 – GNORM=0.25 e 1SCF no caso das Zn-MOFs (ressalta-se que um estudo prévio avaliando a exatidão dos métodos semiempíricos disponíveis para reproduzir a estrutura cristalográfica da ZIF-8 foi realizado; por isso o PM6 foi escolhido).

No entanto, as estruturas das macromoléculas utilizadas no cálculo de *Docking* foram as cristalográficas e um cálculo 1SCF foi realizado apenas para obtenção das cargas parciais. Os cálculos de *Docking* foram realizados utilizando o pacote computacional Autodock 4.2 e os mapas de grade, utilizados para determinar a energia total de interação entre as moléculas, foram calculados usando o software AutoGrid4 (MORRIS, 2009). Para a ZIF-8, uma caixa de grade de 42 x 30 x 30 Å, com um espaçamento de ponto de grade de 0,375 Å, foi centralizada em um dos locais de possível interação. Os parâmetros x, y, z que denotam a posição da caixa foram: 17,268, 1,890 e 26,787, respectivamente. Já para a ZIF-7, a caixa de grade para mapear as interações foi de 30 x 40 x 30 Å, com espaçamento de ponto de grade de 0,375 Å e os parâmetros x, y, z foram, respectivamente, 11,495, 16,961 e 0,575. Em ambas as simulações, essa dimensão de caixa foi suficiente para envolver a região suspeita de interação tanto da macromolécula quanto do LI A1.

Durante a simulação de *Docking* das Zn-MOFs, foram mantidas completamente rígidas e a molécula de LI A1 flexível em relação aos graus de translação e orientação para as duas Zn-MOFs. No cálculo foi utilizado o algoritmo genético Lamarckiano (LGA) (SOARES, 1999; SOARES, 2000) com população inicial de 100 indivíduos aleatórios e as conformações de menor energia foram acopladas e classificadas em ordem crescente de energia de acordo com um desvio médio quadrado (RMSD) menor que 2 Å.

4.4 TÉCNICAS DE CARACTERIZAÇÃO

4.4.1 Espectroscopia na região do infravermelho (FT-IR)

Os espectros de absorção na região do infravermelho dos materiais foram obtidos com acessório de UATR (Acessório Universal de Amostragem com o braço de pressão), sob temperatura ambiente. O equipamento utilizado foi um espectrofotômetro com transformada de Fourier da Perkin Elmer (modelo: Spectrum 400, N° de série: 82287) na região entre 4000 e 400 cm^{-1} . A resolução espectral foi de 2 cm^{-1} e 64 acumulações. Estas análises foram realizadas no Laboratório de Combustíveis (LAC) do Departamento de Engenharia Química da UFPE.

4.4.2 Difratometria de Raios-X (DRX)

Os padrões de difração de Raios-X das MOFs e dos compósitos foram obtidos no Departamento de Física (DF-UFPE). As análises foram realizadas utilizando o difratômetro de raios-X da Rigaku, modelo SmartLab com alvo de cobre, intervalo de 5-50°, incremento de 0,02° e tempo de aquisição de 1 segundo.

4.4.3 Análise Termogravimétrica (TGA-DTA)

A avaliação da estabilidade térmica foi determinada via análise termogravimétrica a partir dos perfis das curvas de TGA obtidas em um analisador termogravimétrico da Shimadzu, modelo TGA 60/60H utilizando porta amostra de alumina, fluxo de 100 mL/min de N_2 (atmosfera inerte), com taxa de aquecimento de 10 °C/min até 600°C. As medidas foram realizadas no Laboratório de Terras Raras – BRTR/Giba do Departamento de Química Fundamental da UFPE.

4.4.4 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

A morfologia dos materiais foi analisada por microscopia eletrônica de varredura (MEV). As amostras foram dispersas em água MilliQ utilizando um banho ultrassônico, e em seguida, foram gotejadas sobre um pedaço de fita adesiva dupla face de carbono colada num suporte metálico. Por fim, realizou-se a metalização das amostras com uma película de ouro de 10 nm. As imagens de MEV das amostras de

MOF e dos compósitos foram obtidas no Departamento de Química Fundamental da UFPE através de um microscópio da Tescan, modelo Mira3 com voltagem de 15 kv. Já os espectros de EDS (espectroscopia de raios X por energia dispersiva) dos filmes de hidrogel foram obtidos utilizando um sensor EDS Oxford Ultim Max 40 integrado num SEM Tescan Mira3 Feg., no Departamento de Materiais da UFPE.

4.4.5 Espectroscopia de absorção UV-Vis

Os espectros de absorção na região do Ultravioleta-Visível dos materiais foram obtidos no Laboratório de Terras Raras – BRTR/Giba do Departamento de Química Fundamental da UFPE. O equipamento utilizado foi o espectrofotômetro UV-Visível do modelo Cary 60 da Agilent. As análises foram feitas na faixa de comprimento de onda de 600-200 nm, tanto para a obtenção dos espectros quanto para a construção das curvas de eliminação dos radicais livres de DPPH•.

4.4.6 Espectroscopia de fotoluminescência

As propriedades fotofísicas foram medidas com um espectrofluorímetro Horiba-Jobin Yvon Fluorolog-3 com uma lâmpada de xenônio contínua de 450W e um tubo de flash de xenônio UV para excitação, um monocromador de grelha dupla na posição de excitação e emissão UV-vis, um monocromador de grelha simples na posição de emissão NIR (infravermelho próximo), fotomultiplicadores R928P e H10330A-75 Hamamatsu, respectivamente para as emissões nas gamas UV-Vis e NIR. As curvas de decaimento da emissão em nanossegundos foram também adquiridas neste equipamento operando no modo de contagem de fótons únicos correlacionados no tempo (TCSPC) e utilizando um NanoLED-370 pulsado (pulsos a 372 nm) como fonte de excitação, no Laboratório de Terras Raras – BRTR/Giba do Departamento de Química Fundamental da UFPE. A resposta da função instrumental para o NanoLED-370 foi obtida através da utilização de uma solução aquosa de dispersão Ludox (sílica coloidal). O software de análise do decaimento da fluorescência, DAS6, foi utilizado para ajustar as funções modelo aos dados experimentais.

4.4.7 Ressonância Magnética Nuclear de ^1H

A análise qualitativa da estrutura do LI A1 sintetizado foi feita através da técnica de Ressonância Magnética Nuclear (RMN- ^1H), a fim de confirmar a obtenção da estrutura proposta para o LI. O equipamento utilizado foi o espectrômetro Agilent 300 MHz VNMRS 300, onde as análises foram realizadas em D_2O (99%, Aldrich), sob 27°C , no Departamento de Química Fundamental da UFPE. Os valores dos deslocamentos químicos foram expressos em partes por milhão (ppm).

4.4.8 Reologia

O comportamento reológico dos líquidos foi analisado utilizando um reômetro físico de placas paralelas, modelo Anton Paar, que foi empregado para avaliar a viscosidade dos líquidos, no Laboratório de Reometria em Fluidos Complexos do Departamento de Física da UFPE. A geometria da placa utilizada foi de 25 mm, com uma distância de separação de 0,5 mm entre as duas placas. As medidas foram realizadas à temperatura ambiente (25°C) sob uma taxa de cisalhamento de 0,1 a 100 s^{-1} .

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

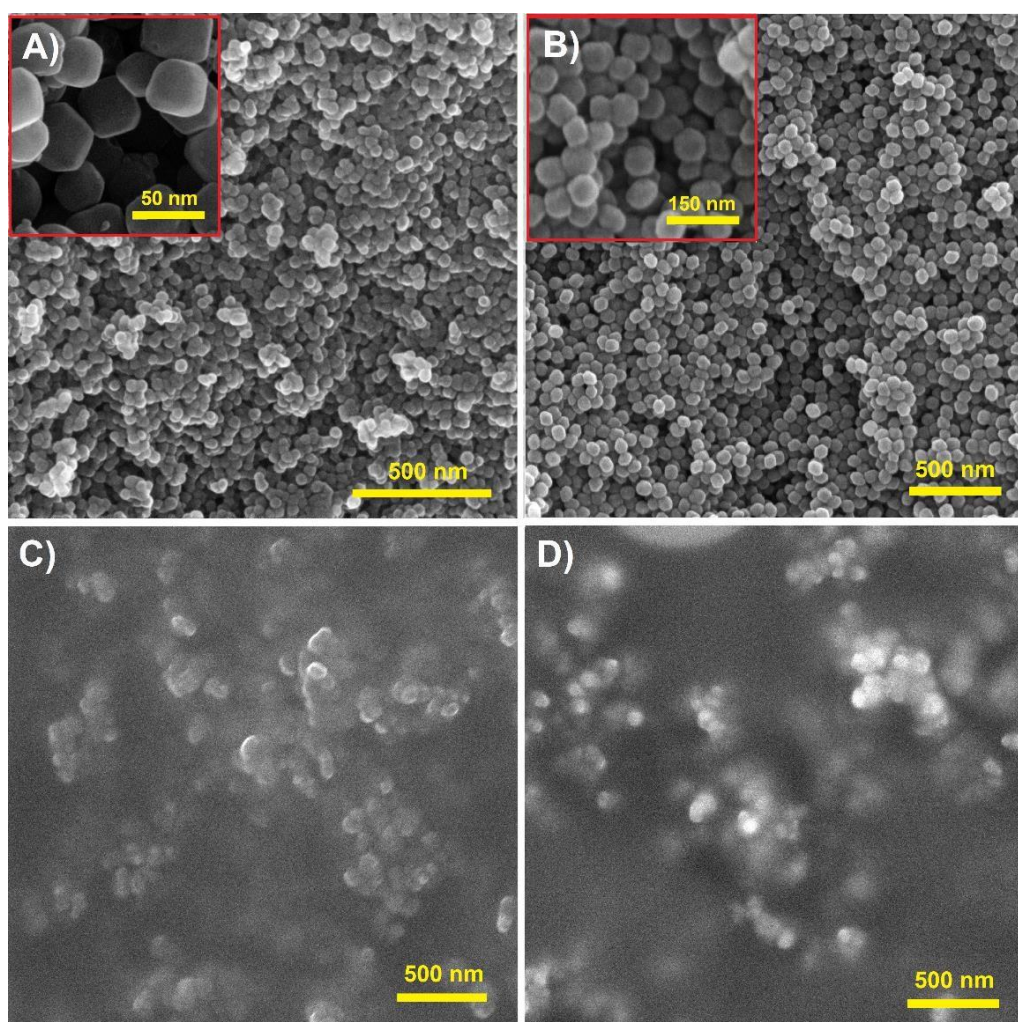
5.1 APARÊNCIA E MORFOLOGIA DOS MATERIAIS

As MOFs ZIF-8 e ZIF-7 foram obtidas à temperatura ambiente utilizando os procedimentos mencionados nos itens 4.2.1 e 4.2.2, respectivamente. Ambas tinham a aparência de um pó fino branco, conforme o que é obtido na literatura. A partir do processo de reação mencionado no item 4.2.3, obteve-se o líquido iônico A1 (LI A1), de aspeto translúcido, viscoso e cor levemente amarelada (algumas vezes em que a síntese foi realizada, o LI A1 foi obtido com aspecto incolor, o que indica que a cor amarelada pode ser proveniente de impurezas vindouras do sistema de refluxo). Os líquidos de Zn-MOFs porosas (LPs) formados apresentaram o mesmo aspecto do LI A1, uma vez que as MOFs estavam completamente dispersas quando a suspensão foi formada. Portanto, os LPs também eram líquidos translúcidos, monofásicos e amarelados, sendo o LP/ZIF-7 ligeiramente mais claro, como mostra a Figura 14. O LP/ZIF-7 formado era ligeiramente mais fluido do que o LP/ZIF-8. A viscosidade dos líquidos será discutida em seções posteriores. À medida em que a concentração de MOF no LP aumenta de 1% para 5 e 10% (m/v), há um maior tempo necessário para que as partículas se dispersem, formando um líquido viscoso uniforme e monofásico nos três casos. No caso do LP com 20% (m/v) de MOF, formou-se um líquido com duas fases separadas em poucos minutos, como resultado da precipitação das partículas, ou seja, sob a concentração de 20 % de MOF não foi formado um líquido estável.

A morfologia dos materiais foi observada por Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV), como se mostra nas Figuras 15A e 15B. As partículas de ZIF-8 e ZIF-7 apresentaram uma forma dodecaédrica rômica típica, de acordo com relatos na literatura, embora haja algumas partículas com uma morfologia esférica devido à formação de pequenos aglomerados durante a nucleação (JIANG, et al., 2016). Os métodos de síntese utilizados resultaram em cristais nanométricos com um tamanho uniforme que varia entre 35-75 nm para a ZIF-8 e 45-75 nm para a ZIF-7, conforme os histogramas de distribuição de tamanho obtidos e mostrados na Figura 46 (Apêndice A). As Figuras 15C e 15D mostram micrografias de LP/ZIF-8 e LP/ZIF-7 com 5% (m/v) de MOF, respectivamente.

Como o LI A1 tem uma baixa pressão de vapor, as amostras de LP foram espalhadas e secas na superfície de uma lamínula para posterior metalização e obtenção de imagens, já que a evaporação ocorreria num longo período de tempo. O resultado foi uma superfície embaçada, característica de partículas envolvidas de líquido, que no caso trata-se das moléculas de LI envolvendo as partículas de MOF. É possível observar que a morfologia dodecaédrica rômica das partículas das MOFs não foi alterada após a dispersão no líquido, o que indica integridade estrutural após a formação das LPs.

Figura 15 - Imagens de MEV obtidas para ZIF-8 (A), ZIF-7 (B), LP/ZIF-8 (C) e LP/ZIF-7 (D).



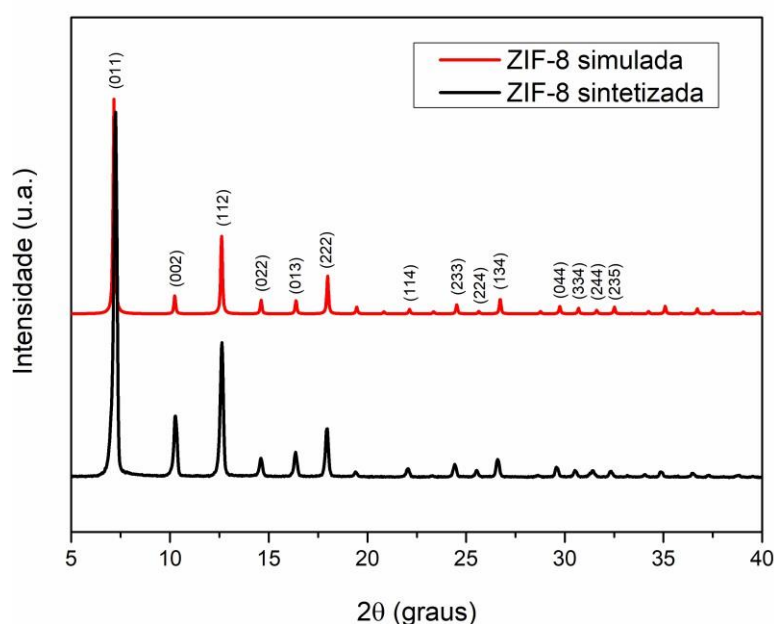
Fonte: A autora (2024).

5.2 CARACTERIZAÇÃO FÍSICA E ESTRUTURAL

5.2.1 ZIF-8

A Figura 16 mostra os padrões de difração de raios X (DRX) em pó obtido para a MOF ZIF-8, onde é possível comparar o difratograma obtido com o padrão simulado na literatura. Sua estrutura foi confirmada a partir dos picos característicos que apareceram em 2θ iguais a $7,36^\circ$, $10,4^\circ$, $12,72^\circ$, $14,74^\circ$, $16,5^\circ$ e $18,1^\circ$, referentes aos planos cristalográficos citados na literatura, os quais descrevem uma célula cúbica simples (NI, et al., 2021).

Figura 16 - Difratograma de raios-X de pó obtido para a ZIF-8.



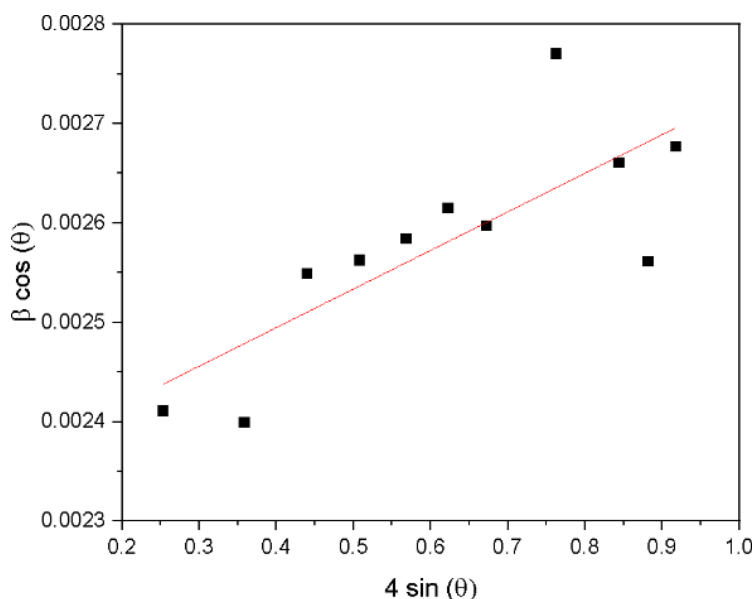
Fonte: A autora (2024).

Para o cálculo do tamanho de cristalito, o método de gráfico de Williamson-Hall (W-H) com diferentes picos de Bragg foi aplicado a partir de dados de DRX de pó, com a ajuda do doutorando do nosso grupo de pesquisa Ricardo Tadeu (NATH; SINGH; DAS, 2020). Este método é amplamente utilizado em vários trabalhos publicados e resulta da contribuição do alargamento de todos os picos do difratograma, oferecendo valores com boa representatividade (WANG, et al., 2023). Para a aplicação do método, utilizou-se a Equação 4, a seguir:

$$\beta \cos(\theta) = \frac{K \cdot \lambda}{D} + 4 \cdot \varepsilon \cdot \sin(\theta) \quad (4)$$

Em que D = tamanho do cristalito, K é a constante de forma dos cristalitos (aqui utilizada como 0,9), λ é o comprimento de onda da radiação do tubo de raios X utilizado (aqui, $\lambda = 1,54\text{\AA}$) e ε representa a microdeformação da célula unitária, que é a incerteza ou o desvio padrão da análise da rede cristalina, associado a pequenos defeitos provenientes da nucleação. Os valores de D e ε foram obtidos por um ajuste linear de $\beta \cos(\theta)$ em função de $4 \sin(\theta)$, onde β é a largura do pico à meia-altura aplicada para todos os picos do difratograma (WANG, Z. L. et al., 2006). A intersecção no eixo $\beta \cos(\theta)$ dá o tamanho do cristalito correspondente a uma microdeformação igual a zero, enquanto o coeficiente angular dá o valor da microdeformação. O gráfico W-H de ajuste linear obtido para o difratograma da ZIF-8 é mostrado na Figura 17. O valor calculado para o tamanho dos cristalitos da ZIF-8 foi de 62 nm e para a micro-deformação foi de 0,012, que representam valores semelhantes ao tamanho obtido pelos resultados das micrografias do MEV. No entanto, o coeficiente de correlação obtido para este ajuste foi um tanto impreciso, com valor de 0,5812, o que também já foi obtido na síntese de nanopartículas de alguns trabalhos dos últimos anos (RAJI; GOPCHANDRAN, 2017).

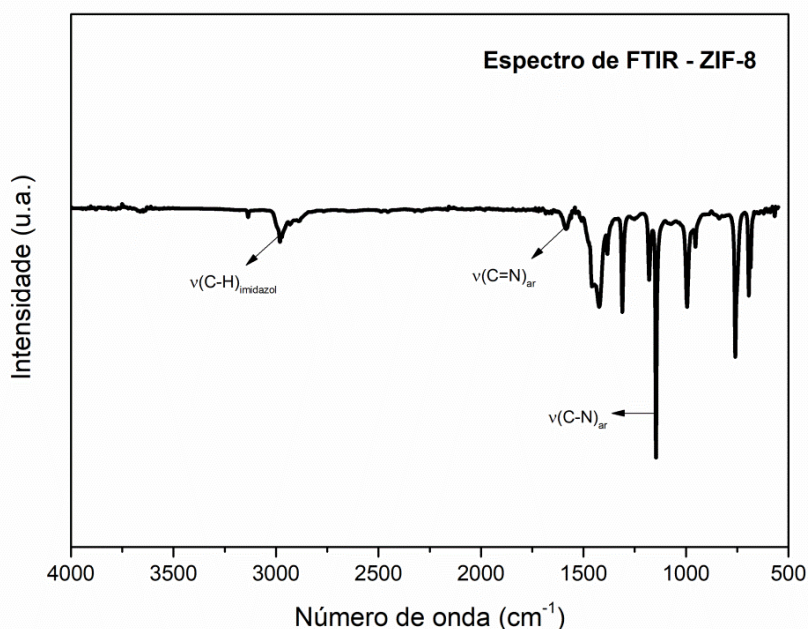
Figura 17 - Ajuste linear de $\beta \cos(\theta)$ em função de $4 \sin(\theta)$ para a ZIF-8.



Fonte: A autora (2024).

Para confirmar a síntese da ZIF-8, o espectro de FTIR obtido foi analisado, como mostra a Figura 18. Uma banda em 2974 cm^{-1} é claramente observada, a qual pode ser atribuída à vibração da ligação C-H do anel imidazólico, enquanto a banda evidente em 1583 cm^{-1} se refere à vibração de estiramento da ligação C=N. Outras bandas características em 1147 e 955 cm^{-1} , por exemplo, são atribuídas aos estiramentos das ligações C-N e N-H, respectivamente, também do anel imidazólico, o que está de acordo com as bandas obtidas para a ZIF-8 na literatura (WU, 2017).

Figura 18 - Espectro de FT-IR obtido para a ZIF-8.

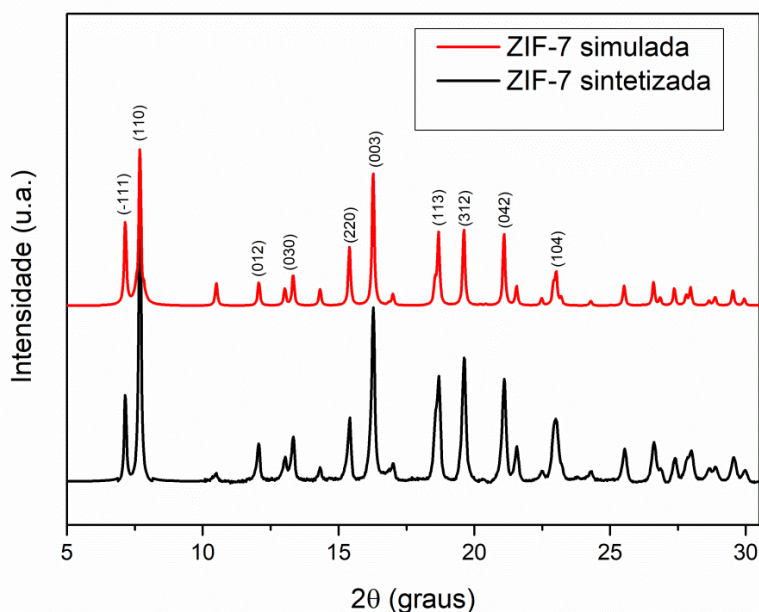


Fonte: A autora (2024).

5.2.2 ZIF-7

Já a Figura 19 mostra os padrões de difração de raios X (DRX) em pó obtido para a MOF ZIF-7, onde também é possível comparar o difratograma obtido com o padrão simulado na literatura. Os principais picos característicos da ZIF-7 apareceram no difratograma em 2θ equivalentes a $7,2^\circ$, $7,7^\circ$, $15,4^\circ$, $16,4^\circ$, $18,7^\circ$ e $19,7^\circ$, demonstrando uma posição dos planos cristalográficos praticamente idêntica aos simulados relatados na literatura, referentes à célula unitária de geometria hexagonal (YOON; LEE; HONG, 2021). Não foram observados picos anormais, o que garantiu a obtenção das estruturas químicas.

