

UNIVERSIDADE DE CAXIAS DO SUL
PRÓ-REITORIA DE PESQUISA E PÓS-GRADUAÇÃO
ÁREA DO CONHECIMENTO DE CIÊNCIAS EXATAS E ENGENHARIAS
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA E CIÊNCIA DOS
MATERIAIS

MESTRADO ACADÊMICO

LUCIARA COSTA DA SILVA

SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE REDES METALORGÂNICAS E A BUSCA
PELA ATIVIDADE BIOMIMÉTICA TIPO PEROXIDASE

CAXIAS DO SUL

2021

LUCIARA COSTA DA SILVA

**SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE REDES METALORGÂNICAS E A BUSCA
PELA ATIVIDADE BIOMIMÉTICA TIPO PEROXIDASE**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia e Ciência dos Materiais da Universidade de Caxias do Sul visando o cumprimento dos requisitos para obtenção do grau de Mestre em Engenharia e Ciência dos Materiais, orientada pelo Prof. Dr. Thiago Barcellos da Silva.

CAXIAS DO SUL

2021

Dados Internacionais de Catalogação na Publicação (CIP)
Universidade de Caxias do Sul
Sistema de Bibliotecas UCS - Processamento Técnico

S586s Silva, Luciana Costa da
Síntese e caracterização de redes metalorgânicas e a busca pela atividade biomimética tipo peroxidase [recurso eletrônico] / Luciana Costa da Silva. – 2021.
Dados eletrônicos.
Dissertação (Mestrado) - Universidade de Caxias do Sul, Programa de Pós-Graduação em Engenharia e Ciência dos Materiais, 2021.
Orientação: Thiago Barcellos da Silva.
Modo de acesso: World Wide Web
Disponível em: <https://repositorio.ucs.br>

1. Ciência dos materiais. 2. Redes metalorgânicas. 3. Biomimética. 4. Peroxidase. 5. Guaiacol. I. Silva, Thiago Barcellos da, orient. II. Título.

CDU 2. ed.: 620.1

Catalogação na fonte elaborada pela(o) bibliotecária(o)
Ana Guimarães Pereira - CRB 10/1460

LUCIARA COSTA DA SILVA

**SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE REDES METALORGÂNICAS E A BUSCA
PELA ATIVIDADE BIOMIMÉTICA TIPO PEROXIDASE**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia e Ciência dos Materiais da Universidade de Caxias do Sul visando o cumprimento dos requisitos para obtenção do grau de Mestre em Engenharia e Ciência dos Materiais, orientada pelo Prof. Dr. Thiago Barcellos da Silva.

Banca Examinadora

Prof. Dr. Thiago Barcellos da Silva (Orientador)
Universidade de Caxias do Sul (UCS)

Prof. Dr. André Ricardo Fajardo
Universidade Federal de Pelotas (UFPel)

Profa. Dra. Janaina da Silva Crespo
Universidade de Caxias do Sul (UCS)

Profa. Dra. Marli Camassola
Universidade de Caxias do Sul (UCS)

AGRADECIMENTOS

Agradeço a Universidade de Caxias do Sul (UCS), especialmente ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia e Ciência dos Materiais (PPGMAT) por possibilitarem a realização deste trabalho. À Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES) pela concessão da taxa de mestrado.

Ao meu orientador, Professor Thiago Barcellos por aceitar orientar-me com paciência e dedicação, compartilhando seu conhecimento e auxiliando-me em todos os momentos. Agradeço também aos colegas do Laboratório de Biotecnologia de Produtos Naturais e Sintéticos da Universidade de Caxias do Sul, especialmente à Aline e ao Vinícius, pelas trocas de ideias e pequenos, mas valiosos auxílios.

Ao meu esposo Nereu e minha filha Bruna, pelo apoio, incentivo e por compreenderem minha constante ausência.

Aos meus pais, Adilar e Zolair, pela educação moral e ética que recebi e pelo apoio em todos os momentos da minha existência.

Aos meus amigos, especialmente ao Jonson e a Patrícia pelas palavras carinhosas e críticas construtivas.

Enfim, porém primordial, agradeço a Deus pela força e coragem para seguir em frente.

RESUMO

As redes metalorgânicas (MOF) são materiais porosos constituídos de íons metálicos coordenados com ligantes orgânicos, formando estruturas bidimensionais e tridimensionais. Desde seu surgimento, essas estruturas têm despertado a atenção para diversas aplicações considerando-se suas propriedades, como por exemplo, elevada área superficial, volume de poros e possibilidade de ajustes estruturais. Neste trabalho, foram sintetizadas à temperatura ambiente redes metalorgânicas constituídas pelo íon cobalto(II) e o ligante 2-metilimidazol, denominadas como ZIF-67, com três diferentes morfologias. As redes ZIF-67 com morfologia de microplacas (ZIF-67(MP)), nanofolhas (ZIF-67(NF)) e de dodecaedros rômnicos (ZIF-67(DR)), foram obtidas simplesmente variando-se a natureza do solvente no procedimento sintético. A caracterização morfológica e a análise da composição elementar das ZIF-67 revelaram que além da morfologia desejada, os materiais são constituídos de carbono, oxigênio, nitrogênio e cobalto, sem a presença de contaminantes. As técnicas de ATR – FTIR e de Difração de Raios-X foram empregadas para a avaliar a formação da rede e análise de fase cristalina, respectivamente. O método BET foi utilizado na determinação de porosidade e área superficial, sendo que a ZIF-67(DR) apresentou área superficial de $1.223,86 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ e volume de poros de $0,72 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$. Já para a ZIF-67(NF) e para a ZIF-67(MP), a área superficial foi estimada em $104,49 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ e $38,18 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$, respectivamente. Já o volume de poros foi de $0,47 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$ (ZIF-67(NF)) e $0,048 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$ (ZIF-67(MP)), respectivamente. As ZIF-67 sintetizadas foram aplicadas como catalisadores da reação de oxidação do substrato fenólico 2-metoxifenol (guaiacol) na presença de H_2O_2 , apresentando comportamento mimético às enzimas peroxidases. A atividade específica (SA) e as constantes cinéticas de estado estacionário dos catalisadores ZIF-67 foram determinadas a partir do monitoramento da formação do produto tetraguaiacol utilizando para isso medidas de espectrofotometria no UV-Vis no comprimento de onda de 470 nm. A ZIF-67(MP) apresentou inicialmente a maior atividade específica ($\text{SA}=0,006 \text{ U mg}^{-1}$), seguida da ZIF-67(NF) ($\text{SA}=0,003 \text{ U mg}^{-1}$) e pela ZIF-67(DR) ($\text{SA}=0,002 \text{ U mg}^{-1}$). Os parâmetros reacionais de temperatura, pH e concentração de catalisador foram otimizados alterando-se um e mantendo os demais constantes. Assim, determinou-se que as condições ótimas de reação, entre os parâmetros estudados são em temperatura de $50 \text{ }^\circ\text{C}$, pH 9 e concentração de catalisador de $0,284 \text{ mg mL}^{-1}$. Com os parâmetros reacionais ajustados, as constantes cinéticas (K_m e $V_{m\acute{a}x}$) para as 3 morfologias de redes ZIF-67 foram determinadas pelo método de Michaelis-Menten e linearização de gráficos de duplo recíproco. As três redes exibiram comportamento cinético enzimático, atingindo o platô de saturação do sítio ativo. A rede ZIF-67(DR) foi o catalisador mimético com maior afinidade tanto para o substrato guaiacol, quanto para o H_2O_2 e também o que promoveu a maior taxa de conversão.

Palavras-chave: Redes metalorgânicas, ZIF-67, atividade biomimética, peroxidase, guaiacol.

ABSTRACT

Metal-organic frameworks (MOF) are porous materials made up of metallic ions coordinated with organic ligands, forming two-dimensional and three-dimensional structures. Since their appearance, these structures have attracted attention for several applications considering their properties, such as high surface area, pore volume, and the possibility of structural adjustments. In this work, metalorganic frameworks constituted by the cobalt(II) ion and 2-methylimidazole as the organic ligand, denominated as ZIF-67, were synthesized at room temperature in three different morphologies. The ZIF-67 networks with microplate (ZIF-67(MP)), nanosheet (ZIF-67(NF)), and rhombic dodecahedron (ZIF-67(DR)) morphology were obtained by altering the nature of the solvent in the synthetic procedure. The morphological and elemental composition of the materials were characterized by MEV-FEG-EDS technique, revealing that, in addition to the desired morphology, the materials are made up of carbon, oxygen, nitrogen, and cobalt, without the presence of contaminants. The ATR – FTIR and X-Ray Diffraction techniques were used to check lattice formation and crystalline phase analysis. The BET method was used to determine porosity and surface area, and ZIF-67(DR) had a surface area of $1,223.86 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ and a porosity of $0.72 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$. For ZIF-67(NF) and ZIF-67(MP) the surface area was estimated as $104.49 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ and $38.18 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$, respectively, and the porosity was estimated as $0.47 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$ for the ZIF-67(NF) and $0.048 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$ for the ZIF-67(MP). The synthesized ZIF-67 networks were applied as catalysts for the oxidation of the phenolic substrate 2-methoxyphenyl (guaiacol) in the presence of H_2O_2 , showing mimetic behavior of the peroxidase enzymes. The specific activity (SA) and steady-state kinetic constants of the ZIF-67 catalysts were determined by UV-Vis spectroscopy through monitoring the formation of the tetraguaiacol product, which absorption occurs at 470 nm. ZIF-67(MP) initially showed the highest specific activity ($\text{SA} = 0.006 \text{ U mg}^{-1}$), followed by ZIF-67(NF) ($\text{SA} = 0.003 \text{ U mg}^{-1}$) and finally the ZIF-67(DR) ($\text{SA} = 0.002 \text{ U mg}^{-1}$). The reaction parameters of temperature, pH, and catalyst concentration were optimized by changing one and keeping the others constant. Thus, it was determined that the optimal reaction conditions, among the parameters studied, are at a temperature of $50 \text{ }^\circ\text{C}$, pH 9, and a catalyst concentration of 0.284 mg mL^{-1} . With the reaction parameters adjusted, the kinetic constants (K_m and $V_{\text{m}\acute{\text{a}}\text{x}}$) for the three morphologies of ZIF-67 networks were determined by the Michaelis-Menten method and linearization of double reciprocal graphics. The three networks exhibited enzymatic kinetic behavior, reaching the active site saturation plateau. The ZIF-67(DR) network was the mimetic catalyst with the highest affinity for guaiacol and H_2O_2 substrate and promoted the highest conversion rate.

Keywords: Metal-organic frameworks, ZIF-67, biomimetic activity, peroxidase, guaiacol.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 – Esquema representativo da síntese reportada no trabalho de Yaghi <i>et al.</i> (1995), quando o termo <i>Metal-Organic Framework</i> foi introduzido na literatura.....	20
Figura 2 – Esquema representativo da formação de polímeros de coordenação multidimensionais.	21
Figura 3 – Representação da atividade da MOF Cd(NDC) _{0,5} (PCA) como detector luminescente de TNP em água.	23
Figura 4 – Representação esquemática da síntese de MOF fotocrômicas e da coloração dos cristais antes da irradiação solar, com 1 min de irradiação solar e após 24 h.	24
Figura 5 – Representação esquemática da aplicação da MOF UIO-66-NH ₂ como sensor na detecção de DNA.....	25
Figura 6 – Esquema ilustrativo de uma estrutura de MOF com destaque para os locais de sítios catalíticos ativos.	26
Figura 7 – Representação da reação de aminação de ligações C-H promovida pela MOF CPF-5	27
Figura 8 – Representação da reação de transformação da glicose em HMF promovida pelo catalisador MOF MIL-101-SO ₃ (Cr).	28
Figura 9 – Evolução do número de publicações retornadas pela plataforma <i>Web of Science</i> em 21 de agosto de 2021, utilizando como palavra-chave o termo <i>Metal Organic Framework</i> , sem a aplicação de filtros.	29
Figura 10 – Ligantes comumente empregados na obtenção de MOF	30
Figura 11 – Representação dos ângulos de ligação entre o metal cobalto e os átomos de nitrogênio presentes no ligante imidazol na ZIF-64 (a) e o ângulo típico observado entre os átomos de silício e o oxigênio em zeólitas (b).....	30
Figura 12 – Representação da formação de estruturas cristalinas em zeólitas.....	31
Figura 13 – Ilustração esquemática da formação de estruturas de ZIF-67 2D e 3D, demonstrando a forma de interação entre os precursores na terceira direção de crescimento da rede.	34
Figura 14 – Representação esquemática do procedimento sintético de redes ZIF 2D e 3D. ...	36
Figura 15 – Ilustração esquemática do mecanismo proposto para oxidação de um substrato fenólico por uma enzima heme peroxidase da classe III.	40
Figura 16 – Representação gráfica do curso de uma reação catalisada por uma enzima cujo andamento pode ser descrito pela equação de Michaelis-Menten.....	42

Figura 17 – Representação gráfica da equação de Lineweaver-Burk ou duplo recíproco.	43
Figura 18 – Representação esquemática da reação de oxidação do TMB pela ZIF-67 reportada por Wang <i>et al.</i> (2018).....	44
Figura 19 – Representação dos dodecaedros rômnicos obtidos na síntese de ZIF-67 e tratamentos pós sintéticos reportados por Song <i>et al.</i> (2020).....	44
Figura 20 – Representação da reação de degradação de tetraciclina pela ZIF-67 e o mecanismo proposto para a decomposição o peróxido de hidrogênio ao intermediário reativo radical hidroxila.....	45
Figura 21 – Representação os dodecaedros rômnicos de ZIF-67 obtidos por tratamento térmico aplicados como sensores de dopamina.	46
Figura 22 – Ilustração esquemática da reação de oxidação catalítica do substrato 2-metoxifenol incolor a tetraguaiacol de coloração âmbar	47
Figura 23 – Ilustração da estrutura dos precursores da molécula de lignina (acima) e das unidades básicas de construção (abaixo). Em destaque (azul) a estrutura do guaiacol nas unidades G e S.	47
Figura 24 – Representação da síntese da ZIF-67 com diferentes morfologias.....	57
Figura 25 – Esquema reacional com fotografias registradas durante o processo sintético.	58
Figura 26 – Micrografias obtidas por MEV-FEG para a ZIF-67(DR). Micrografias obtidas com magnificação de 50 kx (A) com a amostra disposta sobre fita de carbono. Micrografia obtida com a amostra disposta sobre placa de silício com magnificação de 50 kx (B).....	59
Figura 27 – Espectro e mapeamento elementar obtido por EDS para a ZIF-67(DR).	60
Figura 28 – Micrografias obtidas por MEV-FEG para a ZIF-67(NF). Micrografias obtidas com magnificação de 50 kx (A) com a amostra disposta sobre fita de carbono e com magnificação de 200 kx (B) com a amostra disposta sobre placa de silício.	62
Figura 29 – Espectro e mapeamento elementar obtidos por EDS para a ZIF-67(NF)	63
Figura 30 – Micrografias obtidas por MEV-FEG para a ZIF-67(MP). Micrografias obtidas com magnificação de 20 kx (A) com a amostra disposta sobre fita de carbono e com magnificação de 15 kx (B) com a amostra disposta sobre placa de silício.	65
Figura 31 – Espectro e mapeamento elementar obtido por EDS para ZIF-67(MP)	66
Figura 32 – Difratoograma obtido por DRX para a ZIF-67(DR) com principais picos indexados a partir do padrão simulado obtido no banco de dados POW_COD cartão 00-711-1973.	67
Figura 33 – Difratoogramas obtidos por DRX para a ZIF-67(NF) e para a ZIF-67(MP).	69

Figura 34 – Espectros obtidos por espectroscopia de absorção no infravermelho (ATR-FTIR) para o 2-metilimidazol (A) e para a ZIF-67(DR) (B).....	70
Figura 35 – Espectros obtidos por espectroscopia de absorção no infravermelho (ATR-FTIR) para a ZIF-67(NF) (A) e para a ZIF-67(MP) (B).	71
Figura 36 – Curvas de absorbância <i>versus</i> tempo obtidas por espectroscopia no UV-Vis (470 nm) em que as ZIF-67 com diferentes morfologias foram aplicadas como catalisadores da reação de oxidação do guaiacol na presença de H ₂ O ₂	74
Figura 37 – Plotagem dos dados de absorbância <i>versus</i> tempo obtidos para as 3 temperaturas. (A) Dados de absorbância obtidos a cada 15 s em um tempo total de 20 min. (B) Curvas obtidas na faixa onde a absorbância é linear ao tempo.	76
Figura 38 – Plotagem dos dados de absorbância <i>versus</i> tempo obtidos por espectroscopia no UV-Vis (470 nm) para os ensaios de oxidação do guaiacol conduzidas em ambiente ácido (valores de pH de 4 a 6), neutro (pH 7) e alcalino (valores de pH de 8 a 10).	78
Figura 39 – Plotagem dos dados de absorbância <i>versus</i> tempo na faixa linear do curso da reação. A) valores de pH ácidos a neutro e B) valores de pH alcalinos.	79
Figura 40 – (A) Plotagem dos dados de absorbância <i>versus</i> tempo obtidos por espectroscopia no UV-Vis (470 nm) empregando diferentes quantidades da ZIF-67(MP). (B) regressão linear obtida para concentrações do catalisador inferiores a 0,284 mg mL ⁻¹	80
Figura 41 – Plotagem dos dados de concentração <i>versus</i> velocidade inicial (curva de Michaelis-Menten) e respectivo gráfico de duplo-recíproco obtidos para a reação catalisada pela rede ZIF-67(MP) para o substrato H ₂ O ₂	81
Figura 42 – Plotagem dos dados de concentração <i>versus</i> velocidade inicial (curva de Michaelis-Menten) e respectivo gráfico de duplo-recíproco obtidos para a reação catalisada pela rede ZIF-67(MP) para o substrato guaiacol.....	81
Figura 43 – Plotagem dos dados de concentração <i>versus</i> velocidade inicial (curva de Michaelis-Menten) e respectivo gráfico de duplo-recíproco obtidos para a reação catalisada pela rede ZIF-67(DR) para o substrato H ₂ O ₂	82
Figura 44 – Plotagem dos dados de concentração <i>versus</i> velocidade inicial (curva de Michaelis-Menten) e respectivo gráfico de duplo-recíproco obtidos para a reação catalisada pela rede ZIF-67(DR) para o substrato guaiacol.....	83
Figura 45 – Plotagem dos dados de concentração <i>versus</i> velocidade inicial (curva de Michaelis-Menten) e respectivo gráfico de duplo-recíproco obtidos para a reação catalisada pela rede ZIF-67(NF) para o substrato H ₂ O ₂	83

Figura 46 – Plotagem dos dados de concentração <i>versus</i> velocidade inicial (curva de Michaelis-Menten) e respectivo gráfico de duplo-recíproco obtidos para a reação catalisada pela rede ZIF-67(NF) para o substrato guaiacol.	84
Figura 47 - Curvas de absorbância <i>versus</i> tempo obtidas por espectroscopia no UV-Vis (470 nm) da reação de oxidação do substrato guaiacol na presença de H ₂ O ₂ . Na inserção, fotografias das reações obtidas após a leitura espectrofotométrica. (A) ZIF-67 (DR) aplicada como catalisador sem ser submetida ao banho ultrassônico. (B) ZIF-67 (DR) aplicada como catalisador após ter sido submetida ao banho ultrassônico.	86
Figura 48 - Curvas de absorbância <i>versus</i> tempo obtidas por espectroscopia no UV-Vis (470 nm) da reação de oxidação do substrato guaiacol na presença de H ₂ O ₂ . Na inserção, fotografias das reações obtidas após a leitura espectrofotométrica. (A) ZIF-67 (MP) aplicada como catalisador, com e sem ser submetida ao banho ultrassônico. (B) ZIF-67 (NF) aplicada como catalisador, com e sem ser submetida ao banho ultrassônico.	86

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Área de superfície, volume de poros e tamanho de poros obtidos pelo método BET de sorção e dessorção de N ₂ para as ZIF sintetizadas	72
Tabela 2 – Tabela dos valores das constantes cinéticas calculadas para as redes ZIF-67 (MP, DR e NF) para os substratos H ₂ O ₂ e guaiacol	84

LISTA DE QUADROS

Quadro 1 – Comparação entre algumas propriedades de MOF e zeólitas.....	22
Quadro 2 – Exemplos de redes ZIF, precursores, estrutura, denominação, características e principais aplicações. A esfera amarela representa o volume do poro da rede.	32

LISTA DE ABREVIATURAS, ACRÔNIMOS E SIGLAS

1D	Unidimensional
2D	Bidimensional
3D	Tridimensional
ATR-FTIR	Espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier com reflectância total atenuada
BDC	Ácido 1,4-benzenodicarboxílico
BET	Brunauer-Emmett-Teller
BJH	Barrett-Joyner-Halenda
Ca-NDI	Rede metalorgânica constituída por íons de cálcio e o ligante 1,4,5,8-naftalenodiimida
CPF-5	Rede metalorgânica constituída por íons de manganês e o ligante tetrazolato benzóico
DEF	<i>N,N</i> -dietilformamida
DFT	<i>Density Functional Theory</i>
DMF	<i>N,N</i> -dimetilformamida
DRX	Difração de Raios-X
EDS	Espectroscopia de Raios-X por dispersão de energia (do inglês <i>Energy-dispersive X-ray spectroscopy</i>)
H ₄ BINDI	1,4,5,8-naftalenodiimida
HKUST-1	Rede metalorgânica constituída por íons de cobre coordenados ao ligante 1,3,5-benzenotricarboxílico (HKUST = em referência a Universidade de Ciência e Tecnologia de Hong Kong)
HMF	Hidroximetilfurfural
HNC	<i>Nanocages</i> de Co ₃ O ₄
HRP	Enzima <i>horseradish peroxidase</i>
ICP-OES	Espectometria de emissão atômica com plasma indutivamente acoplado
IUPAC	União Internacional de Química Pura e Aplicada (do inglês <i>International Union of Pure and Applied Chemistry</i>)
<i>K_m</i>	Constante de Michaelis-Menten
MEV-FEG	Microscopia eletrônica de varredura com emissão de campo
Mg-NDI	Rede metalorgânica constituída por íons de manganês e o ligante 1,4,5,8-naftalenodiimida
MIL-101(Cr)	Rede metalorgânica constituída por íons cromo coordenados ao ligante 1,4-benzenodicarboxílico

MOF	Rede metalorgânica (do inglês <i>Metal Organic Frameworks</i>)
MOF-801	Rede metalorgânica constituída por íons de zircônio em coordenação com o ligante ácido fumárico.
NDC	Ácido 2,6-naftalenodicarboxílico
NDI	1,4,5,8-naftalenodiimida
OER	Reação de evolução de oxigênio
PCA	Ácido 4-piridinocarboxílico
POW_COD	Banco de dados cristalográficos
RHO	Estrutura cristalina encontrada em zeólitas do tipo pahasapaíta
SA	Atividade específica
SBU	Unidade de construção secundária (do inglês <i>secondary building units</i>)
SOD	Estrutura cristalina encontrada em zeólitas do tipo sodalita
Sr-NDI	Rede metalorgânica constituída por íons de estrôncio e o ligante 1,4,5,8-naftalenodiimida
THF	Tetraidrofurano
TMB	3,3',5,5'-tetrametilbenzidina
TOF	Frequência de turnover
TON	Número de turnover
TZBA	Ácido tretazolato benzóico
UiO-66	Rede metalorgânica constituída por íons de zircônio coordenados ao ligante 1,4-benzenodicarboxílico
UV-Vis	Espectroscopia de absorção molecular na região do ultravioleta e do visível
$V_{\text{máx}}$	Velocidade máxima
ZIF	Rede imidazolato zeolítica (do inglês <i>Zeolitic Imidazolate Framework</i>)
ZIF-11	Rede imidazolato zeolítica com íons de zinco tetracoordenados ao ligante benzimidazol com estrutura do tipo RHO
ZIF-12	Rede imidazolato zeolítica com íons de cobalto tetracoordenados ao ligante benzimidazol
ZIF-67	Rede imidazolato zeolítica com íons de cobalto tetracoordenados ao ligante 2-metilimidazol
ZIF-67(DR)	Rede imidazolato zeolítica de cobalto com morfologia de dodecaedros rômnicos
ZIF-67(MP)	Rede imidazolato zeolítica de cobalto com morfologia de microplacas
ZIF-67(NF)	Rede imidazolato zeolítica de cobalto com morfologia de nanofolhas

- ZIF-7 Rede imidazolato zeolítica com íons de zinco tetracoordenados ao ligante benzimidazol com estrutura do tipo SOD
- ZIF-8 Rede imidazolato zeolítica com íons de zinco tetracoordenados ao ligante 2-metilimidazol

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	18
2	OBJETIVOS	19
2.1	OBJETIVO GERAL	19
2.2	OBJETIVOS ESPECÍFICOS	19
3	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	20
3.1	REDES METALORGÂNICAS.....	20
3.2	REDES METALORGÂNICAS IMIDAZOLATO ZEOLÍTICAS - ZIF	30
3.2.1	Redes metalorgânicas ZIF-67	33
3.2.2	Metodologias sintéticas para obtenção da ZIF-67	35
3.2.3	Efeito da dimensionalidade e da morfologia das ZIF-67 em algumas aplicações	38
3.3	BIOMIMÉTICA ENZIMÁTICA DO TIPO PEROXIDASE.....	40
3.3.1	Cinética Enzimática.....	41
3.3.2	ZIF-67 como catalisadores biomiméticos tipo-peroxidase.....	43
4	MATERIAIS E MÉTODOS.....	49
4.1	MATERIAIS.....	49
4.2	MÉTODOS	49
4.2.1	Síntese da ZIF-67 com morfologia de dodecaedros rômnicos - ZIF-67(DR) 49	
4.2.2	Síntese da ZIF-67 com morfologia de nanofolhas - ZIF-67(NF)	50
4.2.3	Síntese da ZIF-67 com morfologia de microplacas- ZIF-67(MP)	50
4.2.4	Caracterização morfológica e de composição química das ZIF-67.....	50
4.2.5	Caracterização estrutural das ZIF-67	51
4.2.6	Caracterização física via adsorção de gás das ZIF-67	51
4.2.7	Investigação da atividade biomimética tipo peroxidase das ZIF-67.....	52
4.2.7.1	Titulação do H₂O₂ e preparo de soluções estoque e tampão.....	52

4.2.7.2	Ensaio biomiméticos iniciais.....	53
4.2.8	Otimização dos parâmetros reacionais favoráveis a atividade biomimética das ZIF-67.....	54
4.2.8.1	Temperatura do meio reacional	54
4.2.8.2	pH do meio reacional.....	54
4.2.8.3	Concentração do catalisador ZIF-67.....	55
4.2.9	Determinação das constantes cinéticas $V_{\text{máx}}$ e K_m.....	55
5	RESULTADOS E DISCUSSÃO	57
5.1	SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO MORFOLÓGICA DAS ZIF-67 OBTIDAS.....	57
5.1.1	Síntese e caracterização morfológica do produto ZIF-67(DR).....	58
5.1.2	Síntese e caracterização morfológica do produto ZIF-67(NF)	61
5.1.3	Síntese e caracterização morfológica do produto ZIF-67(MP)	64
5.2	CARACTERIZAÇÃO ESTRUTURAL DAS ZIF-67	67
5.3	CARACTERIZAÇÃO FÍSICA VIA ADSORÇÃO DE GÁS DAS ZIF-67.....	72
5.4	INVESTIGAÇÃO DA ATIVIDADE BIOMIMÉTICA TIPO PEROXIDASE	73
5.5	OTIMIZAÇÃO DOS PARÂMETROS REACIONAIS	75
5.5.1	Efeito da temperatura na atividade catalítica biomimética da ZIF-67	75
5.5.2	Efeito do pH na atividade catalítica biomimética da ZIF-67	77
5.5.3	Efeito da concentração do catalisador	79
5.6	DETERMINAÇÃO DAS CONSTANTES CINÉTICAS.....	80
6	CONCLUSÃO	88
7	REFERÊNCIAS	89

1 INTRODUÇÃO

Em meados da década de 90, baseando-se em estudos anteriores sobre a formação de compostos e polímeros de coordenação, uma nova classe de materiais foi descoberta. Trata-se das redes metalorgânicas comumente denominadas pelo termo em inglês: *MOF - Metal Organic Frameworks*. As MOF são materiais constituídos por íons metálicos e ligantes orgânicos unidos a partir de ligações coordenadas, originando redes 2D ou 3D com propriedades elevadas de cristalinidade, porosidade e área superficial.

Estas propriedades foram comparadas e reportadas como superiores às propriedades de outros materiais porosos, dada a possibilidade de funcionalização e ajuste estrutural de materiais MOF. Dessa forma, surgiu grande interesse de pesquisadores que desde a síntese inicial têm demandado grande esforço na investigação destas redes para diversas aplicações. Porém, a efetiva aplicação de grande parte destes materiais tem sido limitada pela baixa estabilidade estrutural especialmente em soluções aquosas.

Para contornar as limitações decorrentes da estabilidade estrutural das MOF até então conhecidas e inspiradas nas estruturas das zeólitas, surgiram uma subclasse de MOF denominadas *Zeolitic Imidazolate Framework (ZIF)*, que em português podem ser denominadas como redes imidazolato zeolíticas ou simplesmente denominadas pelo acrônimo ZIF. Estas redes são materiais constituídos de metais de transição, como por exemplo, cobalto e zinco, que em ligação de coordenação com o nitrogênio de ligantes de imidazol formam *clusters* tetraédricos semelhantes as unidades de construção primárias de estruturas cristalinas de zeólitas.

A ZIF contendo o metal cobalto coordenado ao 2-metilimidazol é denominada de ZIF-67. Esta rede foi escolhida para este trabalho devido a simplicidade do procedimento sintético e do baixo custo dos reagentes empregados na sua obtenção além de possuir características favoráveis a reações catalíticas. Recentemente, a ZIF-67 foi reportada como um catalisador na reação de oxidação do substrato cromogêneo não fenólico 3,3',5,5'-tetrametilbenzidina (TMB), o qual é um substrato modelo em reações para determinar a atividade catalítica em enzimas do tipo peroxidase. No entanto, a oxidação catalítica mimética a peroxidase da rede ZIF-67 ainda não foi demonstrada com substratos fenólicos; tendo seus parâmetros cinéticos de estado estacionário desconhecidos nestas reações.

A obtenção da ZIF-67 é comumente reportada na forma 3D. No entanto, com as condições reacionais adequadas, é possível repara-las com morfologias de nanofolhas e

microplacas. Um mesmo material, mas com morfologias distintas, levam a características diferentes, quanto ao comportamento.

Assim, este trabalho contribui para o entendimento da relação de três diferentes morfologias para a ZIF-67 quanto a sua reatividade na oxidação de compostos fenólicos. Mais especificamente, neste trabalho as ZIF-67 foram avaliadas como catalizadores miméticos de enzimas peroxidase visando a oxidação do guaiacol a partir das espécies reativas provenientes da decomposição do peróxido de hidrogênio.

2 OBJETIVOS

2.1 OBJETIVO GERAL

Sintetizar redes metalorgânicas baseadas em estruturas imidazolato zeolíticas de cobalto (ZIF-67), com diferentes morfologias, e determinar as constantes cinéticas de estado estacionário da atividade biomimética tipo peroxidase frente ao substrato fenólico guaiacol.

2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

Como objetivos específicos este trabalho propõe-se:

- a) Obter ZIF-67 com diferentes morfológicas a partir da modificação do meio de reacional;
- b) Investigar a atividade biomimética do tipo peroxidase das redes ZIF-67 sintetizadas com diferentes morfologias por meio de ensaios de atividade enzimática;
- c) Investigar parâmetros reacionais favoráveis a atividade biomimética do material como temperatura, pH e concentração de catalisador;
- d) Determinar as constantes cinéticas de estado estacionário das redes com diferentes morfologias na oxidação do substrato fenólico 2-metoxifenol.

3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

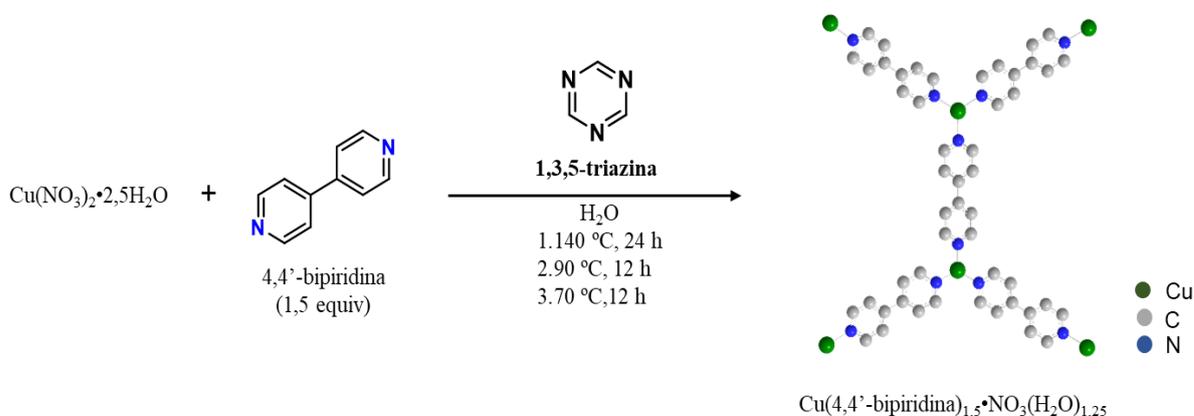
Neste capítulo é apresentado o estado da arte que envolve a síntese de MOF, características estruturais e as aplicações relatadas para estes materiais, com ênfase ao preparado das MOF com estruturas imidazolato zeolíticas de cobalto (ZIF-67) e as propriedades que fazem da rede ZIF-67 um propenso material biomimético enzimático.

3.1 REDES METALORGÂNICAS

Os trabalhos liderados pelo pesquisador Omar M. Yaghi publicados na década de 1990, são um marco no desenvolvimento de uma classe específica de polímeros de coordenação: as redes metalorgânicas. O termo MOF o qual é um acrônimo da expressão em inglês *Metal-Organic Framework*, foi introduzido na literatura em 1995 pelo grupo de Yaghi quando este reportou a síntese de uma estrutura estendida, cristalina e porosa formada por uma estrutura de coordenação envolvendo íons Cu(II) e o ligante orgânico 4,4'-bipiridina, como representado na Figura 1 (YAGHI; LI, 1995).

Neste trabalho, os autores relataram que estes novos materiais, os quais são constituídos de centros metálicos coordenados por moléculas orgânicas poderiam ser mais versáteis e funcionais que as tradicionais zeólitas e carvões ativados, que até então constituíam-se dos materiais porosos mais investigados (FÉREY, 2008).

Figura 1 – Esquema representativo da síntese reportada no trabalho de Yaghi *et al.* (1995), quando o termo *Metal-Organic Framework* foi introduzido na literatura.

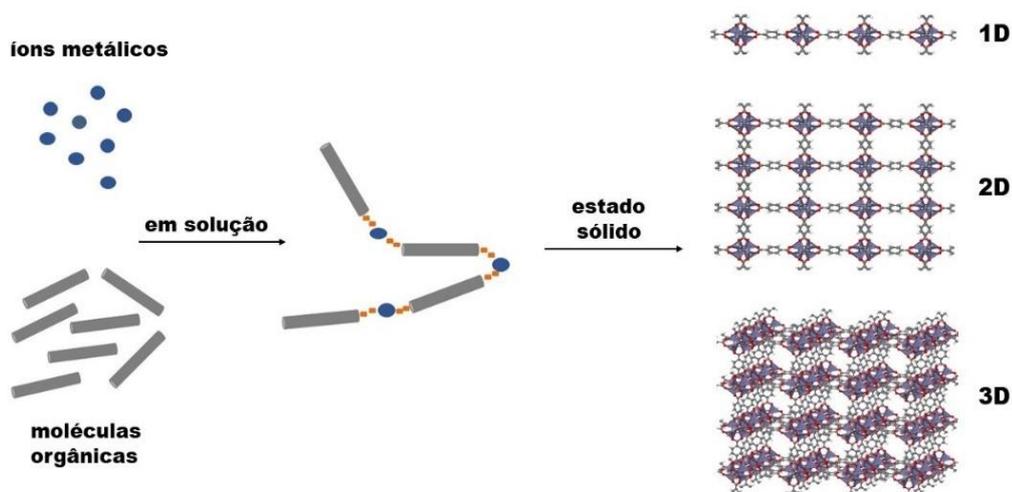


Fonte: adaptado de Yaghi (1995)

De forma geral, os polímeros de coordenação são sistemas infinitos constituídos pelas unidades primárias (ou básicas) de construção. Estas unidades são constituídas por íons metálicos e ligantes orgânicos que interagem por meio de ligações de coordenação, formando assim redes 1D, 2D ou 3D, como apresentado na Figura 2 (ALMEIDA PAZ *et al.*, 2012; ROBIN; FROMM, 2006).

Nas MOF, os ligantes orgânicos são conectados a partir de *clusters* de metal, oxigênio e carbono. Estes aglomerados são chamados de Unidades de Construção Secundária – SBUs (do inglês SBUs = *secondary building units* – SBUs). A união destas SBUs formam células unitárias que se repetem formando uma rede 2D ou tridimensional 3D que dá a característica de porosidade e cristalinidade ao material, diferenciando-o dos demais polímeros de coordenação não porosos ou amorfos (Figura 2) (AMARANTE *et al.*, 2016).

Figura 2 – Esquema representativo da formação de polímeros de coordenação multidimensionais.



Fonte: adaptado de Robin (2006)

A partir das publicações iniciais pelo grupo de Yaghi (LI, H., EDDAOUDI, M., O'KEEFFE, 1999; YAGHI; LI, 1995) houve o surgimento rápido de metodologias que levaram a uma variedade de MOF, com diferentes composições quanto ao metal e ao ligante orgânico, e conseqüentemente diferentes conformações estruturais e morfológicas. Com a grande variabilidade na constituição das MOF, fez-se surgir divergências na nomenclatura destes compostos por parte da comunidade científica. Para evitar tais divergências e criar uma nomenclatura padronizada, a IUPAC (*International Union of Pure and Applied Chemistry*) lançou em 2009 um documento com o título “*Coordination polymers and metal organic frameworks: terminology and nomenclature guidelines*”. Nele, a Instituição recomenda que

sejam denominados como MOF “uma rede de coordenação com ligantes orgânicos contendo cavidades potencialmente vazias” (BATTEN *et al.*, 2012). Portanto, considera-se que MOF seja uma subclasse de polímeros de coordenação cuja estrutura contenha espaços vazios (poros). Sendo assim, toda MOF também pode ser chamada de polímero de coordenação, mas nem todo polímero de coordenação será uma MOF.

Os esforços de diversos grupos de pesquisa no campo das MOF nas últimas décadas, demonstram que estes materiais apresentam propriedades como área superficial e porosidade superiores quando comparadas com materiais porosos tradicionais, como as zeólitas (Quadro 1) (BLAY *et al.*, 2018). Além disso, diferentemente das zeólitas, a dimensionalidade dos poros nas MOF pode ser ajustada a partir da escolha adequada dos ligantes, o que pode levar a síntese de materiais capazes de cobrir a lacuna de dimensão de poros existente entre zeólitas microporosas (0,3 nm a 2,0 nm) e sílicas mesoporosas (10 nm) (JIAO *et al.*, 2019). Outra característica relevante das MOF é a possibilidade de gerar estruturas com funcionalidades específicas, selecionando metais e ligantes com propriedades desejadas ou ainda funcionalizar estas estruturas incorporando moléculas reativas na rede (KUMAR *et al.*, 2016).

Quadro 1 – Comparação entre algumas propriedades de MOF e zeólitas.

Propriedades	MOF	ZEÓLITAS
Estabilidade Térmica	Abaixo de 300 °C	Acima de 450 °C
Estabilidade Química	Limitada especialmente em H ₂ O	Estável em solventes orgânicos, ácidos, agentes oxidantes e redutores
Área de superfície (BET)	Entre 1.000 e 10.000 m ² g ⁻¹	Entre 200 e 500 m ² g ⁻¹
Volume de poros	Em torno de 1 cm ³ g ⁻¹	Entre 0,1 e 0,5 cm ³ g ⁻¹
Densidade de sítios de metal	Alta	Baixa
Sítios ácidos de Lewis	Íons metálicos acessíveis	Íons metálicos acessíveis
Sítios ácidos de Brønsted	Introduzível por meio do ligante	Grupos hidroxila em ponte
Basicidade	Introduzível por meio do ligante	Átomos de oxigênio da estrutura
Ambiente dos sítios ativos	Mais hidrofóbico (depende do ligante)	Mais hidrofílico (podendo tornar-se hidrofóbico)
Recursos adicionais	Possibilidade de funcionalização	-
Reativação	Procedimentos de lavagem	Tratamento térmico

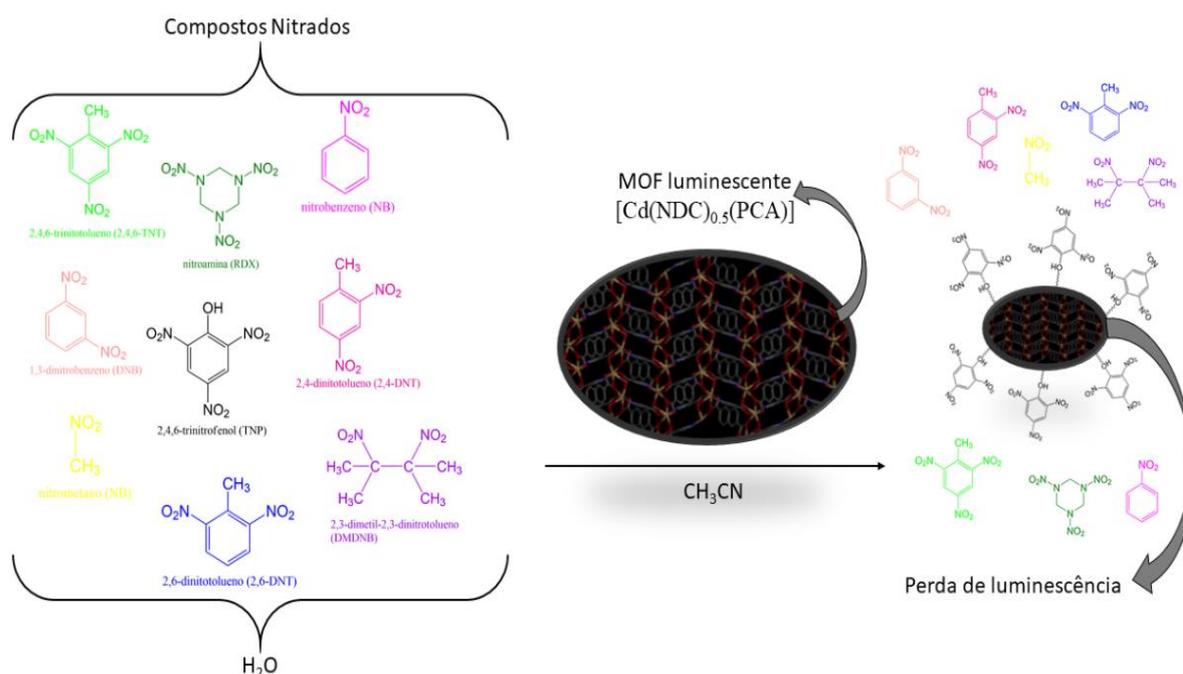
Fonte: adaptado de Blay *et al.* (2018)

As MOF podem ser projetadas, por exemplo, para funcionarem como sensores químicos nos quais o sistema de detecção é simplificado, atribuído a capacidade de

luminescência dos precursores ou ainda resultante das interações de moléculas incorporadas na estrutura da MOF com substratos de interesse (KUMAR *et al.*, 2016).

Nesse sentido, a MOF de cádmio $\text{Cd}(\text{NDC})_{0,5}(\text{PCA})$, constituída pelos ligantes luminescentes, ácido 2,6-naftalenodicarboxílico (NDC) e ácido 4-piridinocarboxílico (PCA) foi sintetizada e utilizada para a detecção de compostos nitrados em água. Esses compostos, como por exemplo o 2,4,6-trinitrotolueno (TNT), o 2,4-dinitrotolueno (2,4-DNT) e o 2,4,6-trinitrofenol (TNP) são comumente empregados na fabricação de explosivos industriais, sendo que a detecção dos mesmos é crucial para rastrear explosivos enterrados no solo ou em águas subterrâneas (NAGARKAR *et al.*, 2013). A detecção seletiva do composto TNP em água pela MOF $\text{Cd}(\text{NDC})_{0,5}(\text{PCA})$ luminescente baseou-se na perda de luminescência da mesma devido as interações da hidroxila do TNP com o grupo fluoróforo da MOF (Figura 3).

Figura 3 – Representação da atividade da MOF $\text{Cd}(\text{NDC})_{0,5}(\text{PCA})$ como detector luminescente de TNP em água.

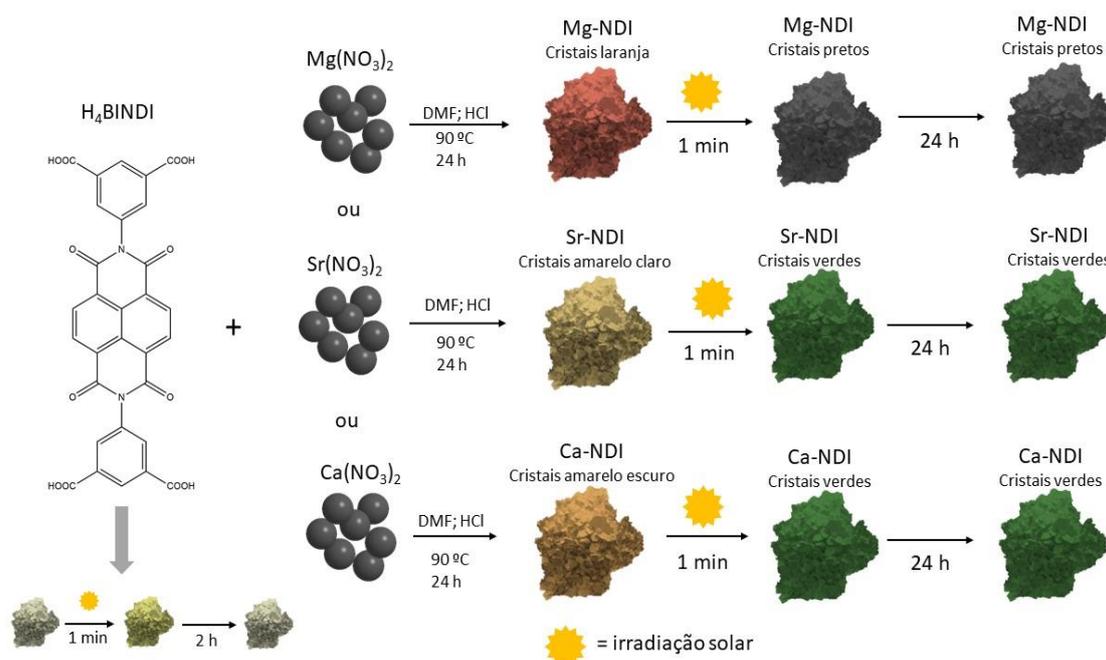


Fonte: adaptado de Nagarkar *et al.* (2013)

Além da luminescência, o fotocromismo de ligantes, como por exemplo, o 1,4,5,8-naftalenodiimida (H_4BINDI) também foi explorado no desenvolvimento de MOF fotocromicas. MOF formadas pelo ligante H_4BINDI e metais alcalino terrosos como o magnésio (Mg), o estrôncio (Sr) e o cálcio (Ca) foram expostas a radiação solar por 1 min e apresentaram fotocromismo. Diferentemente do ligante isolado que retornou a sua coloração

inicial 2 h após a exposição solar, a coloração das MOF persistiu por 24 h (Figura 4) (GARAI; MALLICK; BANERJEE, 2016). Garai *et al.* (2016) então empregaram as MOF fotocromáticas sintetizadas em um sistema de impressão em papel, sem tinta e auto apagável, demonstrando viabilidade prática de aplicação.

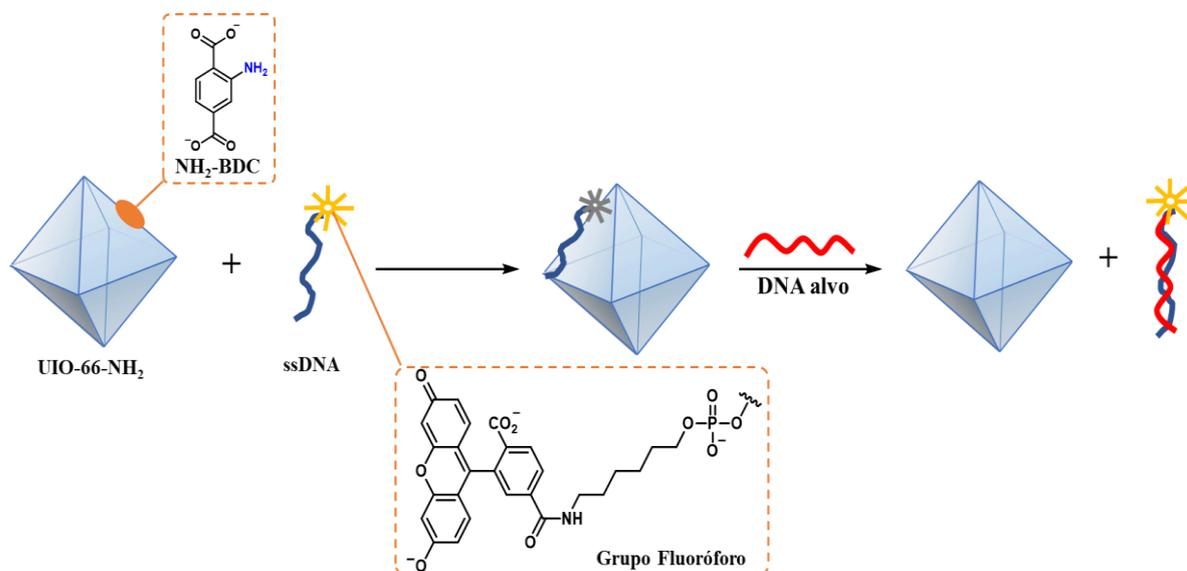
Figura 4 – Representação esquemática da síntese de MOF fotocromáticas e da coloração dos cristais antes da irradiação solar, com 1 min de irradiação solar e após 24 h.



Fonte: adaptado de Garai *et al.* (2016)

Outra estratégia que tem sido reportada é a modificação dos ligantes tradicionalmente empregados na obtenção de MOF, buscando assim aplicações específicas. Nesse sentido, o grupo de Zhang *et al.* (2014) reportou o emprego do ligante 2-amino-1,4-benzenodicarboxílico (NH_2 -BDC) que em coordenação com íons de $Zr(IV)$ leva a formação da MOF $UiO-66-NH_2$. As interações entre o grupo amino incorporado na MOF e as ligações de hidrogênio da fita simples de DNA (ssDNA) viabilizaram a mesma como detector fluorescente de DNA (Figura 5) (ZHANG *et al.*, 2014).

Figura 5 – Representação esquemática da aplicação da MOF UIO-66-NH₂ como sensor na detecção de DNA.



Fonte: adaptado de Zhang *et al.* (2014)

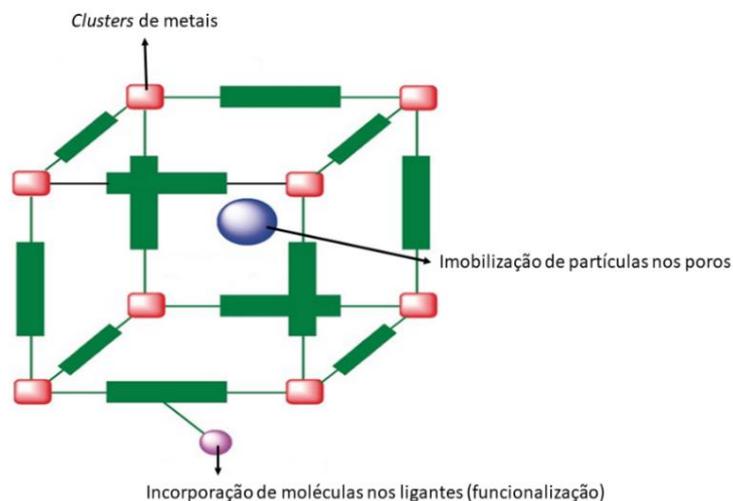
MOF também têm demonstrado eficiência como materiais adsorventes, tendo em vista sua natureza porosa e de elevada área superficial. Um exemplo bastante notável foi o protótipo desenvolvido por Kim *et al.* (2017) em que a MOF-801, constituída por íons zircônio (Zr) em coordenação com o ácido fumárico, foi empregada para adsorver água em um ambiente de baixa umidade. No experimento os autores implantaram no deserto de Kempe, localizado no estado do Arizona, nos EUA, em que a umidade relativa do ar é de apenas 20%, um mecanismo contendo a MOF-801. Durante a noite as moléculas de água foram adsorvidas pela MOF, sendo desorvidas durante o dia pelo calor gerado pelo sol na forma de vapor que foi então condensado e coletado, gerando cerca de 2,8 L de água por quilograma de MOF por dia (KIM *et al.*, 2017). Mesmo que em pequena escala, o trabalho demonstra que a adsorção de moléculas de água em materiais porosos como as MOF pode ser uma solução promissora frente aos atuais geradores de água atmosférica que consomem considerável energia para condensação do vapor (ARROYOS *et al.*, 2018).

Outro exemplo da aplicação das MOF na busca por soluções relacionadas ao consumo de energia, é o projeto *Caddy EcoFuel*, desenvolvido pela Volkswagen em parceria com a BASF e o grupo de pesquisa do professor Omar Yaghi. Utilizando-se das propriedades já conhecidas pelo grupo de adsorção de metano pela MOF HKUST-1 (comercializada pela BASF como Basolite C300) (EDDAOUDI *et al.*, 2002), o projeto consistiu no desenvolvimento de um carro cujos tanques foram abastecidos com gás metano (comercialmente gás natural) adsorvido na Basolite C300. O teste feito em 2007, demonstrou autonomia de 32000 Km

(ARROYOS *et al.*, 2018) sendo que a MOF ainda pode ser modificada visando ampliar sua capacidade de adsorção.

Outra aplicação bastante difundida para as MOF é o seu uso como catalisadores. As MOF possuem uma propriedade bastante interessante quanto a catálise, uma vez que os sítios catalíticos estão relacionados aos complexos de metais de transição solúveis semelhantes a catalisadores homogêneos. Entretanto são insolúveis em uma variedade de solventes e, portanto, heterogêneos com estrutura ordenada, sítios ativos dispersos em toda a estrutura e com poros e canais que facilitam a acessibilidade de substratos aos locais ativos do catalisador (JIAO *et al.*, 2019). De maneira geral, os sítios ativos nas MOF podem estar presentes em três locais distintos da rede como representado na Figura 6. Nos *clusters* metálicos, nos ligantes onde há incorporação de grupos funcionais cataliticamente ativos ou ainda nos poros, onde podem ser imobilizados complexos ativos ou partículas metálicas (DHAKSHINAMOORTHY; ASIRI; GARCIA, 2016; KANG *et al.*, 2019).

Figura 6 – Esquema ilustrativo de uma estrutura de MOF com destaque para os locais de sítios catalíticos ativos.

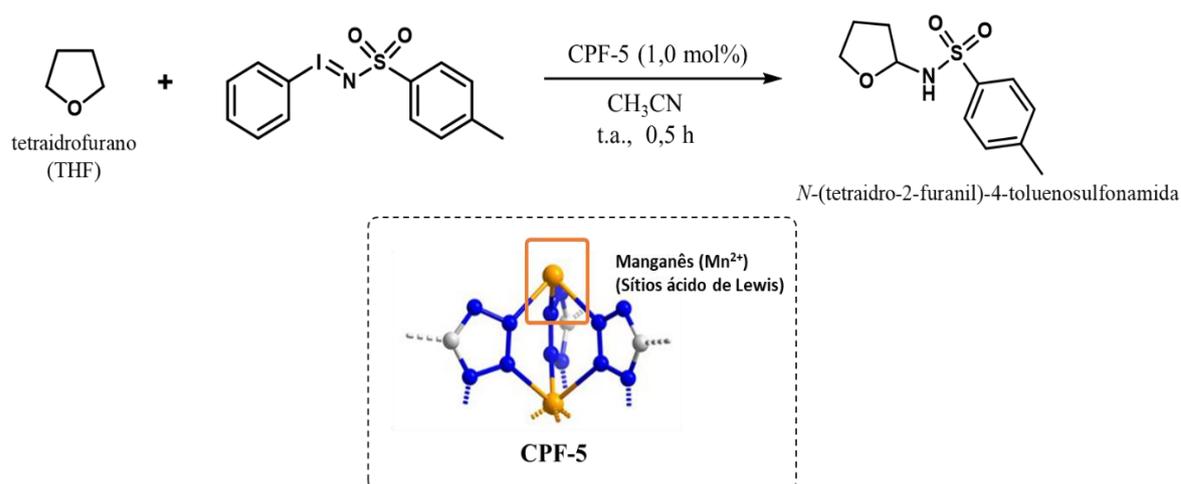


Fonte: adaptado de Kang *et al.* (2019)

Uma grande variedade de reações orgânicas foram demonstradas como sendo passíveis de serem catalisadas por MOF. Entretanto, para algumas dessas reações catalisadores mais simples e com valores de compra ou produção menores, são tão eficientes quanto as MOF propostas. Por outro lado, há relatos de reações catalisadas por MOF que fornecem soluções reais para necessidades ainda não atendidas (PASCANU *et al.*, 2019). Por exemplo, a MOF CPF-5 constituída pelo ligante tetrazolato benzóico (TZBA) em coordenação com o metal

manganês, cuja estrutura contém sítios de Mn(II) livres foi reportada como um catalisador heterogêneo eficiente na reação de aminação de ligações C-H (WANG *et al.*, 2018a). Um precursor de nitreno foi tratado em solução de acetonitrila com tetraidrofurano (THF) como substrato, gerando 85% de conversão para o produto *N*-(tetraidro-2-furanyl)-4-toluenossulfonamida em 30 min de reação em temperatura ambiente (Figura 7). Além da importância da metodologia que propõe a síntese de sulfonamidas via ativação de ligação C-H, o trabalho demonstrou que o catalisador CPF-5 exibiu número de turnover (TON) e frequência de turnover (TOF) de 10^5 e 10^4 h^{-1} , respectivamente. O excelente desempenho do catalisador, é atribuído ao fato de que o sítio ativo está embutido em uma estrutura de estado sólido robusta, evitando sua auto desativação como estão propensos os complexos metálicos em solução, costumeiramente utilizados como catalisadores destas reações (PASCANU *et al.*, 2019).

Figura 7 – Representação da reação de aminação de ligações C-H promovida pela MOF CPF-5

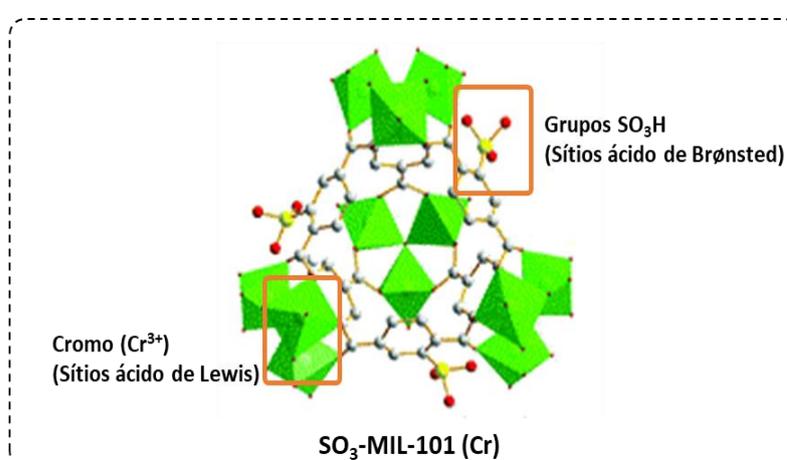
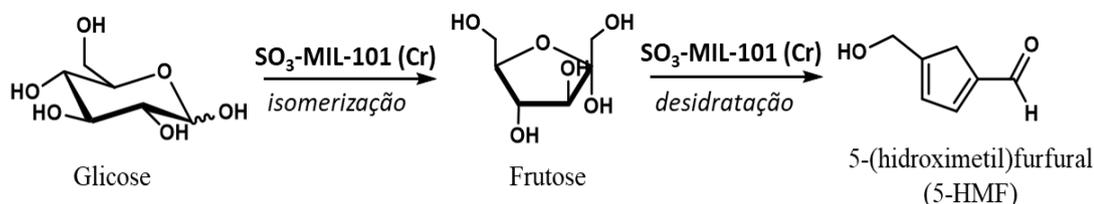


Fonte: adaptado de Wang *et al.* (2018a)

Ainda como catalisadores heterogêneos, materiais MOF podem atender os requisitos desejados para catálise de reações de conversão de biomassa; um grande reservatório renovável de carbono. Graças a possibilidade de funcionalizar as estruturas das MOF incorporando moléculas ativas, reações em cascata como as que ocorrem nos processos de refino da biomassa podem ser alcançadas. A MOF MIL-101(Cr), no qual o ligante benzeno-1,4-dicarboxilato foi funcionalizada com o grupo ácido sulfônico ($-\text{SO}_3\text{H}$) e empregado como um catalisador bifuncional na reação de conversão da glicose em 5-(hidroximetil)furfural (5-HMF) (Figura 8). A MIL-101(Cr) foi reportada com a capacidade de tanto promover a isomerização da glicose em frutose por meio dos sítios ácidos de Lewis originados no metal Cr^{3+} ; quanto promover a desidratação da frutose ao 5-HMF pela ação dos grupos $-\text{SO}_3\text{H}$, os quais atuam como ácidos

de Brønsted. Apesar da taxa de conversão ter sido menor que as alcançadas com outros catalisadores, a seletividade foi superior em 80% (ISAEVA; NEFEDOV; KUSTOV, 2018).

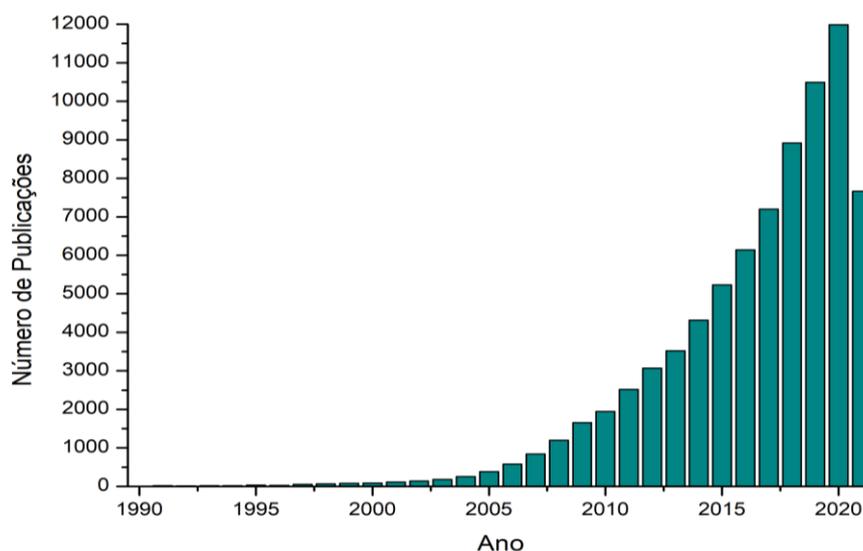
Figura 8 – Representação da reação de transformação da glicose em HMF promovida pelo catalisador MOF MIL-101-SO₃ (Cr).



Fonte: adaptado de Islaeva *et al.* (2018)

Os exemplos citados, demonstram a versatilidade que os materiais MOF apresentam em termos de aplicação e justificam o crescente número de trabalhos sobre o tema. Uma pesquisa na base de dados *Web of Science*, uma das principais plataformas de dados científicos utilizando as palavras *Metal Organic Framework* (Figura 9) como entrada de busca, demonstra um expressivo número de publicações especialmente a partir do ano 2000, atingindo em 2020 a marca de 12.000 publicações por ano.

Figura 9 – Evolução do número de publicações retornadas pela plataforma *Web of Science* em 21 de agosto de 2021, utilizando como palavra-chave o termo *Metal Organic Framework*, sem a aplicação de filtros.