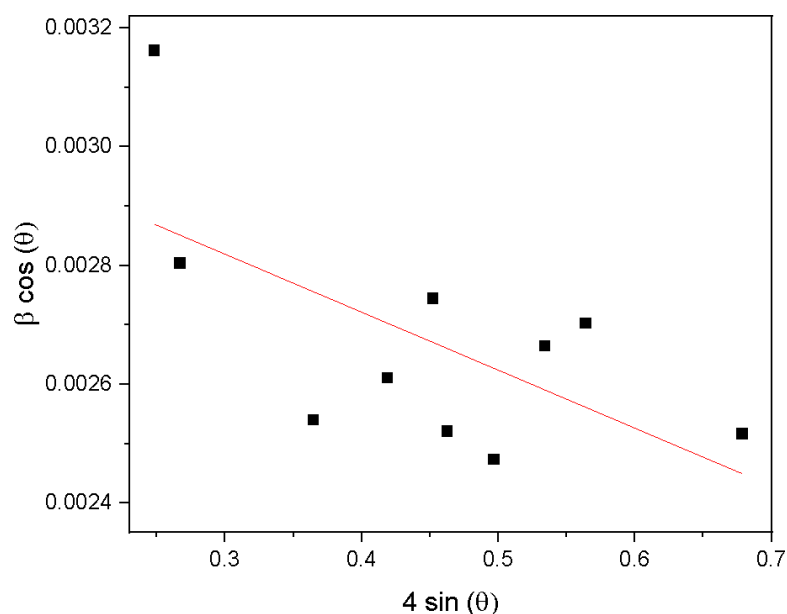
Figura 19 - Difratoograma de raios-X de pó obtido para a ZIF-7.



Fonte: A autora (2024).

O método de gráfico de Williamson-Hall (W-H) também foi aplicado para os picos do difratograma de DRX de pó da ZIF-7, indicando o tamanho do cristalito e a microdeformação obtida (NATH; SINGH; DAS, 2020). O gráfico W-H do ajuste linear de $\beta \cos(\theta)$ em função de $4 \sin(\theta)$ para a ZIF-7 é mostrado na Figura 20. O valor calculado para o tamanho dos cristalitos da ZIF-7 foi de 46 nm e para a microdeformação foi de 12,4. Assim como no caso da ZIF-8, o tamanho do cristalito foi semelhante à faixa de tamanho obtida pelas micrografias do MEV, porém o ajuste também resultou num coeficiente de correlação impreciso, com valor de 0,32871 e uma relação decrescente, ou seja, uma inclinação negativa com a relação de $\beta \cos \theta$ em função de $4 \sin \theta$ gerando uma deformação que pode indicar uma compressão da rede cristalográfica.

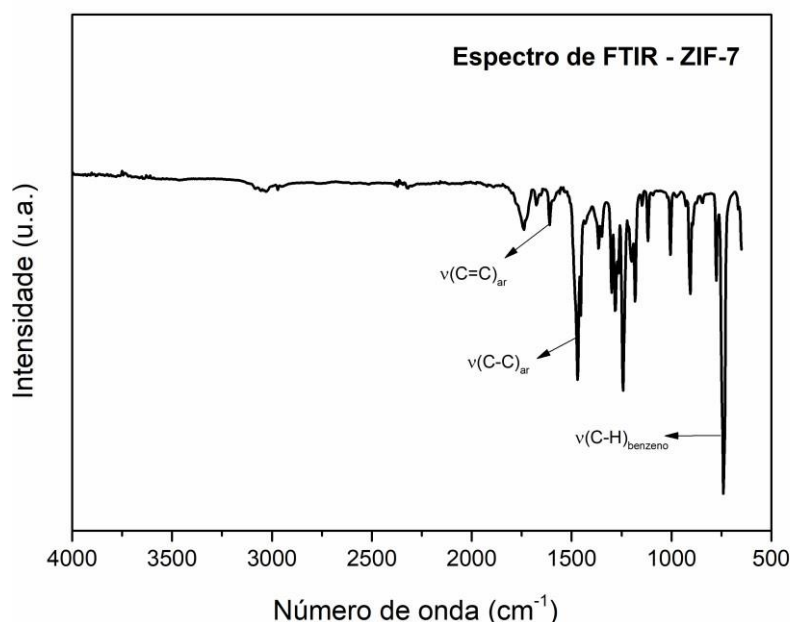
Figura 20 - Ajuste linear de $\beta \cos(\theta)$ em função de $4\sin(\theta)$ para a ZIF-7.



Fonte: A autora (2024).

O espectro de FTIR obtido para a ZIF-7 (Figura 21) apresentou bandas características do anel benzênico e do anel imidazólico do benzimidazol, ligante da MOF. Nas regiões de 1471 e 740 cm^{-1} , as bandas referem-se às vibrações das ligações C-C e C-H do benzeno orto-dissubstituído, enquanto que em 2977 e 1610 cm^{-1} , as bandas referem-se aos estiramento das ligações C-H e C=C do anel imidazólico, respectivamente, confirmando a formação da estrutura da ZIF-7 de acordo com a literatura (YOON; LEE; HONG, 2021).

Figura 21 - Espectro de FT-IR obtido para a ZIF-8.



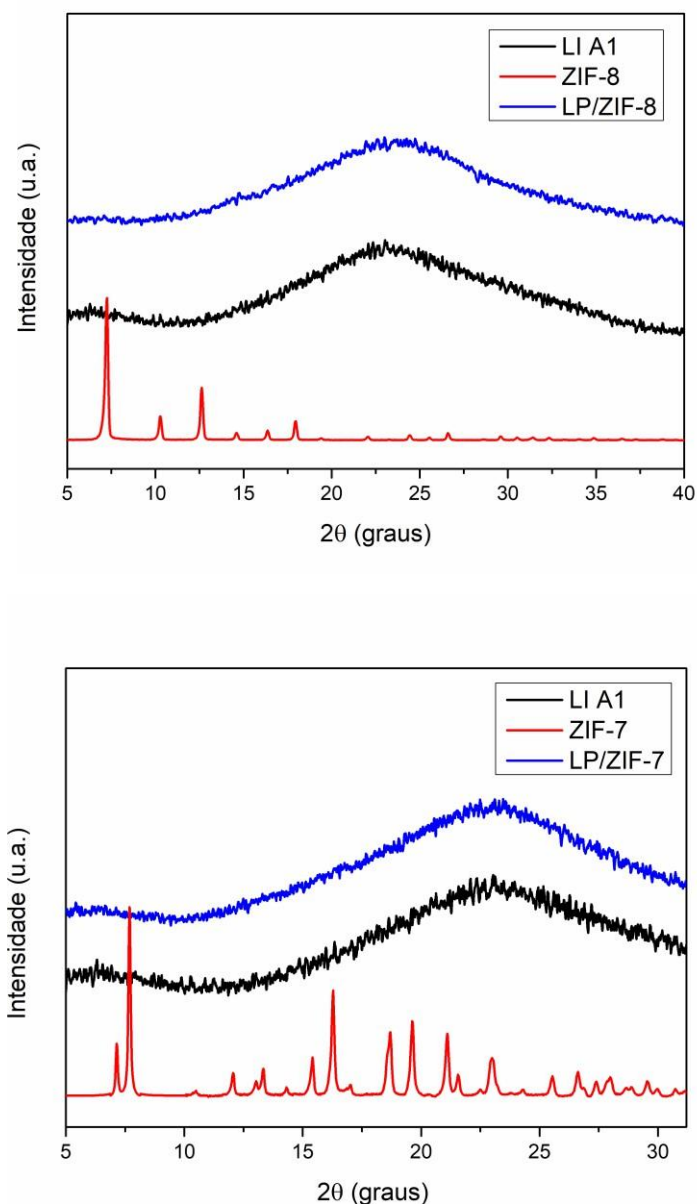
Fonte: A autora (2024).

5.2.3 LI A1 e Líquidos de Zn-MOFs porosas (LPs)

A Figura 22 mostra os difratogramas comparativos do LP/ZIF-8 e do LP/ZIF-7 (5% - m/v de MOF) com os difratogramas obtidos para as MOFs e o LI A1. Nota-se a presença do halo amorfo no padrão LI A1, característico da sua estrutura amorfa, bem como nos padrões dos LPs. Os picos referentes à estrutura das MOFs não apareceram nos padrões dos LPs, o que é perceptível devido à baixa cristalinidade observada no difratograma para os LPs. Isto mostra que na formação dos sistemas líquidos LP, as cadeias de LI A1 envolvem as estruturas cristalinas dos MOFs, causando uma cobertura nas redes metal-orgânicas. A concentração de 5% de MOF nos LPs foi suficientemente baixa, causando a solvatação das redes de MOF, protegendo-as dos raios X e dificultando a sua leitura através desta análise. O que se vê nos difratogramas, são picos de sistemas amorfos com as características do LI A1. Foram também obtidos difratogramas dos LPs com MOF a 10% (m/v), mas com os mesmos resultados de comportamento amorfo como na Figura 22. Não foi possível recolher as partículas de MOF dos LPs após a sua formação por centrifugação a

15.000 rpm, uma vez que a sua dispersão no LI A1 era altamente estável e inseparável pelos métodos convencionais de precipitação.

Figura 22 - Difratogramas comparativos de LP/ZIF-8 (acima) e LP/ZIF-7 (abaixo) com os difratogramas obtidos para o LI A1 e as MOFs.

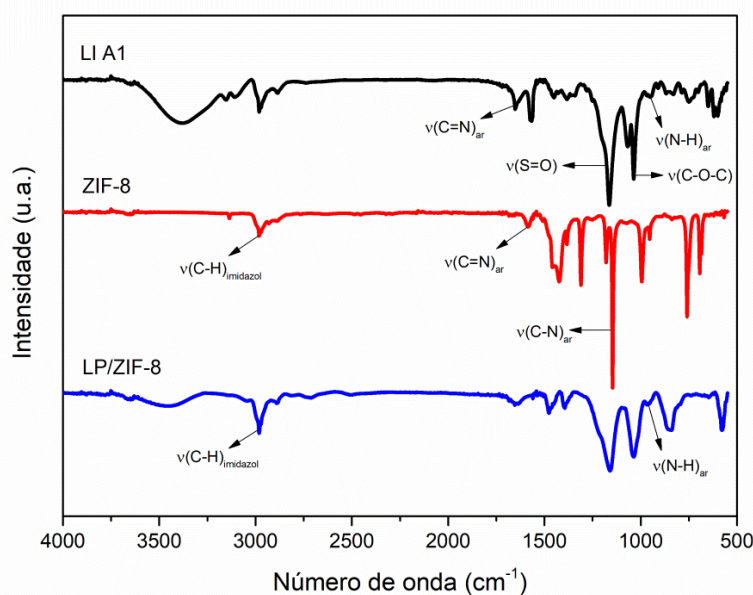


Fonte: A autora (2024).

Os espectros de FTIR comparativos obtidos para os sistemas LP/ZIF-8 e LP/ZIF-7 são mostrados nas Figuras 23 e 24, respectivamente, juntamente com os espectros obtidos para as MOFs e o LI A1. No caso do LI A1, as bandas evidentes em 2977 e 1650 cm^{-1} confirmam a presença dos grupos C-H e C=N do anel imidazólico,

enquanto as bandas em 1160 e 1035 cm^{-1} se referem à vibração dos estiramentos das ligações S=O e C-O-C da cadeia zwitteriônica, comprovando a síntese do líquido iônico (SILVA, et al., 2023). A banda larga que aparece em 3490 cm^{-1} no espectro do LI A1 pode ser atribuída aos estiramentos da ligação O-H, podendo indicar vestígios de 2-bromoetanol (reagente utilizada na primeira etapa da síntese) que não foi removido completamente. O espectro de RMN ^1H (Ressonância Magnética Nuclear de próton ^1H) foi obtido para o LI A1 para confirmação da obtenção da sua estrutura e demonstra a presença de picos que podem se referir a este álcool, conforme discutido no Apêndice B e mostrado na Figura 47 lá presente. No espectro do LP/ZIF-8 (MOF a 5% - m/v), houve um deslocamento da banda do grupo C-H de 2977 cm^{-1} do LI A1 para 2981 cm^{-1} no LP/ZIF-8, indicando um fortalecimento dessa ligação atribuído a ligações de H não-clássicas e fracas do tipo C-H---O, as quais compõem construções supramoleculares e são formadas quando há ausência de grupos funcionais formadores de O-H---O $^-$ e N-H---O $^-$ (SALONEN, L. M.; ELLERMANN, M.; DIEDERICH, F., 2011). Estas ligações fracas tem caráter eletrostático e são de longo alcance (DESIRAJU, G. R., 1996). Da mesma forma, registrou-se um deslocamento da banda do grupo N-H do anel de 955 cm^{-1} para 963 cm^{-1} , resultante do aumento de energia supostamente também atribuído a ligações H não-clássicas nesta região, em comparação com a banda da ZIF-8.

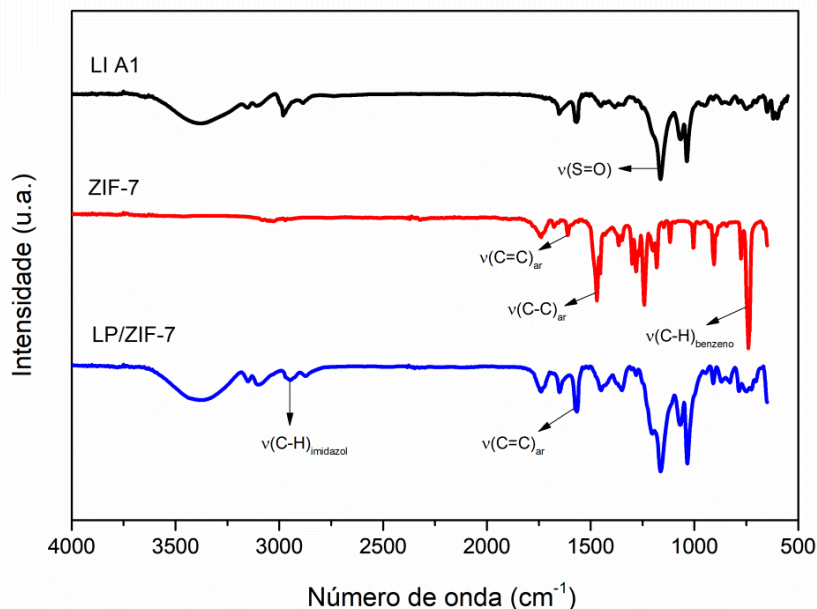
Figura 23 - Espectro de FT-IR comparativo para o LP/ZIF-8.



Fonte: A autora (2024).

Já no espectro do LP/ZIF-7 (MOF a 5% - m/v) mostrado na Figura 24, podem ser observadas algumas bandas referentes à ZIF-7 e deslocamentos em bandas específicas. A banda em 1567 cm^{-1} no espectro de LI A1 atribuída ao estiramento da ligação C=C do anel aparece com maior intensidade para o LP/ZIF-7, enquanto a banda a 1160 cm^{-1} no espectro do LI A1 atribuída ao estiramento S=O também mostra maior intensidade para o LP/ZIF-7, o que pode ser associado à influência de interações intermoleculares adjacentes e também ligações de H não-clássicas. A banda em 2977 cm^{-1} referentes aos estiramentos da ligação C-H do anel aromático deslocou-se para o vermelho, aparecendo a 2949 cm^{-1} , mostrando um enfraquecimento da ligação devido ao compartilhamento de elétrons com a parte negativa do LI A1. A banda larga em 3490 cm^{-1} discutida para o LI A1 aparece também para os sistemas LP/ZIF-8 e LP/ZIF-7 podendo se referir aos vestígios do reagente numa quantidade menor (uma vez que o líquido foi seco a vácuo mais vezes após formação dos LP) ou ainda, ao estiramento da ligação O-H referente a vestígios de metanol presentes no LPs.

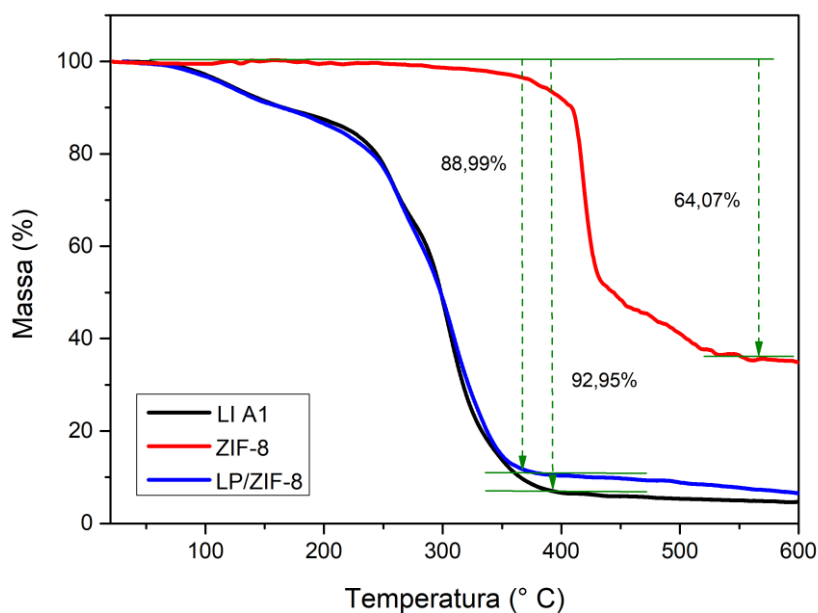
Figura 24 - Espectro de FT-IR comparativo para o LP/ZIF-7.



Fonte: A autora (2024).

A análise termogravimétrica dos sistemas foi avaliada nas Figuras 25 e 26. A curva de TGA obtida para a ZIF-8 mostra dois eventos que representam a perda gradual de massa (Figura 25). O primeiro evento ocorreu entre 160-430 °C, referindo-se à remoção de moléculas convidadas, como a água e os resíduos orgânicos não reagidos na superfície do MOF. O segundo, entre 430 e 600 °C, foi atribuído à decomposição do ligante 2-metilimidazol, levando ao colapso da estrutura (DAVOODIAN, et al., 2020). A curva de perda de massa da LI A1 mostra um evento entre 45 e 200 °C atribuído à remoção de moléculas na superfície e à quebra das interações intermoleculares na estrutura. Entre 250 e 340 °C, a estrutura se decompõe pela quebra das cadeias alquílicas e do anel imidazólico (SILVA, et al., 2023). Uma análise da curva de LP/ZIF-8 (MOF a 5% - m/v) mostra que a sua composição e decomposição foram semelhantes às da LI A1. A contribuição da MOF para a estabilidade térmica do LP foi baixa devido à pequena quantidade de MOF adicionada ao líquido. No entanto, o evento de decomposição final do LP/ZIF-8 ocorreu com uma diferença de 17 °C em relação à do LI A1, a qual pode ser atribuída à decomposição do ZIF-8 no líquido.

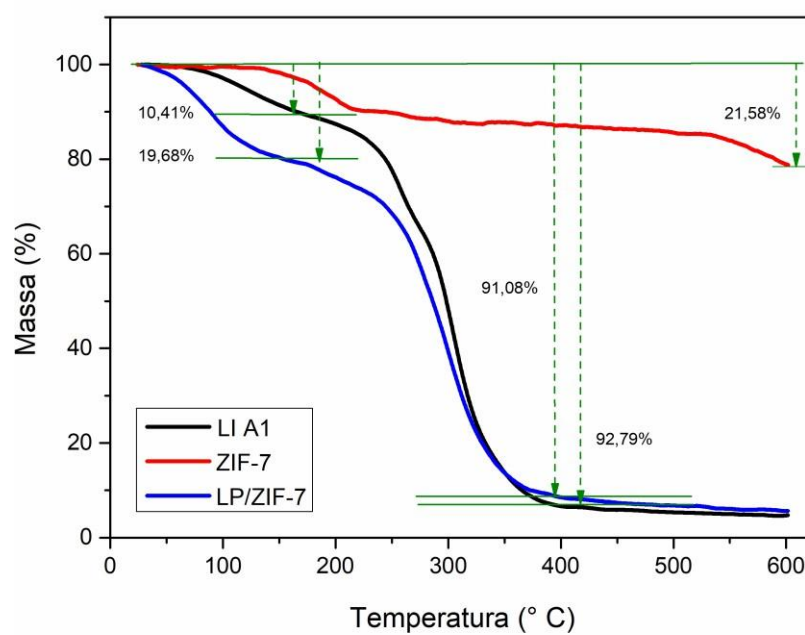
Figura 25 - Curvas de TGA comparativas para o LP/ZIF-8, o LI A1 e a ZIF-8



Fonte: A autora (2024).

Já na curva de TGA obtida para a ZIF-7 (Figura 26), houve um evento entre 100 e 215 °C referente à perda de água e moléculas nos poros do MOF, e um evento entre 215 e 600 °C característico da carbonização dos resíduos orgânicos. A decomposição do ligante benzimidazol começa a ocorrer a partir de 500 °C, demonstrando que a ZIF-7 é mais estável termicamente que a ZIF-8 (ZHAO, et al., 2018). Na curva obtida para o LP/ZIF-7, a perda de massa no evento entre 45 e 200 °C foi 9,27% maior do que no caso do LI A1, o que pode ser atribuído ao percentual de massa de ZIF-7 na composição do líquido. Nesta fase de perda de resíduos até 215 °C, a ZIF-7 perdeu aproximadamente 9,38% de sua massa, indicando a presença da MOF no líquido formado.

Figura 26 - Curvas de TGA comparativas para o LP/ZIF-7, o LI A1 e a ZIF-7.

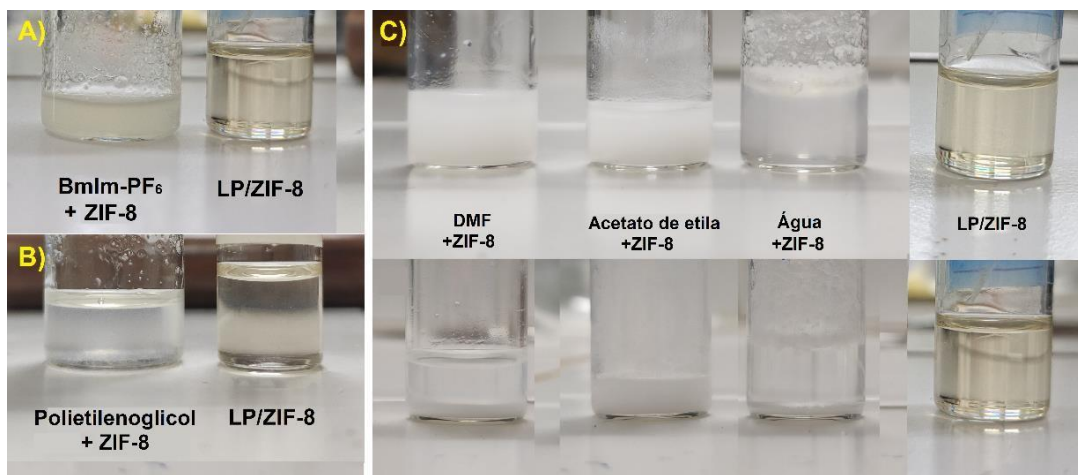


Fonte: A autora (2024).

5.3 ESTABILIDADE COLOIDAL DAS SUSPENSÕES

Após a preparação dos sistemas LP/ZIF-8 e LP/ZIF-7 (MOF a 5% - m/v), o tempo de estabilidade das suspensões de MOFs com os sistemas foi investigado, as quais foram mantidas em repouso durante 1 ano. O sistema LP/ZIF-8 de ZIF-8 no LI A1 foi comparado com suspensões de ZIF-8 em pó no líquido iônico hexafluorofosfato de 1-butil-3-metilimidazólio (BmIm-PF₆) e em polietilenoglicol (Figuras 27A e 27B, respectivamente). As partículas de MOF não se dispersaram bem nestes meios, sedimentando rapidamente em poucos minutos. Em sistemas contendo solventes como DMF, acetato de etila e água (Figura 27C, acima), todas as partículas sedimentaram após 1 dia de repouso (Figura 27C, abaixo), enquanto o sistema de LP/ZIF-8 permaneceu translúcido e monofásico. Mesmo após um ano de repouso, o sistema LP/ZIF-8 permaneceu estáveis. Foram obtidos os mesmos resultados para as suspensões com a ZIF-7 e os mesmos resultados de estabilidade para o LP/ZIF-7.

Figura 27 - Suspensões de ZIF-8 no líquido iônico BmIm-PF₆ (A) e em polietilenoglicol (B); ZIF-8 no LI A1 (LP/ZIF-8) e nos solventes DMF, acetato de etila e água imediatamente após a preparação (C, acima) e após 1 dia de repouso (C, abaixo).



Fonte: A autora (2024).