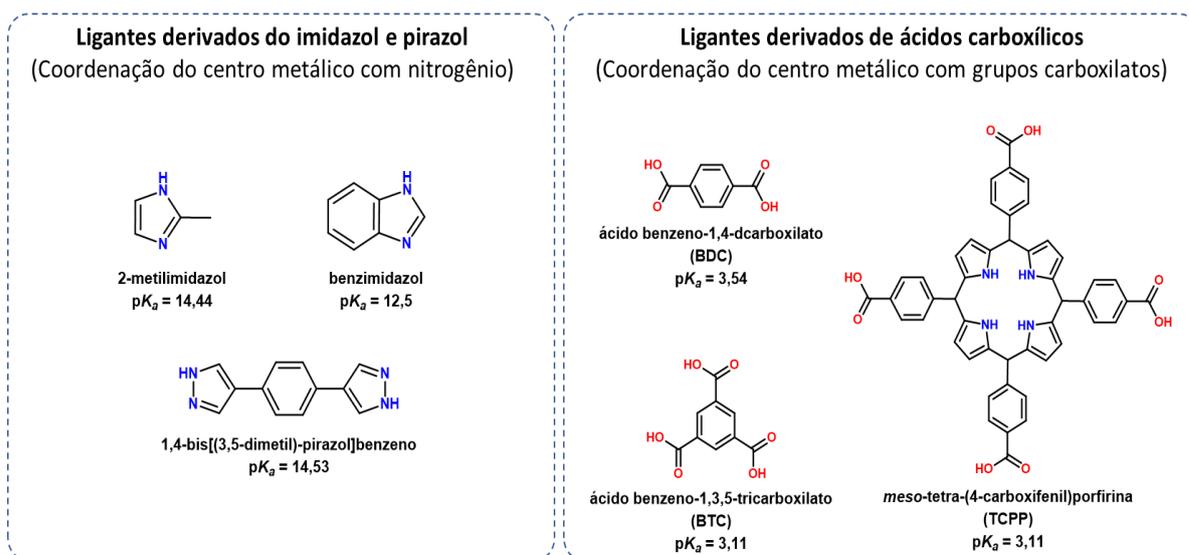
Fonte: Plataforma Web of Science (2021)

Além da versatilidade de aplicações das MOF, outro fator que tem fomentado a investigação destes materiais é a relativa simplicidade sintética se comparados a obtenção de outros materiais com propriedades semelhantes (FARHA; HUPP, 2010). A formação de MOF ocorre basicamente pela mistura dos precursores (metais e ligantes) em determinadas condições reacionais. No entanto, o sucesso da preparação de materiais MOF depende da combinação de parâmetros químicos e termodinâmicos que sejam favoráveis a formação de estruturas estáveis (DING; CAI, 2019). A instabilidade estrutural dos produtos MOF é um dos principais fatores que tem limitado sua aplicação em diversas áreas já que uma ampla gama de MOF são reportadas como instáveis, especialmente em soluções aquosas (YUAN et al., 2018).

Alguns aspectos que tangem o projeto das MOF apontam estratégias para superar o obstáculo da instabilidade. Entre estes aspectos, provou-se que íons de metal de baixa valência como Zn^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+} , Fe^{2+} e Ag^{+} coordenados a ligantes contendo nitrogênio como doador de elétrons podem construir redes com maior estabilidade química, ou seja, capazes de manter sua integridade estrutural quando expostas a solventes, a ácidos ou a ambientes alcalinos e aquosos (YUAN et al., 2018). A estabilidade estrutural destas redes provém das fortes ligações de coordenação entre os precursores (metais e ligantes) e também do alto pK_a dos ligantes (DING; CAI, 2019). De maneira geral, ligantes que tem o nitrogênio como átomo doador de elétrons, como os ligantes derivados de heterocíclonitrogenados imidazol e pirazol possuem valores de pK_a maiores que ligantes derivados de ácidos carboxílicos (Figura 10), sendo que quanto maior

o pK_a do ligante doador de elétrons, mais estável será a rede em condições úmidas. Tal fato, pode explicar a estabilidade química das MOF imidazolato zeolíticas em ambientes alcalinos e aquosos (XU *et al.*, 2011); o que torna este grupo de MOF um dos mais difundidos em pesquisas científicas.

Figura 10 – Ligantes comumente empregados na obtenção de MOF

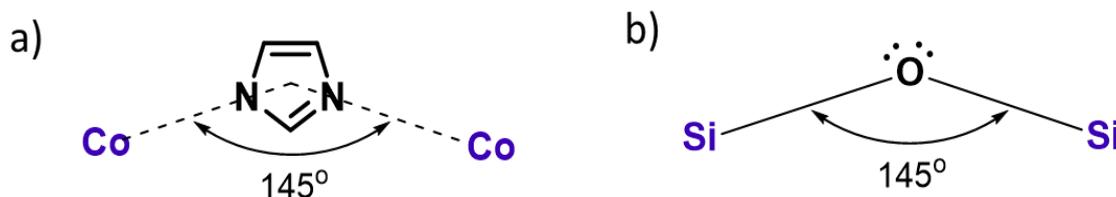


Fonte: adaptado de Ding *et al.* (2019)

3.2 REDES METALORGÂNICAS IMIDAZOLATO ZEOLÍTICAS - ZIF

As MOF formadas por íons de metais de transição tetra-coordenados com ligantes imidazolato são chamadas de redes imidazolato zeolíticas ou simplesmente pelo acrônimo ZIF (do inglês *Zeolitic Imidazolate Frameworks*). Tal denominação provém do fato de que nestas redes o ângulo de ligação metal-nitrogênio-metal é de 145° (Figura 11 a); análogo ao ângulo de ligação Si-O-Si (Figura 11 b) observado em zeólitas tetraédricas (PHAN *et al.*, 2010).

Figura 11 – Representação dos ângulos de ligação entre o metal cobalto e os átomos de nitrogênio presentes no ligante imidazol na ZIF-64 (a) e o ângulo típico observado entre os átomos de silício e o oxigênio em zeólitas (b).

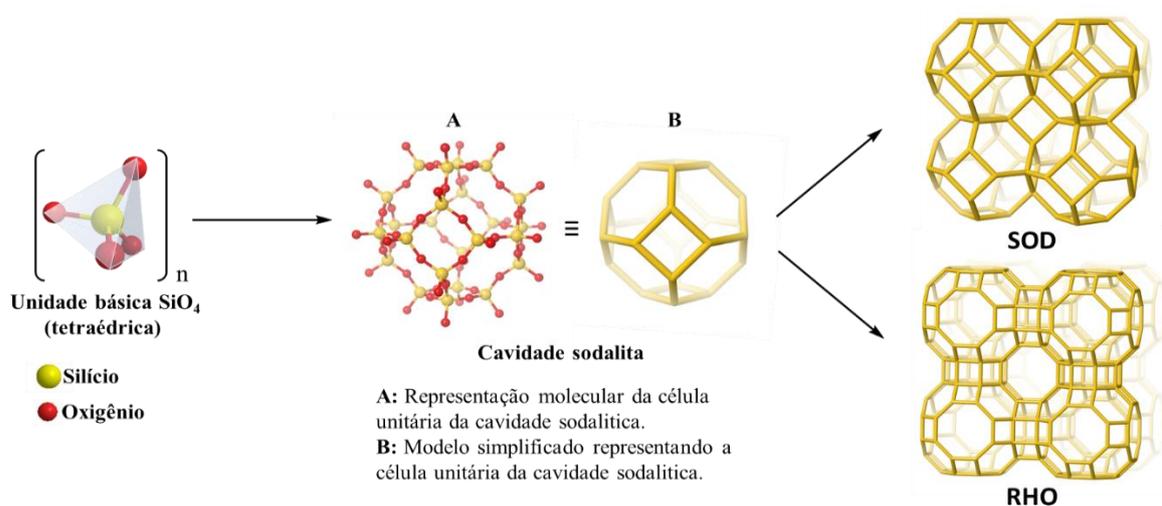


Fonte: adaptado de Phan (2010)

As redes ZIF são uma subfamília de MOF, sendo que os primeiros trabalhos que reportaram estas estruturas surgiram na literatura em 2006 (HUANG *et al.*, 2006; PARK *et al.*, 2006). Huang *et al.* (2006) observaram as primeiras semelhanças estruturais das ZIF com as zeólitas. Já os trabalhos de Park e colaboradores revelaram estratégias sintéticas eficientes para obtenção de estruturas ZIF comparáveis a estruturas cristalinas das zeólitas.

A estrutura das zeólitas é baseada nas unidades básicas de SiO_4 , os quais apresentam um arranjo tetraédrico. A combinação de 24 unidades tetraédricas resulta em um octaedro que pode ser chamado como cavidade sodalita ou unidade secundária de construção, cujo arranjo destas unidades origina estruturas cristalinas diversas (Figura 12), que também são denominadas como topologias de rede (PAYRA; DUTTA, 2004). Cada topologia observada em estruturas de zeólitas recebe um acrônimo de três letras maiúsculas, por exemplo SOD e RHO que geralmente é derivado do nome do material em que a estrutura foi observada e é atribuído por uma comissão na IUPAC responsável pela nomenclatura das zeólitas (MCCUSKER; OLSON; BAERLOCHER, 2007).

Figura 12 – Representação da formação de estruturas cristalinas em zeólitas.

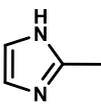
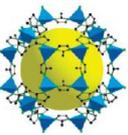
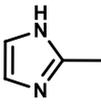
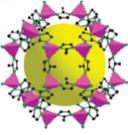
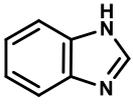
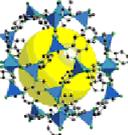
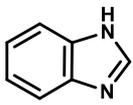
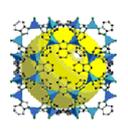
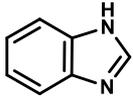
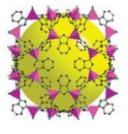


Fonte: adaptado de Mccusker *et al.* (2007)

As redes ZIF, têm como precursores íons dos metais Co^{2+} e Zn^{2+} , ambos metais de transição que coordenam-se ao átomo de nitrogênio do ligante imidazol. Cada íon metálico é ligado a 4 átomos de nitrogênio de moléculas distintas do ligante, que devido a geometria preferencialmente tetraédrica desses metais, originam *clusters* tetraédricos. Estes aglomerados correspondem as unidades básicas de construção da estrutura das redes ZIF, assim como ocorre na formação das estruturas de zeólitas (PHAN *et al.*, 2010). Como existem diversas

possibilidades de combinação entre os íons Co^{2+} e Zn^{2+} com ligantes de imidazol, uma variedade de estruturas ZIF podem ser geradas da combinação destes precursores. No Quadro 2 são apresentados as ZIF resultantes das diferentes combinações entre os íons Co^{2+} e Zn^{2+} e ligantes derivados do imidazol.

Quadro 2 – Exemplos de redes ZIF, precursores, estrutura, denominação, características e principais aplicações. A esfera amarela representa o volume do poro da rede.

ZIF	Metal	Ligante	Estrutura	Características	Principais aplicações	Ref.
ZIF-8	Zn^{2+}	 2-metilimidazol		^a Topologia da rede: SOD ^b Tamanho de poro: 11,6 Å Área superficial: 1600 m ² g ⁻¹	Adsorção e separação de gases e moléculas orgânicas; catálise; eletrodos para baterias;	(ZOU; LIU; ZHANG, 2018)
ZIF-67	Co^{2+}	 2-metilimidazol		^a Topologia da rede: SOD ^b Tamanho de poro: 11,6 Å Área superficial: 1500 m ² g ⁻¹	Adsorção e separação de gases e moléculas orgânicas; eletrodos; supercapacitores; catálise e eletrocatalise;	(ZHONG; LIU; ZHANG, 2018)
ZIF-7	Zn^{2+}	 benzimidazol		^a Topologia da rede: SOD ^b Tamanho de poro: 4,31 Å ^c Área superficial: -	Adsorção e separação de gases e moléculas orgânicas; catálise;	(XIAO; LIU, 2019)
ZIF-11	Zn^{2+}	 benzimidazol		^a Topologia da rede: RHO ^b Tamanho de poro: 14,9 Å Área superficial: 1676 m ² g ⁻¹	Separação de gases.	(MORRIS <i>et al.</i> , 2012)
ZIF-12	Co^{2+}	 benzimidazol		^a Topologia da rede: RHO ^b Tamanho de poro: 14,9 Å ^c Área superficial: -	Separação de gases; alta seletividade na separação de Rn do ar.	(ZENG; CHEN; CAO, 2019)

^aAtribuída segundo as estruturas cristalinas de zeólitos. ^bDiâmetro da maior esfera que caberá nos poros sem entrar em contato com a rede. ^cDado não disponível na literatura consultada.

Fonte: adaptado de Morris (2012); Phan (2010); Zeng (2019); Zhong (2018); Zou (2018) e Xiao (2019).

Os ligantes de imidazol possuem estruturas variadas, fato que torna as redes ZIF distintas tanto em topologia como em porosidade. Por exemplo, a alteração do ligante nas estruturas ZIF-7 (Zn-benzimidazol) e ZIF-8 (Zn-metilimidazol) não provoca alteração na topologia estrutural das redes; ambas são do tipo SOD. Entretanto afeta o diâmetro interno dos poros de 4,31 Å (ZIF-7) para 11,60 Å (ZIF-8) com diâmetro de acesso aos poros de 2,9 Å (ZIF-7) e 3,4 Å (ZIF-8) (PARK *et al.*, 2006). Por conseguinte, o desempenho destas redes quando aplicadas como membranas na separação de gases é distinta. A ZIF-7 foi demonstrada como uma membrana eficiente na separação de H_2 de sistemas H_2/CO_2 , H_2/N_2 e H_2/CH_4 devido

ao diâmetro da molécula de H₂ (2,9 Å) ser compatível com o diâmetro de acesso aos poros da ZIF. Já a ZIF-8, com maior diâmetro de acesso aos poros, demonstrou um alto fator de separação de H₂ em sistemas com moléculas mais volumosas (H₂/CH₄) e misturas de hidrocarbonetos como sistemas etano/propano, etileno/propileno e etileno/propano (CHEN *et al.*, 2014).

Além da troca de precursores, as condições reacionais também podem interferir na topologia das redes ZIF. A ZIF-7 e a ZIF-11 são materiais quimicamente idênticos, ou seja, formados por íons de zinco coordenados ao benzimidazol conforme mostrado no Quadro 2. Entretanto, possuem topologias de rede distintas que podem ser alcançadas simplesmente pela alteração do solvente durante o processo sintético. Quando o *N,N*-dimetilformamida (DMF) é usado como solvente, a rede com topologia SOD (ZIF-7) é formada. Porém, quando o *N,N*-dietilformamida (DEF) é utilizado como solvente a rede ZIF-11 com topologia RHO é obtida (MORRIS *et al.*, 2012). As diferentes topologias e conseqüentemente os diferentes diâmetros de poros internos das redes, implica, por exemplo, em diferentes comportamentos destas quando aplicadas na adsorção de CO₂. Enquanto a ZIF-7 com diâmetro de poros internos menores demonstra uma maior adsorção de CO₂ em baixas pressões, a ZIF-11 desempenha uma maior adsorção em altas pressões.

Independente do ligante ou do metal empregado, e da topologia de rede, as ZIF possuem como características comuns a forte coordenação entre o íon metálico e o nitrogênio dos ligantes derivados do imidazol, conferindo a estas redes uma maior estabilidade estrutural quando comparadas a outras MOF. Porém, a alteração de um dos precursores ou a simples alteração de parâmetros sintéticos, afeta significativamente as características da rede; fato que leva a existência de uma grande diversidade de produtos ZIF com as mais diversas características e aplicações.

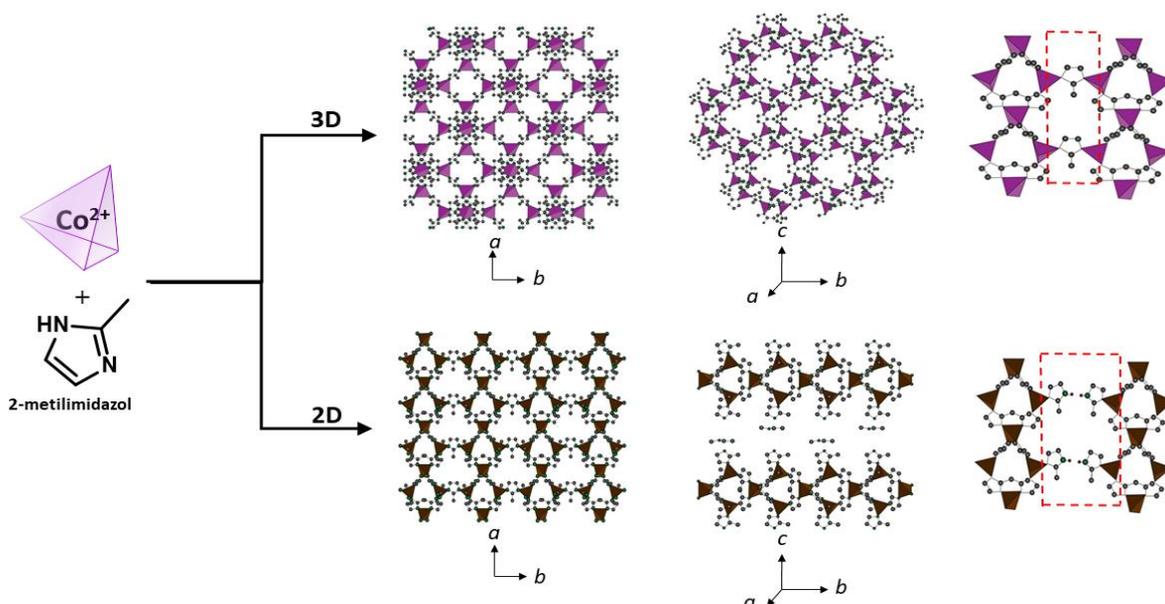
3.2.1 Redes metalorgânicas ZIF-67

Entre as diversas MOF denominadas como ZIF, encontra-se a ZIF-67. Como ocorre tradicionalmente em MOF o número inteiro após o nome do material, neste caso “67” representa a ordem cronológica da descoberta (ARROYOS *et al.*, 2018).

Sintetizada pela primeira vez em 2008 juntamente com uma série de outras redes ZIF, a ZIF-67 é constituída por íons Co²⁺ coordenados a 4 átomos de nitrogênio de moléculas do ligante 2-metilimidazol (BANERJEE, 2008). As ligações de coordenação total ou parcial dos 2 átomos de nitrogênio da molécula do ligante com o íon metálico, pode originar estruturas com

dimensionalidades distintas, dependendo das condições reacionais empregadas durante a síntese. A Figura 13 ilustra a forma de interação entre o metal e os átomos de nitrogênio do ligante na construção de redes 2D ou 3D.

Figura 13 – Ilustração esquemática da formação de estruturas de ZIF-67 2D e 3D, demonstrando a forma de interação entre os precursores na terceira direção de crescimento da rede.



Fonte: adaptado de Chang (2020) e Feng (2021)

Quando a rede ZIF-67 é formada em arranjo 3D, os dois nitrogênios da molécula de 2-metilimidazol estão coordenados a íons cobalto, sendo que cada íon estabelece 4 ligações de coordenação com o nitrogênio (Figura 13 superior). A cristalização ocorre, portanto, de forma anisotrópica. Já, em redes ZIF-67 2D pelo menos um átomo de nitrogênio da molécula de 2-metilimidazol não está coordenado ao íon metálico; mas formando ligações de hidrogênio com outra molécula de 2-metilimidazol (Figura 13 inferior). Assim, lamelas de redes ZIF 2D são formadas, sendo que o crescimento do cristal ocorre pelo empilhamento dessas lamelas que são mantidas pelas ligações de hidrogênio entre as moléculas do ligante (FENG; WANG; YAO, 2021).

Mesmo possuindo constituição química idêntica, com os íons Co^{2+} tetracoordenados ao ligante 2-metilimidazol, as redes ZIF-67 2D ou 3D divergem em características físicas, texturais e morfológicas. A cristalização nas redes ZIF-67 tridimensionais ocorre em todas as direções formando cristais com simetria cúbica, com parâmetros de cela unitária $a = b = c = 16.9589 \text{ \AA}$ (ZHONG; LIU; ZHANG, 2018) e topologia de rede SOD (BANERJEE, 2008). Em

termos de morfologia, geralmente observa-se a formação de dodecaedros rômnicos, ou seja, poliedros convexos de 12 faces com tamanhos que vão da escala nano a micro.

De forma adversa, o sistema de cristalização em redes ZIF-67 2D é diverso e pouco discutido na literatura. Os maiores esforços são concentrados na investigação de ZIF-67 2D com morfologia de folhas ultrafinas, também chamada de ZIF-L com pouca menção a outros formatos de ZIF-67 2D (WANG *et al.*, 2021). O sistema de cristalização de ZIF-L é do tipo ortorrômnico, grupo espacial $Cmce$, com parâmetros de cela unitária $a = 24,1191 \text{ \AA}$, $b = 17,0604 \text{ \AA}$ e $c = 19,7398 \text{ \AA}$ (CHEN *et al.*, 2013).

As redes ZIF-67 2D ou 3D também diferem em características texturais como área de superfície e porosidade. A ZIF-67 2D possui elevada área de superfície específica (BET) que pode chegar a $1888 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ (ZHOU *et al.*, 2017) com tamanho de microporos bem ajustados de $11,6 \text{ \AA}$. Devido a maior densidade de átomos de metal por unidade de volume do material (CHEN *et al.*, 2013), as redes ZIF-67 2D possuem menor área de superfície (em torno de $100 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$), cuja faixa de distribuição de tamanho de poros oscila entre micro e mesoporos.

Devido as distintas características que levam a diferentes propriedades, redes ZIF-67 2D e 3D têm sido investigadas para múltiplas aplicações. A seção 3.2.3 deste trabalho, descreve alguns estudos em que diferentes conformações estruturais e morfológicas dos materiais ZIF-67 afetam o desempenho de aplicação destas redes.

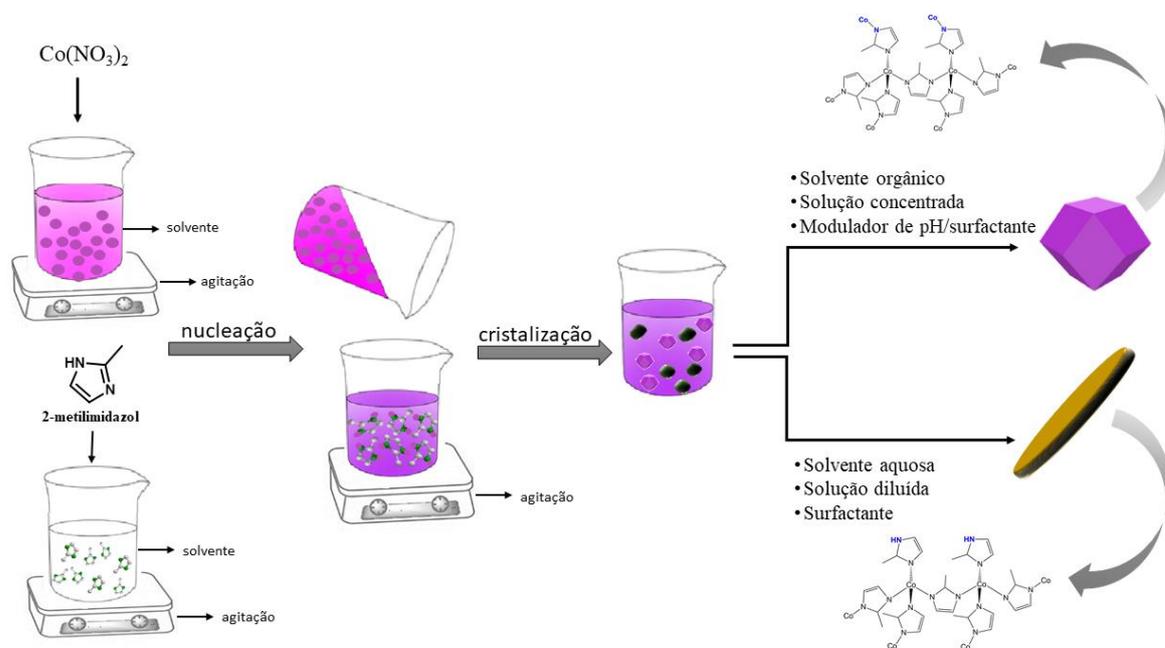
3.2.2 Metodologias sintéticas para obtenção da ZIF-67

Desde a publicação dos trabalhos pioneiros na síntese de ZIF por Park *et al.* (2006) em 2006 (PARK *et al.*, 2006), diferentes metodologias foram reportadas para a síntese da ZIF-67. Neste trabalho, nos limitaremos à revisão de alguns trabalhos em que as ZIF-67 são obtidas em meio reacional líquido, a temperatura ambiente e sem o emprego de equipamentos específicos.

As ZIF-67 podem ser facilmente preparadas à temperatura ambiente, empregando como solvente água, solventes orgânicos ou uma mistura água-solvente orgânico. Embora haja pequenas variações nas procedimentos experimentais reportadas até então, em geral o procedimento inicia com a solubilização da fonte de íons Co^{2+} e a solubilização do 2-metilimidazol em recipientes separados (PARK *et al.*, 2016^a). A solução contendo os íons de Co^{2+} é adicionada à solução contendo o ligante, seguida da agitação por alguns minutos. Após, a mistura é mantida sob repouso para a nucleação e formação das estruturas cristalinas. Quanto a separação da ZIF do meio reacional, é comumente empregada a centrifugação para separar o sólido formado, o qual é subsequentemente “lavado” com o mesmo solvente utilizado na

síntese, empregando as etapas de dispersão–centrifugação–dispersão, finalizando com a etapa de secagem (Figura 14).

Figura 14 – Representação esquemática do procedimento sintético de redes ZIF 2D e 3D.



Fonte: adaptado de Sun *et al.* (2020)

A dimensionalidade e a morfologia da rede ZIF-67 podem ser controladas a partir do ajuste das condições reacionais. A rede ZIF-67 3D é formada quando o ambiente reacional favorece a dissociação do hidrogênio da amina do 2-metilimidazol e também é capaz de controlar a difusão dos precursores em solução. Em contra partida, a obtenção da rede ZIF-67 2D necessita de uma condição sintética capaz de suprimir uma das direções de crescimento da rede (FENG; WANG; YAO, 2021).

Nesse sentido, Qian *et al.* (2012) prepararam a rede ZIF-67 3D em solução aquosa com a adição de 2-metilimidazol em excesso. A proporção molar utilizada de nitrato de cobalto:2-metilimidazol:água foi de 1:58:1100 (QIAN; SUN; QIN, 2012). Os autores não reportaram rendimento percentual mássico da síntese, porém obtiveram dodecaedros rômicos característicos da rede ZIF-67 3D devido à alta concentração do ligante disponível para a nucleação com o íon cobalto, favorecendo o crescimento anisotrópico da rede. Entretanto, a metodologia adotada desperdiça uma quantidade significativa de reagentes, o que não a tornaria viável em termos econômicos.

Já, o grupo de Yao utilizou os precursores ZIF-67 em proporção molar estequiométrica (razão sal:ligante de 1:2) em solução aquosa. O trabalho reportou a incorporação ao meio reacional de hidróxido de amônio como agente de desprotonação do ligante, bem como a utilização de um surfactante não iônico (Pluronic P123) capaz de controlar a taxa de cristalização da rede 3D. Sem a presença do surfactante, uma estrutura cristalina densa, diferente da topologia SOD típica de ZIF-67 3D foi obtida devido a rápida cristalização dos precursores ZIF-67 em solução alcalina (YAO *et al.*, 2013). Apesar do rendimento percentual mássico da síntese em relação ao cobalto ter sido razoável (66,1%), foi necessária a utilização de outros reagentes além dos precursores; fato que poderia inviabilizar a síntese na ausência destes.

No entanto, a introdução de surfactantes no meio reacional também foi explorada na síntese de ZIF-67 2D. Wang *et al.* (2018) utilizaram o surfactante anfifílico rígido *bolaform* na obtenção de ZIF-67 2D com morfologia de folhas ultrafinas (WANG *et al.*, 2018b). Neste caso, o crescimento da rede 3D foi suprimido pelo arranjo lamelar do surfactante que agiu como um modelo de forma de cristalização da rede, resultando na estrutura 2D da rede ZIF-67.

Tem-se, portanto, que as estratégias sintéticas visando o controle estrutural e morfológico das redes, ajustando a concentração de precursores ou incorporando agentes moduladores ao meio reacional, foram bem-sucedidas para a síntese da ZIF-67. Entretanto, métodos sintéticos simplificados são sempre requeridos. Nesse contexto, a simples modificação do solvente do meio reacional pode levar a redes ZIF-67 multidimensionais com morfologias variadas.

Li *et al.* (2017) estudaram a transformação de fase mediada unicamente por solventes de ZIF-67 3D com morfologia de dodecaedros rômnicos a ZIF-67 2D com morfologia de nanofolhas (LI *et al.*, 2017a). No trabalho, os autores utilizaram os precursores ZIF-67 numa razão molar sal:ligante de 1:6, sendo variada a razão metanol:água e mantendo fixo o volume total de solvente. Em solução puramente metanólica, dodecaedros rômnicos característicos de ZIF-67 3D foram obtidos, enquanto a adição de diferentes proporções de água levou a formação de redes ZIF-67 com diferentes conformações estruturais e morfológicas. Quando água pura foi utilizada como solvente, a rede ZIF-67 2D foi obtida. O trabalho retrata os efeitos das propriedades do solvente sobre o processo de cristalização da rede ZIF-67. Em solventes orgânicos como o metanol, a constante de dissociação do hidrogênio da amina de 2-metilimidazol é maior do que em soluções aquosas. Além disso, se comparado com a água o metanol possui menor constante dielétrica e menor viscosidade; o que facilita a difusão de íons no meio reacional e fomenta o crescimento da rede em todas as direções (YANG *et al.*, 2019).

Em contrapartida, em soluções aquosas a taxa de difusão de íons é menor e o nitrogênio da amina de 2-metilimidazol tende a formar ligações de hidrogênio com a água, induzindo a formação de ligações de hidrogênio com outra molécula de 2-metilimidazol; como consequência o crescimento anisotrópico da rede é suprimido, originando estruturas lamelares de ZIF-67.

Além de um método simples e eficaz para sintetizar estruturas 2D e 3D, a síntese de redes cristalinas de ZIF-67 orientadas por solventes pode originar estruturas com morfologias e consequentemente propriedades distintas dos tradicionais dodecaedros rômnicos de ZIF-67 3D e das nanofolhas 2D. Nesse sentido, utilizando as propriedades da água como solvente capaz de promover a formação de estruturas ZIF-67 2D, Wei *et al.* (2018) e também o grupo de Sun obtiveram redes ZIF-67 2D com morfologia de microplacas; um tipo de conformação morfológica de ZIF-67 raramente observada (SUN *et al.*, 2020; WEI *et al.*, 2018a). Em ambos os trabalhos a proporção molar dos precursores metal:ligante foi mantida em 1:4. Entretanto, Sun e colaboradores utilizaram o dobro de volume de solvente (60 mL) obtendo amostras com tamanhos mais uniformes. Embora os autores de nenhum dos trabalhos tenham reportado rendimento mássico do procedimento sintético, apenas um pequeno excesso de ligante (2 mols) foi utilizado na síntese.

Portanto, o trabalho reportado pelo grupo de Sun nos remete a possibilidade de sintetizar redes ZIF-67 com distintas conformações estruturais e morfologias incomuns alcançadas pela simples alteração da natureza do solvente utilizado na reação. Além disso, o procedimento não necessita de nenhum reagente diferente dos precursores ZIF-67, nem mesmo de excessos consideráveis de precursores. Ainda, não consome energia, uma vez que a síntese é conduzida em temperatura ambiente sem necessidade de equipamento específico e, portanto, viável em termos econômicos e de preservação do meio ambiente.

3.2.3 Efeito da dimensionalidade e da morfologia das ZIF-67 em algumas aplicações

Embora a rede ZIF-67 3D com morfologia de dodecaedros rômnicos tenha demonstrado eficiência para uma vasta gama de aplicações, materiais 2D de maneira geral tem recebido muita atenção desde o isolamento do grafeno do grafite em 2004 (MOTEVALLI *et al.*, 2017). Devido aos recursos benéficos dos materiais 2D como grande área de superfície externa, menor resistência a difusão e maior exposição dos locais ativos, a rede ZIF-67 2D tem demonstrado desempenho superior a rede 3D em algumas aplicações (FENG; WANG; YAO, 2021).

A capacidade de adsorção do cátion As^{3+} em águas pela ZIF-67 2D, com morfologia de nanofolhas, foi investigada pelo grupo de Zhao *et al.* (2020). O grupo comparou o desempenho desta com a ZIF-67 3D com morfologia de poliedros. A rede 2D teve um desempenho de adsorção de As^{3+} de 516 mg g^{-1} além de alta estabilidade em solução alcalina, enquanto a rede ZIF-67 3D teve um desempenho de adsorção de As^{3+} de 343 mg g^{-1} . O desempenho superior foi atribuído aos sítios de cobalto mais expostos da rede 2D (ZHAO *et al.*, 2020).

As redes ZIF-67 sintetizadas por Wei *et al.* (2018) foram utilizadas como precursores de Co_3O_4 , obtidos pela decomposição térmica a $400 \text{ }^\circ\text{C}$. Estes materiais derivados da ZIF-67, com preservação de estruturas 2D foram aplicados como eletrocatalisadores em reações de evolução de oxigênio (OER). Comparativamente com os derivados das outras redes ZIF-67 2D com morfologia de microplacas e partículas irregulares, o derivado de ZIF-67 com morfologia de folhas ultrafinas, demonstrou maior eficiência devido a espessura das nanofolhas que facilitam a transferência de carga, além da superfície rica em Co^{2+} e de vacâncias de oxigênio observados nas estruturas do derivado de ZIF-67 2D com morfologia de folhas ultrafinas (WEI *et al.*, 2018b).

Uma grande parte das redes ZIF-67 2D reportadas na literatura são sintetizadas por meio de protocolos que tendem a formar a rede com morfologia de folhas ultrafinas. Poucos trabalhos reportam a aplicação de ZIF-67 2D com outras morfologias (FENG; WANG; YAO, 2021). Um dos poucos casos é o trabalho de Sun *et al.* (2020). Os autores aplicaram as redes ZIF-67 2D sintetizadas com morfologia de microplacas e nanofolhas, comparando seu desempenho com a ZIF-67 3D como materiais de suporte para carregar nanopartículas de prata para detecção eletroquímica. As redes ZIF-67 sem tratamento adicional, carregadas com partículas de prata foram utilizadas como eletrocatalisadores na reação de redução de H_2O_2 . O melhor desempenho eletrocatalítico foi promovido pelo eletrocatalisador em que as partículas de prata estavam ancoradas nas microplacas ZIF-67 2D. A elevada aglomeração de nanopartículas de prata ancoradas nas redes ZIF-67 3D e ZIF-67 com morfologia de nanofolhas desfavoreceram a atividade do eletrocatalisador. A flexibilidade da rede ZIF-67 nanofolhas podendo formar dobras devido sua espessura ultrafina e a alta energia de superfície da rede ZIF-67 3D foram reportados como os fatores que promoveram as aglomerações das nanopartículas de prata (SUN *et al.*, 2020).

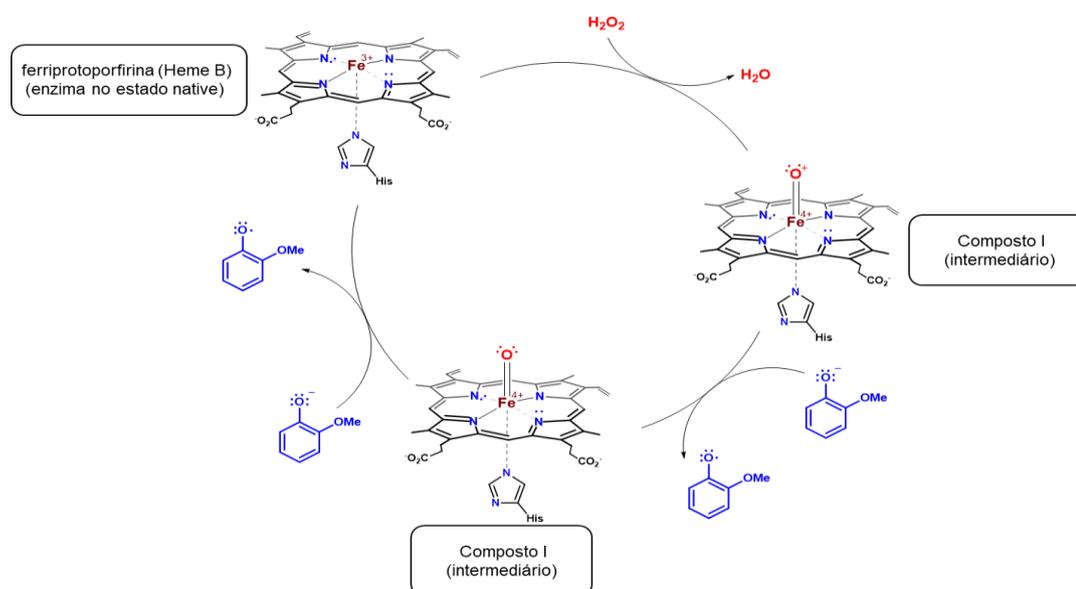
Tem-se, portanto, alguns estudos em que a dimensionalidade da ZIF-67 afetou seu desempenho de aplicação; fato que nos leva a investigar essas características em outras aplicações.

3.3 BIOMIMÉTICA ENZIMÁTICA DO TIPO PEROXIDASE

A biomimética (do grego *bio* = vida e *mimesis* = imitação) é a ciência que tem por objetivo desenvolver processos e produtos que imitam ou se inspiram em modelos existentes na natureza. O desenvolvimento desta ciência visa resolver problemas humanos baseando-se não no que se pode extrair do mundo natural, mas no que se pode aprender com ele (BENYUS, 2002). Materiais biomiméticos enzimáticos são de grande relevância uma vez que as enzimas naturais são biocatalisadores extremamente importantes, porém possuem baixa estabilidade, fácil desativação e são difíceis de reciclar (WANG *et al.*, 2021).

Uma classe de enzimas naturais de importância relevante são as peroxidases. Estas enzimas catalisam reações de oxidação de substratos doadores de elétrons, utilizando o peróxido de hidrogênio como agente redutor (PANDEY *et al.*, 2017). A Figura 15 retrata o mecanismo simplificado para a oxidação de um substrato fenólico promovido por uma peroxidase da classe III. Como se pode observar, inicialmente ocorre a decomposição do peróxido de hidrogênio em água e oxigênio. É nesta etapa também que ocorre a oxidação da enzima, sendo que este intermediário é mais reativo do que a sua forma nativa. Na segunda etapa, a forma oxidada da enzima reage com o substrato fenólico, gerando um substrato radicalar. Na última etapa, o substrato reduz a enzima para sua forma nativa e os radicais livres do substrato dimerizam ou tetramerizam (GIL-RODRÍGUEZ *et al.*, 2008; PANDEY *et al.*, 2017).

Figura 15 – Ilustração esquemática do mecanismo proposto para oxidação de um substrato fenólico por uma enzima heme peroxidase da classe III.



Fonte: adaptado de GIL-RODRÍGUEZ (2008)

Por serem capazes de catalisar a decomposição de peróxido de hidrogênio e oxidar uma grande variedade de substratos, as peroxidases têm sido utilizadas em diversas áreas como na biorremediação de poluentes, como os fenóis, na deslignificação na indústria de papel e celulose, no desenvolvimento de kits de diagnóstico, bem como na determinação e quantificação de peróxido de hidrogênio em amostras biológicas e industriais, entre outras (LI *et al.*, 2017b; PANDEY *et al.*, 2017). Dessa forma, agregar propriedades superiores de manejo as funcionalidades das enzimas naturais a partir de materiais biomiméticos é fortemente desejável.

3.3.1 Cinética Enzimática

A velocidade de uma reação química é usualmente expressa em termos do decréscimo da concentração de um dos reagentes ou do aumento na concentração do produto em um intervalo de tempo (MOTTA, *et al.*, 2011). Em reações químicas catalisadas por enzimas, o mecanismo pode ser representado conforme a Equação 1.



Como representado pela Equação 1, a aproximação entre a enzima (E) e o substrato (S) leva a formação de um complexo enzima-substrato (ES) que ocorre com uma constante de velocidade (k_1). Este processo ocorre em equilíbrio com a decomposição do complexo ES com uma constante de velocidade denominada como k_{-1} . Após formar o complexo ES, a enzima transforma o substrato em produto (P), numa reação com constante de velocidade (k_2).

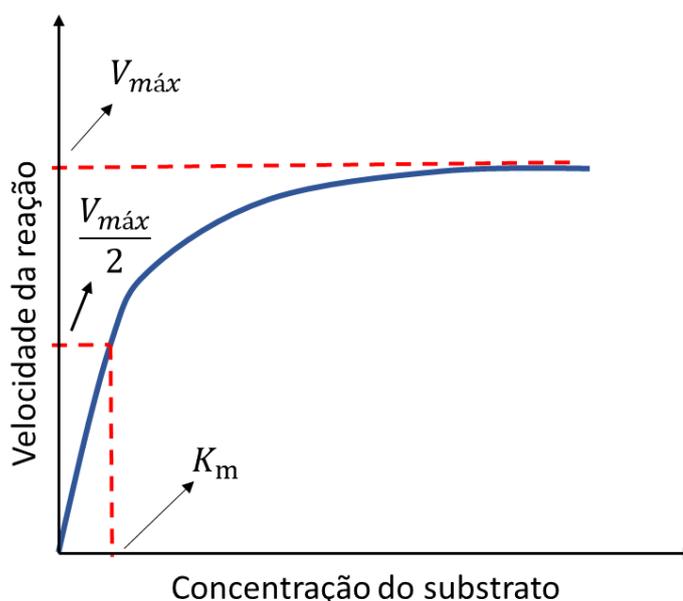
As constantes de velocidade do mecanismo de reação dependem da concentração do substrato. Diante disso, Leonor Michaelis e Maud Menten propuseram em 1913 um modelo para definir as constantes de velocidade de reações enzimáticas relacionando a velocidade inicial com a concentração de substrato que pode ser expresso de forma gráfica (Figura 16).

Observa-se que no início da reação ocorre uma crescente de velocidade, ou seja, quanto maior a concentração de substrato, maior será a velocidade da reação (cinética de primeira ordem). Isso ocorre até uma determinada concentração de substrato; após, a velocidade permanece constante e independe da quantidade de substrato adicionada na reação (cinética de ordem zero). Neste ponto considera-se que a enzima está saturada, ou seja, todos os sítios ativos catalíticos da enzima estão ocupados com substratos. E, portanto, a conversão de mais

moléculas de substrato em produto dependerá da liberação dos sítios ativos da enzima ocupados.

Este ponto é chamado de estado estacionário, pois a concentração do complexo ES é constante, ou seja, a velocidade de formação de ES é igual a velocidade de formação de P + E. Isso significa também que a reação atingiu sua velocidade máxima ($V_{m\acute{a}x}$). A $V_{m\acute{a}x}$ é atingida, portanto, numa certa concentração de substrato. Dessa forma, a concentração de substrato em que a velocidade da reação atinge metade de sua $V_{m\acute{a}x}$ é chamada de constante de Michaelis-Menten (K_m) e seu valor numérico está relacionado a afinidade da enzima pelo substrato. Quanto menor a K_m , maior será a afinidade da enzima pelo substrato.

Figura 16 – Representação gráfica do curso de uma reação catalisada por uma enzima cujo andamento pode ser descrito pela equação de Michaelis-Menten.



Fonte: adaptado de Motta *et al.* (2011)

Sendo assim, partindo-se do mecanismo inicial, pode-se deduzir matematicamente a equação de velocidade para reações enzimáticas proposta por Michaelis-Menten (Equação 2) como sendo:

$$V = \frac{V_{m\acute{a}x}[S]}{K_m + [S]} \quad \text{Eq. 2}$$

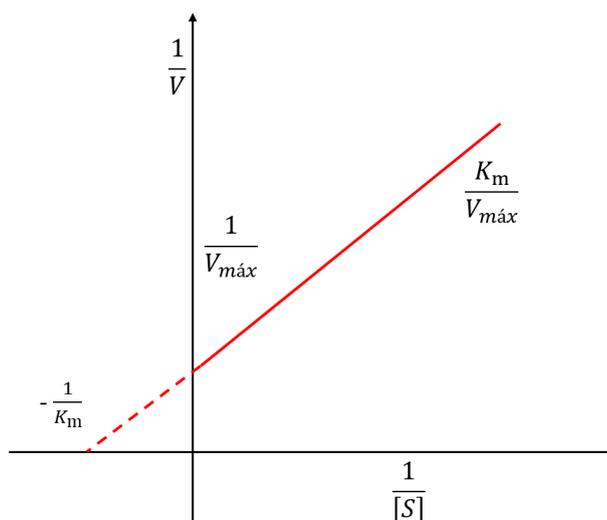
Entretanto a equação de Michaelis-Menten é a equação de uma hipérbole retangular, portanto os valores de $V_{m\acute{a}x}$ nunca são atingidos. No entanto isso pode ser resolvido pela

transformação algébrica da equação de Michaelis-Menten em uma reta (Equação 3), formulada por Hans Lineweaver e Dean Burk em 1934.

$$\frac{1}{V} = \frac{1}{V_{\text{máx}}} + \frac{K_m}{V_{\text{máx}}} \cdot \frac{1}{S} \quad \text{Eq. 3}$$

A equação da reta proposta por Lineweaver-Burk mostra que a representação gráfica de $\frac{1}{V}$ em função de $\frac{1}{S}$ é uma reta com derivada igual a $\frac{K_m}{V_{\text{máx}}}$, ordenada na origem igual a $\frac{1}{V_{\text{máx}}}$ e abscissa na origem igual a $\frac{-1}{K_m}$. A representação gráfica é chamada de gráfico de Lineweaver-Burk ou simplesmente gráfico de duplo recíproco e permite determinar os valores de $V_{\text{máx}}$ e K_m de reações enzimáticas a partir da concentração do substrato (Figura 17).

Figura 17 – Representação gráfica da equação de Lineweaver-Burk ou duplo recíproco.



Fonte: adaptado de Motta *et al.* (2011)

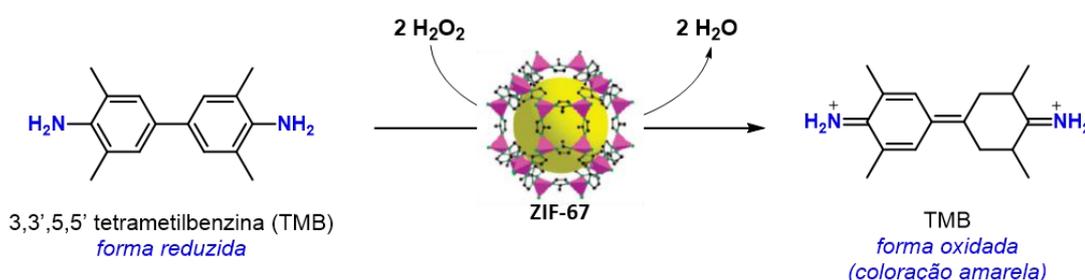
3.3.2 ZIF-67 como catalisadores biomiméticos tipo-peroxidase

Recentemente, a atividade biomimética tipo peroxidase da ZIF-67 tem sido investigada considerando-se as características promissoras reportadas anteriormente neste trabalho de MOF como catalisadores.

A ZIF-67 com morfologia de folhas ultrafinas, obtidas com o auxílio de um surfactante tipo *bolaform* como direcionador da estrutura foi reportada por Wang *et al.* (2018) como um biomimético tipo-peroxidase na oxidação da 3,3',5,5'-tetrametilbenzina (TMB), o qual é um substrato modelo para ensaios de atividade enzimática para enzimas peroxidases (Figura 18).

De acordo com o estudo, a ZIF-67 exibiu afinidade pelo substrato H_2O_2 próxima a afinidade exibida pela peroxidase de raiz forte (HRP – *horseradish peroxidase*). A constante de Michaelis-Menten (K_m) atribuída ao sistema ZIF-67- H_2O_2 foi de $3,52 \text{ mmol L}^{-1}$, enquanto para o sistema HRP- H_2O_2 é atribuído uma K_m de $3,50 \text{ mmol L}^{-1}$. Os autores reportaram ainda que a adição de H_2O_2 em excesso inibiu a oxidação da TMB, propondo que este estaria agindo como inibidor competitivo do catalisador. O valor calculado para a afinidade do catalisador mimético para o TMB foi de $13,69 \text{ mmol L}^{-1}$, bem acima do valor da K_m para a HRP, que foi de $0,43 \text{ mmol L}^{-1}$ (WANG *et al.*, 2018b).

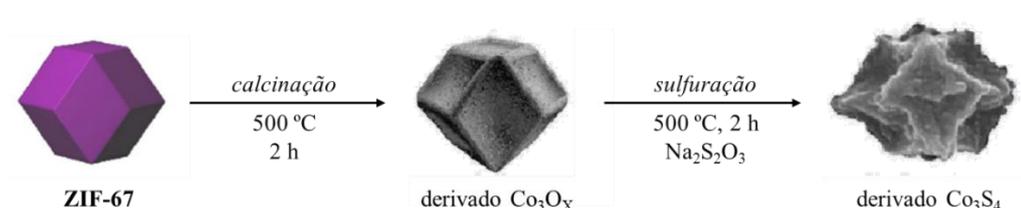
Figura 18 – Representação esquemática da reação de oxidação do TMB pela ZIF-67 reportada por Wang *et al.* (2018).



Fonte: adaptado de Wang *et al.* (2018b)

No trabalho reportado pelo grupo de Song um tratamento térmico foi utilizado para produzir um derivado ZIF-67, cuja morfologia de dodecaedros rômicos da rede permaneceu inalterada. Além da calcinação, os autores reportaram um segundo tratamento térmico na presença de $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$, transformando a maioria das partículas em Co_3S_4 . A atividade catalítica na oxidação do TMB neste caso foi otimizada, pois além dos sites ativos de cobalto ficarem mais expostos devido a destruição da rede e a manutenção da morfologia, a presença de espécies Co_3S_4 beneficiou a atividade mimética de peroxidase. A K_m do catalisador Co_3S_4 derivado de ZIF-67 para o TMB foi estimada em $0,13 \text{ mmol L}^{-1}$ (SONG *et al.*, 2020).

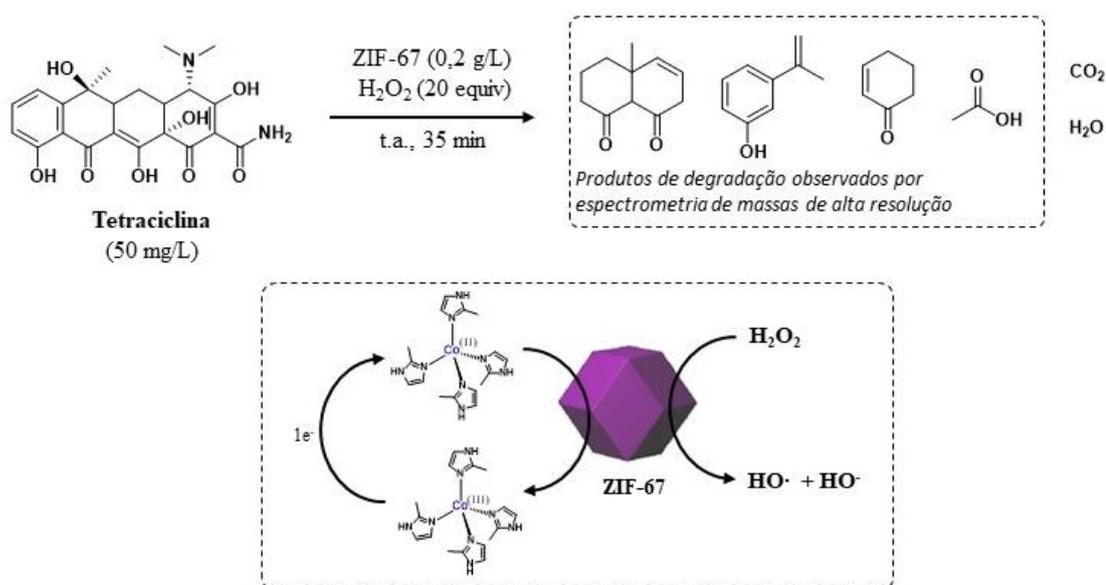
Figura 19 – Representação dos dodecaedros rômicos obtidos na síntese de ZIF-67 e tratamentos pós sintéticos reportados por Song *et al.* (2020).



Fonte: adaptado de Song *et al.* (2020)

A ZIF-67 com morfologia de dodecaedros rômnicos sem qualquer tratamento pós sintético, foi aplicada ainda como catalisador na degradação de tetraciclina (TC) na presença de H_2O_2 por Hou *et al.* (2020). Neste estudo foi relatado que o mecanismo de degradação da TC é mimético a peroxidase, no qual os íons cobalto da ZIF-67 ativaram o peróxido de hidrogênio formando radicais hidroxila ($HO\bullet$) e O_2 . A tetraciclina foi então degradada pelos radicais $HO\bullet$, considerados poderosas espécies oxidantes. O catalisador ZIF-67 foi reciclado e reutilizado por 4 ciclos, com pequena perda de atividade. (HOU; HUANG; LIU, 2020).

Figura 20 – Representação da reação de degradação de tetraciclina pela ZIF-67 e o mecanismo proposto para a decomposição o peroxido de hidrogênio ao intermediário reativo radical hidroxila.



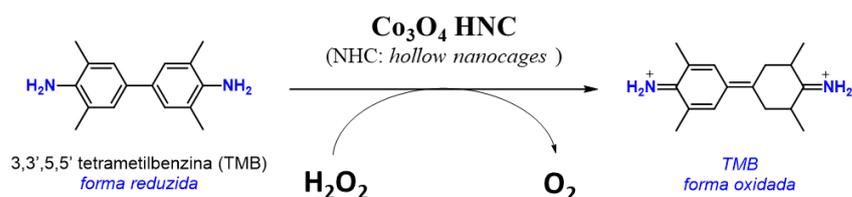
Fonte: adaptado de Hou *et al.* (2020)

Um nanomaterial derivado da ZIF-67 com morfologia de dodecaedros rômnicos (Co_3O_4 HNC), produzido pela calcinação da ZIF 67, por um período de 3 h a $300\text{ }^\circ C$, foi aplicado como um biossensor colorimétrico para a detecção de dopamina (Figura 21). O método de detecção foi proposto baseado no efeito inibitório da adição de dopamina no processo de oxidação do substrato cromogênico 3,3',5,5'-tetrametilbenzina (TMB). No estudo, foi constatado que o derivado da ZIF-67 atuou como catalisador na decomposição de H_2O_2 aumentando a concentração de O_2 na solução e promovendo a oxidação do TMB. Ainda, o catalisador acelerou a transferência de elétrons do TMB para o O_2 dissolvido, convertendo TMB (incolor) no estado oxidado (azul). A atividade catalítica do material Co_3O_4 HNC, foi

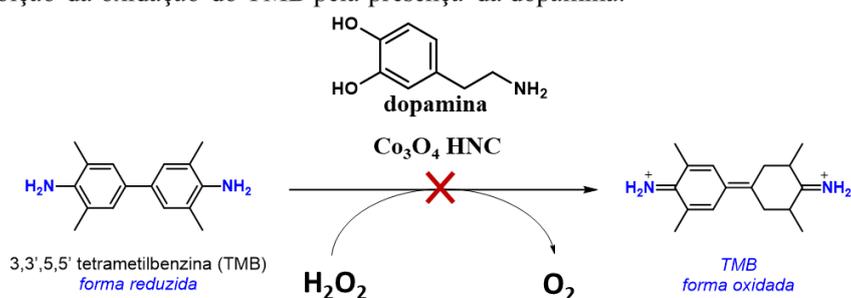
demonstrada como superior a nanopartículas de CoO devido a maior área específica e porosidade do derivado ZIF-67 (WANG *et al.*, 2021).

Figura 21 – Representação os dodecaedros rômnicos de ZIF-67 obtidos por tratamento térmico aplicados como sensores de dopamina.

- Oxidação do TMB na presença de H_2O_2 e catalisada pelo Co_3O_4 HNC.



- Inibição da oxidação do TMB pela presença da dopamina.



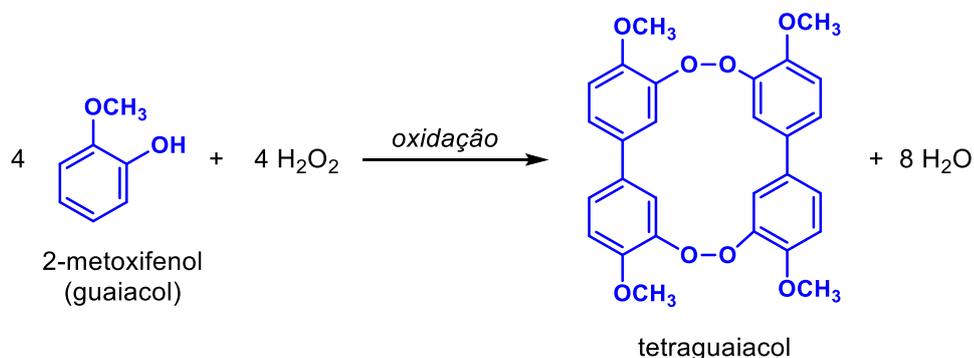
Fonte: adaptado de Wang *et al.* (2021)

Diante do exposto, pode-se considerar que apesar da ZIF-67 ser um material MOF cujas propriedades são largamente discutidas na literatura, ainda há um campo considerável de investigação. A maioria dos estudos de aplicação da rede ZIF-67 como catalisador envolvem processos de transformação pós sintética como os tratamentos térmicos, com pouca ou nenhuma referência ao material ZIF-67 original. Além disso, a literatura pertinente a atividade deste material como biocatalisador mimético de peroxidase é recente e escassa, sendo limitada a estudos de oxidação do substrato modelo TMB. Estudos sobre a oxidação de compostos fenólicos, por exemplo, na presença de H_2O_2 pela rede ZIF-67 ainda não foram reportados, pelo menos no que tange nosso conhecimento até o momento.

O 2-metoxifenol (guaiacol), representa um substrato fenólico cromogêneo, cuja oxidação à tetraguaiacol (Figura 22) produz uma mudança na coloração de incolor para âmbar. A formação do tetraguaiacol é acompanhada pela absorvância espectrofotométrica em um comprimento de onda de 470 nm, e uma vez que o valor de absorvância molar do tetraguaiacol é conhecida, sendo $26600 \text{ L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$, a atividade do catalisador e as constantes cinéticas

reacionais podem ser determinadas. Assim, este ensaio colorimétrico é amplamente utilizado na determinação da atividade de enzimas peroxidases (KHAN; ROBINSON, 1994).

Figura 22 – Ilustração esquemática da reação de oxidação catalítica do substrato 2-metoxifenol incolor a tetraguaiacol de coloração âmbar

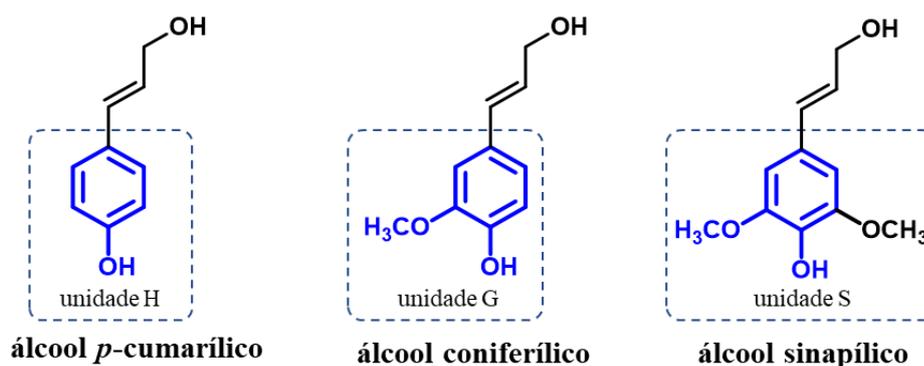


Fonte: adaptado de GIL-RODRÍGUEZ (2008)

A investigação da oxidação catalítica do guaiacol como um substrato modelo por materiais miméticos de peroxidase como as redes ZIF-67, pode fornecer importantes contribuições para aplicação do catalisador em reações de interesse industrial, como a despolimerização da lignina.

A molécula de lignina é composta por três monômeros: álcool coniferílico (unidade G), álcool sinapílico (unidade S) e álcool *p*-cumarílico (unidade H) conforme se pode observar na Figura 23. A estrutura do guaiacol pode ser encontrada nas unidades G e S. Dependendo da fonte do polímero essas unidades representam a constituição de até 95% da macromolécula de lignina (LIU *et al.*, 2018).

Figura 23 – Ilustração da estrutura dos precursores da molécula de lignina (acima) e das unidades básicas de construção (abaixo). Em destaque (azul) a estrutura do guaiacol nas unidades G e S.



Fonte: adaptado de Chio *et al.* (2019)

A lignina é um dos três principais componentes da biomassa lignocelulósica e o polímero aromático mais abundante da natureza. Entretanto, possui uma estrutura complexa e de baixa reatividade o que dificulta a despolimerização desta macromolécula (CHIO; SAIN; QIN, 2019; MA; GUO; ZHANG, 2018). Os métodos de despolimerização da lignina envolvem tratamentos térmicos, biológicos ou catálise química. Porém, esses métodos tem alto custo, grande consumo de energia, exigem longos períodos de reação com condições severas, além de apresentarem baixa seletividade ou ainda dificuldade de separação do produto (CHIO; SAIN; QIN, 2019). Por isso, atualmente, a maior parte da lignina advinda de processos industriais como a produção de papel e celulose é queimada para gerar energia; desperdiçando um abundante precursor de produtos com maior valor agregado que poderia melhorar o quadro econômico desses processos (OLCESE *et al.*, 2013).

Diante do exposto, encontra-se a possibilidade de explorar a ZIF-67 como biocatalisadores miméticos de peroxidase na oxidação de um substrato fenólico modelo como o guaiacol.

4 MATERIAIS E MÉTODOS

Neste capítulo são apresentadas as metodologias empregadas para a síntese das redes ZIF-67 com morfologias distintas, bem como as técnicas e metodologias para as respectivas caracterizações. Ainda, será apresentado as metodologias empregadas para o estudo de aplicação das ZIF-67 como catalisador mimético de enzimas peroxidase na oxidação do guaiacol.

4.1 MATERIAIS

Os reagentes nitrato de cobalto(II) hexahidratado ($\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$), 2-metilimidazol ($\text{C}_4\text{H}_6\text{N}_2$), acetato de sódio ($\text{C}_2\text{H}_3\text{NaO}_2$), ácido acético (CH_3COOH), tris(hidroximetil)aminometano ($\text{C}_4\text{H}_{11}\text{NO}_3$), ácido clorídrico (HCl), bem como os solventes *N,N*-dimetilformamida ($(\text{CH}_3)_2\text{NCH}$) e metanol (CH_3OH) foram adquiridos da Sigma-Aldrich com pureza analítica e utilizados sem purificação adicional. O 2-metoxifenol ($\text{CH}_3\text{OC}_6\text{H}_4\text{OH}$) (guaiacol), com 98% de pureza, foi obtido da Neon Química e utilizado sem purificação adicional. O peróxido de hidrogênio (H_2O_2), com concentração 35% (v/v) foi adquirido da Neon Química e teve sua concentração confirmada por titulação conforme descrito na seção 4.2.7.1 deste trabalho. A água (H_2O) utilizada é ultrapura do tipo I que foi obtida a partir de um sistema Milli-Q[®].

4.2 MÉTODOS

4.2.1 Síntese da ZIF-67 com morfologia de dodecaedros rômnicos - ZIF-67(DR)

A síntese da ZIF-67(DR), com morfologia de dodecaedros rômnicos, foi realizada de acordo com a metodologia descrita por SUN et al., 2020). Em frascos separados, o $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (1,0 mmol, 0,291 g) e 2-metilimidazol (4,0 mmol, 0,328 g) foram solubilizados em 30 mL de metanol. As soluções foram mantidas sob agitação vigorosa por 30 minutos. Após, a solução contendo o sal de cobalto foi vertida rapidamente na solução contendo o 2-metilimidazol e a agitação foi mantida por mais 1 minuto. A agitação foi interrompida e a mistura reacional foi mantida em repouso por 24 h a temperatura ambiente. O sólido resultante foi separado por centrifugação e lavado com metanol (20 mL) por dispersão em banho ultrassônico e novamente separado por centrifugação e o sobrenadante removido. O processo

de lavagem foi repetido 3 vezes. O solvente residual foi removido por pressão reduzida, e a ZIF-67(DR) foi obtida como um sólido de coloração roxa.