A presença de anéis imidazólicos tanto na estrutura do LI A1 como na estrutura das MOFs aumentou a possibilidade de mais interações intermoleculares entre os dois, através de ligações de hidrogênio, tal como obtido nos espectros de FTIR (Figuras 18 e 21). Além disso, a estrutura zwitteriônica do LI A1 permitiu interações com a MOF tanto através da extremidade positiva da cadeia como da extremidade negativa, que eram os grupos sulfonato desprotonados. Isto permitiu que a cadeia

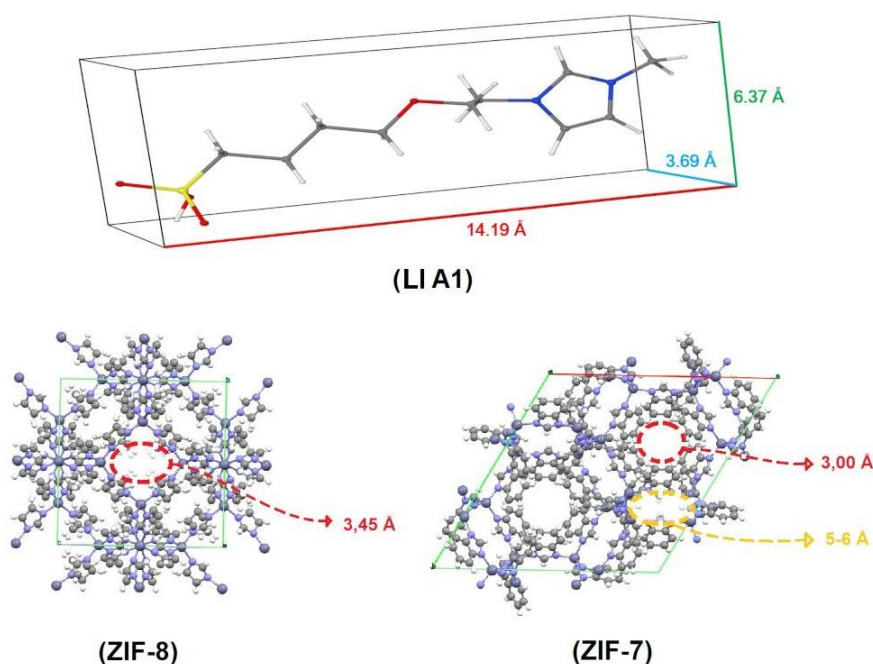
carbônica única do LI interagisse com mais de um grupo funcional no cluster multinuclear da MOF. A ausência de ramificações ao longo da cadeia de LI facilita o acoplamento e as interações com outras moléculas na mesma estrutura. A escolha de um líquido iônico que contenha grupos funcionais em comum com as MOFs e uma única cadeia carbônica que interaja com espécies positivas e negativas (mais possibilidades de interação) pode ser realizada para melhorar a estabilidade destas MOFs no meio líquido.

Embora o líquido iônico BmIm-PF₆ também contenha grupos imidazol, a sua estrutura de cátions e ânions interage separadamente com os grupos da rede metalorgânica, o que faz com que os clusters se conectem com estruturas diferentes. Além disso, o ânion [PF₆]⁻ promove interações instáveis, uma vez que é um ligante não-coordenante e atua apenas como um contra-íon que estabiliza as cargas positivas do líquido, ao invés de participar ativamente da transferência de elétrons no sal (VYGODSKII, Y. S. et al., 2011). Portanto, as várias interações entre a LI A1 e as MOFs ZIF-8 e ZIF-7 permitiram a formação de sistemas com uma longa estabilidade coloidal.

Dependendo do diâmetro dos poros da MOF ou dos íons no líquido iônico, as interações podem ocorrer na superfície da MOF ou no interior das suas cavidades, ou em ambos. O líquido iônico [BmI]Cl (BmI = 1-butil-3-metilimidazólio), por exemplo, penetra nos poros da MOF MIL-101 devido ao menor tamanho dos seus íons (KHAN; HASAN; JHUNG, 2014). Por outro lado, o líquido iônico [Bpy][NTf₂] (N-butil piridínio bis(trifluorometil sulfonil)imida) dispersa a ZIF-8 sem penetrar nos seus poros porque o cátion [Bpy]⁺ tem dimensões maiores (12,1×7,2×5,5 Å³) do que a abertura da MOF (LIU, 2018).

A ZIF-8 tem um diâmetro de poro de 3,45 Å, enquanto a ZIF-7 tem dois tipos de poro: um menor com um diâmetro de 3,0 Å e um maior com ~5 Å, como se mostra na Figura 28. A estrutura zwitteriônica do LI A1 tem dimensões de 14,2×6,4×3,7 Å³, examinadas através da otimização do sistema utilizando o software MOPAC2016. Isto sugere que as cadeias longas de LI A1 interagiram com a ZIF-8 e ZIF-7 através dos grupos funcionais na sua superfície exterior, sem penetrar nos seus poros devido a impedimentos estéricos. Se os seus poros estiverem desocupados, os sistemas LP/ZIF-8 e LP/ZIF-7 podem ser classificados como líquidos porosos de tipo III, contendo uma fase porosa dispersa num meio líquido para formar um sistema estável.

Figura 28 - Dimensões da estrutura do LI A1 otimizada pelo MOPAC2016 (acima) e diâmetro dos poros das MOFs (abaixo) (PARK, 2006).



Fonte: A autora (2024).

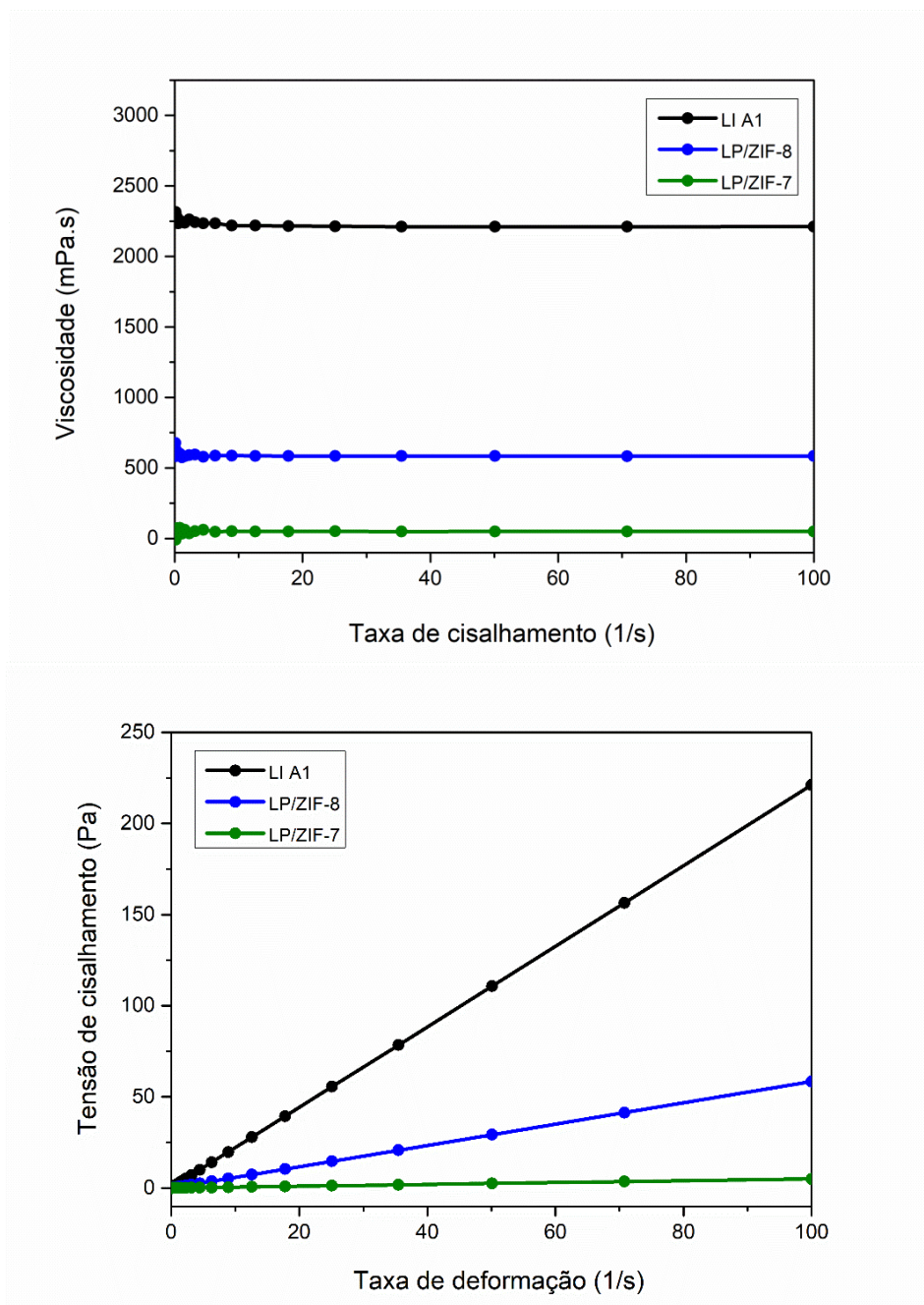
Estes resultados mostram que, devido à sua elevada estabilidade coloidal e térmica, os sistemas LP/ZIF-8 e o LP/ZIF-7 podem ser direcionados à aplicação em processos industriais de fluxo contínuo. As curvas de TGA mostraram que o líquido iônico não se volatilizou até temperaturas próximas de 250 °C. Além disso, as suspensões permaneceram estáveis por mais de um ano em repouso. Uma vez formados os líquidos, por exemplo, não foi possível recolher os MOFs do sistema utilizando processos de centrifugação convencionais, devido às fortes interações na estrutura e à elevada estabilidade, ao passo que no líquido ZIF-8@[Bpy][NTf₂], o ZIF-8 foi facilmente separado por centrifugação (LIU, 2018).

5.4 ESTUDO REOLÓGICO DOS LÍQUIDOS

Estudos reológicos foram realizados para avaliar o comportamento de deformação e a diferença de viscosidade dos líquidos formados. A Figura 29 mostra a variação da viscosidade e da tensão de cisalhamento em função da taxa de cisalhamento ou deformação, respectivamente, para os líquidos. Nota-se que o LI A1 tem uma viscosidade elevada que diminui com a adição das MOFs, como se pode ver nas curvas do LP/ZIF-8 e do LP/ZIF-7 (MOF a 1% - m/v). A presença das MOFs no LI A1 resultou em suspensões de menor viscosidade que o LI A1, o que é atribuído às interações das redes com a cadeia zwitteriônica do líquido iônico.

Alguns trabalhos mostram que, normalmente, a dispersão de nanopartículas poliméricas, metálicas ou inorgânicas como ZnO, SiO₂ e Al₂O₃ num líquido iônico podem causar um ligeiro aumento na viscosidade do líquido devido à tendência de aglomeração das nanopartículas no meio (FOX, B. E. et al., 2013). No entanto, a formação de interações intermoleculares através de grupos funcionalizados na estrutura do líquido ou das partículas dispersas pode resultar num comportamento contrário na reologia do sistema, como no caso dos resultados obtidos para os LP/ZIF-8 e LP/ZIF-7. A.G.M. Ferreira et al., por exemplo, prepararam suspensões de nanotubos de carbono de paredes múltiplas (MWCNT) a 0,05% (v/v) em líquidos iônicos de fosfônio e obtiveram uma viscosidade mais baixa para o sistema final do que para os LIs puros. Sob o efeito de altas taxas de cisalhamento, eles relataram uma brusca queda da viscosidade (líquido pseudoplástico) devido à ruptura dos agregados de carbono, ao contrário dos sistemas LP/ZIF-8 e LP/ZIF-7 que mantiveram o comportamento newtoniano mesmo sob alta deformação (FERREIRA, A. G. M. et al., 2013).

Figura 29 - Estudo reológico dos líquidos formados. Viscosidade (acima) e tensão de cisalhamento (abaixo) em função da taxa de deformação.



Fonte: A autora (2024).

Do mesmo modo, Chin Yong Neo e Jianyong Ouyang adicionaram MWCNT funcionalizados com grupos de ácido carboxílico (0,10% w/v) ao líquido iônico iodeto de 1-propil-3-metilimidazólio (PMII) e perceberam que a viscosidade do PMII diminuiu de 1380 cP para 400 cP a 25° C, o que eles atribuíram à formação de ligações de hidrogênio entre o PMII e os grupos carboxila dos MWCNTs funcionalizados (NEO; OUYANG, 2012). Fuxian Wang e colaboradores também

obtiveram resultado semelhante para uma dispersão de grafeno estável no líquido iônico 1-hexil-3-metilimidazólio tetrafluoroborato ([HmIm]BF₄). Eles relataram uma ligeira diminuição na viscosidade do LI com a adição das nanopartículas de grafeno, o que atribuíram a um efeito de autolubrificação das mesmas no meio líquido (WANG, F. et al. 2012).

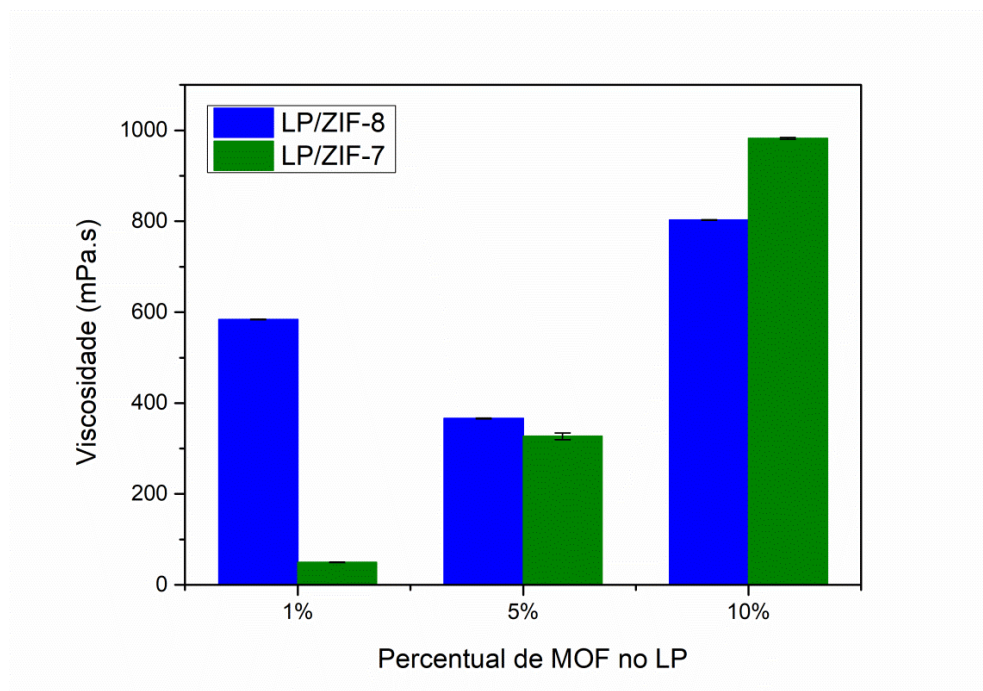
Devido às suas propriedades anfífilas, os líquidos iônicos podem atuar como materiais defloculantes (RASHID; WILFREDAND; MURUGESAN, 2017). Vários pesquisadores utilizaram defloculantes, tais como polímeros e tensoativos, para reduzir a viscosidade e aumentar a estabilidade das suspensões coloidais. Conforme citado na seção 2.4, a ação destes materiais reduz a aglomeração das partículas (BRAGANÇA; BERGMANN, 2009). Desta forma, o LI A1 pode atuar como um agente defloculante em LPs através do fator estérico, onde sua cadeia interage com as partículas das MOF barrando as forças de atração entre elas através de impedimento físico, ao passo em que compõe a fase líquida dos sistemas. A formação de interações intermoleculares e eletrostáticas entre o LI A1 e os grupos funcionais das MOFs dificulta a união das partículas, melhorando o alinhamento das redes e reduzindo a viscosidade dos sistemas LP/ZIF-8 e LP/ZIF-7. Neste caso, a energia total de interação é positiva, com as energias repulsivas sendo mais intensas que as atrativas e a barreira de potencial sem ser ultrapassada no sistema. Além disso, pode ter havido um empilhamento $\pi \rightarrow \pi$ com os orbitais das ligações π dos anéis aromáticos dos MOFs sobrepostos aos da LI A1. A ZIF-7 gerou um líquido menos viscoso do que o ZIF-8 quando adicionado ao LI A1. A geometria, a maior disponibilidade de sítios ativos e os dois tipos de poros na ZIF-7 indicam que havia mais possibilidades de interações com as cadeias zwitteriônicas no LI A1. Isto levou a um maior efeito defloculante do líquido iônico com ZIF-7 que, por conter mais sítios de interação, gerou um melhor empacotamento da rede.

A relação entre a tensão de cisalhamento e a taxa de deformação foi linear, tanto para o LI A1 quanto para os sistemas LP/ZIF-8 e LP/ZIF-7, resultando numa viscosidade constante com o aumento da tensão que não variou ao longo do tempo. O LI A1 é, portanto, classificado como um fluido newtoniano, tendo o índice de comportamento do fluido n igual a 1 se aplicado o modelo Power-Law, o qual determina o comportamento reológico e classifica o fluido, conforme citado na seção 2.4. Neste caso, os sistemas de MOFs com LI A1 mantiveram esta característica reológica, pois os LPs também apresentam comportamento de líquidos newtonianos.

A formação de líquidos newtonianos à base de Zn-MOFs facilita, por exemplo, a sua aplicação em processos industriais de fluxo contínuo, uma vez que o fluxo do líquido ao longo do processo, a uma dada temperatura, não altera a sua viscosidade. No entanto, avaliando o comportamento dos líquidos na faixa de taxa de cisalhamento de 1 a 5 s⁻¹, nota-se que a viscosidade demonstrou uma pequena variação. Conforme os gráficos mostrados na Figura 48 no Apêndice C, observou-se um leve aumento da viscosidade seguido de uma diminuição até atingir a taxa de cisalhamento de valor 1 s⁻¹, sendo a redução na viscosidade de 4,24% para o LI A1, 13,97% para o LP/ZIF-8 e de 46,15% para o LP/ZIF-7. Quando a taxa de cisalhamento ultrapassa o valor 1, a viscosidade atinge um comportamento newtoniano, permanecendo constante. A variação inicial pode ser decorrente de instabilidade do equipamento no início da análise ou decorrente do efeito de *shear thinning* causado pelo alinhamento das moléculas no início do experimento.

O estudo da variação da viscosidade em função da concentração de MOF no líquido também foi realizado (Figura 30). À medida em que a concentração de MOF aumentou de 1% para 5% (m/v), a viscosidade aumentou para a ZIF-7 (conforme esperado) e diminuiu para a ZIF-8 e, o que foi o oposto do previsto, uma vez que o aumento da concentração dificultaria o controle da aglomeração das partículas e causaria o aumento da viscosidade. No entanto, quando a concentração aumentou de 5% para 10%, a viscosidade aumentou significativamente, desviando-se do comportamento anômalo. Isto pode ser explicado pelo fato de que as cadeias dos líquidos iônicos podem sofrer mudanças conformacionais moleculares, de acordo com as interações realizadas, gerando anormalidades no comportamento reológico (PHILIPPI; WELTON, 2021). A variação na conformação molecular de líquidos iônicos imidazólicos, como obtido por Hiroshi Abe, pode interferir nas posições suscetíveis às ligações de hidrogênio e nas fases metaestáveis da estrutura (ABE, 2021). A variação da concentração da MOF pode gerar um alinhamento do LI A1 em uma conformação molecular diferente e, conseqüentemente, alterar a viscosidade do líquido. Além disso, o aumento da viscosidade para os líquidos no intervalo entre 5 a 10% de MOF indica um menor controle de aglomeração das partículas, fazendo com que o sistema possa atingir níveis de instabilidade coloidal e sedimentação em concentrações maiores que 10% (m/v) de MOF, uma vez que um número cada vez maior de partículas se chocando aumenta a energia de atração entre elas e a viscosidade do sistema até o limite de saturação.

Figura 30 - Variação da viscosidade com a concentração de MOF nos líquidos.



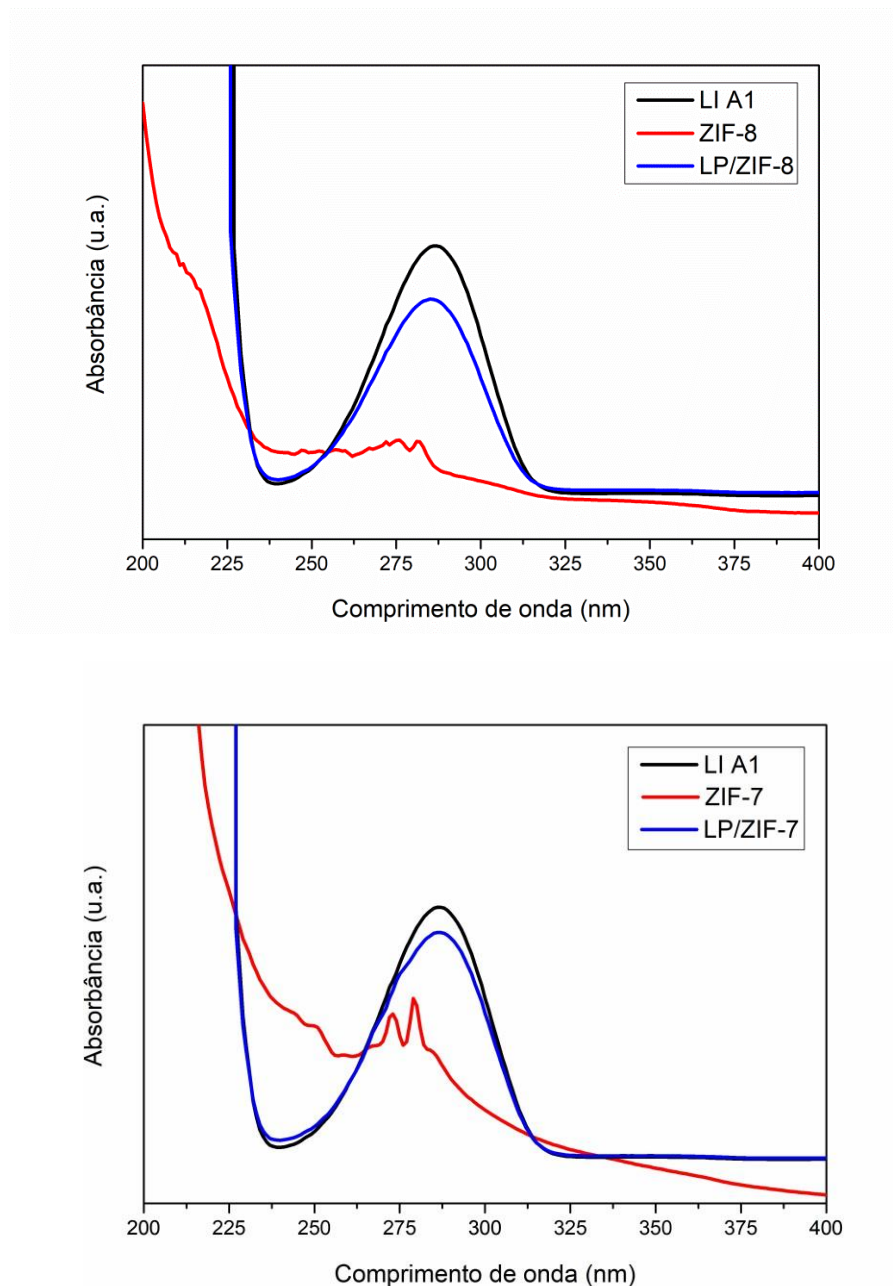
Fonte: A autora (2024).

5.5 PROPRIEDADES ÓPTICAS DOS MATERIAIS

5.5.1 Estudo da absorção e da fluorescência

Os resultados obtidos a partir da análise da espectroscopia de absorção na região do UV-visível e da fotoluminescência no estado líquido estão descritos nas Figuras 31 e 32. A Figura 31 mostra o espectro de absorção comparativo obtido para as MOFs e os líquidos LP/ZIF-8 E LP/ZIF-7 com MOF a 10% (m/v). As bandas que aparecem a 214 e 280 nm no espectro da ZIF-8 foram atribuídas às transições $\pi \rightarrow \pi^*$ e $n \rightarrow \pi^*$ dos grupos cromóforos do anel imidazol ($C=C$ e $C-N$), respectivamente (BISWAL, 2013). O espectro do LI A1 apresentou uma banda intensa na mesma região da MOF (280 nm), referente às transições de elétrons livres não-ligantes do grupo imidazol, e uma banda com elevada intensidade nas regiões abaixo de 200 nm referente à transição eletrônica da dupla ligação no anel imidazol (TANABE, 2016). O LP/ZIF-8 apresentou uma absorção semelhante à do LI A1. Com um desvio sutil de 2 nm para o azul e uma intensidade mais baixa, isto foi atribuído a interações intermoleculares com o grupo imidazol. No caso da ZIF-7, as bandas a 272 e 279 nm foram associadas a transições de elétrons nos grupos insaturados do anel benzênico ($\pi \rightarrow \pi^*$) e a elétrons disponíveis no anel imidazol ($n \rightarrow \pi^*$) (BHATT, 2023). A banda de absorção do LP/ZIF-7 apareceu na mesma região que a do LI A1, mas com menor intensidade, como no caso do LP/ZIF-8.