4.2.2 Síntese da ZIF-67 com morfologia de nanofolhas - ZIF-67(NF)

Para a síntese da ZIF-67(NF) foram empregadas as mesmas quantidades descritas para a síntese da ZIF-67(DR). Porém, o solvente empregado foi uma mistura de DMF e H₂O na proporção 1:1 (v/v) conforme descrito anteriormente (SUN et al., 2020). Na etapa de lavagem foi empregada como solvente a mesma mistura empregada na síntese. A água residual foi removida por liofilização, e a ZIF-67(NF) foi obtida como um sólido com coloração preto-esverdeado.

4.2.3 Síntese da ZIF-67 com morfologia de microplacas- ZIF-67(MP)

Para a síntese da ZIF-67(MP) foram empregadas as mesmas quantidades relatadas para a síntese da ZIF-67(DR). Porém, o solvente empregado foi água conforme descrito anteriormente (SUN et al., 2020). Na etapa de lavagem foi também empregada água. A água residual foi removida por liofilização, e a ZIF-67(MP) foi obtida como um sólido com coloração marrom-avermelhada.

4.2.4 Caracterização morfológica e de composição química das ZIF-67

As análises morfológicas e elementares das ZIF-67 foram realizadas no Laboratório de Microscopia da Universidade de Caxias do Sul. Foram efetuadas análises tanto do material sólido disposto sobre a fita de carbono, quanto de amostras em suspensão depositadas sobre placas de silício. Para o preparo das amostras, inicialmente os sólidos foram dispersados nos respectivos solventes de síntese com o auxílio de um banho ultrassônico por 15 min. Após, a suspensão foi gotejada em placas de silício e seca em dessecador por 12 h. As micrografias e o mapeamento elementar foram obtidos por Microscopia Eletrônica de Varredura com Emissão de Campo (MEV-FEG, Tescan, MIRA3) acoplado a um detector de Energia Dispersiva de Raios-X (EDS).

A técnica de Espectrometria de emissão atômica com plasma indutivamente acoplado (ICP-OES) foi aplicada para a determinação do teor de cobalto total presente nas ZIF-67 sintetizadas. As amostras foram preparadas conforme metodologia descrita na literatura (PEEDIKAKKAL, 2021). 0,010 g de ZIF-67 foram digeridas com 9 mL de HNO₃ concentrado

(70%) e 1 mL de HCl (37%) na temperatura de 95 °C. Posteriormente, 1 mL da solução digerida foi diluída em 10 mL de água deionizada e a determinação de cobalto total foi determinada em um espectrômetro Thermo Scientific, série iCAP7000 pertencente ao Laboratório de Análises e Pesquisas Ambientais (LAPAM) da Universidade de Caxias do Sul.

4.2.5 Caracterização estrutural das ZIF-67

A análise pela técnica de espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier com reflectância total atenuada (ATR-FTIR) foi realizada em um equipamento Spectrum 400 da Perkin Elmer, com acessório de reflectância total atenuada empregando um cristal de diamante. Os espectros foram registrados na faixa de 400 a 4000 cm^{-1} com resolução de 2 cm^{-1} e 32 varreduras.

A técnica de Difração de Raios-X foi empregada para a verificação das fases cristalinas dos materiais ZIF-67. Os espectros foram obtidos em um equipamento Shimadzu, modelo LabX XRD-6000 pertencente ao Instituto de Materiais Cerâmicos da Universidade de Caxias do Sul. As amostras foram acondicionadas em um porta amostras de silício e os difratogramas foram obtidos numa faixa de 5-80° (2 theta) com passo angular de 0,05° e tempo de integração de 3 segundos.

4.2.6 Caracterização física via adsorção de gás das ZIF-67

O método de adsorção de BET (*Brunauer-Emmett-Teller*) foi utilizado para determinar a área superficial das redes e os modelos BJH (*Barrett-Joyner-Halenda*) e DFT (*Density Functional Theory*) foram empregados para derivar os dados das isotermas obtidas e averiguar as distribuições de volume e tamanho de poros. Inicialmente as amostras foram submetidas a uma etapa de degaseificação sob vácuo a uma temperatura de 120 °C por 20 h. Após, a amostra foi transferida para o módulo de análise de um equipamento Quantachrome Instruments, modelo NOVA 1200e[®] do Laboratório de Energia e Bioprocessos da Universidade de Caxias do Sul e as isotermas de adsorção e dessorção de N₂ foram obtidas após 3 h de ensaio.

4.2.7 Investigação da atividade biomimética tipo peroxidase das ZIF-67

4.2.7.1 Titulação do H₂O₂ e preparo de soluções estoque e tampão

Inicialmente confirmou-se a concentração de H₂O₂ por meio de titulação. Para tanto, em uma bureta de 25 mL foi acondicionada uma solução de tiosulfato de sódio (Na₂S₂O₃·5H₂O) de concentração 0,099 mol L⁻¹ (padronizada previamente com uma solução de iodato de potássio (KIO₃) por titulação). Em um frasco de Erlenmeyer de 250 mL adicionou-se 50 mL de H₂O₂, 5 mL de uma solução de ácido sulfúrico (1:4 v/v), 2 g de iodeto de potássio (KI) e 3 gotas de uma solução de molibdato de amônio (3% m/v). Titulou-se sob agitação magnética até mudança na coloração da solução de castanho para amarelo claro. Interrompeu-se a titulação e adicionou-se ao Erlenmeyer 2 mL de uma solução de amido solúvel em água (1% m/v). Após, prosseguiu-se a titulação até a solução tornar-se límpida. O procedimento foi realizado em triplicata e a concentração de H₂O₂ foi estimada em 35,26% (v/v); valor coerente com a concentração reportada no rótulo do produto.

Previamente aos ensaios biomiméticos, 25 mL de uma solução aquosa estoque de H₂O₂ de concentração 100 mmol L⁻¹ (0,3% v/v) foi preparada, bem como 50 mL de uma solução aquosa estoque de guaiacol de concentração 89 mmol L⁻¹ (1% v/v). Ambas as soluções foram preparadas no dia em que os ensaios foram realizados, sem serem armazenadas para uso posterior.

As soluções tampão de Tris-HCl com concentração de 100 mmol L⁻¹ foram preparadas em balões volumétricos de 50 mL. Solubilizando-se 0,610 g de tris(hidroximetil)aminometano [NH₂C(CH₂OH)₃] em aproximadamente 30 mL de água em 4 balões volumétricos distintos. Em seguida, 140 µL (para pH 7), 92 µL (para pH 8), 25 µL (para pH 9) e 3 µL (para pH 10) de HCl (37% v/v) foram adicionados respectivamente em cada balão e o volume final da solução foi completado com água. O valor do pH foi aferido em pHmetro de bancada da marca Kasvi, sendo que, quando necessário o valor de pH foi ajustado com soluções de NaOH ou HCl (0,1 mol L⁻¹). As soluções tampão foram armazenadas em frasco âmbar e acondicionadas sob refrigeração.

As soluções tampão de acetato de sódio com concentração de 100 mmol L⁻¹ foram preparadas com volume e procedimento análogo ao relatado para as soluções tampão de Tris-HCl. Porém, para a solução com pH 4 utilizou-se 0,120 g de acetato de sódio (CH₃COONa·3H₂O) e 352 µL de ácido acético glacial (CH₃COOH). Para a solução com pH 5, utilizou-se

0,480 g de $\text{CH}_3\text{COONa}\cdot 3\text{H}_2\text{O}$ e 133 μL de CH_3COOH . Para a solução com pH 6, utilizou-se 0,640 g de $\text{CH}_3\text{COONa}\cdot 3\text{H}_2\text{O}$ e 28 μL de CH_3COOH .

4.2.7.2 Ensaio biomiméticos iniciais

Inicialmente, a mistura reacional consistiu de 1,5 mL da solução aquosa estoque de guaiacol, 0,5 mL da solução aquosa estoque de H_2O_2 , 1 mL da solução tampão de acetato de sódio (pH 6) e 1 mg de ZIF-67, perfazendo um volume total de 3 mL e com concentração final de 44,5 mmol L^{-1} de guaiacol e 16,66 mmol L^{-1} de H_2O_2 .

A mistura foi acondicionada em um frasco tubo do tipo Falcon e mantida sob agitação em agitador do tipo Vórtex por 3 min. Após, os 3 mL da solução reacional foram transferidos para uma cubeta de quartzo e as análises por espectroscopia no UV-Vis foram realizadas em um espectrofotômetro Beckman modelo Du[®] 530. Os espectros foram gerados no comprimento de onda de absorção do tetraguaiacol (470 nm) em intervalos de 16 segundos e um tempo total de análise de 10 minutos. Os dados de absorbância que representam a concentração do produto formado (tetraguaiacol) *versus* tempo foram tratados por regressão linear simples e a taxa correspondente a porção linear ($R^2 > 0,99$) de inclinação das curvas obtidas foi aplicada na equação 4 e 5 conforme descrito em trabalho anterior (JIANG *et al.*, 2018), obtendo-se a atividade específica (SA) dos catalisadores biomiméticos.

Por definição, uma unidade de atividade enzimática (1 U) corresponde a quantidade de enzima que converte 1 μmol do substrato por minuto e nas condições estabelecida para o ensaio.

$$\text{Atividade (U)} = \frac{V}{\varepsilon \times l} \times \frac{\Delta A}{\Delta t} \quad \text{Eq. 4}$$

Sendo:

V: Volume total da reação (μL);

ε : Absortividade molar do tetraguaiacol ($26600 \text{ L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$);

l: Caminho óptico (cm).

$\Delta A/\Delta t$: Inclinação da curva obtida por regressão linear a partir da absorbância *versus* tempo.

$$\text{Atividade Específica (SA) } U \text{ mg}^{-1} = \frac{\text{Atividade}}{m} \quad \text{Eq. 5}$$

Sendo:

Atividade: U (obtida a partir da Equação 4);

m: massa do catalisador em mg.

4.2.8 Otimização dos parâmetros reacionais favoráveis a atividade biomimética das ZIF-67

4.2.8.1 Temperatura do meio reacional

Em uma cubeta de quartzo, com caminho óptico de 1 cm e volume total de 4 mL, foram adicionados 1,5 mL da solução estoque de guaiacol previamente preparada, 0,5 mL de solução tampão de acetato de sódio (pH 6) e 1 mg de ZIF-67(MP) dispersas em 1 mL de água e previamente sonicado em banho ultrassônico por 15 minutos. A cubeta foi acondicionada no espectrofotômetro (Beckman Du® 530), equipado com um módulo *Peltier* para o controle da temperatura. A cubeta foi mantida em modo estático no módulo por 3 min para que a mistura atingisse o equilíbrio térmico. Após, 0,5 mL da solução aquosa estoque de H₂O₂ foi adicionada a mistura reacional, seguida de uma breve agitação manual da cubeta. Em seguida, a leitura da absorbância (470 nm) foi iniciada e os valores registrados a cada 15 segundos, totalizando 20 minutos de análise. A atividade biomimética foi avaliada nas temperaturas de 30 °C, 40 °C e 50 °C e os ensaios foram realizados em triplicata.

4.2.8.2 pH do meio reacional

O efeito do pH do meio reacional sobre a atividade do catalisador foi avaliado numa faixa de valores de 4,0 a 10,0 com incrementos de 1,00. Utilizou-se para tanto a solução tampão de acetato de sódio para a faixa de valores de pH de 4 a 6 e a solução tampão de Tris-HCl para a faixa de valores de pH de 7 a 10. A temperatura foi fixada em 50 °C e as demais condições reacionais permaneceram inalteradas conforme descrito no item 4.2.8.1.

4.2.8.3 Concentração do catalisador ZIF-67

Para avaliar o efeito da concentração do catalisador foram investigadas as seguintes quantidades: 0,120 mg, 0,250 mg, 500 mg, 1 mg e 2 mg. Uma solução contendo 1 mg mL⁻¹ de catalisador foi preparada e alíquotas de 120 µL, 250 µL, 500 µL e 1000 µL foram utilizadas. O volume final da reação foi ajustado com água. Para a massa de catalisador de 2 mg, a massa foi pesada, dispersa em 1 ml de água e utilizada na reação. A temperatura foi fixada em 50 °C e o pH do meio reacional em 9, utilizando-se a solução tampão Tris-HCl. As absorbâncias foram registradas em 470 nm, em intervalos de 15 segundos, com um tempo total de análise de 5 minutos. Os demais procedimentos permaneceram inalterados conforme descrito no item 4.2.8.1.

4.2.9 Determinação das constantes cinéticas $V_{m\acute{a}x}$ e K_m

A velocidade máxima ($V_{m\acute{a}x}$) e a constante de Michaelis-Menten (K_m) para as ZIF-67 foram determinadas tanto em relação a concentração do guaiacol quanto em relação a concentração do H₂O₂. Em ambos os ensaios, a concentração de um substrato foi mantida constante, enquanto a concentração do segundo substrato foi variada.

Para a determinação das constantes cinéticas das três ZIF-67 em relação ao substrato H₂O₂, foram realizados em triplicata sete ensaios para cada rede. As concentrações de H₂O₂ utilizadas para os ensaios com a ZIF-67(MP) foram de: 0,1; 0,2; 0,4; 0,8; 1,0; 2,0 e 3,0 mmol L⁻¹. Para os ensaios com a rede ZIF-67(DR) foram utilizadas concentrações de H₂O₂ de: 0,125; 0,250; 0,500; 0,750; 1,000; 2,000 e 3,000 mmol L⁻¹. Já para os ensaios com a rede ZIF-67(NF) utilizou-se concentrações de H₂O₂ de: 0,2; 0,4; 0,8; 1,0; 2,0 e 3,0 mmol L⁻¹.

Para cada um dos ensaios foi realizado o seguinte procedimento: em uma cubeta de quartzo (1 cm de caminho óptico e volume total de 4 mL) foram adicionados 1,5 mL da solução estoque de guaiacol (concentração final de 38,14 mmol L⁻¹), 0,5 mL da solução tampão Tris-HCl (pH 9), 1 mg da respectiva ZIF-67, as quais foram dispersas em 1 mL de água e previamente sonicadas em banho ultrassônico por 15 min e um volume de água suficiente para completar 3,5 mL de mistura reacional. A cubeta foi mantida em modo estático no módulo *Peltier* por 3 min a 50 °C. Após, os respectivos volumes de H₂O₂ foram incorporados a mistura reacional e a cubeta foi agitada brevemente seguindo-se do registro das absorbâncias em 470 nm, em intervalos de 15 segundos, totalizando 5 min de análise. Os dados de absorbância obtidos foram plotados em função do tempo fornecendo por meio de regressão linear simples,

a taxa de variação da absorvância por unidade de tempo. Pela Lei de Lambert-Beer (Equação 6) converteu-se a absorvância em concentração de produto, obtendo-se a concentração de produto por unidade de tempo, ou seja, a velocidade inicial (V_0).

$$A = \varepsilon \cdot b \cdot c \quad \text{Eq. 6}$$

Sendo:

A: Absorvância;

ε : Absortividade molar do tetraguaiacol ($26600 \text{ L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$);

b: Caminho óptico (1 cm);

c: Concentração de tetraguaiacol (mol L^{-1})

Por fim, a plotagem de V_0 versus a concentração de H_2O_2 originou os gráficos de Michaelis-Menten e seus respectivos gráficos de duplos recíprocos.

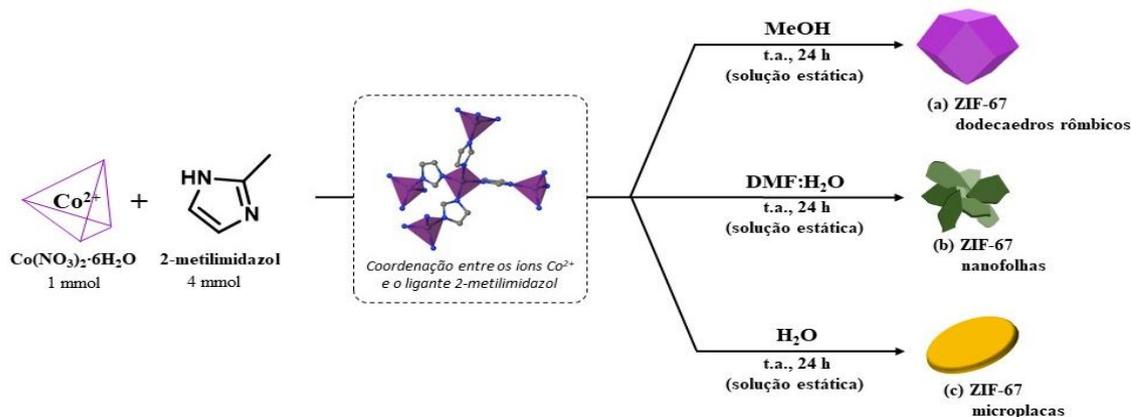
Para a determinação das constantes cinéticas das três ZIF-67 em relação ao substrato guaiacol, foram realizados em triplicata 7 ensaios para cada rede. O procedimento para cada um dos ensaios foi realizado conforme descrito anteriormente para o substrato H_2O_2 . Porém, nestes ensaios a concentração final de H_2O_2 foi mantida constante em $14,28 \text{ mmol L}^{-1}$ (0,5 mL da solução estoque) e as concentrações de guaiacol foram variadas. As concentrações de guaiacol utilizadas para os ensaios com a rede ZIF-67(MP) foram de: 1,0; 2,0; 4,0; 8,0; 16,0 e $32,0 \text{ mmol L}^{-1}$. Para os ensaios com a rede ZIF-67(DR) foram utilizadas concentrações de guaiacol de: 0,250; 0,750; 1,5; 2,0; 3,0; 3,5; 6,0; 16,0 e $32,0 \text{ mmol L}^{-1}$. Já para os ensaios com a rede ZIF-67(NF) utilizou-se concentrações de guaiacol de: 1,0; 2,0; 3,0; 4,0; 8,0; 16,0; 32,0; e $64,0 \text{ mmol L}^{-1}$.

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO MORFOLÓGICA DAS ZIF-67 OBTIDAS

Embora as ZIF-67 com a morfologia 3D de dodecaedros rômnicos tenham apresentado interessantes aplicações, como já apresentado e discutido, é sabido que alterações na morfologia de um material modificam a atividade catalítica. Portanto, com o intuito de avaliar o efeito da morfologia da ZIF-67 como catalisadores biomimético do tipo peroxidase sobre substratos fenólicos, foi empregado neste trabalho a metodologia descrita recentemente por pesquisadores chineses (SUN *et al.* 2020) que reportaram a obtenção da ZIF-67 com três morfologias distintas apenas modificando o solvente. No trabalho, a síntese da ZIF-67 com a morfologia de dodecaedros rômnicos, a qual é a morfologia comumente observada para esse material, é obtida utilizando apenas metanol como solvente. No entanto, os autores descrevem que ao empregar água como solvente, uma morfologia descrita como microplacas é obtida. Já quando uma mistura de água e dimetilformamida (DMF), na proporção de 1:1, foi empregada, uma morfologia de nanofolhas foi obtida.

Figura 24 – Representação da síntese da ZIF-67 com diferentes morfologias

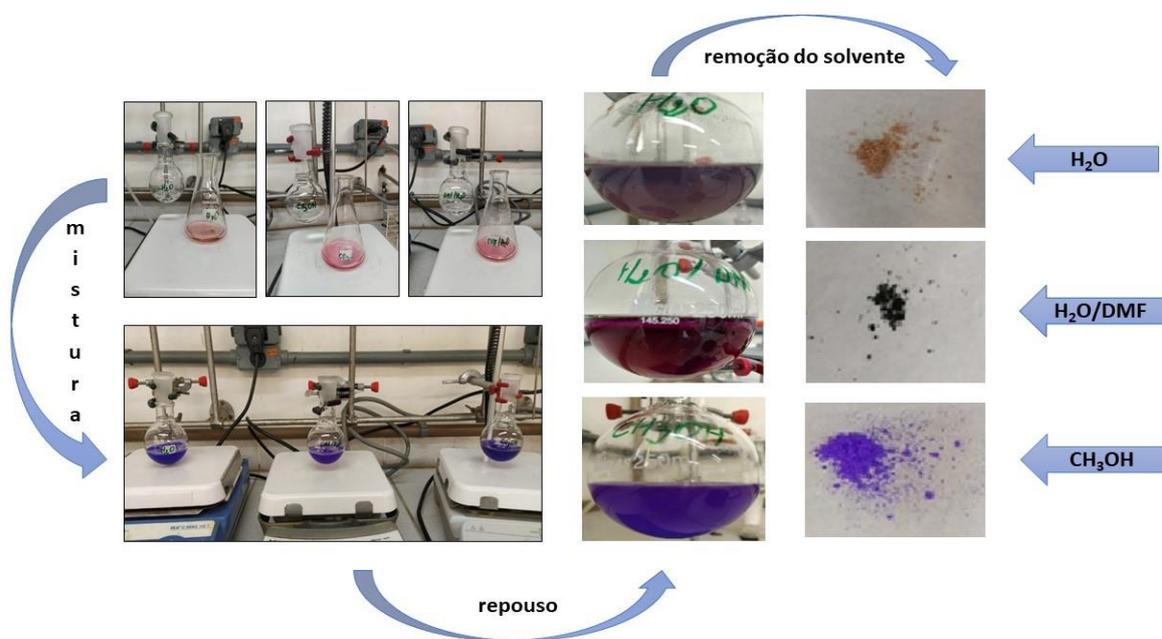


Fonte: adaptado de Sun *et al.* (2020)

Assim, a metodologia proposta por SUN *et al.* (2020) foi reproduzida. Inicialmente, o nitrato de cobalto e o ligante 2-metilimidazol foram solubilizados em frascos separados empregando os solventes adequados para cada morfologia almejada. Após, quando a solução contendo o metal é vertida na solução contendo o 2-metilimidazol é observada uma mudança na coloração das soluções, que passam de uma coloração levemente rosa, que é característica da solução de Co(NO₃)₂, para uma coloração roxa, o que indica a presença da coordenação entre

o ligante e os íons cobalto (Co^{2+}). As fotografias mostradas na Figura 25 demonstram essa mudança de cor. A organização da rede organometálica passa então a ocorrer com o sistema em repouso por 24 h e a temperatura ambiente.

Figura 25 – Esquema reacional com fotografias registradas durante o processo sintético.



Fonte: a autora

Após a remoção dos solventes, obteve-se sólidos na forma de pó, com coloração homogênea e tamanhos visualmente similares.

5.1.1 Síntese e caracterização morfológica do produto ZIF-67(DR)

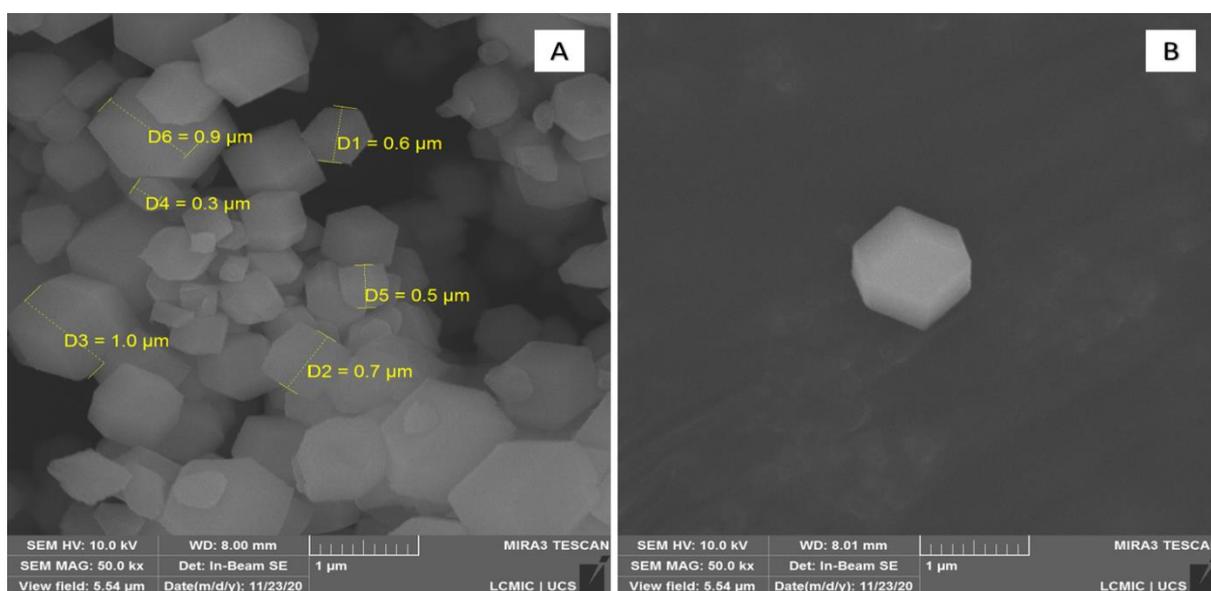
A partir da reação envolvendo o metanol como solvente foi obtido um sólido de coloração roxa denominado como ZIF-67(DR) com massa final de 30 mg, o que representa um rendimento de 13% em massa em relação a massa de cobalto inicialmente empregada, considerando a formação de uma ZIF-67 com morfologia 3D e fórmula mínima $\text{Co}(\text{C}_4\text{H}_5\text{N}_2)_2$. O trabalho de Sun *et al.* (2020), cuja metodologia sintética foi seguida neste trabalho, não reporta dados a respeito do rendimento.

O baixo rendimento pode ser visto como insatisfatório; entretanto embora a morfologia de dodecaedros rômnicos (3D) seja a forma de cristalização mais discutida na literatura para a ZIF-67, são poucos os trabalhos que reportam dados sobre o rendimento. Em trabalho anterior

(PARK *et al.*, 2016b) foi reportado um rendimento de 32%, empregando também o metanol como solvente. Porém, a ZIF-67 foi sintetizada a partir de uma proporção molar de 1:8 entre os reagentes cobalto:ligante, respectivamente, em um tempo de reação de 72 h com troca de solvente a cada 24 h. Considerando o tempo de reação e a quantidade de reagentes empregados na síntese reportada no trabalho citado comparativamente as condições aplicadas na síntese da ZIF-67 (DR), o rendimento obtido é satisfatório, pois obteve-se aproximadamente $\frac{1}{3}$ do rendimento reportado em um tempo reacional 3 vezes menor e com menor desperdício de reagentes.

A morfologia da ZIF-67(DR) foi investigada a partir de micrografias obtidas por MEV-FEG como mostrado nas micrografias apresentadas na Figura 26. Observa-se que os cristais apresentam tamanhos irregulares, em uma faixa de distribuição de 300 nm a 1 μm , e constituem-se de dodecaedros rômnicos, o qual é a morfologia esperada. A heterogeneidade observada nas dimensões dos cristais pode ser atribuída a concentração dos precursores na solução reacional. Qian *et al.* (2012) demonstraram em seu trabalho que uma alta concentração de precursores em solução desacelera a taxa de crescimento do cristal, gerando poliedros de ZIF-67 com tamanhos regulares em escala nanométrica. Os autores obtiveram poliedros de ZIF-67 com tamanho médio aproximado de 228 nm, entretanto utilizaram uma proporção molar ligante:solvente de 58:1100, ou seja, uma solução reacional 20 vezes mais concentrada do que a solução reacional utilizada na síntese da ZIF-67(DR).

Figura 26 – Micrografias obtidas por MEV-FEG para a ZIF-67(DR). Micrografias obtidas com magnificação de 50 kx (A) com a amostra disposta sobre fita de carbono. Micrografia obtida com a amostra disposta sobre placa de silício com magnificação de 50 kx (B).

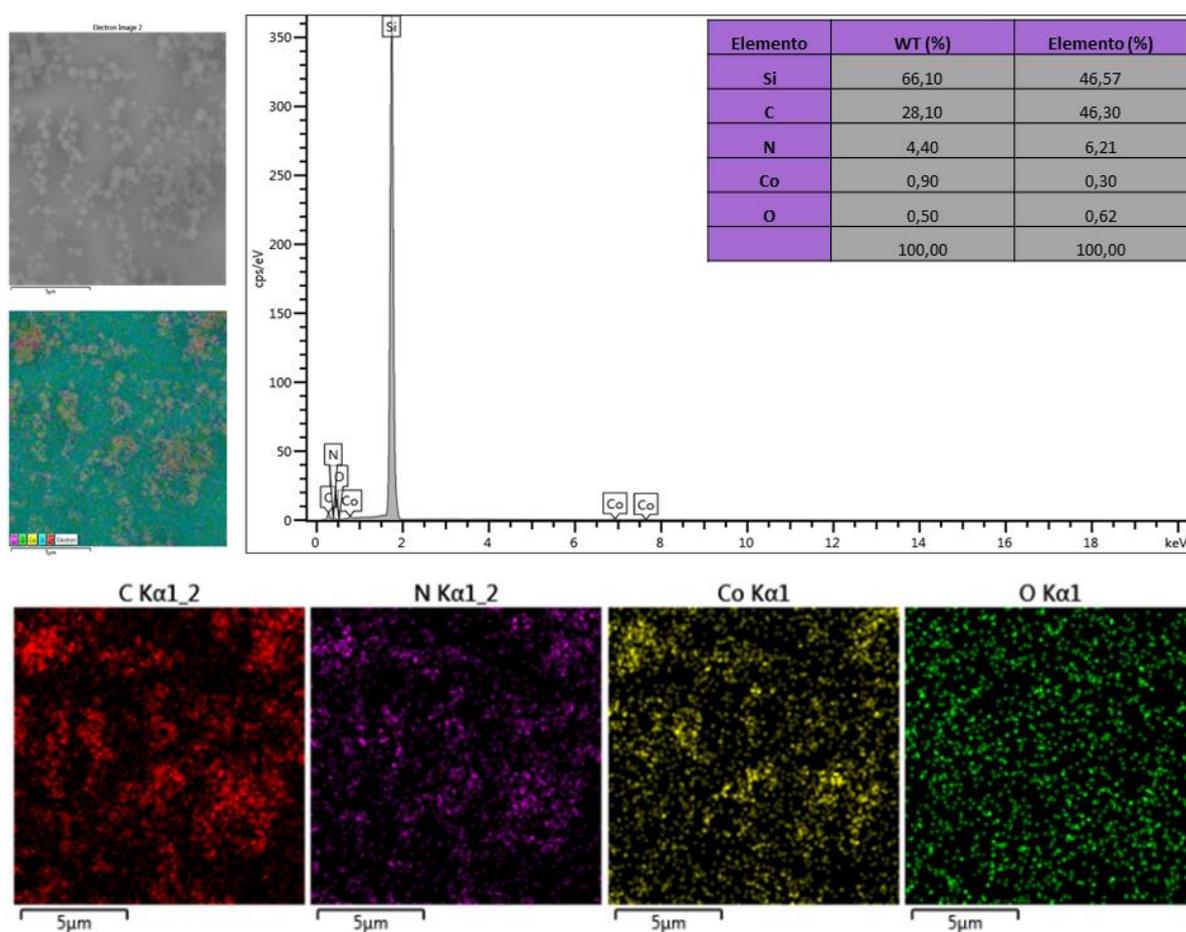


Fonte: a autora

A técnica de Espectroscopia de Raios-X por Dispersão de Energia (EDS) foi empregada para avaliar qualitativamente a distribuição e a homogeneidade espacial dos elementos na formação da rede bem como indicar quantitativamente a proporção destes. O espectro de EDS obtido bem como o mapeamento elementar estão apresentados na Figura 27.

Como esperado, os elementos carbono, nitrogênio e cobalto estão uniformemente dispersos e em proporções relativas ao que foi reportado no trabalho de Sun *et al.* (2020), considerando os erros experimentais da medida. Os átomos de oxigênio podem ser oriundos de moléculas de solvente adsorvidas na rede ou ainda coordenadas ao cobalto. Os átomos de silício são oriundos da placa na qual a amostra foi disposta para análise e nenhum outro elemento pode ser detectado, demonstrando que o material não possuía contaminantes.

Figura 27 – Espectro e mapeamento elementar obtido por EDS para a ZIF-67(DR).