Figura 31 - Espectros de absorção na região do UV-Vis comparativos para o LP/ZIF-8 (acima) e o LP/ZIF-7 (abaixo).

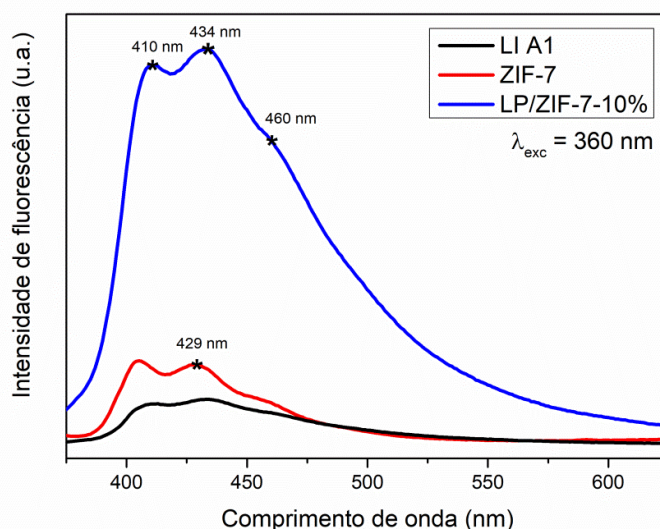
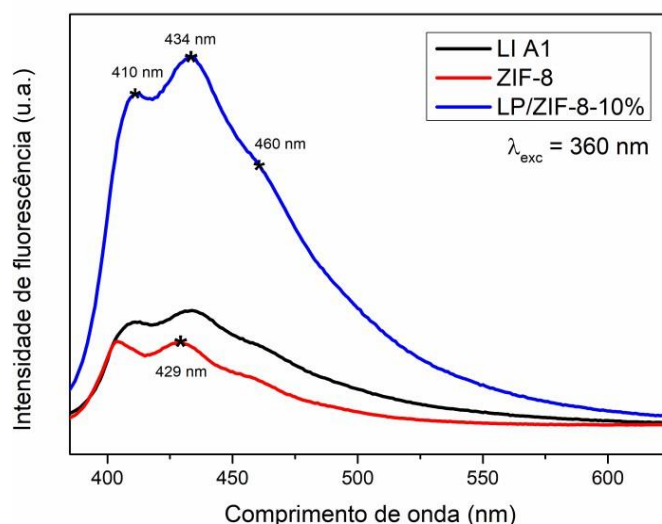


Fonte: A autora (2024).

Já os espectros de fotoluminescência da Figura 32 mostram a formação de uma banda de emissão larga com 3 progressões vibrônicas a 410, 434 e 429 nm para a ZIF-8, com excitação a 360 nm. Esta banda foi atribuída à transição eletrônica $\pi^* \rightarrow \pi$ no anel imidazol (PAN, D. et al., 2018). Para o LI A1, apareceram 2 bandas semelhantes e o mesmo ombro (410, 434 e 460 nm), mas numa região ligeiramente mais deslocada para o vermelho e muito mais intensa. O LP/ZIF-8 foi obtido com o

mesmo perfil de fluorescência que o LI A1, mas com uma intensidade mais elevada devido às interações com a estrutura da MOF. Sob excitação a 280 nm (região de absorção), o LP/ZIF-8 não apresentou bandas de emissão, o que indica que as transições neste comprimento de onda resultaram em um decaimento não-radiativo. Nos espectros obtidos para a ZIF-7 e o LP/ZIF-7, observou-se o mesmo comportamento e perfil de emissão. A ZIF-7 apresentou bandas de emissão mais intensas do que o LI A1 e o LP/ZIF-7 apresentou bandas de emissão mais intensas do que o LP/ZIF-8, o que é consistente com a sua menor viscosidade (mais interações formadas na estrutura).

Figura 32 - Espectros de fluorescência comparativos para o LP/ZIF-8 (acima) e o LP/ZIF-7 (abaixo).

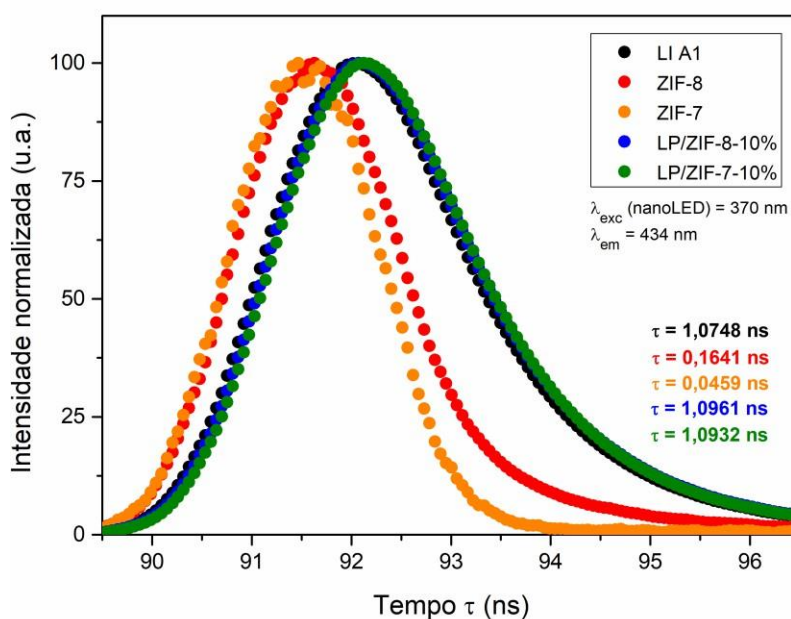


Fonte: A autora (2024).

5.5.2 Perfil de decaimento da emissão

O tempo de emissão de fluorescência τ dos sistemas LP/ZIF-8 e LP/ZIF-7 (MOF a 10% - m/v) foi avaliado para a progressão vibrônica de maior intensidade (434 nm), vista na Figura 32, com excitação por um nanoLED a 370 nm (impulsos a 372 nm) (Figura 33). Verifica-se que a presença de MOFs no LI A1 provocou um aumento mínimo, mas não significativo, do tempo de vida de fluorescência dos LPs, tendo em vista que o percentual de líquido iônico é muito mais elevado nos sistemas; o efeito do LI A1 foi superior ao das MOFs. Isto também pode ser observado pelo fato de todos os sistemas apresentarem um decaimento mono-exponencial, incluindo os LPs (esperava-se que estes originassem um decaimento bi-exponencial, proveniente da combinação do MOF e do LI A1).

Figura 33 - Curva de decaimento da emissão para os sistemas.

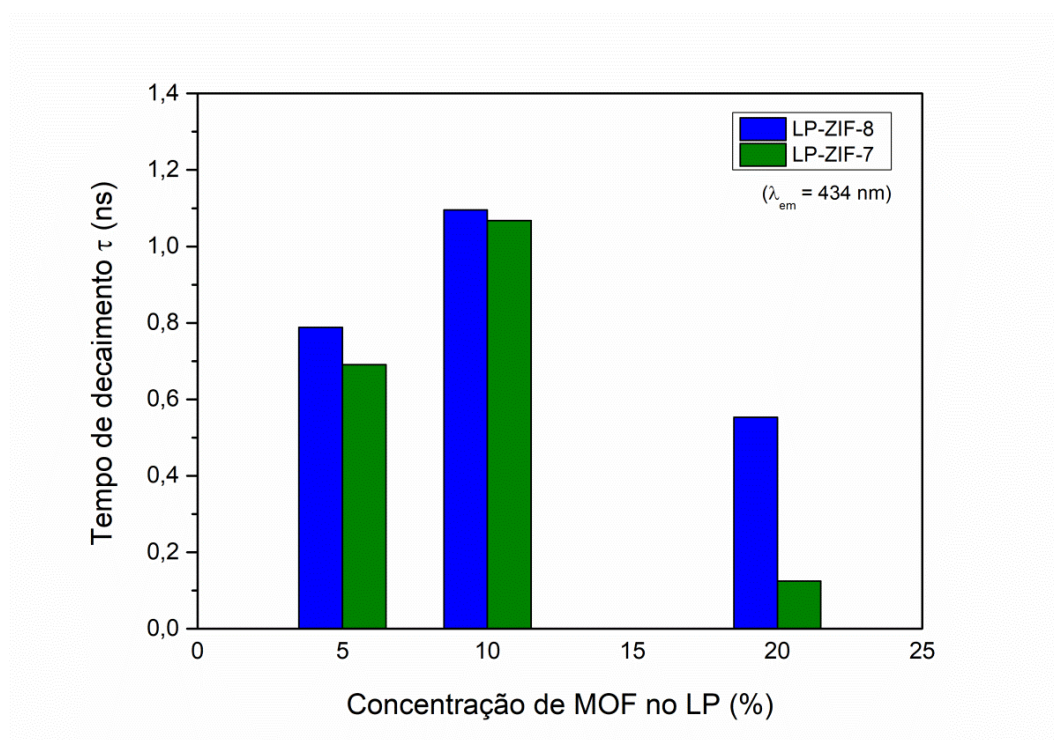


Fonte: A autora (2024).

Por outro lado, a Figura 34 mostra a variação do tempo de decaimento da fluorescência em função das variações na concentração de MOF (5, 10 e 20%, m/v) para a emissão de LP com ênfase em 434 nm. Quando a concentração de MOF foi aumentada de 5 para 10%, houve um aumento sutil no tempo de vida para ambos os líquidos, demonstrando que quanto mais partículas de ZIF-8 ou ZIF-7 presentes no

meio, maior a possibilidade de ocorrerem mais vibrações nos ambientes onde a MOF interagiu com LI A1, intensificando a fluorescência por mais tempo (TRIFOI, 2022). Por outro lado, quando a concentração de MOF foi aumentada de 10 para 20%, houve uma redução no tempo de vida da emissão, especialmente no caso do LP/ZIF-7. Como mencionado na seção 5.1, a formação de LPs com 20% de MOF gerou líquidos bifásicos, com a sedimentação da MOF ocorrendo em poucos minutos. Portanto, pode-se dizer que a diminuição do tempo de decaimento no sistema com 20% de MOF se deveu à precipitação natural das partículas no meio. Isto indica que se a concentração de partículas de Zn-MOF exceder o ponto de saturação e estabilidade no sistema líquido, torna-se mais difícil controlar a formação de aglomerados e, conseqüentemente, a estabilidade coloidal dos sistemas é perdida, resultando em precipitação (SHANG; SUN, 2023). Através da Figura 34, nota-se também que esta concentração de saturação é menor para a ZIF-7 no LI A1 do que para a ZIF-8 no mesmo líquido.

Figura 34 - Gráfico da variação do tempo de emissão em função da concentração de MOF no LP.



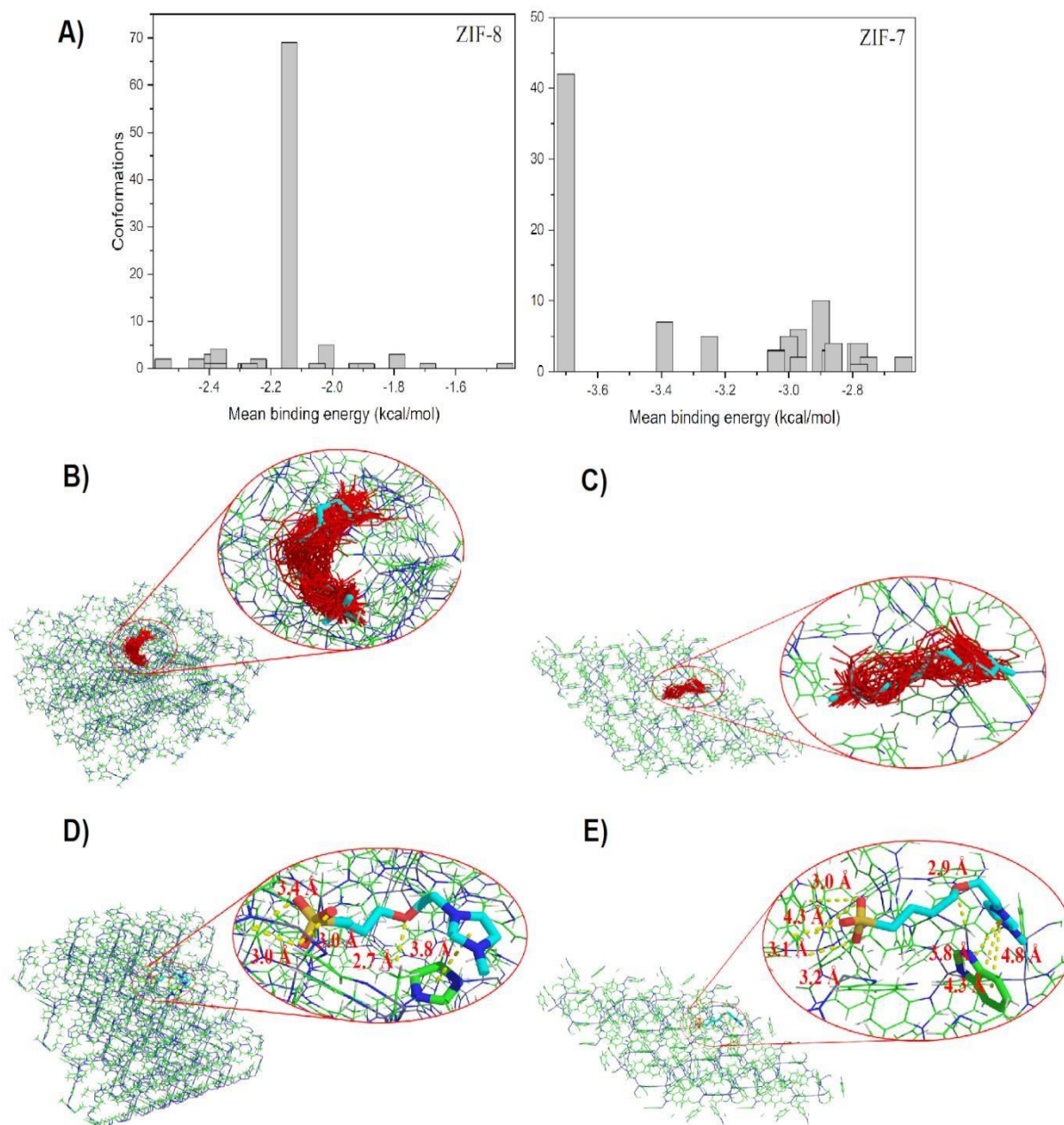
Fonte: A autora (2024).

5.6 DOCKING MOLECULAR – ESTUDO DAS INTERAÇÕES ENTRE O LI E AS Zn-MOFs

De acordo com as características intrínsecas dos sistemas avaliados (LP/ZIF- 8 e LP/ZIF-7), estima-se que a LI A1 não penetra nos poros das MOFs, conforme mencionado anteriormente. Portanto, sugere-se que a interação ocorreu na superfície; para os cálculos de *Docking*, as macromoléculas tiveram suas células unitárias replicadas para melhor representar a superfície de interação.

Como o LI A1 possui tratamento flexível de ângulos e diedros, diferentes conformações foram geradas e consideradas durante a amostragem conformacional e os cálculos de energia. Foram avaliadas 100 conformações, classificadas por ordem crescente de energia de interação e agrupadas num gráfico de barras com base no erro médio de sobreposição, como se mostra na Figura 35A. Os gráficos mostraram inicialmente a baixa energia obtida para os cálculos de interação, indicando que ambos os sistemas interagiram bem. Analisando-os separadamente, observa-se que, para o caso da interação com a ZIF-8, 69% das estruturas apresentaram conformações semelhantes, com um erro de sobreposição inferior a 2 Å e uma energia de ligação média de -2,14 kcal/mol. Para o caso da interação com a ZIF-7, o maior agrupamento correspondeu a 42% das conformações com uma energia média de -3,70 kcal/mol, que também teve uma energia média mais baixa do que para a ZIF-8. Vale a pena mencionar que os agrupamentos com menos conformações tinham pontos de interação semelhantes e, portanto, energias favoráveis.

Figura 35 - Gráficos de barras mostrando o agrupamento de diferentes conformações simuladas na interação do LI A1 com as Zn-MOFS (A); Superposição das 69 conformações que representaram o maior agrupamento no cálculo de acoplamento para o sistema LP/ZIF-8 (B) e 43 para o sistema LP/ZIF-7 (C) com a estrutura de energia mais baixa destacada em ciano; Distâncias de interação entre a conformação de energia mais baixa em LP/ZIF-8 (D) e LP/ZIF-7 (E) obtidas a partir da simulação de acoplamento do agrupamento com 69 % e 43 % das conformações, respectivamente.

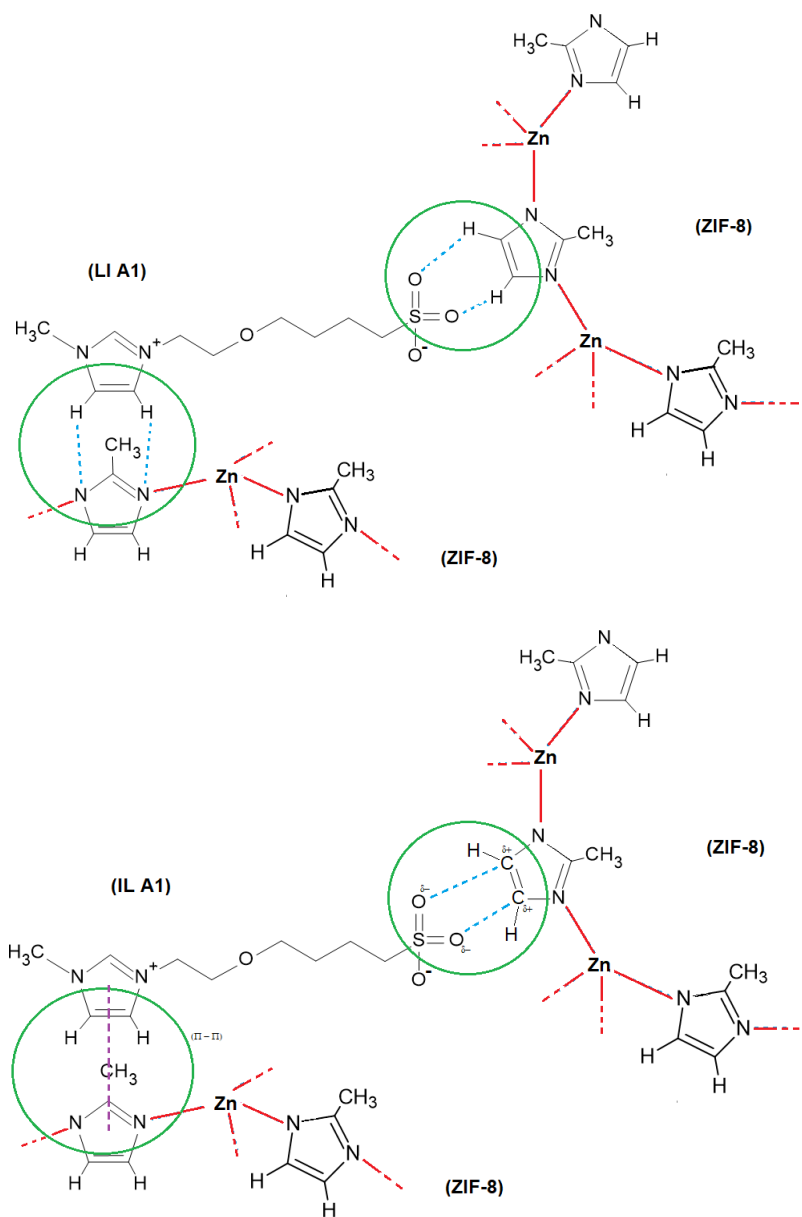


Fonte: Larissa T. de Jesus (2024).

As Figuras 35B e 35C mostram todas as conformações sobrepostas para ambas as estruturas dos clusters com o maior número de conformações (com a estrutura de menor energia para o respectivo grupo destacada na cor ciano). Nos dois

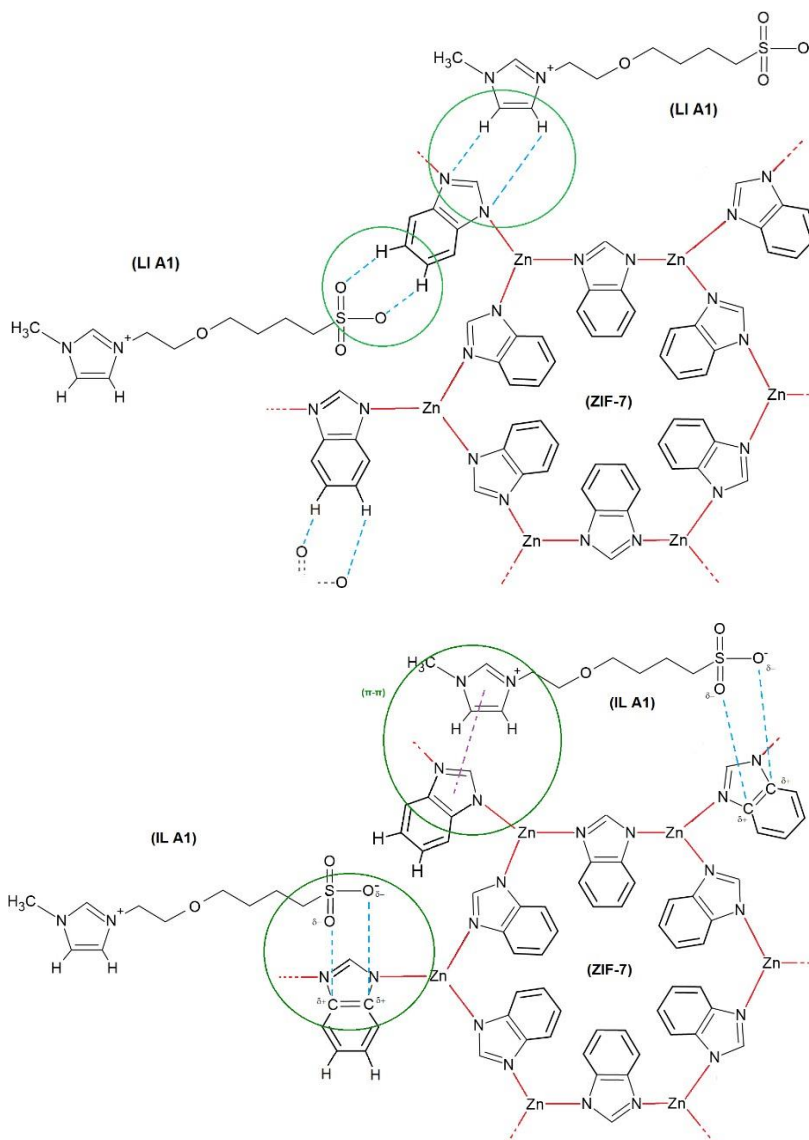
sistemas avaliados, a conformação de mais baixa energia dentro de cada grupo foi utilizada para avaliar os tipos de interações. No caso da ZIF-8, a conformação do LI A1 com a energia de interação mais baixa é apresentada na Figura 35D, com uma energia de -2,47 kcal/mol. Para a ZIF-7, a conformação com a menor energia é mostrada na Figura 35E, com uma energia de -4,03 kcal/mol. Analisando os pontos de interação observados nas figuras das várias conformações agrupadas e a baixa energia calculada, assumiu-se que as conformações das Figuras 35D e 35E representavam os modos mais prováveis de interação entre o LI A1 e as MOFs ZIF-8 e ZIF-7. Em ambos os casos, verificaram-se interações de van der Waals, interações hidrofóbicas e empilhamento $\pi \rightarrow \pi$, tal como referido na seção 5.4. A ligação também mostra que a estrutura da ZIF-7 tem dois anéis aromáticos, gerando a dupla possibilidade de empilhamento $\pi \rightarrow \pi$, em comparação com a ZIF-8, que tem apenas um anel. As figuras 36 e 37 ilustram as interações que podem ocorrer entre as MOFs e o LI A1 na formação dos sistemas LP/ZIF-8 e LP/ZIF-7, respectivamente, demonstrando a formação de ligações de H não-clássicas, empilhamentos $\pi \rightarrow \pi$ e interações de van der Waals (dipolo-dipolo). A menor energia de interação obtida confirma, assim, os resultados experimentais relativos à viscosidade dos sistemas, com a ZIF-7 formando um líquido menos viscoso, dado que o seu maior número de pontos de interação permite que as cadeias de LI A1 assumam posições estáveis mais distintas durante o cisalhamento do fluido.