Fonte: a autora

O teor de cobalto total presente na ZIF-67(DR) foi determinado pela técnica de ICP-OES como sendo $0,223 \text{ g g}^{-1}$. Considerando que a massa total de ZIF-67(DR) obtida foi de $0,030 \text{ g}$ e que para a síntese foram utilizados 1 mmol de nitrato de cobalto cuja massa de cobalto

presente é de 0,058 g, o total de cobalto que não foi coordenado a ZIF é de 0,052 g. Isso representa uma proporção de 10,34% da massa de cobalto utilizada na síntese e presente na ZIF-67 o que é coerente com o rendimento calculado inicialmente que foi de 13%.

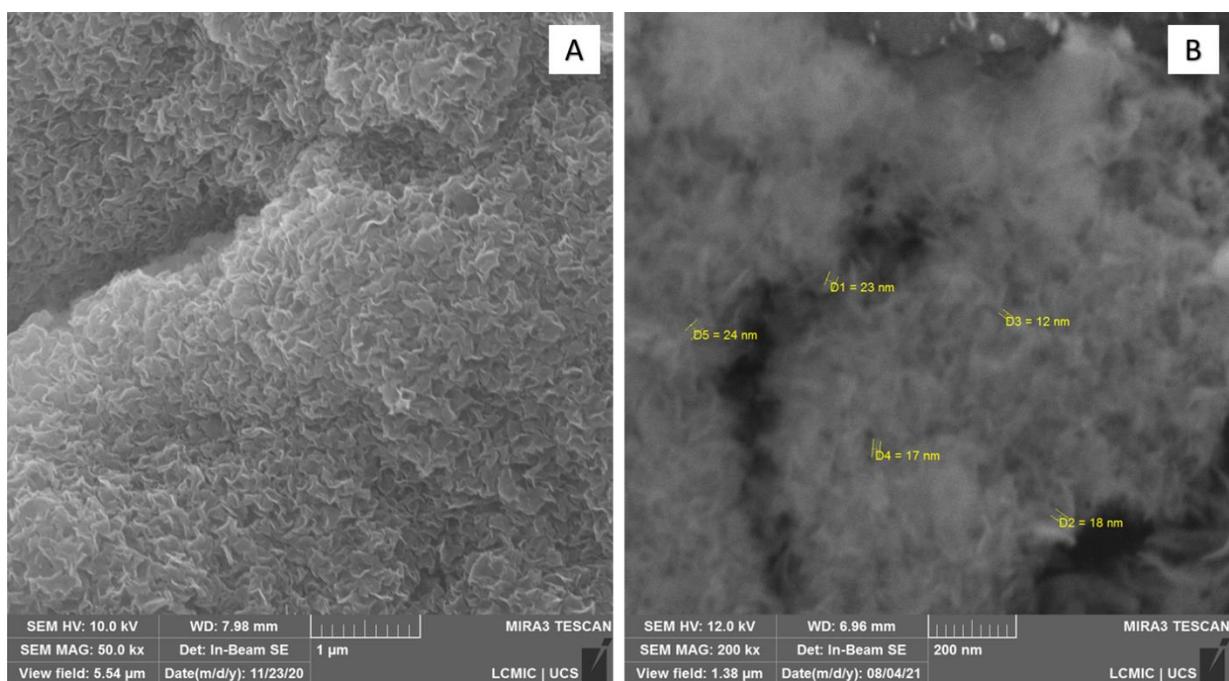
5.1.2 Síntese e caracterização morfológica do produto ZIF-67(NF)

Assim como na síntese da ZIF-67(DR), as mesmas condições reacionais foram empregadas para a obtenção da ZIF-67 com a morfologia de nanofolhas [ZIF-67(NF)], exceto que neste caso uma mistura equivalente de água e DMF foi empregada como solvente. A ZIF-67(NF) foi obtida como um sólido de coloração preto-esverdeado e com um rendimento de 15 mg (6,8%) em relação a massa inicial de cobalto. A morfologia da ZIF-67(NF) foi confirmada por MEV-FEG como revelado pelas micrografias que demonstram a formação de um aglomerado de folículos (Figura 28).

Em comparação com a ZIF-67(DR), a obtenção em uma única etapa da ZIF-67 com morfologia foliar ultrafina é bem menos comum. Os procedimentos que empregam uma mistura de solventes, sendo que um dos solventes deve ser polar prótico, como a água, e o outro polar aprótico, como o DMF, são essenciais para a formação de morfologias foliares ultrafinas. Como relatado anteriormente, solventes polares próticos direcionam ao crescimento lamelar da ZIF-67 na terceira dimensão. Embora não se tenha consenso sobre como o solvente polar aprótico influencia a regulação da espessura do cristal formado.

Os trabalhos de Wei *et al.* (2018), Zhao *et al.* (2020) e Sun *et al.* (2020) nos quais o meio reacional para síntese da ZIF-67 foi constituído de solução mista de água e DMF (1:1), levaram a sólidos com morfologias foliares em plena concordância com as micrografias obtidas para a rede ZIF-67(NF) neste trabalho. Entretanto, nenhum dos trabalhos reportou dados referentes ao rendimento das ZIF-67.

Figura 28 – Micrografias obtidas por MEV-FEG para a ZIF-67(NF). Micrografias obtidas com magnificação de 50 kx (A) com a amostra disposta sobre fita de carbono e com magnificação de 200 kx (B) com a amostra disposta sobre placa de silício.

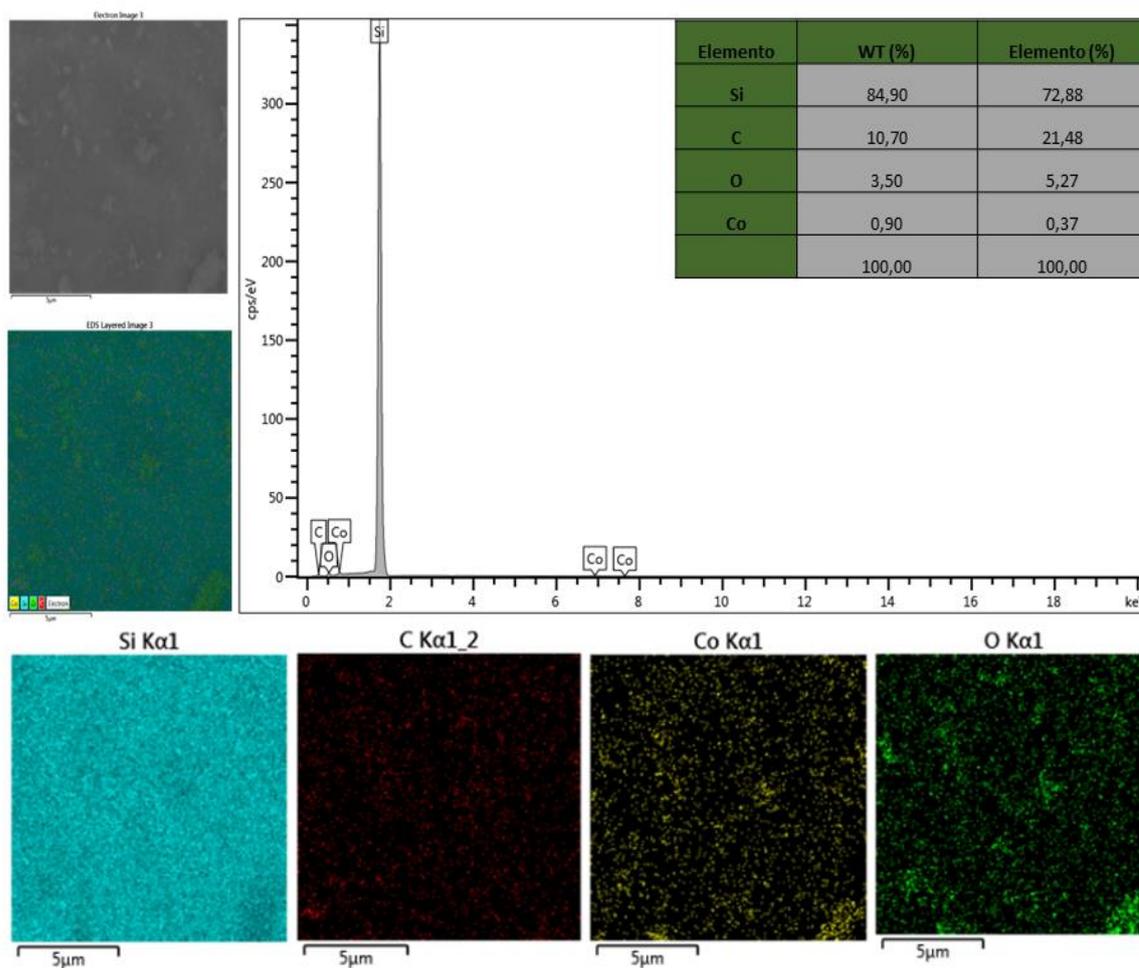


Fonte: a autora

O espectro de EDS obtido para a ZIF-67(NF) (Figura 29), demonstra que estão presentes os elementos carbono, oxigênio e cobalto, sendo que o elemento nitrogênio não foi detectado. Supõe-se que a raia do nitrogênio, que é um elemento leve tenha sido “mascarada” pela alta voltagem da radiação incidente.

Porém, a presença de átomos de carbono em proporção adequada aos demais componentes, corrobora com as micrografias obtidas por MEV-FEG que demonstram a formação de nanofolhas de ZIF-67 em plena concordância com a literatura.

Figura 29 – Espectro e mapeamento elementar obtidos por EDS para a ZIF-67(NF)



Fonte: a autora

O teor de cobalto total presente na ZIF-67 (NF) determinado pela técnica de ICP-OES foi de $0,405 \text{ g g}^{-1}$. Atingindo aproximadamente o dobro do teor de cobalto detectado na ZIF-67 (DR). Entretanto, como foi produzido a metade do valor em massa, ou seja, $0,015 \text{ g}$ de ZIF-67(NF), o total de cobalto que não foi coordenado a ZIF-67 (NF) é análogo ao valor calculado para a ZIF-67(DR), ou seja, $0,052 \text{ g}$. O que significa que há um maior teor de cobalto coordenado na ZIF-67 (NF), pois a massa aferida foi aproximadamente a metade da massa obtida para a ZIF-67 (DR). Este resultado é coerente com as análises obtidas por EDS para

ambas as ZIF-67 (Figura 27 e Figura 29), já que esta demonstrou que a ZIF-67 (NF) possui uma porcentagem atômica de cobalto de 0,37% contra 0,30% para a ZIF-67 (DR).

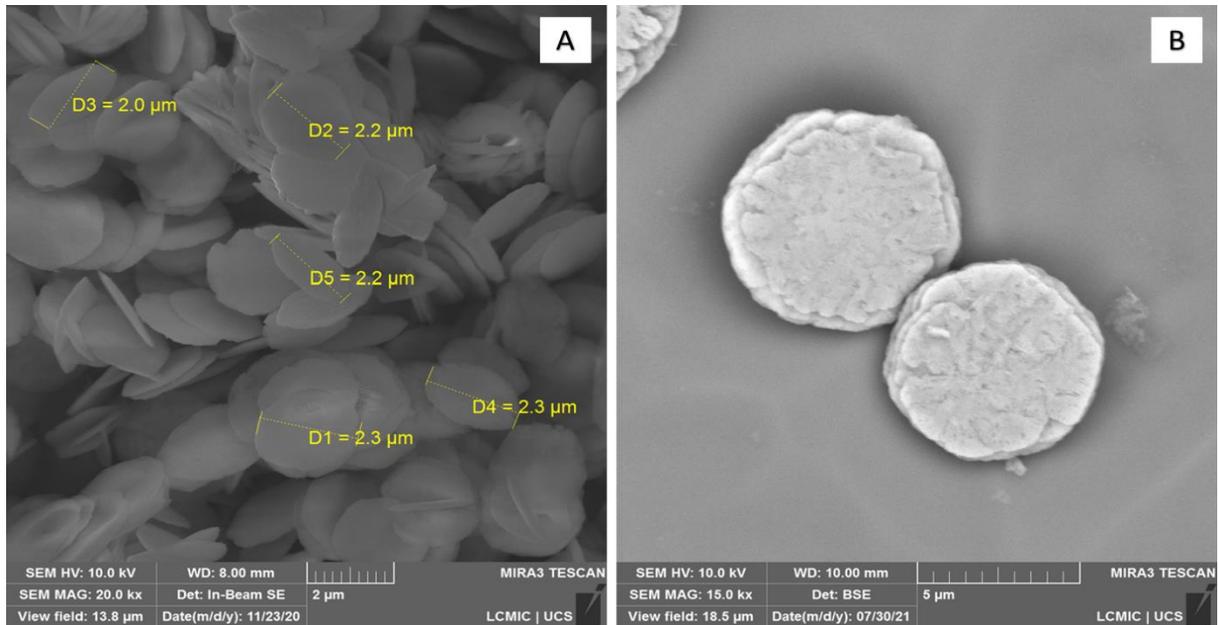
5.1.3 Síntese e caracterização morfológica do produto ZIF-67(MP)

A síntese da ZIF-67 empregando-se apenas água como solvente levou a formação de um sólido de coloração marrom-avermelhada e com um rendimento de 14 mg (6,3%).

As micrografias obtidas pela análise de MEV-FEG e apresentadas na Figura 30, revelam que a ZIF-67(MP) foi gerada com uma morfologia de placas com tamanho micrométrico e regular de aproximadamente 2 μm de diâmetro, confirmando assim a obtenção da ZIF-67 com morfologia de microplacas [ZIF-67(MP)]. Embora a síntese de redes ZIF-67 com morfologias 2D tenham ganhado um espaço considerável nos últimos tempos, as ZIF-67 com morfologia de placas são raramente observadas. Em geral, o emprego de soluções aquosas levam a formação de ZIF-67 3D quando uma proporção alta entre o ligante e o íon metálico é utilizada (acima de 20:1). Já o emprego da água com solvente em misturas reacionais contendo proporções relativamente baixas entre o ligante e o íon metálico (8:1) levam à ZIF-67 com morfologia foliar de espessura micrométrica (FENG; WANG; YAO, 2021).

Pelo menos no que tange o nosso conhecimento, até esse momento, apenas dois trabalhos obtiveram a ZIF-67 com a morfologia de microplacas. Wei *et. al.* (2018) reportaram a obtenção de microplacas da ZIF-67 com baixa regularidade quanto as dimensões e em condições sintéticas semelhantes as empregadas neste trabalho. Porém, utilizou-as como precursores de Co_3O_4 sem reportar muitos detalhes da obtenção da rede em si. Já Sun *et. al.* (2020) também relataram a obtenção da ZIF-67 com morfologia de microplacas com tamanhos mais regulares das placas obtidas por Wei, diluindo a solução reacional por um fator de diluição igual a 2. Nenhum dos trabalhos citados reportou o rendimento para as ZIF-67.

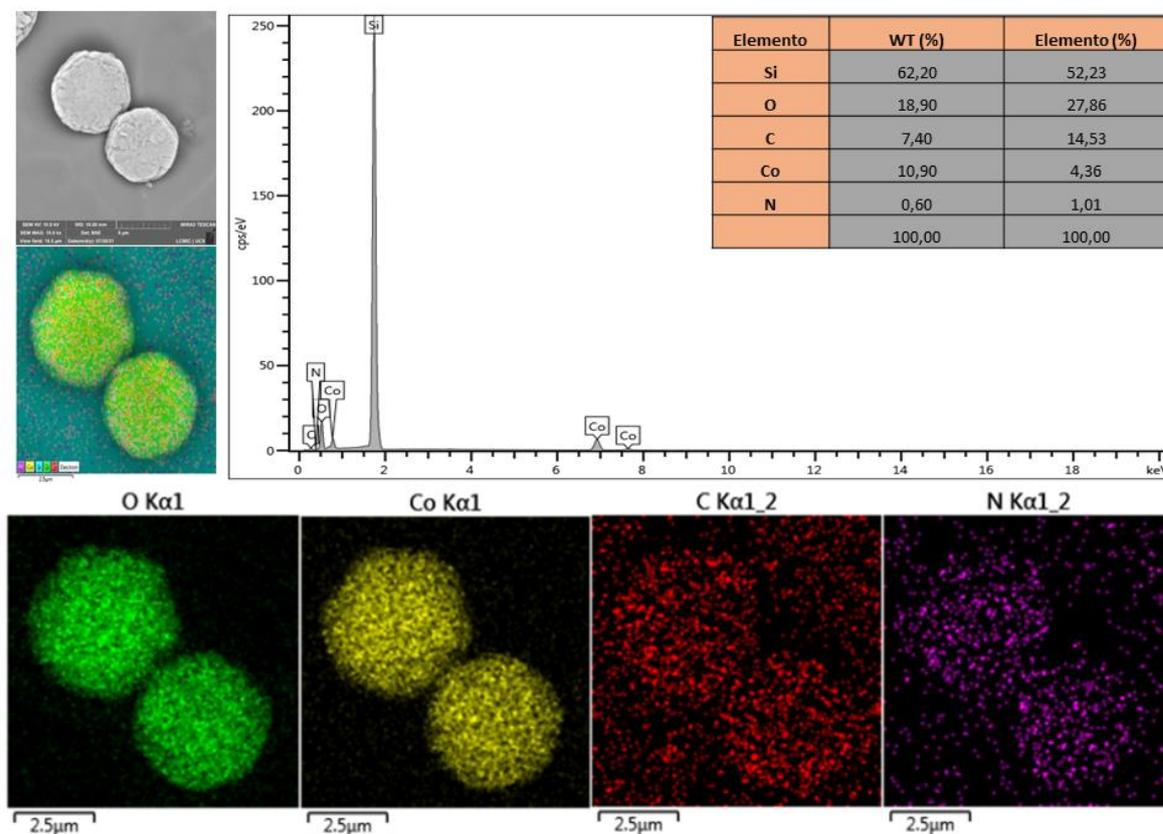
Figura 30 – Micrografias obtidas por MEV-FEG para a ZIF-67(MP). Micrografias obtidas com magnificação de 20 kx (A) com a amostra disposta sobre fita de carbono e com magnificação de 15 kx (B) com a amostra disposta sobre placa de silício.



Fonte: a autora

O espectro de EDS (Figura 31) obtido para a rede ZIF-67(MP) apresenta uma proporção equivalente aos dois trabalhos de referência citados anteriormente dos elementos carbono, nitrogênio, cobalto e oxigênio. Ainda, o mapeamento elementar exibe uma distribuição uniforme dos elementos que constituem a ZIF-67(MP) ao longo de toda a amostra, o que demonstra a formação de uma estrutura ZIF-67 com composição bem definida.

Figura 31 – Espectro e mapeamento elemental obtido por EDS para ZIF-67(MP)



Fonte: a autora

O teor de cobalto total determinado pela técnica de ICP-OES para a ZIF-67 (MP) foi de $0,536 \text{ g g}^{-1}$. Considerando que foram formados $0,014 \text{ g}$ de ZIF-67 (MP) utilizando-se 1 mmol de nitrato de cobalto, $0,044 \text{ g}$ de cobalto utilizado na síntese não foi coordenado na ZIF. Comparativamente com a ZIF-67 (DR) e com a ZIF-67 (NF), a ZIF-67 (MP) é, das 3 conformações de ZIF-67 estudadas a estrutura com maior teor de cobalto; o que corrobora com a análise de EDS (Figura 31) que apontou uma porcentagem atômica de $4,36\%$ de cobalto.

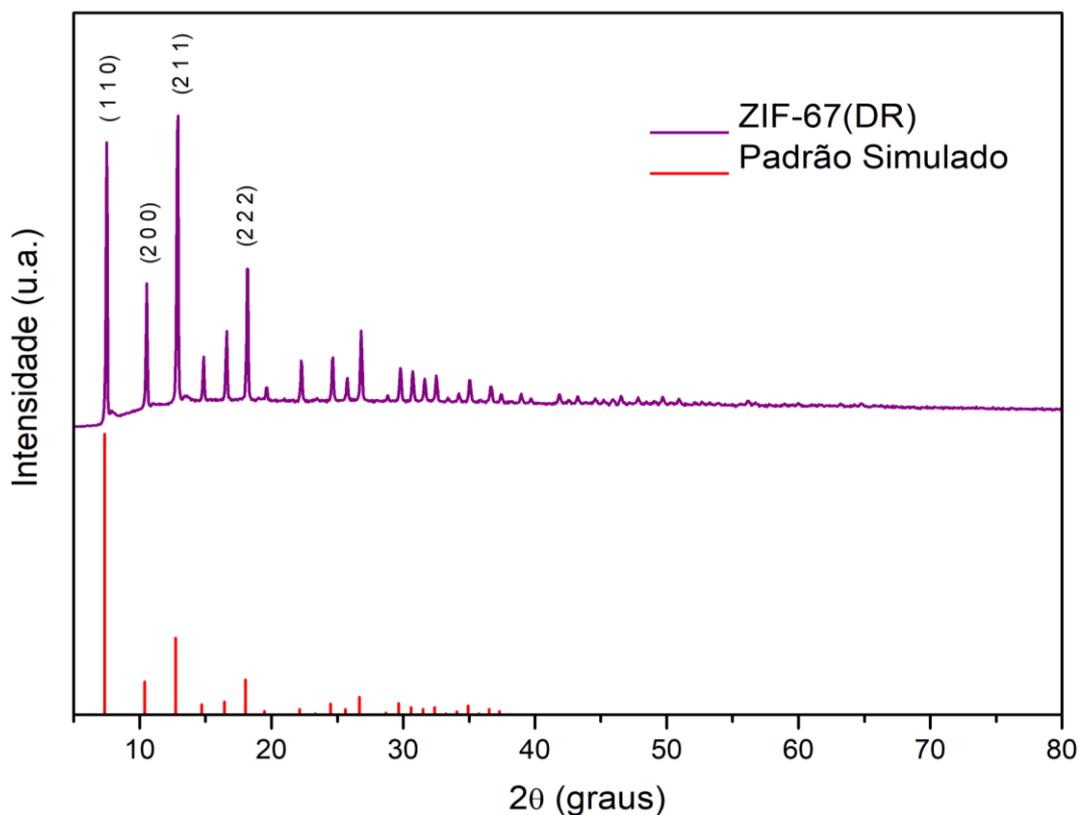
Pode-se inferir ainda que o teor de cobalto presente nas redes 2D sintetizadas é maior que o teor detectado na rede 3D. Entretanto, os 3 procedimentos sintéticos desperdiçam cerca de 80% da massa de cobalto utilizada.

5.2 CARACTERIZAÇÃO ESTRUTURAL DAS ZIF-67

A Figura 32 e a Figura 33 apresentam os difratogramas obtidos por DRX para as redes ZIF-67 sintetizadas, podendo-se observar a estrutura cristalográfica e a pureza de fase dos materiais.

Para a ZIF-67(DR) (Figura 32) a análise de fases cristalinas foi realizada a partir do padrão simulado do banco de dados POW_COD cartão 00-711-1973 para a rede ZIF-67. Os principais picos de difração característicos da rede ZIF-67 com morfologia de dodecaedros rômnicos ($2\theta = 7,37^\circ, 10,43^\circ, 12,79^\circ$ e $18,12^\circ$) foram indexados aos respectivos planos cristalográficos, designando-se uma estrutura cúbica do tipo SOD, com parâmetros de cela de $17,03 \text{ \AA}$. Os dados obtidos estão em concordância com a análise de cristal único da ZIF-67 reportada por Banerjee *et al.* (2008) e com trabalhos posteriores (GROSS; SHERMAN; VAJO, 2012; SUN *et al.*, 2020). Os picos de difração de Bragg, os quais se apresentam intensos e estreitos, são característicos de materiais com elevada cristalinidade.

Figura 32 – Difratograma obtido por DRX para a ZIF-67(DR) com principais picos indexados a partir do padrão simulado obtido no banco de dados POW_COD cartão 00-711-1973.



Diferentemente do que foi observado no difratograma obtido para a ZIF-67(DR), nos difratogramas das redes ZIF-67 2D (Figura 33) observam-se menos picos característicos da rede ZIF-67 e em posições diferentes. Segundo Zhao *et al.* (2020), as posições de picos dos cristais 2D e 3D de redes ZIF-67 combinam entre si apenas quando as monocamadas são compactadas de maneira eclipsada na terceira direção, sendo completamente diferentes quando as camadas são compactadas no modo escalonado.

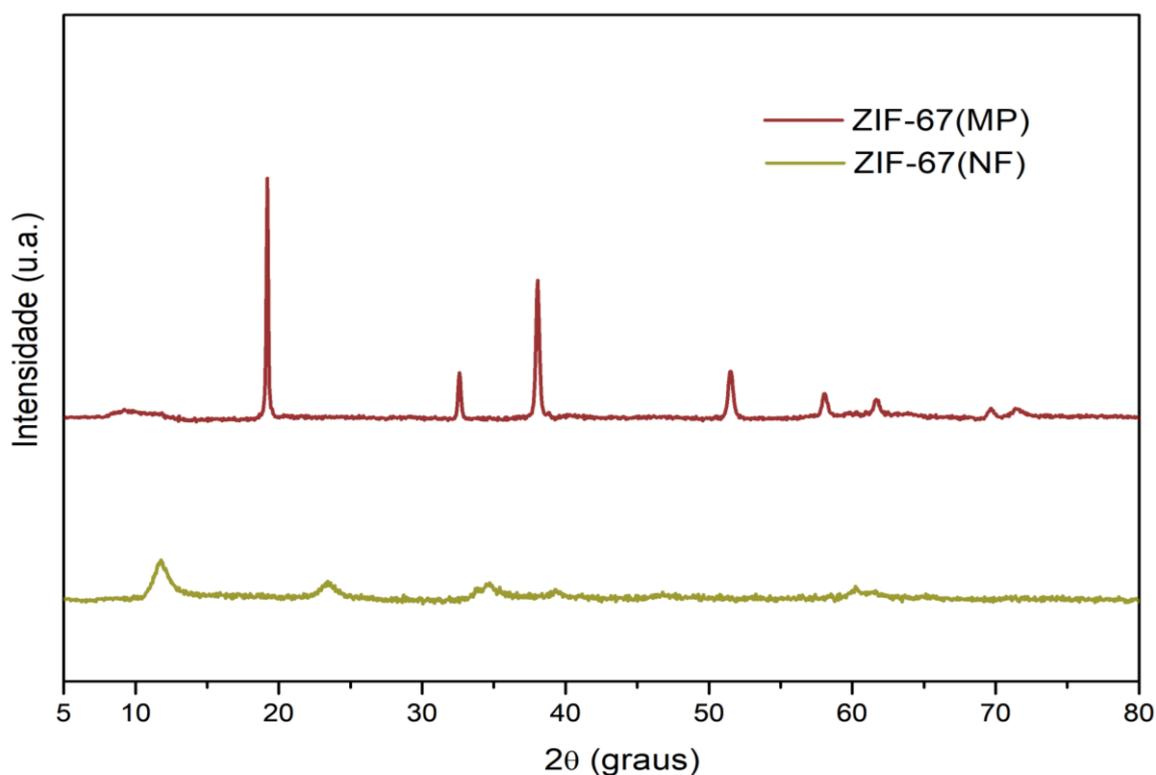
A análise de fase cristalina a partir de um padrão simulado não foi possível para as redes ZIF-67 2D sintetizadas. O difratograma obtido para a rede ZIF-67(NF) apresenta baixa intensidade e alargamento dos picos; perfil não adequado para tal determinação. Já o difratograma obtido para a rede ZIF-67(MP) apresenta picos estreitos e intensos; no entanto não há cartões compatíveis com o perfil cristalográfico do difratograma em bancos de dados cristalográficos. Possivelmente devido a recente obtenção da rede tais parâmetros ainda não tenham sido determinados.

No entanto, os perfis cristalográficos obtidos para as redes ZIF-67 sintetizadas neste trabalho, estão de acordo com os perfis reportados em trabalhos anteriores. O difratograma reportado por Anandhababu *et al.* (2018) para nanofolhas de ZIF-67 obtidas por síntese hidrotérmica a 120 °C, em que foi empregado uma mistura equivalente de água e DMF, exibiu picos em $2\theta = 11^\circ$ e 23° (ANANDHABABU *et al.*, 2018). Apesar de apresentarem maior intensidade e menor alargamento do que os picos observados no difratograma da ZIF-67(NF) obtida neste trabalho, o procedimento sintético não foi análogo. No entanto, no trabalho de Wang *et al.* (2018) cuja síntese da ZIF-67 com morfologia de nanofolhas ocorreu a partir da cristalização orientada por surfactante, foi demonstrado um perfil cristalográfico idêntico ao obtido neste trabalho que também é análogo ao reportado por Sun *et al.* (2020) no qual os picos de difração de Bragg são largos e de baixa intensidade localizados com maior proeminência em $2\theta = 11^\circ$ e 23° .

Como já descrito anteriormente, investigações de redes ZIF-67 com morfologia de placas são ainda escassas e até o momento limitadas a dois trabalhos, o que limita essa comparação. As placas de ZIF-67 sintetizadas por Wei *et al.* (2018) exibiram picos de difração em posições distintas das posições observadas no difratograma obtido para a ZIF-67(MP). Porém, no trabalho de Wei, foi utilizada uma solução com o dobro da concentração de precursores o que pode ter levado a formação de uma estrutura cristalina não definida, já que no trabalho reportado pelos autores outras técnicas de caracterização foram aplicadas somente para o derivado obtido da estrutura ZIF-67, o Co_3O_4 . O trabalho mais recente, reportado por SUN *et al.* (2020) demonstra um perfil cristalográfico para a rede ZIF-67 com morfologia de

microplacas idêntico ao obtido neste trabalho, com picos de difração finos e pronunciados com maior proeminência em $2\theta = 19^\circ$ e 38° . Ainda, segundo o trabalho reportado por Yang *et al.* (2019) na síntese da rede ZIF-8, um análogo estrutural da ZIF-67, os picos de difração pronunciados entre $2\theta = 15^\circ$ e 20° caracterizam a formação da estrutura 2D da ZIF (YANG *et al.*, 2019).

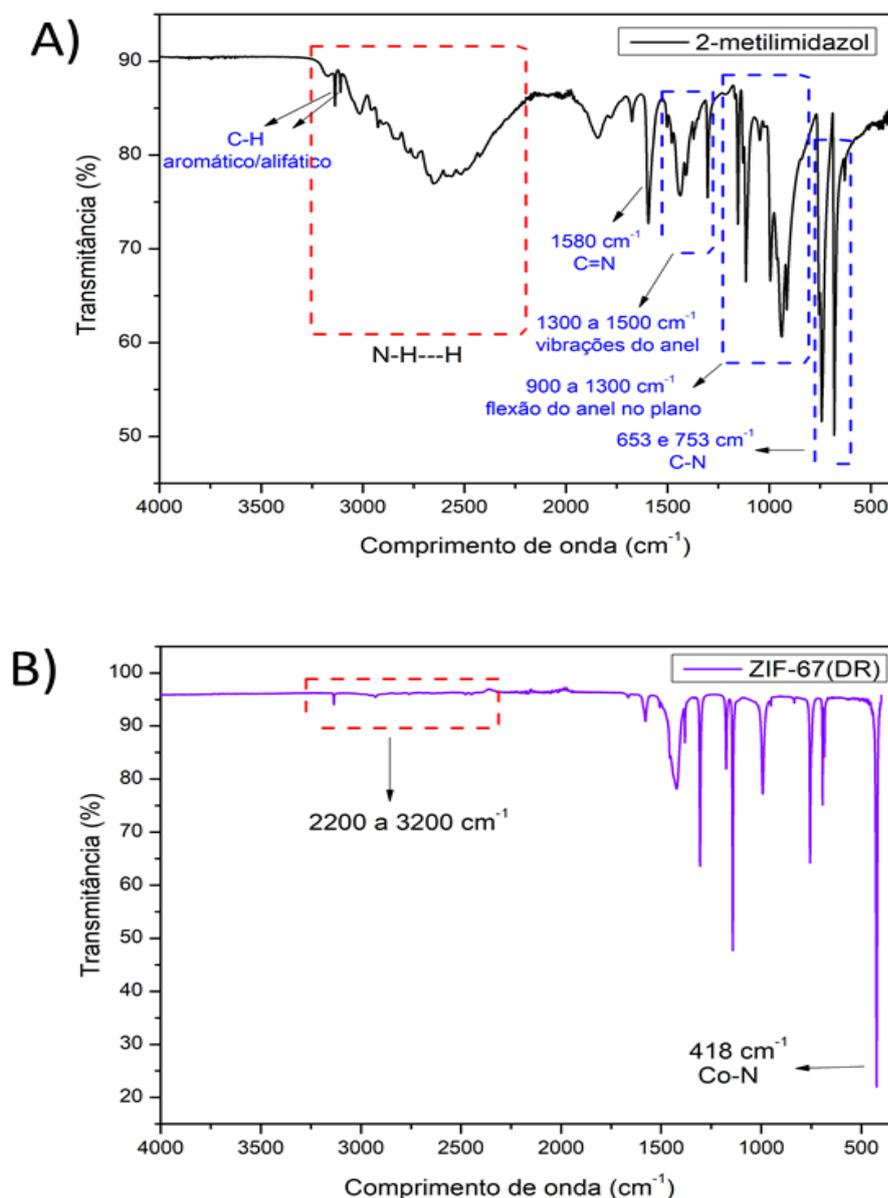
Figura 33 – Difractogramas obtidos por DRX para a ZIF-67(NF) e para a ZIF-67(MP).



Fonte: a autora

A técnica de ATR-FTIR também foi empregada para avaliar a formação das ZIF-67. Na Figura 34 são apresentados os espectros obtidos para o ligante 2-metilimidazol (Figura 34-A) e para a ZIF-67(DR) (Figura 34-B). Ao comparar os espectros, a banda larga característica das interações N-H do ligante na faixa de 2200 a 3200 cm^{-1} desaparece no espectro da ZIF-67(DR), surgindo neste espectro uma banda de absorção forte e intensa em 418 cm^{-1} característica da ligação N-Co. As demais vibrações provenientes das ligações do anel do ligante continuam presentes no espectro da ZIF-67(DR), caracterizando a formação mediada pelo solvente utilizado na síntese da rede ZIF-67 3D e corroborando com as análises de caracterização anteriores.

Figura 34 – Espectros obtidos por espectroscopia de absorção no infravermelho (ATR-FTIR) para o 2-metilimidazol (A) e para a ZIF-67(DR) (B)



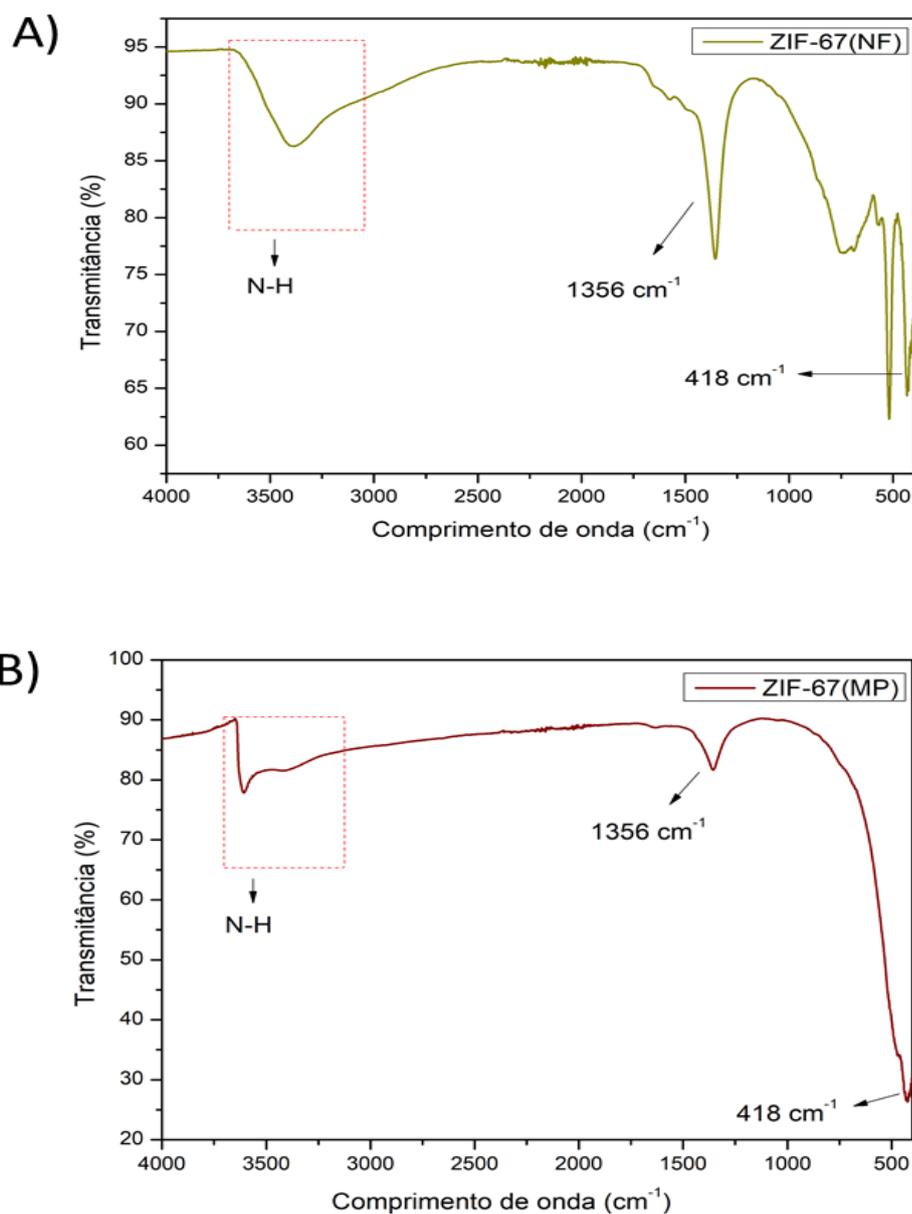
Fonte: a autora

Os espectros de ATR-FTIR obtidos para as redes 2D estão apresentados na Figura 35. Pode-se detectar, mesmo apresentando sinais de baixa intensidade a presença de algumas bandas que caracterizam a formação da rede ZIF-67. A banda em 1356 cm^{-1} está presente em ambos os espectros e foi atribuída no trabalho de Zhao *et al.* (2020) as vibrações do anel de 2-metilimidazol, assim como as bandas abaixo de 500 cm^{-1} são características de interações de metal, no caso cobalto com átomos de nitrogênio e oxigênio. Há ainda a presença da banda

característica da ligação N-H na faixa de 3500 cm^{-1} , atribuída as interações intercamadas das redes 2D.

De maneira geral, as bandas de absorção observadas nos espectros obtidos por FTIR se ajustam aos padrões característicos de formação de redes ZIF-67, pois estão de pleno acordo com os trabalhos de Zhao *et al.* (2020) e também de SUN *et al.* (2020).

Figura 35 – Espectros obtidos por espectroscopia de absorção no infravermelho (ATR-FTIR) para a ZIF-67(NF) (A) e para a ZIF-67(MP) (B).



Fonte: a autora

5.3 CARACTERIZAÇÃO FÍSICA VIA ADSORÇÃO DE GÁS DAS ZIF-67

A partir da análise de área de superfície pelo método BET e do volume e tamanho de poro pelos métodos BJH e DFT, obteve-se as características texturais dos materiais sintetizados, como apresentado na Tabela 1.

Tabela 1 – Área de superfície, volume de poros e tamanho de poros obtidos pelo método BET de sorção e dessorção de N₂ para as ZIF sintetizadas

ZIF	Área de superfície (m ² g ⁻¹)	Volume de poros ^a (cm ³ g ⁻¹)	Tamanho de poros ^b (nm)
ZIF-67(DR)	1223,86	0,72	1,18
ZIF-67(NF)	104,49	0,47	8,99
ZIF-67(MP)	38,18	0,05	2,51

^a Volume de poros total estimado por P/P₀=0,98. ^b Raio médio dos poros.

Fonte: a autora

A rede ZIF-67(DR) apresenta uma isoterma de absorção do Tipo I, sem qualquer histerese, característica de materiais microporosos e demonstra uma área de superfície elevada. A faixa de distribuição do tamanho de poros é estreita e está centrada abaixo de 2 nm, o que evidencia sua estrutura microporosa. Propriedades texturais semelhantes da rede são reportadas na literatura. Numa síntese em temperatura ambiente utilizando metanol como solvente, Panchariya *et al.* (2018) obteve a ZIF-67 com morfologia de dodecaedros rômnicos com uma área de superfície de 1.392,30 m² g⁻¹, volume de poros de 0,73 cm³ g⁻¹ e tamanho de poros de 1,97 nm. Em um outro trabalho, reportado por Zhao *et al.* (2020) a rede ZIF-67 3D apresentou área de superfície de 1.470 m² g⁻¹ também com microporos abaixo de 1,5 nm. Já a rede ZIF-67 sintetizada por Zhou *et al.* (2017) apresentou uma área de superfície um pouco mais elevada, atingindo 1.888 m² g⁻¹, porém com volume e tamanho de poros de 0,71 cm³ g⁻¹ e 1,2 nm, respectivamente, os quais são comparáveis aos valores observados para a ZIF-67(DR).

Diferentemente da rede ZIF-67(DR), os materiais 2D ZIF-67(NF) e ZIF-67(MP) exibem isoterma de absorção do Tipo IV, com significativa histerese, o que dá indícios da formação de micro e mesoporos. Ambas as redes apresentam área de superfície significativamente inferiores à da ZIF-67(DR), com porosidade também inferior; 0,47 cm³ g⁻¹ e 0,048 cm³ g⁻¹ respectivamente. A ZIF-67(NF) apresenta uma larga faixa de tamanho de poros, cuja predominância está dentro da escala de mesoporos (de 2,7 nm a 12,3 nm), o que caracteriza uma estrutura mesoporosa com diâmetro de poros bastante irregulares, cuja média foi

determinada em 8,9 nm. Já a ZIF-67(MP) apresenta-se com maior linearidade de diâmetro de poros. Numa faixa estreita de distribuição; entre 1,8 nm e 3,6 nm, cujo tamanho médio foi estimado em 2,51 nm estando, portanto, muito próxima da faixa considerada para estrutura microposa (>2 nm).

De maneira geral, estruturas 2D apresentam propriedades texturais, como área de superfície e porosidade distintas das redes 3D. O trabalho de Wei *et al.* (2018), cuja rede ZIF-67 com morfologia de folhas ultrafinas foi sintetizada em condições semelhantes a deste trabalho, reporta uma rede com área de superfície de $70 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$, volume de poros de $0,40 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$ e diâmetro de 12 nm. Propriedades texturais das placas de redes ZIF-67 sintetizadas por Wei *et al.* (2018) foram reportadas como sendo, $22,4 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ de área de superfície, $0,1 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$ de volume de poros e 22,3 nm de tamanho destes.

Diante do exposto, pode-se inferir que os resultados obtidos referentes as características das redes ZIF sintetizadas neste trabalho são satisfatórios, uma vez que todas as redes apresentam características similares a trabalhos publicados na literatura.

5.4 INVESTIGAÇÃO DA ATIVIDADE BIOMIMÉTICA TIPO PEROXIDASE

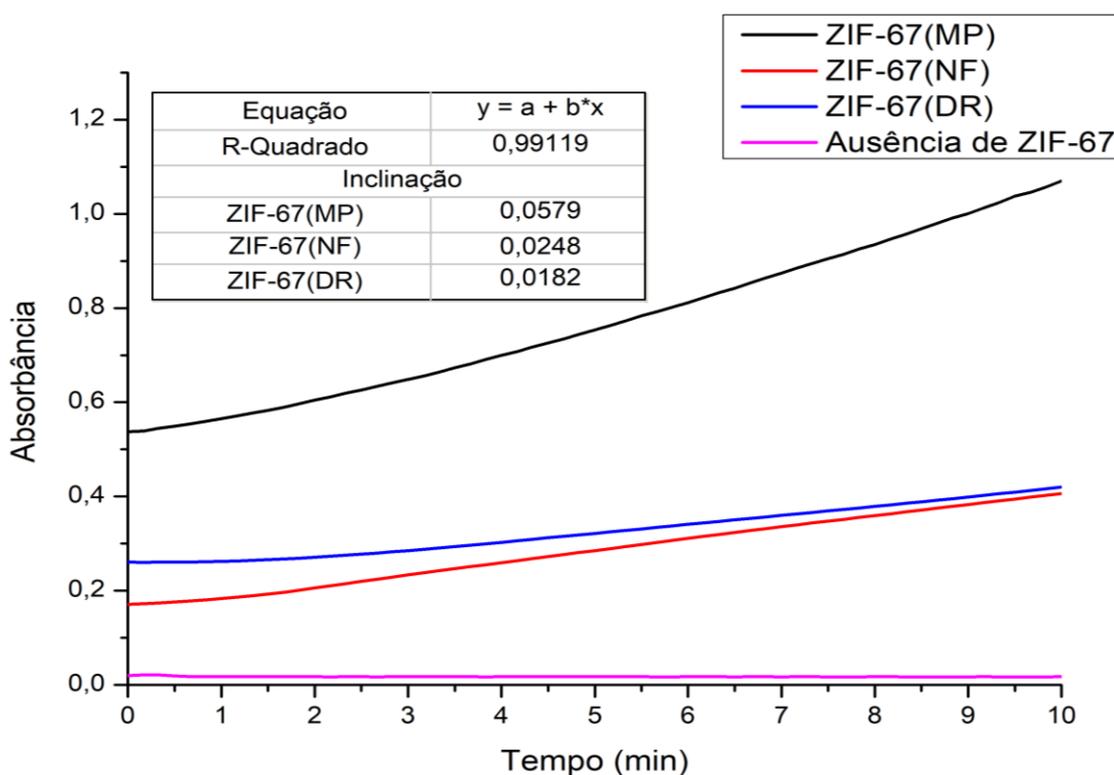
Com o objetivo de avaliar a atividade biomimética tipo peroxidase das três diferentes morfologias de ZIF-67 frente a um substrato fenólico, foi selecionado o 2-metoxifenol, usualmente denominado como guaiacol. Além de um substrato modelo para reações catalisadas por enzimas peroxidase, o guaiacol também é considerado um substrato modelo para a degradação da lignina, pois sua estrutura é encontrada nas unidades constituintes da macromolécula.

Para avaliar o poder catalítico das ZIF-67 foram adotados inicialmente os parâmetros reacionais reportados por MACIEL *et al.* (2007), ou seja, temperatura reacional de 30 °C em ambiente levemente ácido (pH 6). Porém, pequenas modificações ao método reportado foram necessárias, como a incubação por 3 min sob agitação vigorosa visando a dispersão das partículas do catalisador no meio reacional.

A Figura 36 apresenta as curvas obtidas por meio da plotagem dos dados fornecidos pela análise em UV-Vis dos 3 sistemas reacionais no qual as ZIF-67 foram utilizadas como catalisadores. A atividade das redes ZIF-67 foi avaliada, bem como os dados de absorbância de uma reação de controle na qual o catalisador foi omitido. As curvas representam a absorbância *versus* tempo, obtidas no comprimento de onda de absorção do tetraguaiacol, que é de 470 nm,

e em um intervalo de tempo predefinido de 10 min. As leituras foram realizadas após o período de incubação de 3 minutos e sob constante agitação.

Figura 36 – Curvas de absorbância *versus* tempo obtidas por espectroscopia no UV-Vis (470 nm) em que as ZIF-67 com diferentes morfologias foram aplicadas como catalisadores da reação de oxidação do guaiacol na presença de H₂O₂



Fonte: a autora

De acordo com a Figura 36, pode-se observar que as redes ZIF-67, possuem atividade catalítica tipo peroxidase nas 3 morfologias investigadas. A absorção na faixa de comprimento de onda característica do produto de oxidação do substrato modelo é um dos indicativos. Outro indício que corrobora com tal afirmação é a inexistência de absorção em 470 nm na ausência de partículas ZIF. Sendo assim, pode-se afirmar que o catalisador da reação de oxidação do guaiacol a tetraguaiacol é a ZIF-67. Ainda, a atividade do catalisador está relacionada com o arranjo morfológico e estrutural das redes ZIF, já que obteve-se curvas distintas de absorção para cada rede ZIF investigada.

Diante das curvas de absorbância (Figura 36) proveniente das reações utilizando as partículas ZIF-67 como catalisador biomimético e tomando-se as equações 1 e 2, conforme descrito no item 4.2.7.2, pode-se definir a atividade catalítica das 3 ZIF-67 sintetizadas. As curvas foram construídas a partir de uma média de análises efetuadas em triplicata e possuem

linearidade confiável ($R^2 > 0,99$). A inclinação da curva fornece os dados de absorvância por unidade de tempo em minutos para cada sistema reacional, dado necessário para o cálculo da atividade específica.

A atividade específica (SA) biomimética tipo peroxidase das redes ZIF-67(MP), ZIF-67(NF) e ZIF-67(DR) foi calculada como sendo, respectivamente, $0,006 \text{ U mg}^{-1}$, $0,003 \text{ U mg}^{-1}$ e $0,002 \text{ U mg}^{-1}$. Os resultados preliminares obtidos, estão de acordo com o esperado considerando que MOF 2D como a ZIF-67(MP) e ZIF-67(NF), possuem os locais ativos para difusão de espécies muito mais acessíveis em sua superfície se comparadas as redes 3D (ZHAO *et al.*, 2018). Embora em reações catalíticas a área de superfície elevada do catalisador seja um fator favorável a reação, neste caso constatou-se inicialmente que esta não exerceu influência na oxidação do substrato, pois a rede ZIF-67(DR) possui uma área de superfície específica 10 vezes maior, e uma atividade menor que as redes 2D. Além disso, nas ZIF-67 2D foi detectado pela técnica de ICP-OES teores mais elevados de cobalto do que na ZIF-67 3D. Sendo assim, a atividade catalítica foi influenciada pela acessibilidade e quantidade de locais ativos das redes ZIF-67.

Diante disso, a rede ZIF-67(MP) foi escolhida para catalisar as reações de otimização dos parâmetros reacionais favoráveis a atividade tipo peroxidase das redes ZIF-67 sintetizadas.

5.5 OTIMIZAÇÃO DOS PARÂMETROS REACIONAIS

Visando detectar as condições reacionais favoráveis a atividade catalítica das redes ZIF-67 na reação de oxidação do substrato guaiacol na presença de H_2O_2 , o efeito da temperatura, do pH e da concentração de catalisador foram investigados, sendo cada parâmetro variado individualmente em cada conjunto de experimentos.

5.5.1 Efeito da temperatura na atividade catalítica biomimética da ZIF-67

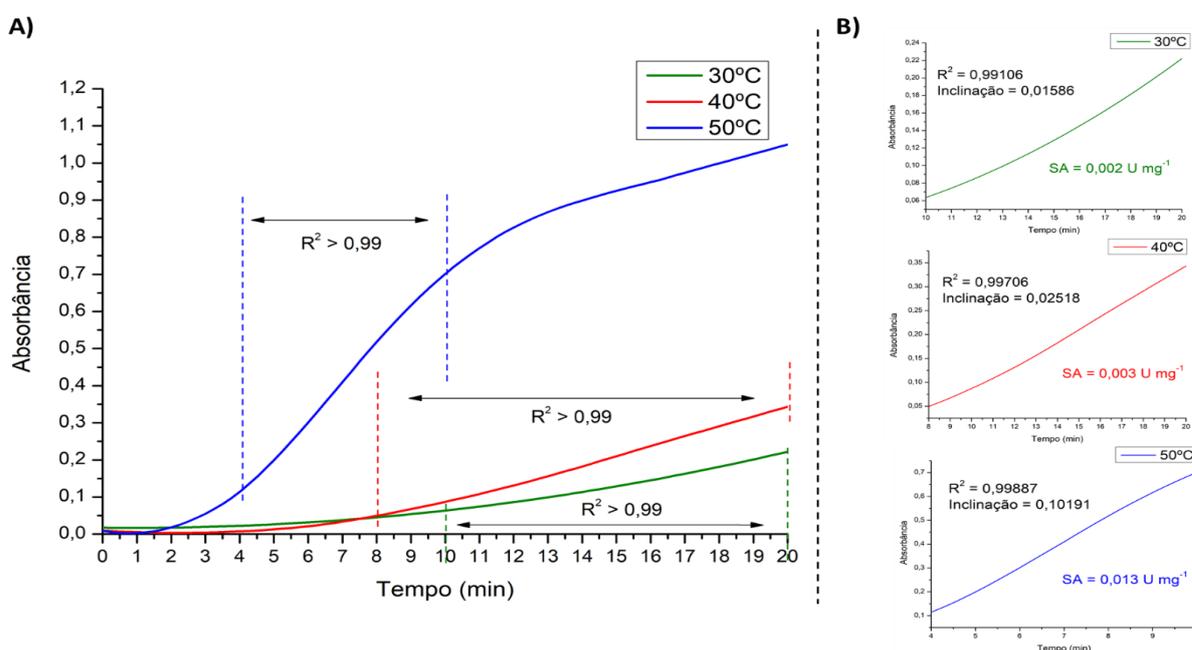
O efeito da temperatura sobre a atividade catalítica das ZIF-67 foi investigado utilizando-se a rede ZIF-67(MP) como catalisador. Conforme descrito no item 4.2.8.1, foram conduzidas reações de oxidação do substrato guaiacol em 3 temperaturas distintas, mantendo-se as demais condições constantes. Objetivando favorecer a adequada dispersão da ZIF-67(MP) no meio reacional, foi adotado o procedimento em que a ZIF-67 foi submetida a um banho de ultrassom 15 minutos antes de ser incorporada a mistura. Esta, acondicionada na cubeta, foi mantida em modo estático na temperatura programada antes da adição do peróxido. Assim,

estando a solução em equilíbrio térmico pode-se avaliar o efeito da temperatura na formação do produto nos primeiros segundos da reação que foi iniciada pela adição de H_2O_2 .

Como pode-se observar no gráfico apresentado na Figura 37-A, a temperatura exerce uma forte influência na formação do tetraguaiacol. Quando a temperatura reacional foi $30\text{ }^\circ\text{C}$, observa-se um aumento mensurável da absorbância que inicia apenas após 10 minutos. Quando a ensaio é realizado a $40\text{ }^\circ\text{C}$, observa-se que o aumento na absorbância inicia-se em um tempo de 8 minutos. Em ambas as temperaturas, a absorbância apresenta um comportamento linear com relação o tempo de análise. Quando a temperatura foi ajustada em $50\text{ }^\circ\text{C}$, a porção linear da curva inicia em 4 min de ensaio, com uma variação acentuada até 10 min, permanecendo praticamente constante até o final da análise. Segundo Wang (WANG *et al.*, 2021), temperaturas acima de $50\text{ }^\circ\text{C}$ favorecem a decomposição do H_2O_2 , tornando o meio mais oxigenado. Como consequência a atividade do catalisador ZIF-67 é otimizada.

A inserção (Figura 37-B), demonstra a linearidade das curvas em diferentes tempos de reação para as 3 temperaturas avaliadas. Tomando-se a inclinação de cada curva e aplicando-se as equações 1 e 2 foi possível determinar a atividade específica (SA) para a ZIF-67(MP) como sendo $0,002\text{ U mg}^{-1}$, $0,003\text{ U mg}^{-1}$ e $0,013\text{ U mg}^{-1}$, nas temperaturas $30\text{ }^\circ\text{C}$, $40\text{ }^\circ\text{C}$ e $50\text{ }^\circ\text{C}$, respectivamente. Sendo assim, a temperatura de $50\text{ }^\circ\text{C}$ foi escolhida como a temperatura ótima de reação.

Figura 37 – Plotagem dos dados de absorbância *versus* tempo obtidos para as 3 temperaturas. (A) Dados de absorbância obtidos a cada 15 s em um tempo total de 20 min. (B) Curvas obtidas na faixa onde a absorbância é linear ao tempo.



Fonte: a autora

5.5.2 Efeito do pH na atividade catalítica biomimética da ZIF-67

Assim como com a temperatura, o efeito do pH reacional sobre a atividade do catalisador ZIF-67(MP) também foi avaliado. Conforme descrito no item 4.2.8.2, as reações foram conduzidas a 50 °C, tendo sido definida como a temperatura ótima de reação dentro da faixa investigada. Diferentes espécies de solução tampão foram utilizadas para garantir a eficiência tamponante, já que estas perdem sua capacidade quando ajustadas para valores de pH distantes de sua constante de dissociação. Demais parâmetros e procedimentos reacionais foram mantidos análogos ao que foi reportado em item anterior.

O gráfico apresentado na Figura 37, demonstra as curvas de absorvância *versus* tempo nas quais as reações foram conduzidas em diferentes valores de pH, bem como os dados obtidos nas reações de controle omitindo-se a adição do catalisador ZIF-67(MP). Reações de controle foram conduzidas visando detectar a influência que as espécies das soluções tampão poderiam exercer na oxidação do substrato guaiacol. Para tanto, o catalisador ZIF-67(MP) foi suprimido da reação sendo substituído por um igual volume de água pura.

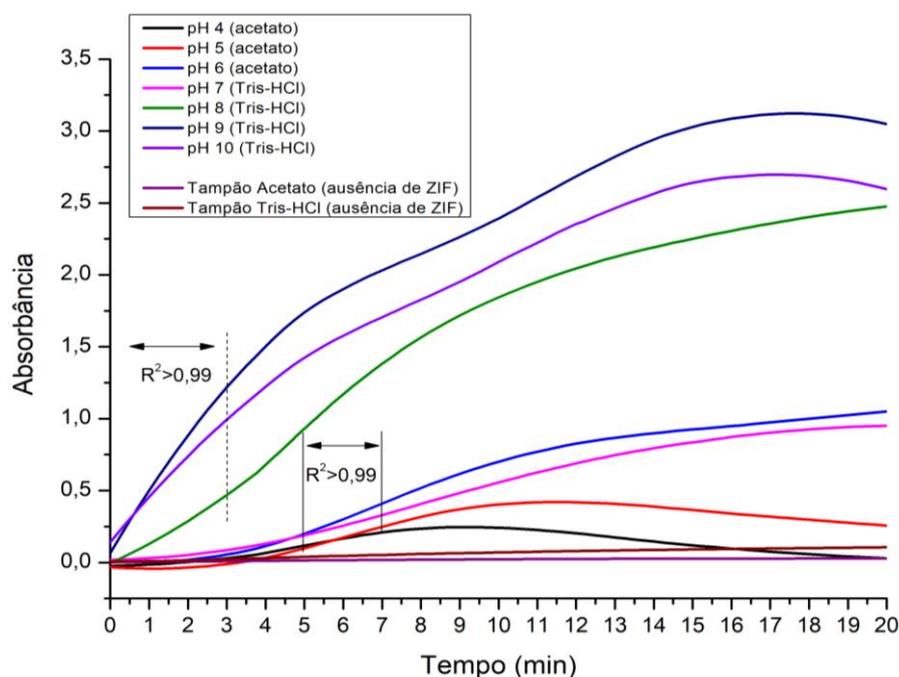
Entretanto nenhuma alteração apreciável foi observada a 470 nm, o que demonstra que as espécies tamponantes utilizadas são ideais para a investigação do efeito do pH sobre a atividade do catalisador.

Os dados de absorvância *versus* tempo obtidos (

Figura 38) demonstram que a reação de oxidação do substrato guaiacol a tetraguaiacol catalisada pela ZIF-67(MP) na presença de H₂O₂ é altamente influenciada pelo pH reacional. Em ambientes ácidos (pH 4 e 5) a absorvância que representa a formação do produto é linear ao tempo numa faixa estreita (entre 5 e 7 min) e com baixa variação. Nestes ambientes, a reação atinge um platô similar ao de uma saturação enzimática. Ajustando o pH para 6 ou 7 uma faixa linear mais ampla de formação do produto é observada. Entretanto, quando o ambiente torna-se alcalino (acima de pH 8) a oxidação do substrato tem início nos primeiros segundos, logo a adição de H₂O₂. Poderia-se atribuir o maior desempenho do catalisador em ambiente alcalino a solubilidade do substrato já que compostos fenólicos como o guaiacol apresentam maior solubilidade em ambientes alcalinos. Entretanto, enzimas do tipo peroxidases reportadas em trabalhos anteriores (MACIEL *et al.*, 2007; MOTAMED; GHAEMMAGHAMI; ALEMZADEH, 2009; YADAV; RAI; YADAV, 2017) exibem atividade catalítica ótima em reações utilizando o mesmo substrato modelo em ambientes aquosos neutros a levemente ácidos; inclusive a decomposição do peróxido é catalisada em condições ácidas. De forma

adversa, a atividade catalítica da rede ZIF-67(MP) é favorecida em ambientes alcalinos (pH 8-9).

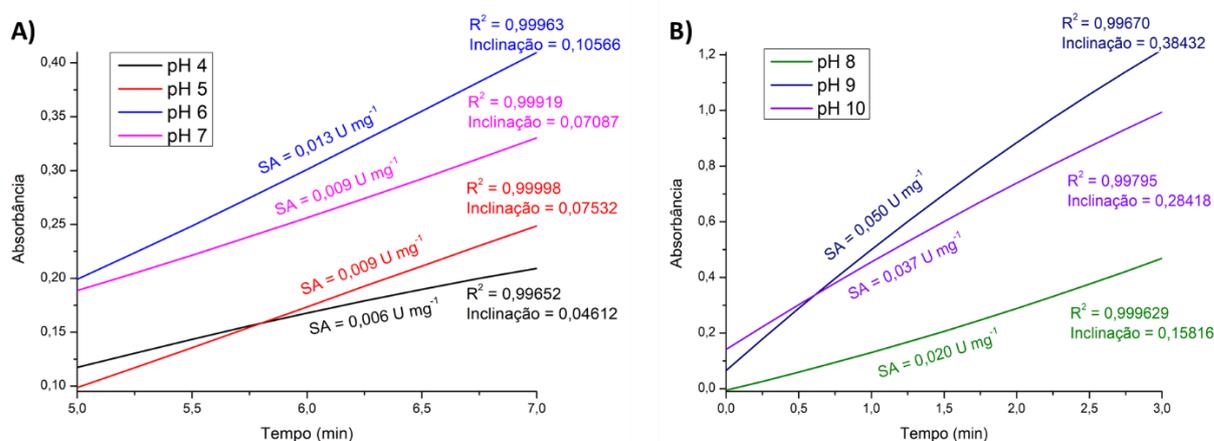
Figura 38 – Plotagem dos dados de absorbância *versus* tempo obtidos por espectroscopia no UV-Vis (470 nm) para os ensaios de oxidação do guaiacol conduzidas em ambiente ácido (valores de pH de 4 a 6), neutro (pH 7) e alcalino (valores de pH de 8 a 10).



Fonte: a autora

Para os cálculos de atividade catalítica específica, nos diferentes valores de pH, foram utilizadas as porções lineares das curvas obtidas e as equações 1 e 2. A Figura 39 reporta os gráficos de absorbância *versus* tempo na faixa de linearidade nos valores de pH investigados, bem como os valores calculados de atividade específica do catalisador para cada faixa. O pH 9 foi escolhido como o pH ótimo de reação, atingindo o valor de $0,050 \text{ U mg}^{-1}$.

Figura 39 – Plotagem dos dados de absorvância *versus* tempo na faixa linear do curso da reação. A) valores de pH ácidos a neutro e B) valores de pH alcalinos.



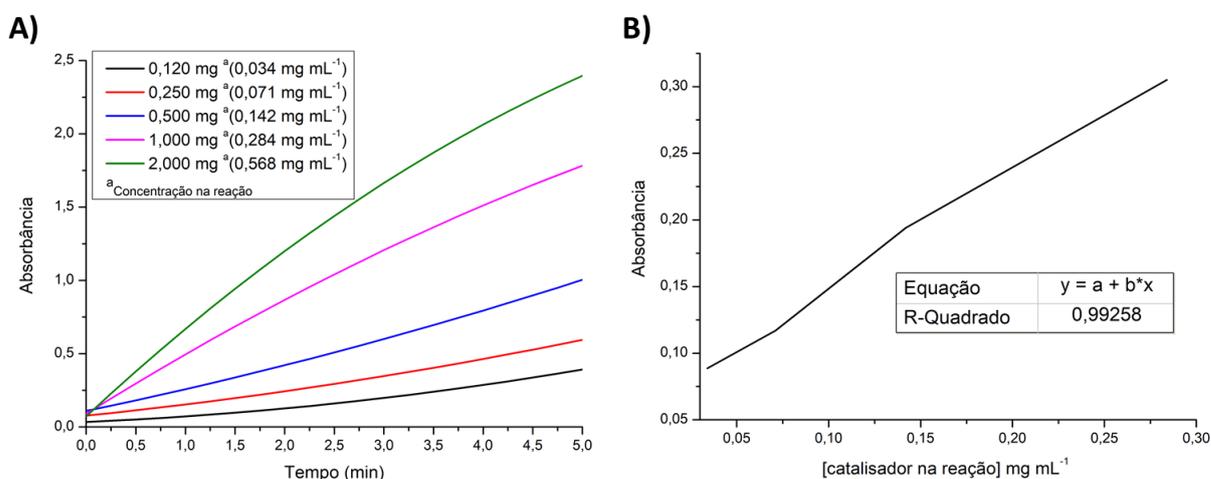
Fonte: a autora

5.5.3 Efeito da concentração do catalisador

A concentração do catalisador ZIF-67(MP) na reação de oxidação do substrato guaiacol foi avaliada variando-se a concentração deste conforme descrito no item 4.2.8.3. Devido a propensão a erros na medida de massa do catalisador, para massas inferiores a 1 mg, utilizou-se alíquotas de uma suspensão contendo 1 mg mL⁻¹.