Figura 36 - Ilustração das ligações de H não-clássicas (acima) e de empilhamento $\pi \rightarrow \pi$ juntamente com interações dipolo-dipolo (abaixo) na estrutura do LP/ZIF-8.



Fonte: A autora (2024).

Figura 37 - Ilustração das ligações de H não-clássicas (acima) e de empilhamento $\pi \rightarrow \pi$ juntamente com interações dipolo-dipolo (abaixo) na estrutura do LP/ZIF-7.



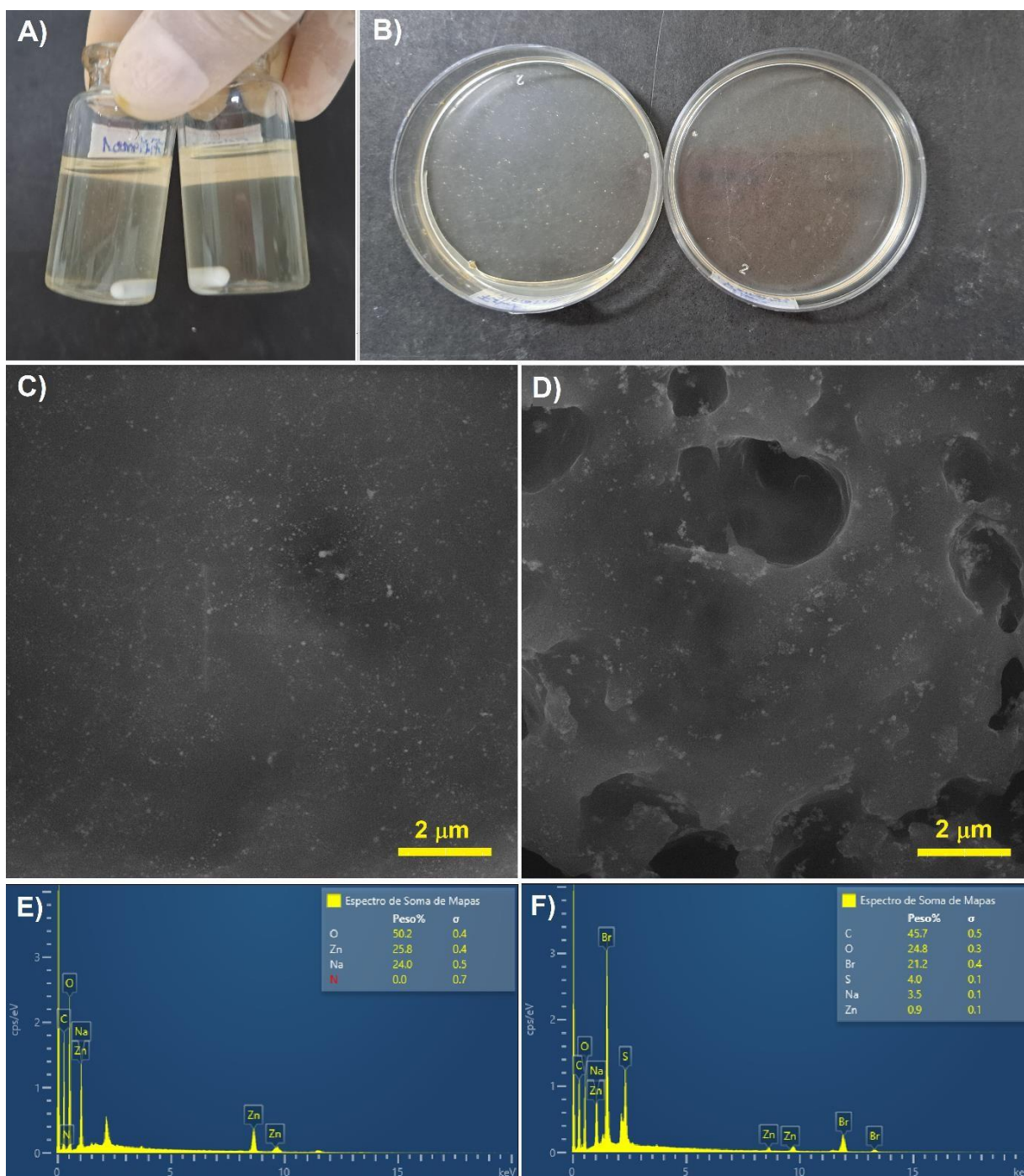
Fonte: A autora (2024).

Além da realização do cálculo 1SCF para obter a geometria inicial da ZIF-8 e da ZIF-7, foram previamente efetuados cálculos de otimização utilizando métodos semi-empíricos e através da sobreposição das estruturas verificou-se que o erro associado era muito pequeno, conforme a Figura 49 disposta no Apêndice D. Como se pretendia com toda a modelação apenas avaliar os pontos de interação e energia associada na interação entre as MOFs e o LI A1, e a parte estrutural da macromolécula não sofreu alterações significativas na sua disposição espacial, optou-se por utilizar o sistema fornecido na base de dados cristalográfica.

5.7 DISPERSÃO DO SISTEMA LP/ZIF-8 EM FILMES DE HIDROGEL

As soluções de alginato preparadas com a ZIF-8 e com o LP/ZIF-8 (MOF a 5% - m/v) são apresentadas na Figura 38A. A presença de partículas de ZIF-8 suspensas na solução gelificada pode ser vista (esquerda), enquanto no caso da solução contendo LP/ZIF-8, as partículas de MOF dispersas não são visíveis a olho nu (direita). A secagem das soluções nas placas resultou em películas flexíveis que podem ser dobradas porque sua superfície não é suficientemente rígida para que se quebrem facilmente. Além disso, a superfície do filme contendo o LP/ZIF-8 é mais uniforme do que no caso das partículas dispersas de ZIF-8 no alginato, onde havia uma distribuição de pontos pela superfície referente aos aglomerados de partículas formados, como mostra a Figura 38B. As Figuras 38C e 38D mostram as imagens de MEV obtidas sob ampliação de 50 kx para os filmes contendo ZIF-8 e LP/ZIF-8. A quantidade de partículas visíveis na superfície filme contendo o LP/ZIF-8 é menor, indicando que um grande percentual de cristalitos de MOF ficou retido no interior da matriz polimérica gelificada do alginato, sendo estabilizada pelas cadeias de LI A1.

Figura 38 - Soluções de alginato com ZIF-8 (esquerda) e com LP/ZIF-8 (direita) (A); Filme contendo ZIF-8 (esquerda) e contendo LP/ZIF-8 (direita) (B); Imagens de MEV com magnificação de 5k obtidas para o filme com ZIF-8 (C) e com LP/ZIF-8 (D); Espectros EDS obtidos para os filmes com a ZIF-8 (E) e com o LP/ZIF-8 (F).



Fonte: A autora (2024).

Espectros de EDS foram obtidos para identificar os elementos químicos na composição de algumas regiões da superfície dos filmes. Para o filme contendo ZIF-8 (Figura 38E), foram obtidos percentuais em massa de oxigênio e sódio referentes à

rede polimérica de alginato de sódio, e um percentual de Zn que evidencia a presença de partículas de ZIF-8 dispersas no material. Por outro lado, o percentual de Zn foi visivelmente menor em várias regiões da superfície do filme contendo LP/ZIF-8, confirmando o confinamento da MOF no interior da matriz polimérica do filme que tem aproximadamente 0,5 mm de espessura (Figura 38F). Dhan P. Gautam et al., por exemplo, desenvolveram beads de alginato contendo nanopartículas de ZnO para investigar a redução de gases de efeito estufa em resíduos de suínos. Da mesma forma, as imagens de MEV obtidas para estes beads indicaram que as nanopartículas de ZnO estavam aprisionadas no interior, entre as camadas de polímero de alginato, uma vez que não foi possível observá-las à superfície. Por outro lado, os espectros de EDS mostraram a presença de Zn nas camadas superficiais, o que revela a presença de nanopartículas de ZnO no seu material (GAUTAM, 2016). Neste caso, a utilização de MOF na forma de LP/ZIF-8 provoca a sua fixação na matriz polimérica do filme, devido a uma melhor dispersão das nanopartículas no interior da matriz de hidrogel.

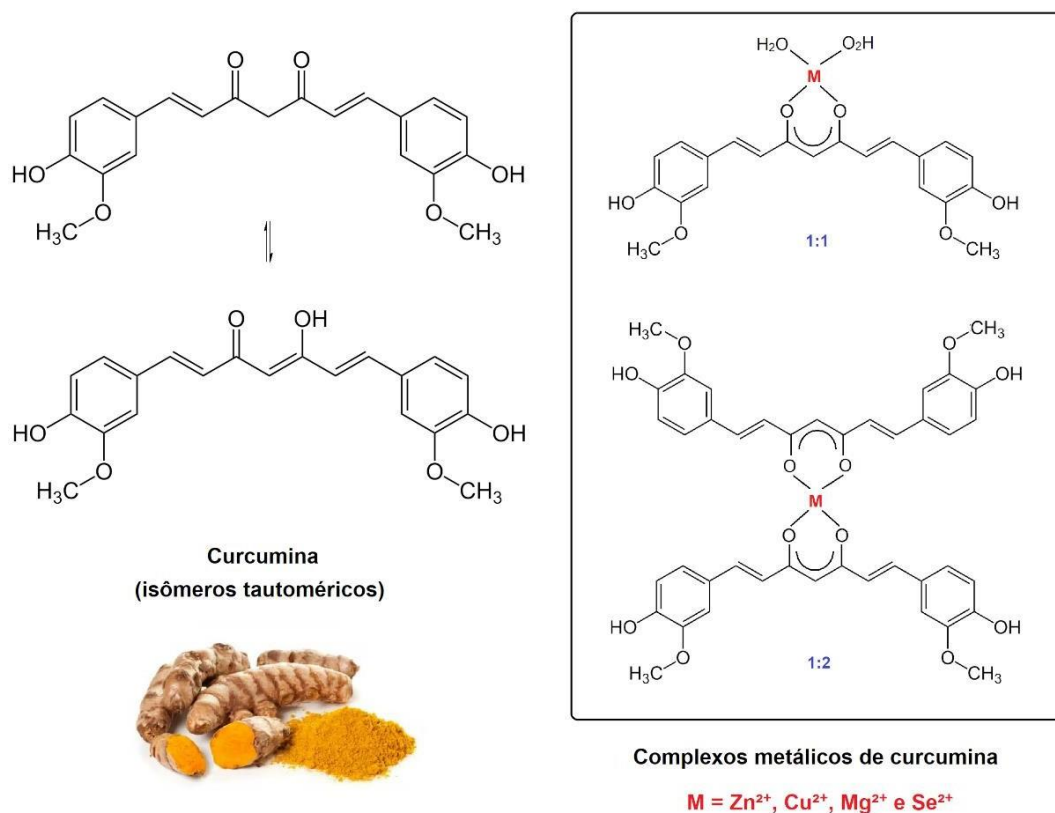
Os percentuais em massa de bromo e enxofre obtidos no espectro da Figura 38F são provenientes da cadeia zwitteriônica do LI A1 e encontram-se distribuídos pela superfície gelificada. Os espectros de EDS mostram que a estabilização das redes de MOF por interações com o líquido iônico melhorou a sua dispersibilidade e distribuição na superfície dos filmes de hidrogel.

5.8 APLICAÇÃO DO LÍQUIDO LP/ZIF-8 COMO AGENTE FACILITADOR NUMA REAÇÃO DE REDUÇÃO DE RADICAIS LIVRES

5.8.1 Complexo Cu^{2+} @curcumina antioxidante

A curcumina é um composto polifenólico natural extraído da *Curcuma longa* (açafrão-da-terra) e faz parte do grupo de componentes bioativos metabólitos chamados curcuminoides. Apresenta uma coloração característica amarelo-alaranjada responsável pela cor do açafrão e tem sido amplamente utilizada como um corante e em produtos com propriedades medicinais, já que apresenta ação antioxidante, anti-inflamatórias, dentre outras (PRIYADARSINI, 2014). Sua estrutura é constituída de vários grupos funcionais como enol, fenol, dicetona, existindo em duas formas tautoméricas (dicetona e ceto-enol), conforme a Figura 39. Por conter a presença de grupos α , β -insaturados e β -dicetona, a curcumina pode ser aplicada como um agente quelante para a complexação com íons metálicos, que resulta no aumento da sua estabilidade em água ou meios neutros e alcalinos (KUMAR, 2021). Além disso, a eficácia do efeito antioxidante da curcumina pode ser melhorada na complexação com íons de metais de transição bivalentes, como Zn^{2+} , Cu^{2+} , Mg^{2+} e Se^{2+} (Figura 39), podendo ocorrer em duas geometrias quadradas planas diferentes, formando complexos 1:1 (com íons Cu^{2+} e Mg^{2+} , por exemplo) e 1:2 (com íons Zn^{2+} e Se^{2+} , por exemplo), o que depende da eletronegatividade e da configuração eletrônica do íon. (ZEBIB; MOULOOUNGUI; NOIROT, 2010).

Figura 39 - Estrutura da curcumina em suas formas tautoméricas (esquerda); Estrutura dos complexos de curcumina com íons de metais de transição bivalentes nas duas geometrias possíveis (direita).



Fonte: A autora (adaptado de BAGCHI, 2015).

Entre os diferentes complexos de metal-curcumina, o complexo de Cu²⁺@curc recebeu imensa importância pelas suas diversas aplicações biológicas, já que a interação entre o Cu²⁺ e a curcumina intensifica suas propriedades medicinais, atuando também como um simulador da enzima superóxido dismutase devido às possíveis reações de transferência de elétrons com os íons superóxido. Além disso, o complexo de Cu²⁺@curc apresenta uma ação antioxidante ampliada em relação à curcumina em testes de redução de radicais livres, por exemplo, o que tem atraído muito interesse nos últimos anos (BAGCHI, 2015).

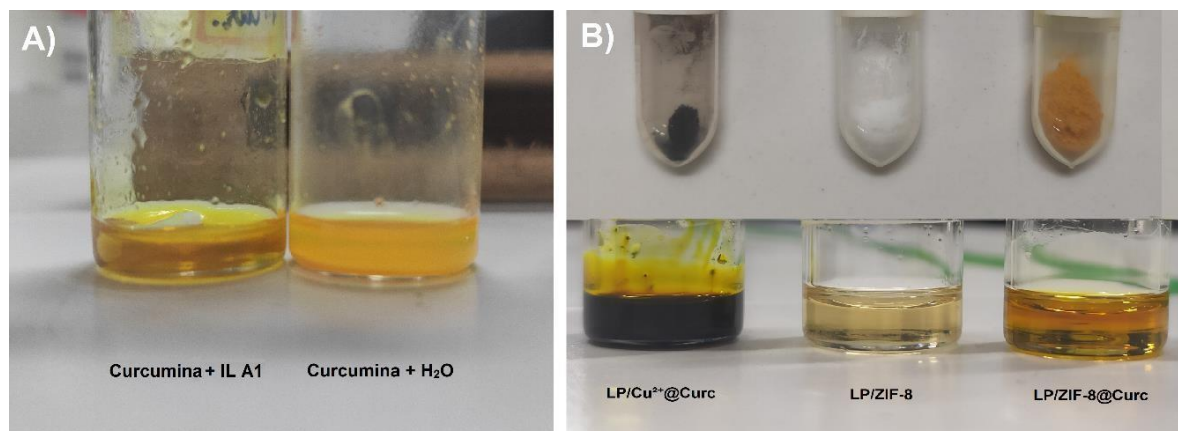
Conforme a metodologia descrita na seção 4.2.8.1, o complexo de Cu²⁺@curc foi sintetizado neste trabalho a fim de se comparar sua ação antioxidante com os compósitos de LPs também formados com a curcumina. A sua síntese resultou num pó fino e denso de coloração roxa após total secagem, conforme a Figura 40 mostrada na próxima seção, o qual seguiu para os testes de redução de radicais livres de DPPH.

5.8.2 Compósito ZIF-8@curc e LP/ZIF-8@Curc

O compósito ZIF-8@curc foi sintetizado conforme a seção 4.2.8.2, onde foram geradas interações entre a curcumina e os íons de Zn^{2+} da MOF num processo de complexação. A formação do ZIF-8@curc *in situ* gerou um pó de coloração alaranjada viva, diferentemente da ZIF-8 isolada que apresenta coloração branca e da curcumina, que apresenta coloração amarelada viva, como mostra a Figura 40B. Como citado anteriormente, os complexos metálicos de Zn^{2+} com curcumina também apresentam efeito antioxidante. Já o complexo de Cu^{2+} @curc apresentou coloração roxa. A curcumina é solúvel na maioria dos solventes orgânicos, lipídicos e soluções micelares, sendo pouco solúvel em água. Já os complexos metálicos de curcumina são insolúveis em alguns solventes orgânicos. No entanto, devido às suas propriedades anfífilas e aos seus grupos funcionais carregados, o LI A1 apresenta a capacidade de dissolver bem tanto a curcumina quanto os complexos metálicos de Cu^{2+} e de Zn^{2+} , por exemplo. A Figura 40A mostra a curcumina dissolvida no LI A1, formando uma solução homogênea, e em suspensão na água.

Neste caso, a formação do LP/ZIF-8@curc (seção 4.2.8.3) através das interações com o LI A1 gerou um líquido alaranjado com viscosidade e aparência semelhantes às do LP/ZIF-8, conforme a Figura 40B. A estabilidade coloidal também foi semelhante, com as partículas do compósito suspensas no líquido que permaneceu monofásico e estável nos 30 dias em que se manteve em repouso, seguindo para as análises com radicais livres. O LI A1 também foi adicionado ao complexo de Cu^{2+} @curc, formando um líquido marrom escuro com mesma viscosidade do LP/ZIF-8. A dissolução do complexo ocorreu imediatamente após ser submetido ao banho ultrassônico com o LI A1, formando o sistema que foi chamado de LP/ Cu^{2+} @curc para efeito de comparação e por ser utilizada a mesma metodologia na sua formação. Comparou-se, então, os efeitos do complexo Cu^{2+} @curc sintetizado anteriormente com os do compósito ZIF-8@curc através da formação de sistemas baseados no LI A1.

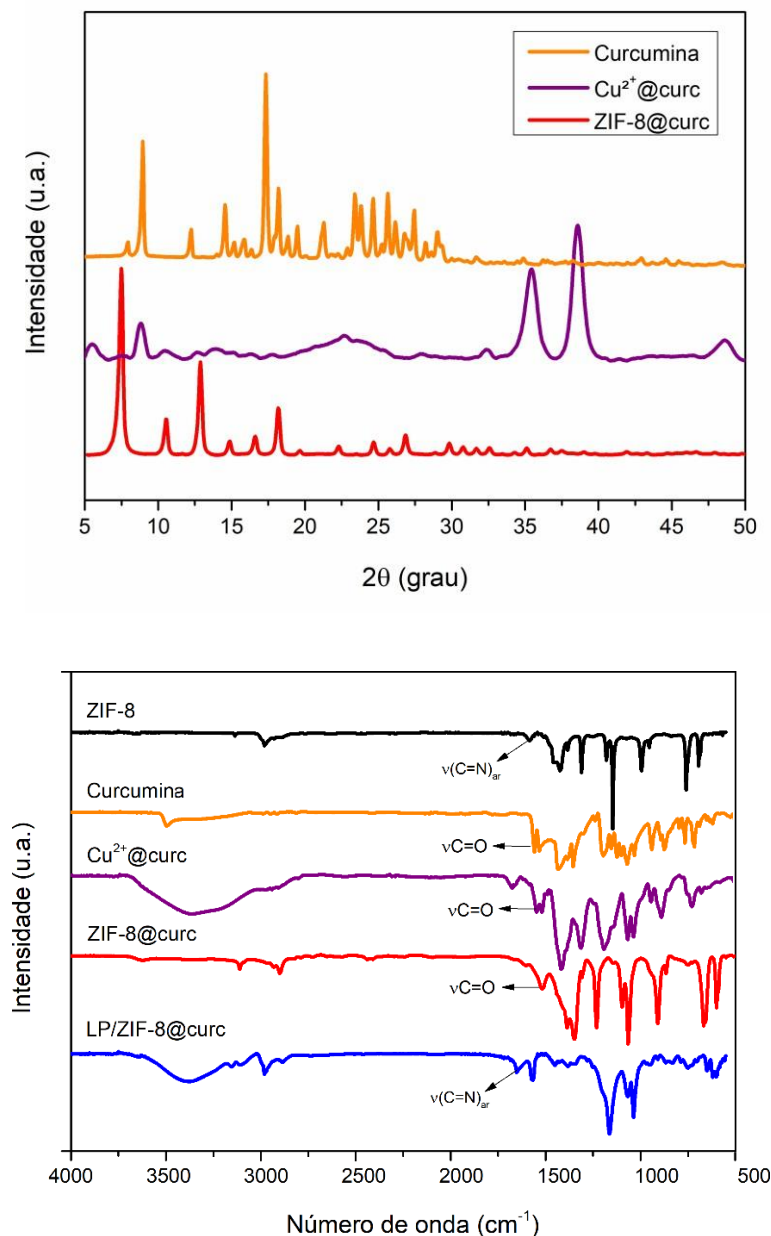
Figura 40 – Dissolução da curcumina no LI A1 e em água (A); Comparação entre a ZIF-8, o complexo Cu^{2+} @curc e o compósito ZIF-8@curc (amostras obtidas em pó) e a formação dos sistemas líquidos dos três materiais formados com o LI A1.



Fonte: A autora (2024).

Difratogramas de raios-X de pó foram obtidos para a curcumina, o complexo Cu^{2+} @curc e o compósito ZIF-8@curc, assim como espectros de FTIR e curvas de TGA para análise estrutural e caracterização, conforme a Figura 41. Os resultados dos padrões de DRX obtidos indicam que o compósito ZIF-8@curc apresenta uma fase que se assemelha à da ZIF-8 demonstrado em seções anteriores, com todos os picos obtidos para a MOF, mostrando que a complexação com a curcumina não alterou sua estrutura e arranjo cristalino. Já a partir dos espectros de FTIR, nota-se uma banda evidente em 1629 cm^{-1} para a curcumina referente ao estiramento da ligação R-HC=O proveniente das carbonilas dos grupos dicetona, a qual sofreu um deslocamento tanto para o complexo quanto para o compósito. No caso do complexo Cu^{2+} @curc, a complexação da carbonila com o Cu^{2+} gerou um deslocamento de $\Delta\nu = 16\text{ cm}^{-1}$ nesta banda (sendo $\Delta\nu$ o deslocamento do número de onda da vibração resultante da absorção de infravermelho), enquanto para o caso do compósito ZIF-8@curc, as interações da carbonila com o Zn^{2+} gerou um deslocamento de $\Delta\nu = 44\text{ cm}^{-1}$. No geral, o espectro da ZIF-8@curc indicou a presença das bandas referentes à MOF ZIF-8 e também de bandas da curcumina deslocadas. O espectro do sistema líquido LP/ZIF-8@curc apresentou o mesmo perfil do LP/ZIF-8, com as bandas características do LI A1 evidenciadas e o deslocamento do estiramento da ligação do grupo imidazol evidenciado. Isto indica que do mesmo modo que no LP/ZIF-8 com a ZIF-8, e espectro do LI A1 se sobressai ao do compósito ZIF-8@curc em suspensão.

Figura 41 - Difratogramas obtidos para a curcumina, o complexo $\text{Cu}^{2+}@\text{curc}$ e o compósito ZIF-8@curc (acima); espectros de FTIR comparativos obtidos para a ZIF-8, a curcumina, o complexo $\text{Cu}^{2+}@\text{curc}$, o compósito ZIF-8@curc e o sistema líquido LP/ZIF-8@curc (abaixo).

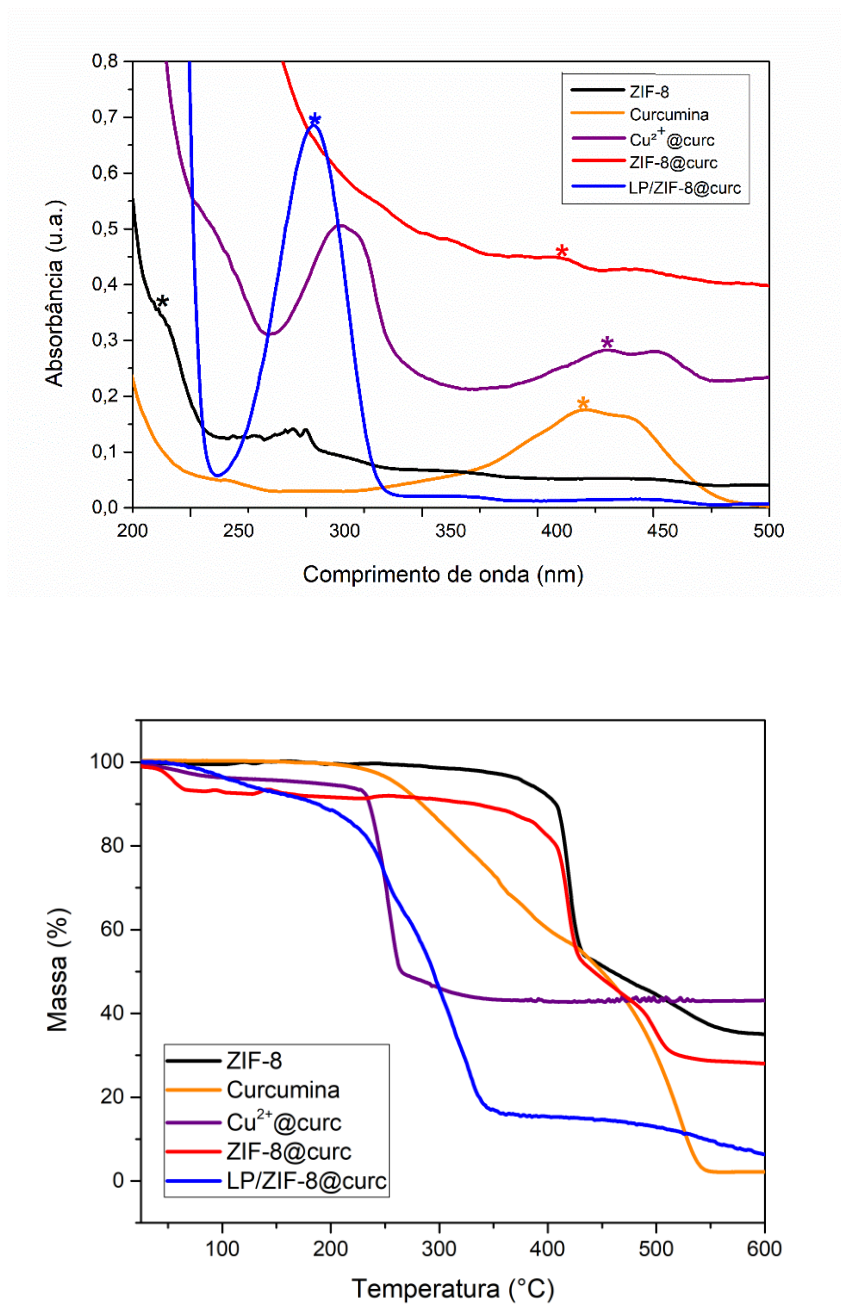


Fonte: A autora (2024).

Os espectros de absorção na região do UV-Vis obtidos para os sistemas em etanol são mostrados na Figura 42. A curcumina apresentou um máximo de absorção em 419 nm atribuído à transição eletrônica $\pi \rightarrow \pi^*$, evidenciado com um asterisco. Já o complexo $\text{Cu}^{2+}@\text{curc}$ mostrou uma absorção deslocada pro vermelho 6 nm, enquanto o compósito ZIF-8@curc mostrou uma absorção sutil porém deslocada pro

azul 2 nm, referente às interações da ZIF-8 com a curcumina, assim como obtido no trabalho de Bachar Zebib, Zéphirin Mouloungui e Virginie Noirot (ZEBIB; MOULOUGUI; NOIROT, 2010) para os complexos metálicos de Cu^{2+} e Zn^{2+} de curcumina. Estes deslocamentos são atribuídos à transferência de carga da curcumina $\rightarrow$ metal (M^{2+}) específicos para cada metal e complexo formado. O sistema líquido LP/ZIF-8@curc mostrou um máximo de absorção de 285 nm, enquanto o LP/ZIF-8 um máximo de 278 (conforme a seção 5.5.1), indicando um deslocamento pro vermelho referente às interações da curcumina presente compósito com o LI A1. Porém, do mesmo modo que nos espectros de FTIR, o perfil das curvas se assemelha ao do LI A1 que se sobressai ao das partículas suspensas em algumas análises.

Figura 42 - Espectros de absorção no UV-Vis (acima) e curvas de TGA (abaixo) obtidos para a ZIF-8, a curcumina, o complexo Cu^{2+} @curc, o compósito ZIF-8@curc e o sistema líquido LP/ZIF-8@curc.



Fonte: A autora (2024).

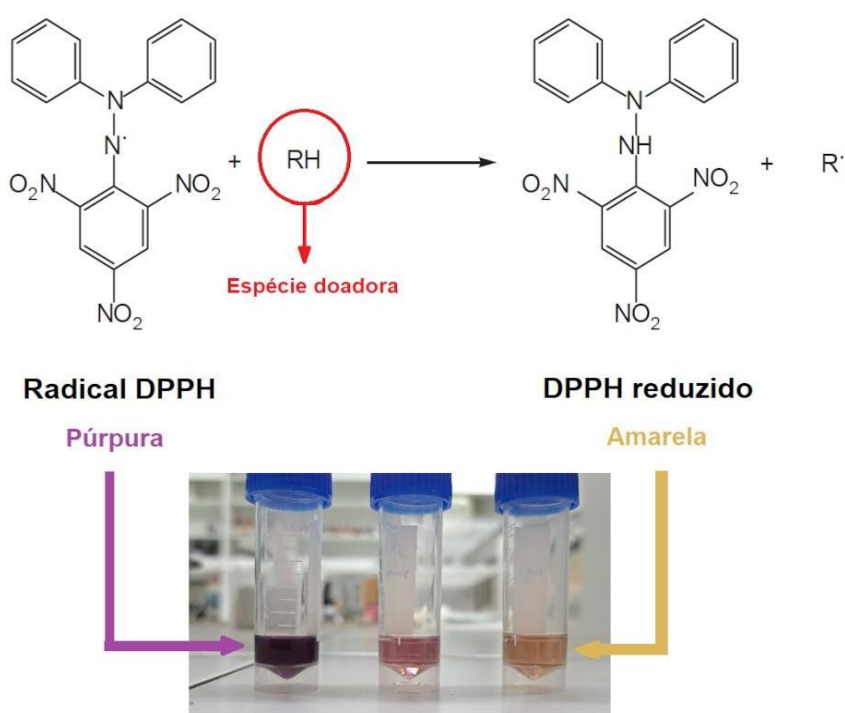
Na análise das curvas de TGA, também na Figura 42, verifica-se que o complexo de Cu^{2+} @curc apresenta uma estabilidade térmica mais baixa do que a curcumina, enquanto o compósito formado ZIF-8@curc demonstrou uma estabilidade térmica superior à da curcumina, começando a sofrer decomposição das cadeias carbônicas a partir de 350° C devido à contribuição da rede cristalina estável da ZIF-8. Já o líquido LP/ZIF-8@curc apresentou a quebra das cadeias alquílicas entre 250

e 340° C, do mesmo modo que o LP/ZIF-8, mostrando que a sua composição e decomposição sofrem predominantemente a contribuição LI A1 ao invés do compósito ZIF-8@curc em suspensão.

5.8.3 Redução dos radicais livres de DPPH pelos sistemas

O radical livre DPPH• (1,1-difenil-2-picrilhidrazina) é amplamente utilizado para a avaliação da capacidade dos materiais como eliminadores de radicais livres ou doadores de hidrogênio, sendo indicado tanto para amostras sólidas quanto líquidas. Em testes espectroscópicos, o DPPH• apresenta o máximo de absorção em 517 nm, devido à configuração eletrônica da sua estrutura e à presença do elétron ímpar, possuindo a coloração púrpura. Ao reagir com um agente antioxidante, o elétron do radical se emparelha com o átomo de hidrogênio doado, mudando sua cor para amarelo claro, conforme a Figura 43, e diminuindo a absorbância da banda em 517 nm do radical após a espécie sofrer a redução (DUREJA; DHIMAN, 2012).

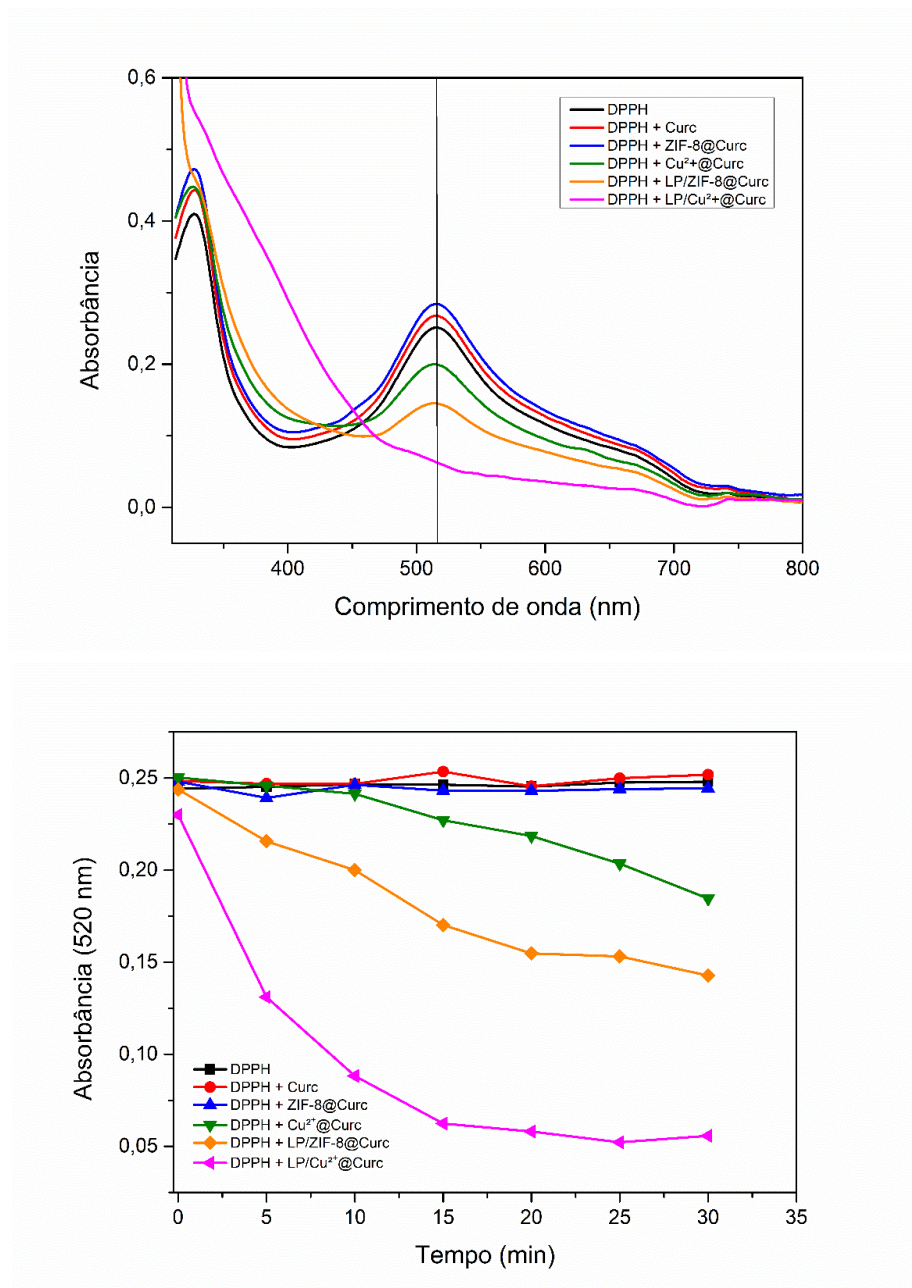
Figura 43 - Reação de redução do radical livre DPPH• através de um agente antioxidante ou espécie doadora de próton, juntamente com a coloração assumida pelo radical antes, durante e após 30 minutos de reação.



Fonte: A autora (2024).

A Figura 44 mostra o espectro de absorvância obtido para o DPPH• com os sistemas formados. Após o tempo de 30 min de reação com os sistemas, conforme a metodologia citada na seção 4.2.8.4, foi possível avaliar a diminuição da absorvância do radical na reação de redução. Foi comparada, então, a ação redutora da curcumina e do complexo de Cu^{2+} @curc com o compósito ZIF-8@curc e com os sistemas líquidos do complexo (LP/ Cu^{2+} @curc) e do compósito (LP/ZIF-8@curc) para a avaliação da interferência dos sistemas com LI A1 na reação. A absorvância resultante para a curcumina e para o compósito ZIF-8@curc foi relativamente semelhante à absorvância da solução controle, que é o DPPH• em etanol, indicando que a presença destes materiais não reduziu o percentual do radical no tempo de 30 minutos. O complexo de Cu^{2+} @curc demonstrou um potencial de redução maior, conforme já esperado para a ação antioxidante de complexos de Cu^{2+} com curcumina, que geralmente é mais eficiente do que a de complexos de Zn^{2+} com curcumina, como no caso das interações presentes no compósito ZIF-8@curc.

Figura 44 - Espectro de absorção do DPPH durante a reação de redução em meio aos sistemas (acima); Taxa de redução do DPPH nos diferentes sistemas (abaixo).



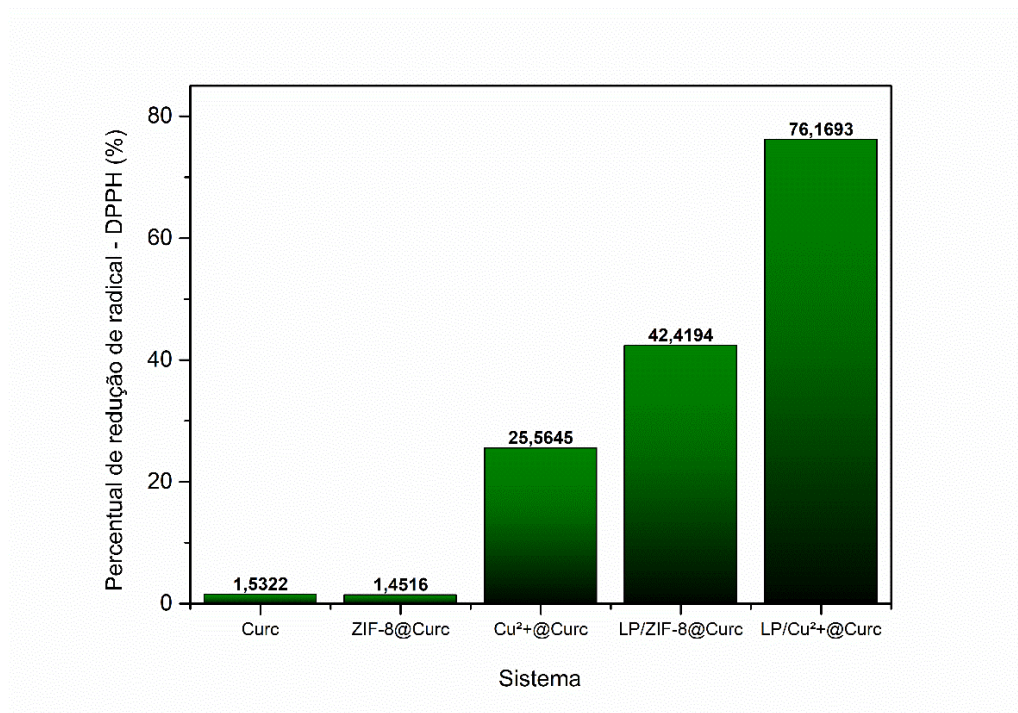
Fonte: A autora (2024).

Já no caso dos sistemas líquidos formados LP/ZIF-8@curc e LP/Cu²⁺@curc, a absorbância do DPPH• reduziu significativamente em 30 min de reação, indicando um maior potencial de redução. O líquido LP/ZIF-8@curc demonstrou uma eficiência 96,13% maior na redução do radical em comparação com o compósito ZIF-8@curc isolado, demonstrando que o LP atua como um agente facilitador neste tipo de reação, para este tipo de radical, com uma eficiência ainda melhor do que o complexo antioxidante Cu²⁺@curc. As fortes interações do LI A1 com a MOF na forma de

compósito com a curcumina resultaram num líquido estável que atua melhorando a solubilidade dos reagentes no meio e, conseqüentemente, a velocidade da reação. O líquido LP/Cu²⁺@curc também demonstrou uma maior eficiência de potencial de redução do que o complexo isolado, demonstrando o aumento da velocidade de reação com a presença do LI A1 nos sistemas. Estes resultados revelam que apesar de os perfis de caracterização do líquido LP/ZIF-8@curc mostrarem predominantemente a contribuição do LI A1, assim como no caso do LP/ZIF-8, o efeito e ação do compósito em suspensão é melhorado significativamente quando na forma de líquido estável, indicando que as interações do material com o líquido iônico resultam no líquido com propriedades incrementadas e melhor eficácia.

O potencial de redução é melhor visualizado através da taxa de redução do DPPH• com o tempo, mostrada também na Figura 44, onde nota-se como ocorre a diminuição no percentual do radical na reação com os sistemas ao longo dos 30 minutos. Os valores obtidos para estes potenciais calculados através da equação 3 são mostrados na Figura 45, a qual confirma o aumento considerável no poder de redução dos sistemas líquidos na forma de LP. A ação do LI A1 sobre a solubilidade e disponibilidade dos materiais antioxidantes garante uma melhoria no potencial de redução. Jinghang Li, et al., por exemplo, conseguiram melhorar a extração e a solubilização da curcumina através da utilização de líquidos iônicos baseados em imidazol, amônio quaternário e tropina. Eles verificaram através de estudos a nível molecular que a capacidade de solubilização dos LIs é influenciada pelo comprimento da cadeia hidrofóbica e pela cabeça hidrofílica, e que houve a formação de micelas com a agregação das cadeias dos LIs, com a curcumina interagindo com o ambiente hidrofóbico micelar e realizando interações eletrostáticas com as cabeças carregadas dos LIs (LI, 2020). Deste modo, a presença do LI A1 na formação dos sistemas líquidos LPs promove interações tanto com a MOF ZIF-8 (conforme citado nas seções anteriores) quanto com as moléculas de curcumina, melhorando as propriedades dos materiais e facilitando processos em reações químicas.

Figura 45 - Percentual de eliminação/redução do DPPH obtido para os diferentes sistemas após 30 minutos de reação.



Fonte: A autora (2024).

6 CONSIDERAÇÕES FINAIS

A estabilidade coloidal avaliada para os sistemas LP/ZIF-8 e LP/ZIF-7 indicou que a concentração de saturação da MOF é dada entre 10 e 20% (m/v), onde começou a ocorrer uma breve sedimentação das partículas no líquido. O alto percentual de LI A1 utilizado nos LPs fez com que os sinais do líquido iônico predominassem nos resultados das análises de DRX e TGA e nos espectros de fluorescência, gerando bandas que se destacaram em comparação às MOFs. Por outro lado, os espectros de FTIR mostraram a formação de interações intermoleculares entre o líquido e a ZIF-8 e a ZIF-7, em especial de ligações de hidrogênio com as cabeças carregadas do LI A1, enquanto o estudo da viscosidade em função da taxa de cisalhamento mostrou o empacotamento das redes através destas interações.

A presença de grupos funcionais semelhantes nas estruturas dos MOFs e do LI A1, bem como a estrutura relativamente longa zwitteriônica do líquido iônico, permitiu um maior número de possibilidades de interações entre os dois, de acordo com as conformações de menor energia obtidas nos estudos de Docking Molecular. Isto também é visto na comparação da suspensão das MOFs em outros meios líquidos como visto na seção 4.2.5, onde o líquido iônico BmIm-PF₆, por exemplo, não formou líquidos estáveis com as MOFs. A estrutura zwitteriônica do LI A1 permitiu interações com as MOFs através da extremidade positiva da cadeia e da extremidade negativa, que eram os anéis imidazol e os grupos sulfonato desprotonados, respectivamente. A variação da concentração de MOF nos sistemas, no entanto, foi um fator determinante na estabilidade coloidal dos mesmos, o que também interferiu no tempo de vida das emissões de fluorescência dos fluoróforos que compunham os líquidos, sendo obtido o maior tempo de vida para os LPs com MOF a 10 % (m/v).

As dimensões das estruturas otimizadas sugerem possíveis aplicações para o LP/ZIF-8 e o LP/ZIF-7 como líquidos porosos do tipo III, uma vez que apresentam cadeias de LI A1 que supostamente não penetram no interior dos poros das MOFs, os quais permaneceriam livres na formação dos líquidos. Logo, estes materiais podem ser direcionados para o estudo de aplicações em processos de adsorção de moléculas com tamanhos específicos. A melhor dispersão de partículas de MOFs na forma líquida de LPs/Zn-MOFs em hidrogéis também demonstra a possibilidade de aplicação destes materiais para processos de adsorção em geleificação. Além disso, os resultados obtidos para a redução do radical DPPH• com o LP/ZIF-8@curc, o

qual demonstrou um potencial de redução 96,13 % maior que o compósito ZIF-8@curc isolado, e com o LP/Cu²⁺@curc que apresentou o maior potencial de redução do radical sugerem que os LPs também podem atuar como agentes facilitadores em reações através da melhoria nas propriedades e na solubilização dos materiais reagentes, indicando mais uma potencial aplicação para os sistemas líquidos de MOFs. Apesar de o LI A1 dar uma maior contribuição aos perfis de caracterização obtidos para o líquido LP/ZIF-8@curc, as interações do compósito com o LI resultam num material com propriedades e eficácia incrementadas. Desta forma, a fluidez dos sistemas aliada à porosidade das redes metal-orgânicas revela os LPs como materiais promissores em estudos de processos de adsorção e catálise.

7 PERSPECTIVAS

- Estudar concentrações de MOFs nos LPs entre 10 e 20 % (m/v) nas análises de caracterização e estabilidade coloidal, uma vez que a 10 % os sistemas são estáveis e a 20 % demonstram sedimentação de partículas instantânea.
- Avaliar a interferência da variação de parâmetros como tamanho das partículas, funcionalização na superfície das MOFs e modificação na estrutura do líquido iônico, na estabilidade coloidal dos sistemas líquidos de LPs/Zn-MOFs.
- Fazer estudos mais detalhados para a avaliação da disponibilidade dos poros das MOFs nos LPs, como a obtenção de isotermas de adsorção e de espectros de aniquilação de pósitrons, por exemplo, onde se relaciona a porosidade de um material com o tempo de vida dos pósitrons depositados.
- Testar a utilização de outras Zn-MOFs a fim de aprofundar o conhecimento a respeito das interações do LI A1 com redes metalorgânicas para a formação de sistemas líquidos.
- Estudar a aplicação dos LPs/Zn-MOFs em processos de adsorção de moléculas de tamanhos específicos e/ou processos de fluxo contínuo, e avaliar sua classificação como um líquido poroso do tipo III.

8 REFERÊNCIAS

- ABE, H. Phase variety in ionic liquids: Hydrogen bonding and molecular conformations. **Journal of Molecular Liquids**, v. 332, p. 115189, 2021.
- ABRAHAM, J., et al. Chapter 14 - Rheological characteristics of nanomaterials and nanocomposites. **Micro and Nano Fibrillar Composites (MFCs and NFCs) from Polymer Blends**, p. 327-350, 2017.
- AGUILERA-SIGALAT, J., BRADSHAW, D. Synthesis and applications of metal-organic framework–quantum dot (QD@MOF) composites. **Coordination Chemistry Reviews**. v. 307, p. 267–291, 2016.
- ALATRISTA, G. A. V.; Preparação e estabilização de uma suspensão cerâmica de porcelana de ossos. Dissertação de mestrado em Engenharia Metalúrgica e de Materiais. Universidade de São Paulo – USP, São Paulo – SP, 2008.
- ALI, A. A. Q.; SIDDIQUI, Z. N. Ionic Liquid Functionalized Metal–Organic Framework ([DEIm][PF₆]@MOF-5): Synthesis, Characterization, and Catalytic Application in the Reduction of 4-Nitrophenol. **ACS Omega**, v. 8, p. 3785–3797, 2023.
- ALMEIDA PAZ, F. A. et al. Ligand design for functional metal–organic frameworks. **Chem. Soc. Rev.**, v. 41, p. 1088–1110, 2012.
- ALTIN, E.; GRADL, J.; PEUKERT, W. First studies on the rheological behavior of suspensions in ionic liquids. **Chem. Eng. Technol.**, v. 29, p. 1347–1354, 2006.
- ARMAND, M. et al. Ionic-liquid materials for the electrochemical challenges of the future. **Nature Materials**. v. 8, p. 621–629, 2009.
- BAGCHI, D. et al. Modulation of stability and functionality of a phyto-antioxidant by weakly interacting metal ions: curcumin in aqueous solution. **RSC Advances**. v. 5, p. 102516–102524, 2015.
- BAGCHI, D. et al. Modulation of stability and functionality of a phyto-antioxidant by weakly interacting metal ions: curcumin in aqueous solution. **RSC Advances**, v. 5, p. 102516–102524, 2015.

BAILEY, W. J., WEIR, I. S. Investigation of Methods for Direct Rheological Model Parameter Estimation. **Journal of Petroleum Science and Engineering**, v. 21, p. 1-13, 1998.

BARNES H. A. Handbook of elementary rheology. University of Wales - Institute of Non-Newtonian. Fluid Mechanics, Aberystwyth, 2000.

BERGAOUI, M., et al. A review of the features and applications of ZIF-8 and its derivatives for separating CO₂ and isomers of C₃- and C₄- hydrocarbons. **Journal of Natural Gas Science and Engineering**. v. 96, p. 104289, 2021.

BERNARDINO, K.; RIBEIRO, M. C.C. Pressure and shear rate effects on viscosity and structure of imidazolium-based ionic liquids. **Fluid Phase Equilibria**, v. 554, p. 113345, 2022.

BHATT, S. et al. Photocatalytic reductive carboxylation of terminal alkynes with CO₂ using heterostructured ZIF-7/BiOBr under visible-light illumination. **Journal of CO₂ Utilization**, v. 67, p. 102334, 2023.

BILAL, M. et al. Multifunctional metal–organic frameworks-based biocatalytic platforms: recent developments and future prospects. **Journal of Materials Research and Technology**. v. 8, p. 2359-2371, 2019.

BISWAL, B. P. et al. Stabilization of graphene quantum dots (GQDs) by encapsulation inside zeolitic imidazolate framework nanocrystals for photoluminescence tuning. **Nanoscale**, v. 5, p. 10556, 2013.

BRAGANÇA, S. R.; BERGMANN, C. P. Porcelain Casting Slips Formulated with Waste Glass. **International Journal of Applied Ceramic Technology**, v. 6, p. 264–269, 2009.

BRITO, V. R. J. **Síntese e caracterização de moo₃, hxmoo₃, zif-8, hxmoo₃@zif-8 e moo₃@zif-8 aplicados em atividades bactericida e catalítica**. Tese (doutorado em Ciência de Materiais) - Universidade Federal de Pernambuco, Recife, 2019.

BUX, H., et al. Zeolitic imidazolate framework membrane with molecular sieving properties by microwave-assisted solvothermal synthesis. **Journal of the American Chemical Society**. v. 131, p. 16000–16001, 2009.

CAHIR, J. et al. Type 3 porous liquids based on non-ionic liquid phases – a broad and tailorable platform of selective, fluid gas sorbents. **Chem. Sci.** v. 11, p. 2077-2084, 2020.

CALLISTER, W. Jr.; RETHWISCH, D. G. **Ciência e Engenharia dos Materiais: Uma introdução**. 8. ed. Rio de Janeiro: LTC, p. 817, 2013.

CHEN, H. et al. A bifunctional zeolitic porous liquid with incompatible Lewis pairs for antagonistic cascade catalysis. **Chem.** v. 7, p. 3340-3358, 2021.

CHEN, P. et al. Size- and dose-dependent cytotoxicity of ZIF-8 based on single cell analysis. **Ecotoxicology and Environmental Safety**, v. 205, 111110, 2020.

CHHABRA, R. P.; RICHARDSON, J. F. Non-newtonian flow and applied rheology, **Engineering Applications**. Second Edition, 2008.

COOPER, A.I. Porous molecular solids and liquids. **ACS Cent. Sci.** v. 3, p. 544, 2017.

CORMA, A., GARCÍA, H., LLABRÉS I XAMENA, F. X. Engineering Metal Organic Frameworks for Heterogeneous Catalysis. **Chemical Reviews**. v. 110, p. 4606–4655, 2010.

CRAVILLON, J. et al. Controlling Zeolitic Imidazolate Framework Nano- and Microcrystal Formation: Insight into Crystal Growth by Time-Resolved In Situ Static Light Scattering. **Chemistry of Materials**. v. 23, p. 2130–2141, 2011.

CUADRADO-COLLADOS, C. et al. Understanding the breathing phenomena in nano-ZIF-7 upon gas adsorption. **J. Mater. Chem. A**. v. 5, p. 20938–20946, 2017.

DAN, W.; WEI, G.; FANG, X. Three-Dimensional Hydrogen-Bonded Porous Metal-Organic Framework for Natural Gas Separation with High Selectivity. **Molecules**, v. 29, p. 424, 2024.

DAVIS JR, J. H. Task-Specific Ionic Liquids. **Chemistry Letters**, v. 33, p. 1072-1077, 2004.

DAVOODIAN, N. et al. Fischer–Tropsch synthesis using zeolitic imidazolate framework (ZIF-7 and ZIF-8)-supported cobalt catalysts. **Applied Organometallic Chemistry**, v. 34, p. e5747, 2020.

DEL POPOLO, M. G.; VOTH, G. A. On the structure and dynamics of ionic liquids. **The Journal of Physical Chemistry B**, v. 108, p. 1744-1752, 2004.

DESIRAJU, G. R. The C-H $\cdots$ O Hydrogen Bond: Structural Implications and Supramolecular Design. **Accounts of Chemical Research**, v. 29(9), p. 441-449, 1996.

DUREJA, A.; DHIMAN, K. Free radical scavenging potential and total phenolic and flavonoid content of Ziziphus mauritiana and Ziziphus nummularia fruit extracts. **International Journal of Green Pharmacy**, v. 6, p. 187, 2012.

DUTTA, B.; DEB, D.; BHATTACHARYA, S. Ionic liquid-SnO₂ nanoparticle hybrid electrolytes for secondary charge storage devices: Physicochemical and electrochemical studies. **Int. J. Hydrogen Energy**, v. 43, p. 4081-4089, 2018.

FERREIRA, A. G. M., et al. Transport and thermal properties of quaternary phosphonium ionic liquids and IoNanofluids. **The Journal of Chemical Thermodynamics**, v. 64, p. 80-92, 2013.

FIGUEROA-QUINTERO, L. et al. Post-Synthetic Surface Modification of Metal-Organic Frameworks and Their Potential Applications. **Small Methods**, v. 7, p. 2201413, 2023.

FOX, B. E. et al. Thermophysical Properties of Nanoparticle-Enhanced Ionic Liquids (NEILs) Heat-Transfer Fluids. **Energy Fuels**, v. 27, p. 3385-3393, 2013.

GAO, D. et al. CrPd nanoparticles on NH₂-functionalized metal-organic framework as a synergistic catalyst for efficient hydrogen evolution from formic acid. **Chemical Engineering Journal**, v. 361, p. 953-959, 2019.

GAO, J.; MWASAME, P. M.; WAGNER, N. J. Thermal rheology and microstructure of shear thickening suspensions of silica nanoparticles dispersed in the ionic liquid [C₄mim][BF₄]. **Journal of Rheology**, v. 61, p. 525-535, 2017.

GAUTAM, D. P. et al. Characterization of zinc oxide nanoparticles (nZnO) alginate beads in reducing gaseous emission from swine manure. **Environmental Technology**, v. 38, p. 1061-1074, 2016.

GIRI, N. et al. Liquids with permanent porosity. **Nature**, v. 527, p. 216-220, 2015.

GOMES, M. C. et al. Porous Ionic Liquids or Liquid Metal–Organic Frameworks? **Angew. Chem. Int.** v. 57, p. 1-5, 2018.

GREG, J. S., SING, K. S. W. Adsorption, Surface Area and Porosity. **Academic Press**. New York, 1972.

GUSTAFSSON, M., ZOU, X. Crystal formation and size control of zeolitic imidazolate frameworks with mixed imidazolate linkers. **J Porous Mater.** v. 20, p. 55–63, 2013.

HAMEDI, A., ZARANDI, M. B., NATEGHI, M. R. Highly efficient removal of dye pollutants by MIL-101 (Fe) metal-organic framework loaded magnetic particles mediated by Poly L-Dopa. **J. Env. Chem. Eng.** v. 7, p. 102882, 2019.

HAN, D.; ROW, K. H. Applications of Ionic Liquids in Separation Technology. **Molecules**, v. 15, p. 2405-2426, 2010.

HANWELL, M. D. et al. Avogadro: an advanced semantic chemical editor, visualization, and analysis platform. **Journal of cheminformatics**, v. 4, p. 17, 2012.

HE, M. et al. Toluene-assisted synthesis of RHO-type zeolitic imidazolate frameworks: synthesis and formation mechanism of ZIF-11 and ZIF-12. **Dalton Transactions**, v. 42, p. 16608, 2013.

HEMMING, E. B.; MASTERS, A. F.; Maschmeyer, T. Exploring opportunities for platinum nanoparticles encapsulated in porous liquids as hydrogenation catalysts. Chemistry. **A European Journal**. v. 26, p. 7059-7064, 2020

HONEY, H. C., PRETORIUS, W. A. Laminar Flow Pipe Hidraulics of Pseudoplastic-Thixotropic Sewage Sludges. Department of Chemical Engineering, University of Pretoria, South Africa, 1999.

HÖNICKE I. M. et al. Balancing mechanical stability and ultrahigh porosity in crystalline framework materials. **Angew. Chem. Int. Ed**, v. 57, p. 13780-13783, 2018.

HUBER, B. et al. Ion transport properties of ionic liquid-based polyelectrolytes. **Solid State Ionics**, v. 247-248, p. 15–21, 2013.

JAVANBAKHT, S. et al. Incorporating Cu-based metal-organic framework/drug

nanohybrids into gelatin microsphere for ibuprofen oral delivery. **Mater. Sci. Eng. C.** v. 96, p. 302-309, 2019.

JIANG, Min. et al. ZIF-8@polyvinylpyrrolidone nanocomposites based N-doped porous carbon for highly efficient-oxygen reduction reaction in alkaline solution. **Journal of The Electrochemical Society**, v. 163, p. 459-464, 2016.

KALAJ, M.; COHEN, S. M. Postsynthetic modification: an enabling technology for the advancement of metal–organic frameworks. **ACS Cent. Sci.** v. 6, p. 1046–1057, 2020.

KAUR, G.; KUMAR, H.; SINGLA, M. Diverse applications of ionic liquids: A comprehensive review. **Journal of Molecular Liquids**, v. 351, 118556, 2022.

KEARSEY, R. J. et al. Accelerated robotic discovery of type II porous liquids. **Chemical Science**. v. 10, p. 9454 – 9465, 2019.

KHAN, N. A.; HASAN, Z.; JHUNG, S. H. Ionic Liquids Supported on Metal-Organic Frameworks: Remarkable Adsorbents for Adsorptive Desulfurization. **Chem. Eur. J.**, v. 20, p. 376-380, 2014.

KHANDELWAL, G., MARIA JOSEPH RAJ, N. P., KIM, S.-J. ZIF-62: a mixed linker metal–organic framework for triboelectric nanogenerators. **Journal of Materials Chemistry A**. v. 8, p. 17817–17825, 2020.

KONTOGEORGIS, G. M.; KIIL, S. Introduction to applied colloid and surface chemistry. **Chichester, UK; Hoboken, NJ: Wiley**, p. 243-247, 2016.

KUMAR, Y. et al. Curcumin immobilized metal organic framework based fluorescent nanoprobe for selective sensing and bioimaging of Fe(II). **Materials Today Communications**, v. 28, p. 102563, 2021.

LEE, E. Chapter 1 - Electrophoresis of a Single Rigid Particle. **Interface Science and Technology, Elsevier**, v. 26, p. 3-45, 2019.

LEE, S. H. et al. Extração seletiva de lignina mediada por líquidos iônicos da madeira, levando à hidrólise enzimática de celulose aumentada. **Biotechnology and Bioengineering**. v. 102, n. 5, p. 1368-1376, 2009.

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

LI, J. et al. Aqueous solubilization and extraction of curcumin enhanced by imidazolium, quaternary ammonium, and tropine ionic liquids, and insight of ionic liquids-curcumin interaction. **Journal of Molecular Liquids**, 113906, 2020.

LIN, Y. W. et al. Synthesis of aluminum-mesoporous MCM-41 humidity control material from thin-film transistor liquid crystal display waste glass and sandblasting waste and its application. **Boletín de la Sociedad Española de Cerámica y Vidrio**, v. 62, p. 357-367, 2023.

LIU, C., LIU, Q., HUANG, A. A superhydrophobic zeolitic imidazolate framework (ZIF-90) with high steam stability for efficient recovery of bioalcohols. **Chemical Communications**. v. 52, p. 3400–3402, 2016.

LIU, S. et al. Porous Liquid: A Stable ZIF-8 Colloid in Ionic Liquid with Permanent Porosity. **Langmuir**. v. 34, p. 3654–3660, 2018.

LIU, Y. et al. Synthesis and characterization of ZIF-69 membranes and separation for CO₂/CO mixture. **Journal of Membrane Science**. v. 353, p. 36–40, 2010.

LUO, Q-X. et al. Organic electron-rich N-heterocyclic compound as a chemical bridge: building a Brønsted acidic ionic liquid confined in MIL-101 nanocages. **J. Mater. Chem. A**, v.1, p. 6530-6534, 2013.

MELAUGH, G. et al. Designing and understanding permanent microporosity in liquids. **Phys.Chem.Chem.Phys**. v. 16, p. 9422, 2014.

MENG, J. et al. Advances in metal–organic framework coatings: versatile synthesis and broad applications. **Chemical Society Reviews**, v. 49, p. 3142–3186, 2020.

MOHAMED, A.; KROKIDAS, P.; ECONOMOU, L. G. CO₂ selective metal organic framework ZIF-8 modified through ionic liquid encapsulation: A computational study. **Journal of Computational Science**, v. 27, p. 183-191, 2018.

MORRIS, G. M. et al. AutoDock4 and AutoDockTools4: automated docking with selective receptor flexibility. **J Comput Chem.**, v. 30, p. 2785-2791, 2009.

NATH, D.; SINGH, F.; DAS, R. X-Ray Diffraction Analysis by Williamson-Hall, Halder-Wagner and Size-Strain Plot Methods of CdSe Nanoparticles- A comparative study. **Materials Chemistry and Physics**, v. 239, p. 122021, 2020.

NEO, C. Y.; OUYANG, J. Functionalized carbon nanotube-induced viscosity reduction of an ionic liquid and performance improvement of dye-sensitized solar cells. **Electrochimica Acta**, v. 85, p. 1–8, 2012.

NI, W. et al. Controllable preparation of amino-functionalized ZIF-8: A functionalized MOF material for adsorbing Congo Red and Eriochrome Black T in aqueous solution. **JCIS Open**. v. 3, p. 100018, 2021.

OHNO, H. ELECTROLYTES - Ionic Liquids. **Encyclopedia of Electrochemical Power Sources**, Elsevier, p. 153-159, 2009.

OLIVEIRA, I. R. et al; Dispersão e empacotamento de partículas. Fazendo Arte Editoria. São Paulo – SP, 2000.

O'REILLY, N., GIRI, N., JAMES, S. L. Porous Liquids. **Chem. Eur. J.**, v. 13, p. 3020–3025., 2007.

ORTEGA F. F. et al. Aspectos da reologia e da estabilidade de suspensões cerâmicas. **Revista Cerâmica**, v. 43, p. 112-118, 1997.

PAMIES, R. et al. Antiwear performance of ionic liquid + graphene dispersions with anomalous viscosity-temperature behavior. **Tribol. Int.**, v. 122, p. 200–209, 2018.

PAN, D. et al. Synthesis of graphene quantum dot/metal–organic framework nanocomposites as yellow phosphors for white light-emitting diodes. **New Journal of Chemistry**, v. 42, p. 5083–5089, 2018.

PAN, Y. et al. A 3D metal-organic framework with isophthalic acid linker for photocatalytic properties. **Inorganic Chemistry Communications**. v. 100, p. 92-96, 2018.

PANDYA, I. et al. Ionic liquid/ metal organic framework composites as a new class of materials for CO₂ capture: Present scenario and future perspective. **Journal of Molecular Liquids**, v. 395, p. 123907, 2024.

PARK, K. S. et al. Exceptional chemical and thermal stability of zeolitic imidazolate frameworks. **Proceedings of the National Academy of Sciences**. v. 103, p. 10186–10191, 2006.

PAUL, T. C. et al. Thermal performance of Al₂O₃ nanoparticle enhanced ionic liquids (NEILs) for concentrated solar power (CSP) applications. **Int. J. Heat Mass Transfer**, v. 85, p. 585-594, 2015.

PAUL, T. C.; MORSHED, A. M.; KHAN, J. A. Nanoparticle Enhanced Ionic Liquids (NEILs) as Working Fluid for the Next Generation Solar Collector. **Procedia Engineering**, v. 56, p. 631–636, 2013.

PHILIPPI, F.; WELTON, T. Targeted modifications in ionic liquids – from understanding to design. **Physical Chemistry Chemical Physics**, v. 23, p. 6993–7021, 2021.

POHORILLE, A., PRATT, L.R. Cavities in molecular liquids and the theory of hydrophobic solubilities. **J. Am. Chem. Soc.** v. 112, p. 5066–5074, 1990.

POLYAKOV, V. A. et al. MW Synthesis of ZIF-7. The effect of solvent on particle size and hydrogen sorption properties. **Energies**. v. 13, p. 6306, 2020.

PRIYADARSINI, K. The Chemistry of Curcumin: From Extraction to Therapeutic Agent. **Molecules**, v. 19, p. 20091–20112, 2014.

RAJI, R.; GOPCHANDRAN, K. G. ZnO nanostructures with tunable visible luminescence: Effects of kinetics of chemical reduction and annealing. **Journal of Science: Advanced Materials and Devices**, v. 2, p. 51–58, 2017.

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

RAPTOPOULOU, C. P. Metal-organic frameworks: synthetic methods and potential applications. **Materials (Basel)**. v. 14, 310, 2021.

RASHID, Z.; WILFREDAND, C. D.; MURUGESAN, T. Effect of hydrophobic ionic liquids on petroleum asphaltene dispersion and determination using UV-visible spectroscopy. **AIP Conf. Proc.**, v. 1891, p. 020118, 2017.

ROCHA, R. R.; Estudo do comportamento reológico de suspensões argilosas da

formação Corumbataí. Dissertação de mestrado em Geologia Regional. Universidade Estadual Paulista. Rio Claro – SP, 2007.

RODRIGUES, A. M. T. Estudo da correlação entre curvas de fluxo em defloculação e condutividade elétrica do meio. Monografia (Graduação) - Engenharia Química – Universidade Federal da Paraíba, João Pessoa, Paraíba, Brasil, 2018.

RODRÍGUEZ-ARCO, L. et al. Stability and magnetorheological behaviour of magnetic fluids based on ionic liquids. **J. Phys.: Condens. Matter**, v. 23, p. 455101, 2011.

ROSI, N. L. et al. Hydrogen Storage in Microporous Metal-Organic Frameworks. **Science**. v. 300, p. 1127–1129, 2003.

SAFAEI, M. et al. A review on metal-organic frameworks: synthesis and applications. **TrAC Trends in Analytical Chemistry**. v. 118, p. 401-425, 2019.

SALONEN, L. M.; ELLERMANN, M.; DIEDERICH, F. Aromatic Rings in Chemical and Biological Recognition: Energetics and Structures. **Angewandte Chemie International Edition**, v. 50, p. 4808–4842, 2011.

SALUNKHE, R. R., KANETI, Y. V., YAMAUCHI, Y. Metal–organic framework-derived nanoporous metal oxides toward supercapacitor applications: progress and prospects. **Acs Nano**. v. 11, p. 5293–5308, 2017.

SÁNCHEZ, L. M. G.; MEINDERSMA, G. W.; HAAN, A. B. Solvent properties of functionalized ionic liquids for CO₂ absorption. **Chemical Engineering Research and Design**, v. 85, p. 31-39, 2007.

SANN, E. E., et al. Highly hydrophobic ZIF-8 particles and application for oil-water separation. **Separation and Purification Technology**. v. 206, p. 186–191, 2018.

SARMA, P., DUTTA, A.K. & BORAH, R. Design and exploration of –SO₃H group functionalized brønsted acidic ionic liquids (BAILs) as task-specific catalytic systems for organic reactions: a review of literature. **Catal Surv Asia**, v. 21, p. 70–93, 2017.

SHAKEEL, A., et al. Rheology of pure ionic liquids and their complex fluids: A review. **ACS Sustainable Chem. Eng.**, v. 7, p. 13586–13626, 2019.

SHAN, W. et al. A New Class of Type III Porous Liquids: a Promising Platform for

Rational Adjustment of Gas Sorption Behavior. **ACS Applied Materials & Interfaces**. v. 10, p. 32-36, 2017.

SHANG, Y.; SUN, C. Effect of Gangue Minerals on Pulp Rheology and Flotation Behavior of Smithsonite. **Minerals**, v. 13, p. 66, 2023.

SHAW, D.J. Introdução à química de colóides e de superfícies. Trad. de J.H. Maar. São Paulo: Edgard Blucher/Edusp, p. 1-6, 1975.

SHIROMA, P. H.; Estudo do comportamento reológico de suspensões aquosas de bentonitas e CMC: influência da concentração do NaCl. Dissertação de mestrado em Engenharia Química. Escola Politécnica da Universidade de São Paulo. São Paulo, 2012.

SILVA, B. E. M. et al. Sulfonate-functionalized ionic liquids for pH-sensitive alginate beads preparation: Macromolecular structure study and drug release evaluation. **Materials Chemistry and Physics**. v. 293, p. 126957, 2023.

SILVA, et al. Revisiting Ionic Liquid Structure-Property Relationship: A Critical Analysis. **Int J Mol Sci.**, v. 21, p. 7745, 2020.

SILVA, G. G. et al. Sonoelectrochemical synthesis of metal-organic frameworks. **Synthetic Metals**. v. 220, p. 369-373, 2016.

SLATER, A.G., COOPER, A. I. Function-led design of new porous materials. **Science**. v. 348, p. aaa8075-aaa8075-10, 2015.

SMITH, J., et al. Silica Particle Stability and Settling in Protic Ionic Liquids. **Langmuir**, v. 30, p. 1506–1513, 2014.

SOARES, T. A. et al. Docking of 4-oxalocrotonate tautomerase substrates: implications for the catalytic mechanism. **Biopolymers**, v. 50, p. 319–328, 1999.

SOARES, T. A. et al. Ionization state and molecular docking studies for the macrophage migration inhibitory factor: the role of lysine 32 in the catalytic mechanism. **J. Mol. Recognit.**, v. 13, p. 146–156, 2000.

SOCHA, H. N. et al., 2024). Efficient green one-pot MOF synthesis for ultra-fast wastewater treatment and industrial catalytic bag. **Chemical Engineering Journal**,

v. 493, 152566, 2024.

SOUSA FILHO, P. C.; SERRA, O. A. Liquid phase synthesis methodologies for the obtainment of rare earth-based inorganic nanomaterials. **Química Nova**, v. 38, p. 679-696, 2015.

SREEJAYAN, N.; RAO, M. N. Free radical scavenging activity of curcuminoids. **Arzneimittelforschung**, v. 46, p. 169-171, 1996.

STEWART, J. J. P. MOPAC: A semiempirical molecular orbital program. **Journal of Computer-Aided Molecular Design**, v. 4, p. 1-105, 1990.

STEWART, J. J. P. Optimization of parameters for semiempirical methods v: modification of NDDO approximations and application to 70 elements. **J. Mol. Model.**, v. 13, p. 1173–1213, 2007.

SUN, C.-Y., et al. Zeolitic imidazolate framework-8 as efficient pH-sensitive drug delivery vehicle. **Dalton Transactions**. v. 41, p. 6906, 2012.

TANABE, I. et al. Electronic absorption spectra of imidazolium-based ionic liquids studied by far-ultraviolet spectroscopy and quantum chemical calculations. **Physical Chemistry Chemical Physics**, v. 18, p. 22526–22530, 2016.

TOKUDA, H. et al. Physicochemical Properties and Structures of Room Temperature Ionic Liquids. 2. Variation of Alkyl Chain Length in Imidazolium Cation. **J. Phys. Chem. B**. v. 109, p. 6103–6110, 2005.

TRIFOI, L. A. et al. Facile supramolecular strategy to construct solid fluorophore@metal–organic framework composites. **Materials Advances**, v. 3, p. 6597-6608, 2022.

TU, M. et al. Rapid room temperature syntheses of zeolitic-imidazolate framework (ZIF) nanocrystals. **Chem. Commun.** v. 50, p. 13258–13260, 2014.

UENO, K., et al. Soft glassy colloidal arrays in an ionic liquid: colloidal glass transition, ionic transport, and structural color in relation to microstructure. **The Journal of Physical Chemistry B**, v. 114, p. 13095–13103, 2010.

VAHED T, A., NAIMI-JAMAL M. R., PANAHI L. Alginate-coated ZIF-8 metal-organic

framework as a green and bioactive platform for controlled drug release. **J. Drug Deliv. Sci. Technol.** v. 49, p. 570-576, 2019.

VEKARIYA, R. L. A review of ionic liquids: Applications towards catalytic organic transformations. **Journal of Molecular Liquids**, v. 227, p. 44-60, 2017.

VYGODSKII, Y. S. et al. New ionic liquids with hydrolytically stable anions as alternatives to hexafluorophosphate and tetrafluoroborate salts in the free radical polymerization and preparation of ion-conducting composites. **Polymer Journal**, v. 43, p. 126–135, 2011.

WANG, F. et al. Surfactant-free ionic liquid-based nanofluids with remarkable thermal conductivity enhancement at very low loading of graphene. *Nanoscale Research Letters*, v. 7, 314, 2012.

WANG, Q., et al. Synthesis and modification of ZIF-8 and its application in drug delivery and tumor therapy. **RSC Advances**. v. 10, p. 37600–37620, 2020.

WANG, X., Recent Review on Using Metal-Organic Frameworks to Grow Carbon Nanotubes. **Chemical Communications**. v. 56, p. 10809-10823, 2020.

WANG, Y. et al. Application of ionic liquids in high performance reversed-phase chromatography. **Int. J. Mol. Sci.**, v. 10, p. 2591-2610, 2009.

WANG, Z. et al. Microstructure evolution and deformation behavior of TIG welded 7075-T6 aluminum alloy followed by partial hot rolling. **Journal of Manufacturing Processes**, v. 94, p. 524-538, 2023.

WANG, Z. L. et al. Tunable photoluminescent and cathodoluminescent properties of ZnO and ZnO:Zn phosphors. **J. Phys. Chem. B**, v. 110, p. 9469-9476, 2006.

WASSERSCHIED, P.; WELTON, T. **Ionic Liquids in Synthesis**; Wiley-VHC: Weinheim, 2002.

WILKES, J. S. et al. Dialkylimidazolium chloroaluminate melts: a new class of room-temperature ionic liquids for electrochemistry, spectroscopy and synthesis. **Inorganic Chemistry**, v. 21, p. 1263–1264, 1982.

WILKES, J. S.; ZAWOROTKO, M. J. Air and water stable 1-ethyl-3-methylimidazolium

based ionic liquids. Journal of the Chemical Society. **Chemical Communications**, v. 13, p. 965, 1992.

WITTMAR, A. et al. Influence of the cation alkyl chain length of imidazoliumbased room temperature ionic liquids on the dispersibility of TiO₂ nanopowders. **J. Nanopart. Res.**, v. 15, p. 1463–1474, 2013.

WITTMAR, A.; ULBRICHT, M. Dispersions of Various Titania Nanoparticles in Two Different Ionic Liquids. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, v. 51, p. 8425–8433, 2012.

WU, C. et al. Fabrication of ZIF-8@SiO₂ Micro/Nano Hierarchical Superhydrophobic Surface on AZ31 Magnesium Alloy with Impressive Corrosion Resistance and Abrasion Resistance. **ACS Applied Materials & Interfaces**, v. 9, p. 11106–11115, 2017.

WU, X., et al. Synthesis and characterization of zeolitic imidazolate framework ZIF-7 for CO₂ and CH₄ separation. **Microporous and Mesoporous Materials**. v. 190, p. 189–196, 2014.

WU, Y., et al. Amino acid assisted templating synthesis of hierarchical zeolitic imidazolate framework-8 for efficient arsenate removal. **Nanoscale**. v. 6, p. 1105–1112, 2014.

XIAO, T., LIU, D. Progress in the synthesis, properties and applications of ZIF-7 and its derivatives. **Materials Today Energy**. v. 14, p. 100357, 2019.

YAGHI, O. M. Reticular chemistry: Construction, properties, and precision reactions of frameworks. **Journal of the American Chemical Society**. v. 138, p. 15507, 2016.

YOON, S. S.; LEE, H. K.; HONG, S. R. CO₂/N₂ Gas Separation Using Pebax/ZIF-7—PSf Composite Membranes. **Membranes**. v. 11, p. 708, 2021.

ZEBIB, B.; MOULOUGUI, Z.; NOIROT, V. Stabilization of Curcumin by Complexation with Divalent Cations in Glycerol/Water System. **Bioinorganic Chemistry and Applications**, v. 2010, p. 1–8, 2010.

ZHANG, B. et al. Stable dispersions of reduced graphene oxide in ionic liquids. **J. Mater. Chem.**, v. 20, p. 5401–5403, 2010.

ZHANG, W., et al. Embedding Ultrafine Metal Oxide Nanoparticles in Monolayered Metal-Organic Framework Nanosheets Enables Efficient Electrocatalytic Oxygen Evolution. **ACS Nano**. v. 14, p. 1971-1981, 2020.

ZHANG, Y., et al. Photoinduced postsynthetic polymerization of a metal–organic framework toward a flexible stand-alone membrane. **Angew. Chem. Int. Ed.** v. 54, p. 1 – 6, 2015.

ZHANG, Z. et al. Type II porous ionic liquid based on metal-organic cages that enables L-tryptophan identification. **Nat Commun**. v. 13, p. 2353, 2022.

ZHAO, Y.-T. et al. Evaluation of adsorption and desorption properties of zeolitic imidazolate framework-7 for volatile organic compounds through thermal desorption-gas chromatography. **Anal. Methods**, v. 10, p. 4894-4901, 2018.

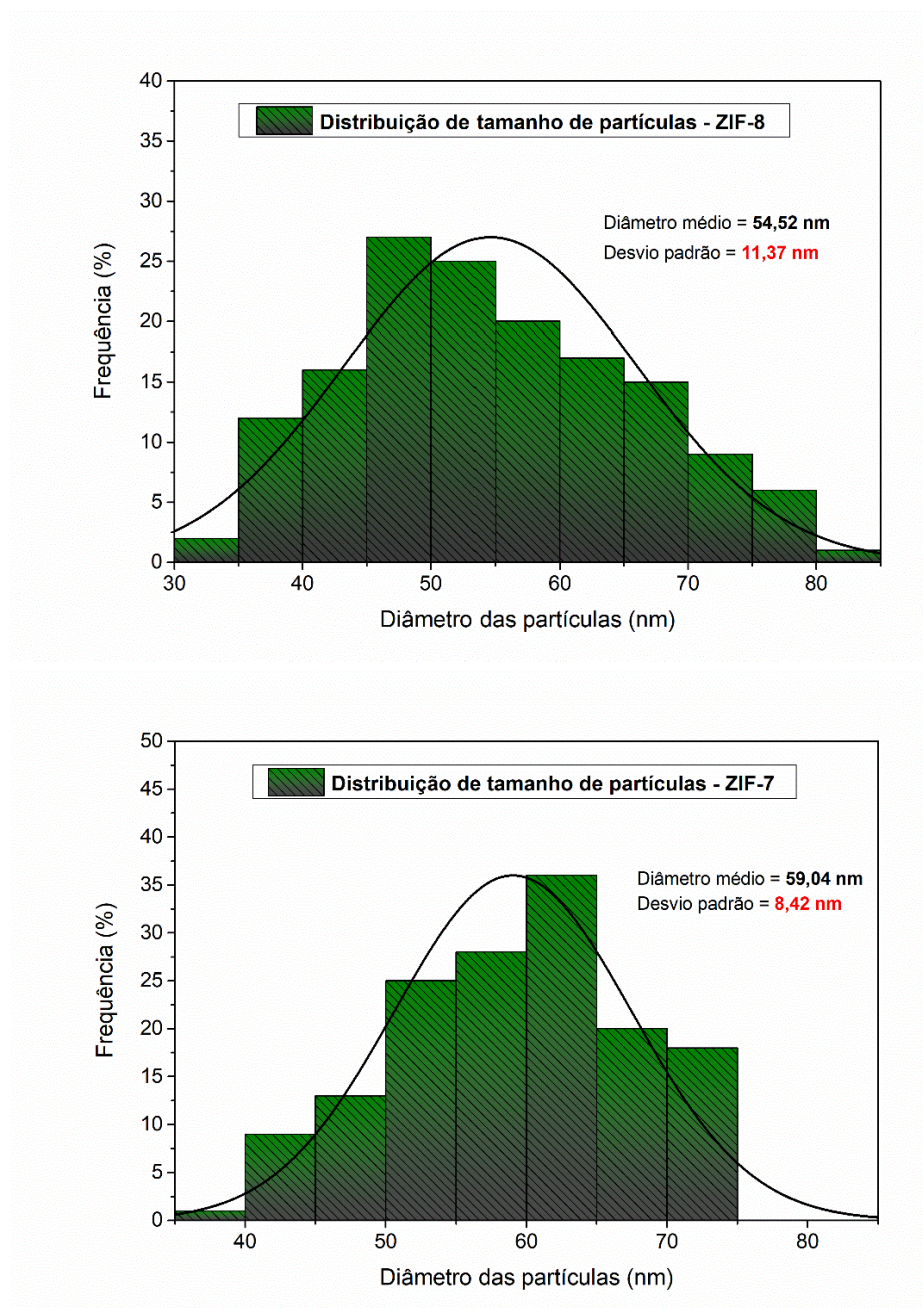
ZHENG, H., et al. One-pot synthesis of metal–organic frameworks with encapsulated target molecules and their applications for controlled drug delivery. **Journal of the American Chemical Society**. v. 138, p. 962–968, 2016.

ZHOU, H.-C., LONG, J. R., YAGHI, O. M. Introduction to Metal– Organic Frameworks. **Chem. Rev.** v. 112, p 673–674, 2012.

ZOU, Y. et al. Porous metal–organic framework liquids for enhanced CO₂ adsorption and catalytic conversion. **Angewandte Chemie International Edition**. v. 60, p. 20915-20920, 2021.

APÊNDICE A – INFORMAÇÕES COMPLEMENTARES DA SEÇÃO 5.1

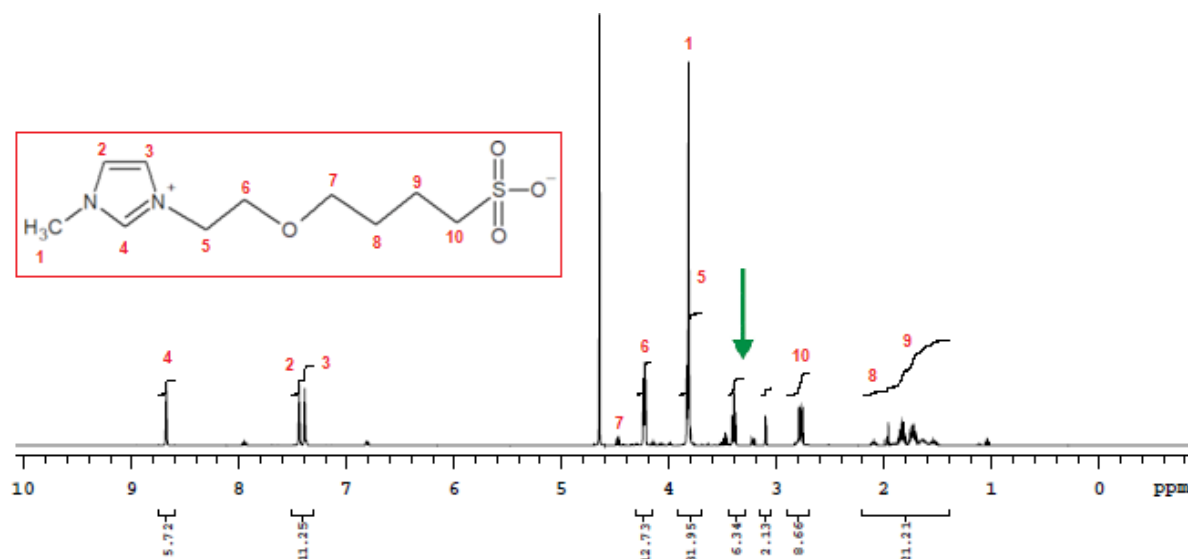
Figura 46 - Histogramas da distribuição de tamanho obtidos para as partículas de ZIF-8 (acima) e de ZIF-7 (abaixo).



Fonte: A autora (2024).

APÊNDICE B – INFORMAÇÕES COMPLEMENTARES DA SEÇÃO 5.2.3

Figura 47 - Espectro de Ressonância Magnética Nuclear de próton ^1H (RMN - ^1H) obtido para o LI A1 sintetizado.

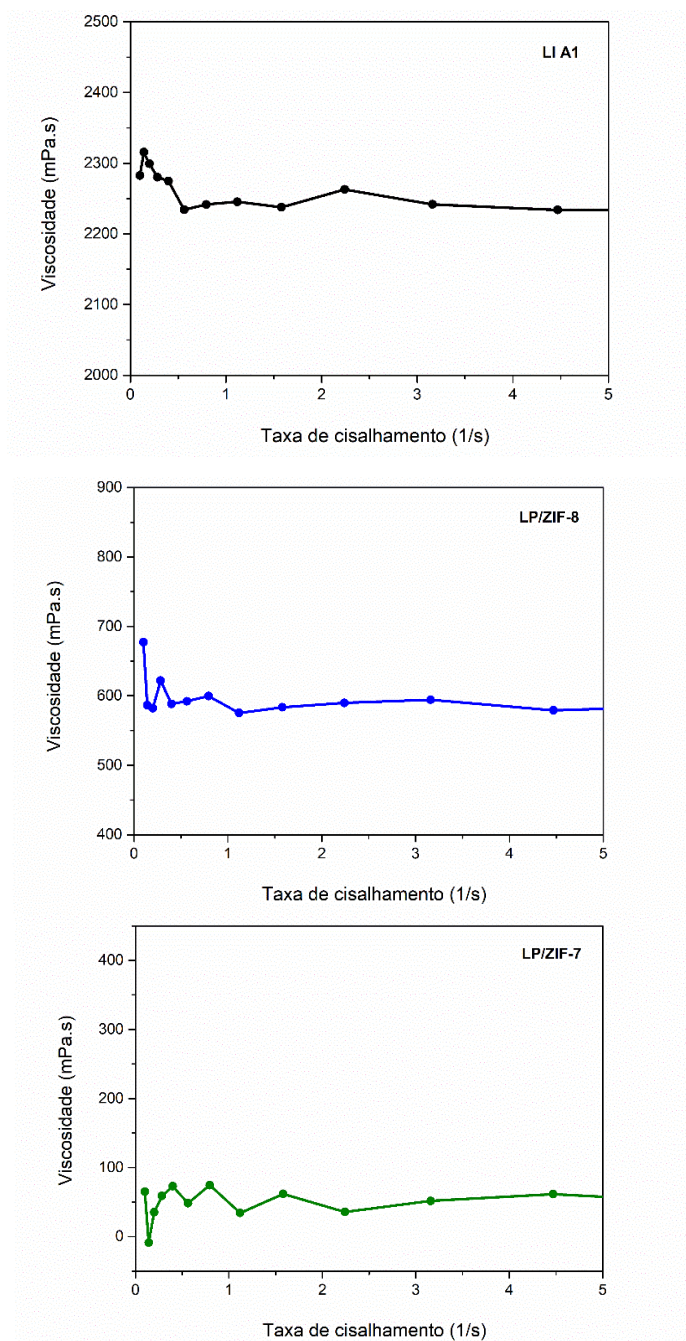


Fonte: A autora (2024).

Através dos sinais obtidos nos deslocamentos químicos marcados de 1 a 10, pôde-se associar os prótons referentes na estrutura do LI A1, confirmando a obtenção da estrutura conforme a referência de síntese utilizada (SILVA, et al., 2023). No entanto, um sinal triplete de baixa intensidade apareceu em 3,60 ppm (indicado pela seta verde), o qual pode ser atribuído aos prótons presentes na estrutura do 2-bromoetanol, utilizado na síntese do LI A1. Apesar de o líquido ser separado da mistura através de solventes e seco a vácuo, este sinal indica que ainda possa haver mínimos vestígios deste reagente presente no líquido

APÊNDICE C – INFORMAÇÕES COMPLEMENTARES DA SEÇÃO 5.4

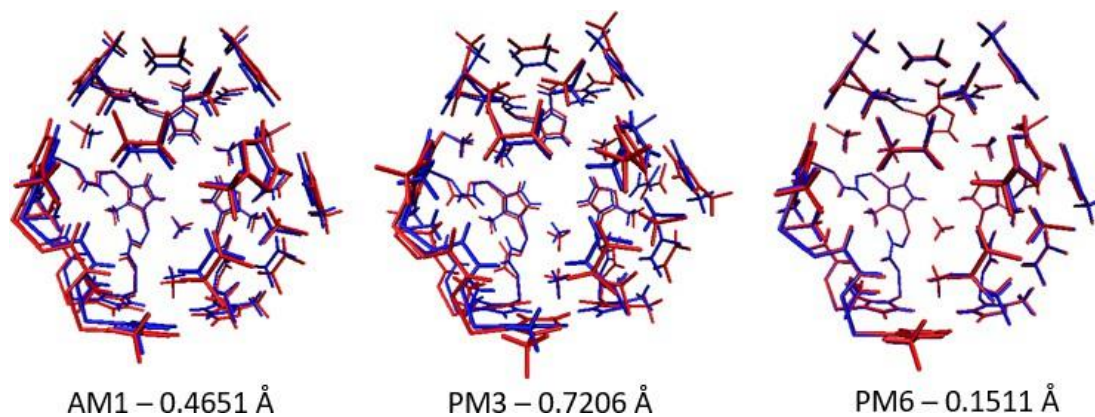
Figura 48 - Gráficos da variação da viscosidade com a taxa de cisalhamento para o LI A1 (acima), o LP/ZIF-8 (meio) e o LP/ZIF-7 (abaixo) para taxas de cisalhamento de 0 a 5 s⁻¹.



Fonte: A autora (2024).

APÊNDICE D – INFORMAÇÕES COMPLEMENTARES DA SEÇÃO 5.6

Figura 49 - Sobreposição entre a estrutura cristalográfica (azul) e as estruturas calculadas (vermelho) para os métodos AM1, PM3 e PM6, juntamente com o RMSD de cada método.



Fonte: Larissa T. De Jesus (2024).

APÊNDICE E – ARTIGO PUBLICADO

Publicado em 08/08/2024

DOI: 10.1016/j.molliq.2024.125712

Journal of Molecular Liquids 411 (2024) 125712



Contents lists available at ScienceDirect

Journal of Molecular Liquids

journal homepage: www.elsevier.com/locate/molliq

Enhancing the stability of Zn-metal-organic framework liquids through imidazolium zwitterionic ionic liquid: Creating long-stability network systems

Barbara E.M. Silva, Gilberto F. de Sá, Larissa T. Jesus, Wilson B. Junior, Severino A. Júnior*

Federal University of Pernambuco, Av. Prof. Moraes Rego 1235, Cidade Universitária, Recife, Pernambuco 50670-901, Brazil

ARTICLE INFO

Keywords:

Liquid organic salts
 Porous liquids
 ZIF-8
 ZIF-7
 Rheology
 Colloidal stability

ABSTRACT

Liquid systems based on Zn-MOFs (ZIF-8 and ZIF-7) and the zwitterionic ionic liquid 1-(4-ethoxy-1-butylsulfonic acid)-3-methylimidazolium bromide (IL A1) were prepared to study the stability of liquid metalorganic networks. To improve the stability of the systems, this zwitterionic ionic liquid containing functional groups in common with the Zn-MOFs and a single positive and negative carbon chain with more possibilities for interactions was chosen. The LP/ZIF-8 and LP/ZIF-7 formed liquids remained stable for over a year at rest. The dimensions of the zwitterionic chain of IL A1 were measured by optimizing the structures, indicating that the sites of interaction with the MOFs are external to the pores, as occurs in porous type III liquids. The powder XRD patterns, TGA curves and the shifts in the infrared absorption bands confirmed that the MOF structures had been obtained and the formation of H-bond between the MOFs and IL A1. Molecular docking calculations revealed Van Der Waals bonds, hydrophobic interactions, and π - π stacking in the lower energy conformations. Rheological and fluorescence emission have also indicated the formation of stable systems. These results suggest that liquid Zn-MOF systems have enormous potential for application in adsorption and catalysis processes in the liquid phase.

* Corresponding author.

E-mail address: severino.alvesjr@ufpe.br (S.A. Júnior).<https://doi.org/10.1016/j.molliq.2024.125712>

Received 27 February 2024; Received in revised form 13 July 2024; Accepted 5 August 2024

Available online 8 August 2024

0167-7322/© 2024 Elsevier B.V. All rights are reserved, including those for text and data mining, AI training, and similar technologies.

APÊNDICE F – RESUMO SIMPLIFICADO (NOTA DE IMPRENSA)

A tese de doutorado de Barbara Emanuelle Maria da Silva, aluna de doutorado do Programa de Pós-Graduação em Química da Universidade Federal de Pernambuco, apresenta alternativas significativas para o desenvolvimento e aplicação de Zn-MOFs (Metal-Organic Frameworks de zinco) na forma de sistemas líquidos. Orientada pelo professor Dr. Gilberto Fernandes de Sá e co-orientada pelo professor Dr. Severino Alves Júnior, recebeu financiamento de bolsa pela FACEPE (processo de número: IBPG-0523-1.06/20). A pesquisa realizada apresenta uma inovação, uma vez que demonstra metodologias simples para a utilização e aplicação de Zn-MOFs em fase líquida, permitindo um direcionamento destes materiais em processos de fluxo contínuo e melhorando algumas de suas propriedades em relação à sua aplicação como pó, o que indica vantagens associadas à melhor disponibilidade do material em processos.

As Zn-MOFs utilizadas no estudo foram a ZIF-8 e a ZIF-7, as quais formaram suspensões coloidais homogêneas com um líquido iônico zwitteriônico derivado de imidazol sintetizado (denotado no trabalho por A1). As suspensões permaneceram estáveis e homogêneas por mais de 1 ano sob repouso, à temperatura ambiente, enquanto em outros meios líquidos como solventes, polímeros e outros líquidos iônicos, as Zn-MOFs sedimentaram em poucos minutos, formando sistemas bifásicos. Foram realizadas análises de caracterização por técnicas como Difração de Raios-X, Espectroscopia de absorção na região do Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR) e na região do UV-Vis, análise termogravimétrica e Microscopia Eletrônica de Varredura, onde os resultados confirmaram a obtenção das estruturas químicas das MOFs e a formação de ligações de hidrogênio e outras interações intermoleculares com o líquido iônico A1, o que foi conciliado com os resultados dos cálculos de *Docking Molecular* realizados para os sistemas líquidos obtidos. Do mesmo modo, análises espectroscópicas de fotoluminescência dos sistemas líquidos em função da concentração indicaram que a adição da MOF no líquido iônico aumentou o tempo de vida útil da emissão de fluorescência dos líquidos até a concentração de 10 % (m/v) de MOF. Já estudos reológicos indicaram uma diminuição da viscosidade do líquido com a adição das MOFs e um aumento da viscosidade com o aumento da concentração de MOF até 10 % (m/v), indicando altas estabilidades sob baixas concentrações de partículas.

A tese da estudante também demonstrou a aplicação dos sistemas líquidos de Zn-MOFs em filmes de hidrogel de alginato, onde foi obtido uma maior dispersabilidade e penetração das partículas na matriz polimérica dos filmes quando a MOF foi adicionada na forma de suspensão líquida. Por fim, aplicações das suspensões líquidas em reações de redução do radical livre DPPH (1,1-difenil-2-picrilhidrazina) foram avaliadas e sugerem que as mesmas podem atuar como agentes facilitadores em reações através da melhoria nas propriedades e na solubilização dos materiais reagentes, uma vez que sua adição acelerou o processo de redução em comparação com complexos antioxidantes de curcumina. Desta forma, o trabalho que a aluna Barbara desenvolveu resulta em materiais que tem um enorme potencial para aplicação em processos de adsorção na fase líquida, tanto na área de projeção de materiais avançados quanto na área de engenharia de materiais.