A Figura 40 apresenta a plotagem gráfica dos dados de absorvância *versus* tempo obtidos para as 5 concentrações de catalisador distintas investigadas. Como já esperado a absorvância aumenta com o aumento da concentração em massa do catalisador visto que mais partículas deste estão interagindo com o substrato e aumentando a taxa de sua conversão em produto. Assim, para que a concentração em massa tenha um efeito significativo na reação, quando a concentração do catalisador é dobrada, a formação do produto também deve dobrar. Como se pode verificar na Figura 39 (B) isso ocorreu até uma concentração de 0,284 mg mL⁻¹, já que a curva obtida por regressão linear da variação da absorvância *versus* concentração de catalisador possui boa linearidade; o que não ocorre com concentrações maiores de catalisador. Portanto, a concentração ideal de catalisador para a reação foi definida como 0,284 mg mL⁻¹ ou 1 mg de catalisador.

Figura 40 – (A) Plotagem dos dados de absorvância *versus* tempo obtidos por espectroscopia no UV-Vis (470 nm) empregando diferentes quantidades da ZIF-67(MP). (B) regressão linear obtida para concentrações do catalisador inferiores a 0,284 mg mL⁻¹.



Fonte: a autora

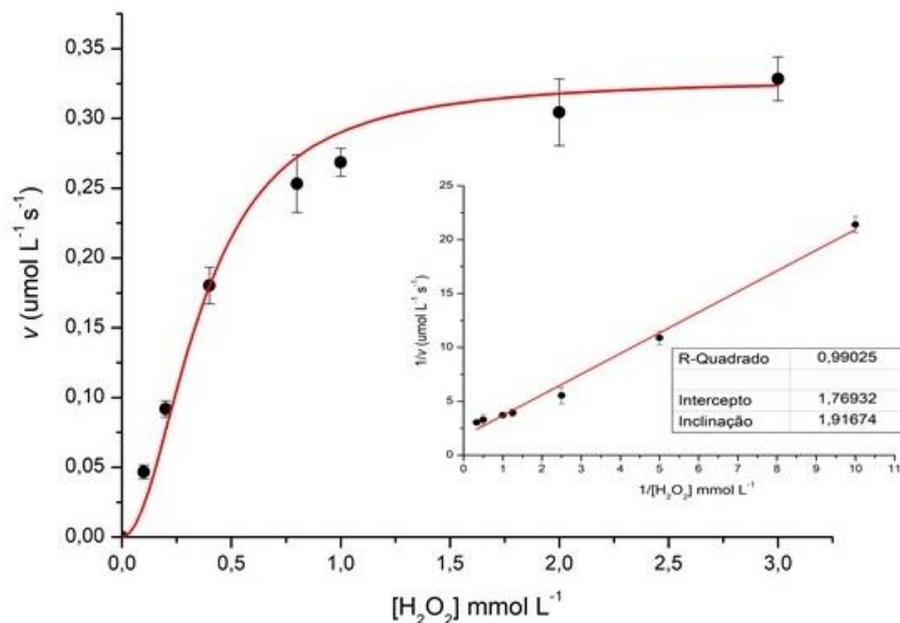
Diante do exposto, os parâmetros reacionais favoráveis a reação de oxidação do substrato guaiacol pela rede ZIF-67(MP) como um catalisador mimético de peroxidase, foram definidos como sendo: temperatura de 50 °C, ambiente alcalino (pH 9) e concentração de catalisador de 0,284 mg mL⁻¹.

5.6 DETERMINAÇÃO DAS CONSTANTES CINÉTICAS

A velocidade máxima ($V_{\text{máx}}$) bem como a constante de Michaelis (K_m) para a reação de oxidação do substrato fenólico guaiacol catalisada pela rede ZIF-67(MP), foram determinadas conforme descrito no item 4.2.9 deste trabalho.

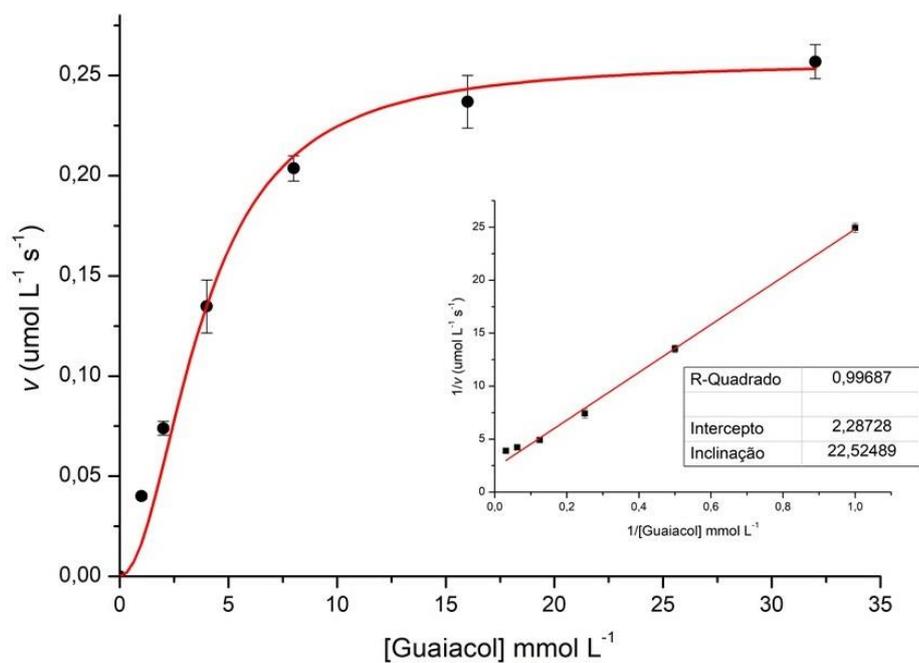
As Figuras 40 e 41 apresentam a plotagem gráfica da velocidade da reação *versus* concentração do substrato (gráfico de Michaelis-Menten) bem como os gráficos de duplo recíproco obtidos para o substrato H₂O₂ (Figura 41) e guaiacol (Figura 42). Conforme descrito no item 4.2.9 a velocidade da reação foi estimada convertendo-se os valores de absorvância da solução reacional obtidos por UV-Vis em concentração de produto, aplicando-se a equação de Lambert-Beer.

Figura 41 – Plotagem dos dados de concentração *versus* velocidade inicial (curva de Michaelis-Menten) e respectivo gráfico de duplo-recíproco obtidos para a reação catalisada pela rede ZIF-67(MP) para o substrato H_2O_2 .



Fonte: a autora

Figura 42 – Plotagem dos dados de concentração *versus* velocidade inicial (curva de Michaelis-Menten) e respectivo gráfico de duplo-recíproco obtidos para a reação catalisada pela rede ZIF-67(MP) para o substrato guaiacol.

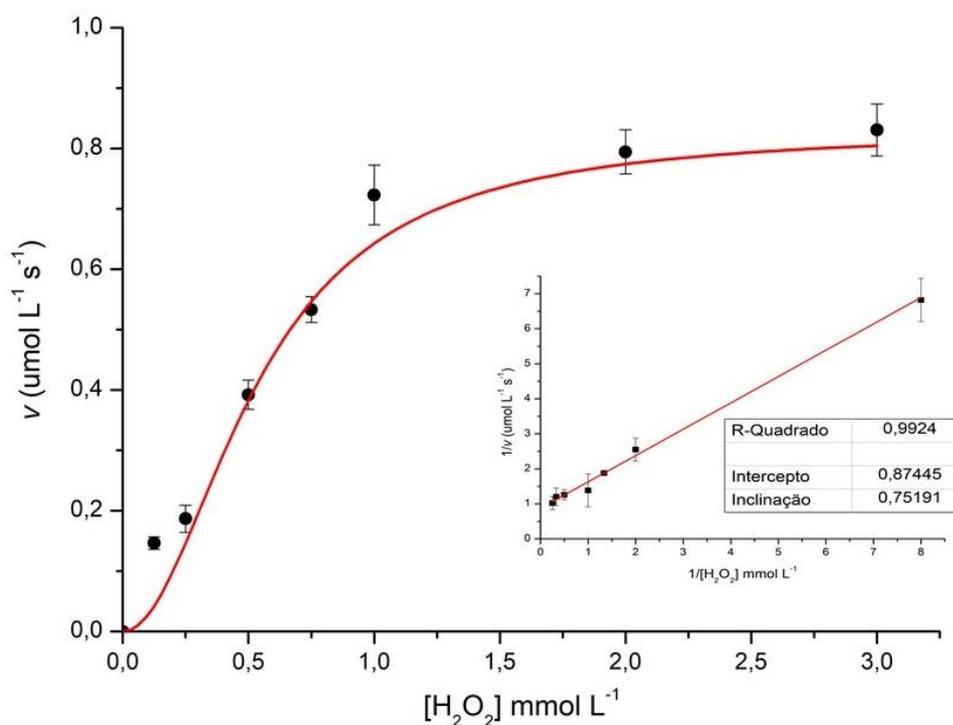


Fonte: a autora

As rede ZIF-67(DR) e ZIF-67(NF) também foram aplicadas como catalisadores da reação de oxidação do guaiacol na presença de H_2O_2 . Os experimentos foram conduzidos utilizando-se as condições otimizadas de pH, temperatura e concentração de catalisador.

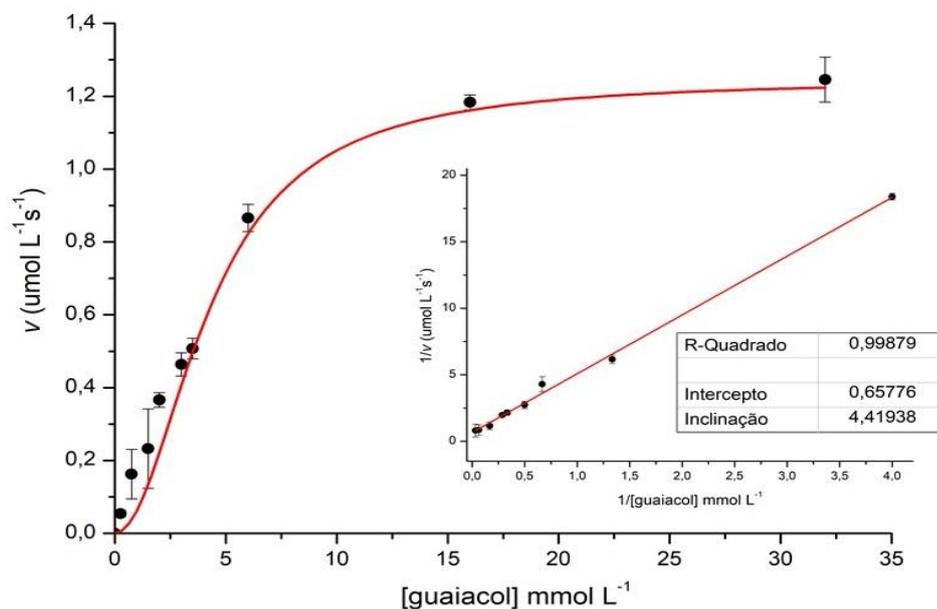
As constantes cinéticas ($V_{\text{máx}}$ e K_m) da mesma reação utilizando os catalisadores ZIF-67(DR) e ZIF-67(NF) foram determinadas utilizando o mesmo procedimento que o utilizado para a rede ZIF-67(MP). Os gráficos de Michaelis-Menten bem como seus respectivos duplos recíprocos para estas reações estão reportados nas Figura 43, 44, 45 e 46.

Figura 43 – Plotagem dos dados de concentração *versus* velocidade inicial (curva de Michaelis-Menten) e respectivo gráfico de duplo-recíproco obtidos para a reação catalisada pela rede ZIF-67(DR) para o substrato H_2O_2 .



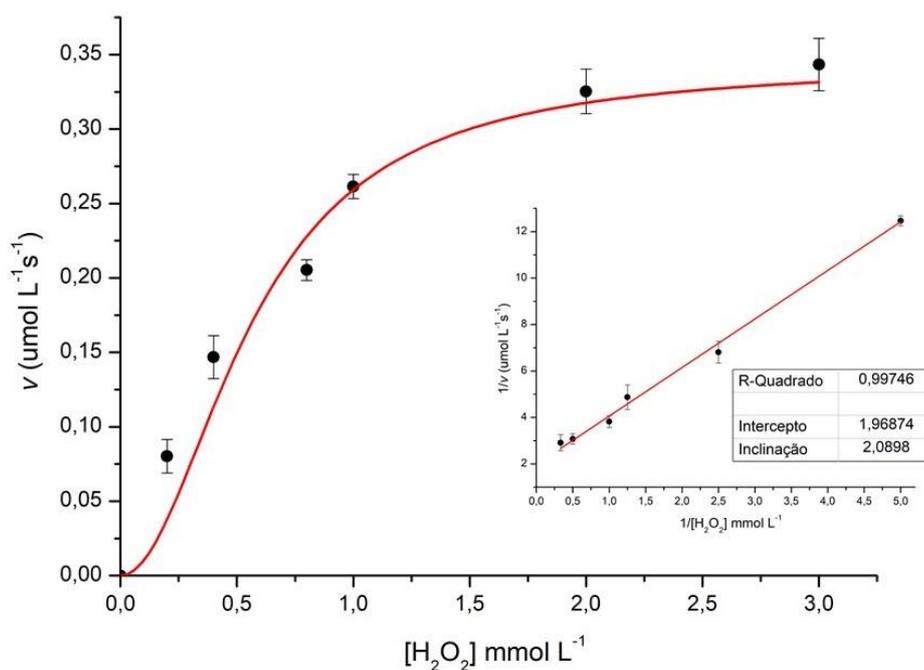
Fonte: a autora

Figura 44 – Plotagem dos dados de concentração *versus* velocidade inicial (curva de Michaelis-Menten) e respectivo gráfico de duplo-recíproco obtidos para a reação catalisada pela rede ZIF-67(DR) para o substrato guaiacol.



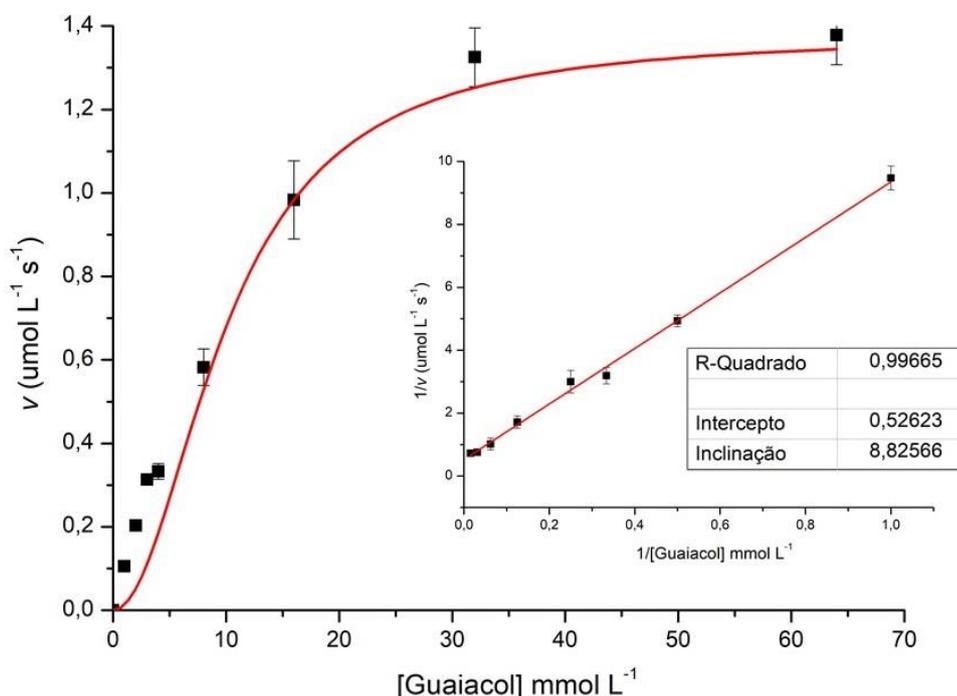
Fonte: a autora

Figura 45 – Plotagem dos dados de concentração *versus* velocidade inicial (curva de Michaelis-Menten) e respectivo gráfico de duplo-recíproco obtidos para a reação catalisada pela rede ZIF-67(NF) para o substrato H_2O_2 .



Fonte: a autora

Figura 46 – Plotagem dos dados de concentração *versus* velocidade inicial (curva de Michaelis-Menten) e respectivo gráfico de duplo-recíproco obtidos para a reação catalisada pela rede ZIF-67(NF) para o substrato guaiacol.



Fonte: a autora

Os gráficos de Michaelis-Menten obtidos para ZIF-67(MP), ZIF-67(DR) e ZIF-67(NF) confirmam que esses materiais comportam-se como miméticos enzimáticos de peroxidase em reações catalíticas de oxidação de substratos fenólicos, haja vista que o platô de saturação do sítio catalítico é observado em todas as curvas. Entretanto, exibem comportamentos distintos. Os valores de $V_{\text{máx}}$ e K_m obtidos na reação de oxidação tanto para o substrato guaiacol quanto para o H_2O_2 estão listados na Tabela 2.

Tabela 2 – Tabela dos valores das constantes cinéticas calculadas para as redes ZIF-67 (MP, DR e NF) para os substratos H_2O_2 e guaiacol

Catalisador	K_m (mmol L ⁻¹)		$V_{\text{máx}}$ (μmol L ⁻¹ s ⁻¹)	
	H_2O_2	Guaiacol	H_2O_2	Guaiacol
ZIF-67(MP)	1,083	9,847	0,565	0,437
ZIF-67(DR)	0,859	6,718	1,143	1,520
ZIF-67(NF)	1,061	16,77	0,507	1,900

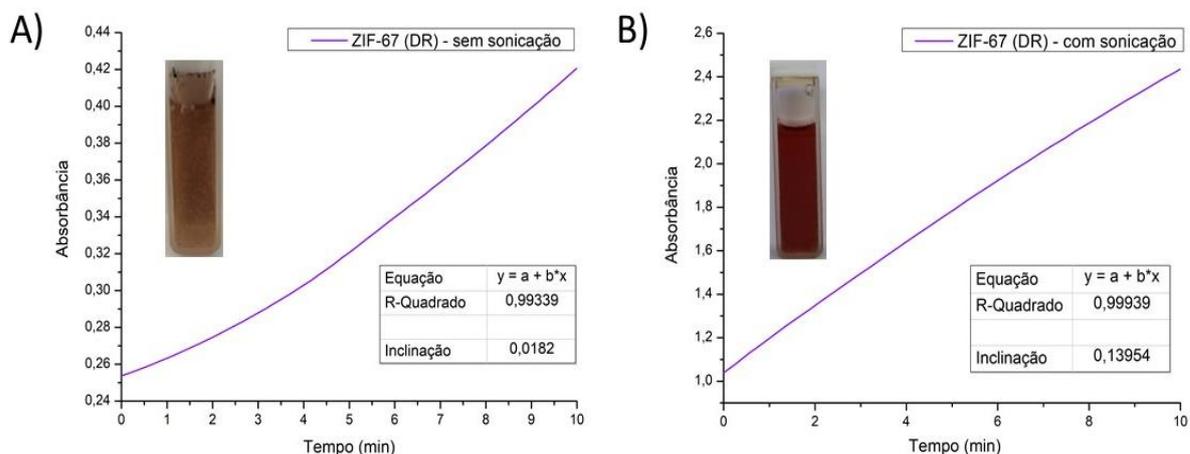
Fonte: a autora

Diferentemente do observado inicialmente, a ZIF-67(DR) demonstrou maior afinidade tanto pelo H_2O_2 quanto pelo substrato guaiacol com valores de K_m levemente inferiores para ambos do que os valores calculados para as redes 2D. Quanto a taxa de conversão ($V_{\text{máx}}$), a ZIF-67(DR) também foi superior as demais redes para o substrato H_2O_2 e comparável com a ZIF-67(NF) para o substrato guaiacol. Entretanto, a ZIF-67(NF) demonstrou a menor afinidade pelo guaiacol. Isso significa que a eficiência da rede ZIF-67(NF) depende de altas concentrações do substrato, o que não ocorre com a ZIF-67(DR).

Cabe inferir que a divergência entre a atividade das ZIF-67 observado inicialmente que apontou a ZIF-67(MP) como catalisador mais eficiente entre as redes estudadas e os valores obtidos das constantes cinéticas de reação, pode estar relacionado com o método de dispersão das partículas no meio reacional. Inicialmente, os catalisadores ZIF-67 foram simplesmente dispersos no meio reacional por agitação. Posteriormente, visando maior eficiência de dispersão, os catalisadores foram dispersos em água e sonicados em banho ultrassônico por 15 min. Possivelmente, durante o processo de sonicação a ZIF-67(DR) que inicialmente havia apresentado a menor atividade, tenha liberado moléculas de solvente (metanol) adsorvidas nos poros; deixando os sítios catalíticos de cobalto mais expostos e facilitando a difusão das espécies.

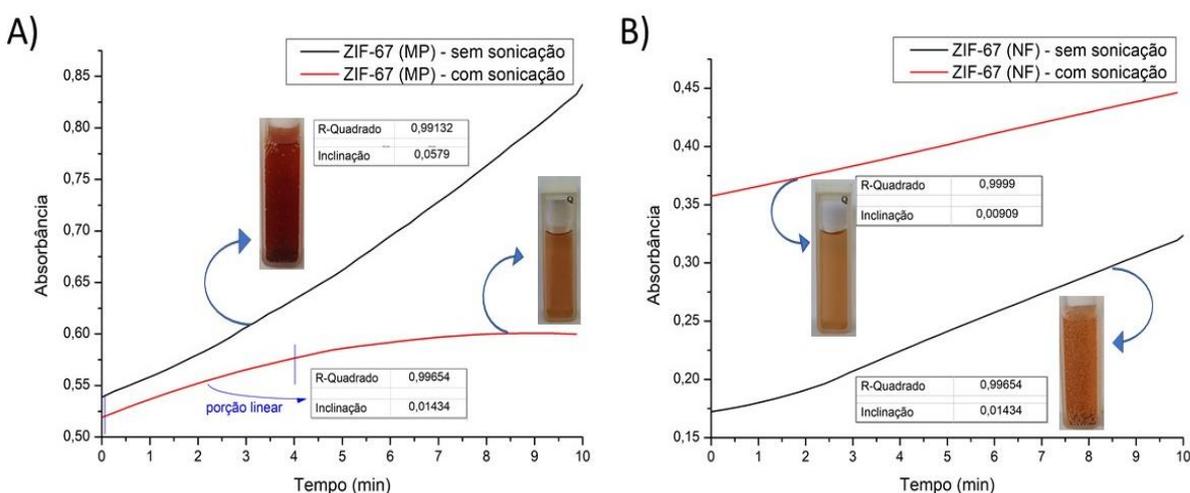
Visando detectar a influência do processo de sonicação sobre a atividade catalítica das ZIF-67, foram conduzidos experimentos cuja metodologia inicial foi repetida; porém, os catalisadores ZIF-67 foram sonicados em banho ultrassônico antes de serem aplicados como catalisadores. As Figuras 47 e 48 reportam os dados de absorbância *versus* tempo destas reações, bem como fotografias da cubeta contendo o sistema reacional ao fim de cada análise por UV-Vis. Como é possível observar (Figura 47) ao submeter a ZIF-67 (DR) ao processo ultrassônico a mesma apresentou atividade específica de 0,016 U; bem maior que a atividade específica da mesma quando não submetida ao processo ultrassônico ($S_A = 0,002$ U). De maneira contrária, as ZIF-67 2D (Figura 48) apresentaram atividade específica após o processo ultrassônico de aproximadamente 0,001 U; menor que a atividade específica calculada quando ambas as ZIF-67 foram aplicadas como catalisadores sem terem sido submetidas ao processo ultrassônico. Os valores de atividade específica corroboram com os valores calculados de K_m e $V_{\text{máx}}$ (Tabela 2), sendo que, após o processo ultrassônico a ZIF-67 (DR) apresenta-se como o catalisador mais eficiente da reação de oxidação do substrato guaiacol entre as 3 conformações estruturais e morfológicas de ZIF-67 estudadas.

Figura 47 - Curvas de absorvância *versus* tempo obtidas por espectroscopia no UV-Vis (470 nm) da reação de oxidação do substrato guaiacol na presença de H₂O₂. Na inserção, fotografias das reações obtidas após a leitura espectrofotométrica. (A) ZIF-67 (DR) aplicada como catalisador sem ser submetida ao banho ultrassônico. (B) ZIF-67 (DR) aplicada como catalisador após ter sido submetida ao banho ultrassônico.



Fonte: a autora

Figura 48 - Curvas de absorvância *versus* tempo obtidas por espectroscopia no UV-Vis (470 nm) da reação de oxidação do substrato guaiacol na presença de H₂O₂. Na inserção, fotografias das reações obtidas após a leitura espectrofotométrica. (A) ZIF-67 (MP) aplicada como catalisador, com e sem ser submetida ao banho ultrassônico. (B) ZIF-67 (NF) aplicada como catalisador, com e sem ser submetida ao banho ultrassônico.



Fonte: a autora

Comparando os valores de K_m obtidos neste trabalho para a ZIF-67 (MP, NF e DR) com os valores reportados por Wang *et al.* (2018) em reações de oxidação do TMB, cuja K_m foi estimada em 3,52 mmol L⁻¹, observa-se que as três redes possuem afinidade pelo H₂O₂

aproximadamente 3 vezes maior. Entretanto sabe-se que as constantes cinéticas variam de acordo com os substratos utilizados e que uma comparação justa deveria considerar os mesmos substratos com idênticas condições reacionais.

Portanto, os valores das constantes cinéticas obtidos neste trabalho podem contribuir para estudos futuros de oxidação de compostos fenólicos, já que tais parâmetros foram determinados para estas espécies de substratos.

6 CONCLUSÃO

Neste trabalho, foram sintetizados três ZIF-67 com morfologias distintas as quais foram confirmadas por MEV-FEG-EDS. Ficou evidenciado que a morfologia das ZIF-67 é dependente do meio reacional, ou seja, do solvente empregado corroborando com os trabalhos reportados na literatura. Produziu-se com sucesso materiais homogêneos e livres de contaminantes cuja morfologia consiste de placas micrométricas quando sintetizado em meio aquoso; dodecaédros rômnicos com tamanhos irregulares quando sintetizado em metanol e pequenos folículos quando utilizada uma mistura de água/DMF como solvente. Constatou-se que apesar do rendimento mássico de produtos obtidos pelo procedimento sintético adotado ser considerado baixo, não deve ser visto como insatisfatório uma vez que rendimentos maiores somente são reportados na literatura quando reagentes além dos precursores ou um excesso destes é utilizado na síntese.

As análises pela técnica de DRX confirmaram o crescimento 2D das redes ZIF-67(NF) e ZIF-67(MP), bem como o arranjo 3D característico da rede ZIF-67(DR) orientadas unicamente pela variação da espécie do solvente. Ainda, o espectro de ATR-FTIR confirmou as bandas características de ligações entre os átomos componentes de ZIF-67.

As propriedades texturais das redes ZIF-67 obtidas foram determinadas pelo método BET e a porosidade foi analisada pelos métodos BJH E DFT, cujos valores obtidos são característicos de redes ZIF-67 porosas em boa concordância com a literatura.

Quanto a investigação da atividade biomimética tipo peroxidase frente ao substrato fenólico guaiacol, as três morfologias de redes ZIF-67 demonstraram atividade, sendo que inicialmente a rede ZIF-67(MP) foi o catalisador de maior desempenho. Os parâmetros cinéticos favoráveis a catálise enzimática do substrato fenólico foram determinados como sendo em temperatura de 50 °C, pH alcalino (pH 9) e com uma concentração de catalisador de 0,284 mg mL⁻¹.

Com os parâmetros favoráveis ajustados, as constantes cinéticas de estado estacionário puderam ser determinadas. O comportamento semelhante ao proposto para catalisadores enzimáticos descrito por Michaelis-Mentem confirmou que as redes ZIF-67 podem ser consideradas materiais miméticos de enzimas peroxidase nas três morfologias investigadas na oxidação de substratos fenólicos. Diferentemente do observado inicialmente, a rede ZIF-67(DR) foi o catalisador que apresentou maior afinidade pelo substrato, com maior taxa de conversão do substrato em produto ($V_{máx}$). Atribui-se ao processo de sonicação a divergência entre o comportamento das redes ZIF observado inicialmente e os valores das constantes cinéticas obtidas. Dessa forma, conclui-se que redes ZIF-67 são catalisadores eficientes, miméticos a enzimas peroxidase, capazes de oxidar compostos fenólicos.

7 REFERÊNCIAS

- ALMEIDA PAZ, F. A. et al. Ligand design for functional metal-organic frameworks. **Chemical Society Reviews**, v. 41, n. 3, p. 1088–1110, 2012.
- AMARANTE, S. F. et al. Síntese e Caracterização de Redes Metalorgânicas, ZIF-8 e ZIF-67. **Scientia Plena**, v. 12, n. 5, p. 1–9, 12 maio 2016.
- ANANDHABABU, G. et al. Oriented Growth of ZIF-67 to Derive 2D Porous CoPO Nanosheets for Electrochemical-/Photovoltage-Driven Overall Water Splitting. **Advanced Functional Materials**, v. 28, n. 9, p. 1–10, 2018.
- ARROYOS, G. et al. MOFs (METAL-ORGANIC FRAMEWORKS): UMA FASCINANTE CLASSE DE MATERIAIS INORGÂNICOS POROSOS. **Química Nova**, v. 41, n. 10, p. 1178–1191, 2018.
- BANERJEE, R. High-Throughput Synthesis of Zeolitic. **ReVision**, v. 939, n. February, p. 939–944, 2008.
- BATTEN, S. R. et al. Coordination polymers, metal-organic frameworks and the need for terminology guidelines. **CrystEngComm**, v. 14, n. 9, p. 3001–3004, 2012.
- BENYUS, J. M. **Biomimicry: Innovation Inspired by Nature: Janine M. Benyus: 9780060533229: Amazon.com: Books**, 2002. Disponível em: <<https://www.amazon.com/Biomimicry-Innovation-Inspired-Janine-Benyus/dp/0060533226>>
- BLAY, V. et al. Biomass Transformation into Chemicals Using Zeolites and MOFs. In: **Zeolites and Metal-Organic Frameworks**. Amsterdam: Amsterdam University Press, 2018. p. 117–148.
- CHEN, B. et al. Zeolitic imidazolate framework materials: Recent progress in synthesis and applications. **Journal of Materials Chemistry A**, v. 2, n. 40, p. 16811–16831, 2014.
- CHEN, R. et al. A two-dimensional zeolitic imidazolate framework with a cushion-shaped cavity for CO₂ adsorption. **Chemical Communications**, v. 49, n. 82, p. 9500–9502, 2013.
- CHIO, C.; SAIN, M.; QIN, W. Lignin utilization : A review of lignin depolymerization from various aspects. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 107, n. December 2018, p. 232–249, 2019.
- DING, M.; CAI, X. Improving MOF stability : approaches and. **Chemical Science**, v. 10, p. 10209–10230, 2019.
- EDDAOUDI, M. et al. Systematic Design of Pore Size and Functionality in Isoreticular MOFs and Their Application in Methane Storage. **Science**, v. 295, n. 5554, p. 469–472, 18 jan. 2002.
- FARHA, O. K.; HUPP, J. T. Rational design, synthesis, purification, and activation of metal-organic framework materials. **Accounts of Chemical Research**, v. 43, n. 8, p. 1166–1175, 2010.
- FENG, Y.; WANG, H.; YAO, J. Synthesis of 2D nanoporous zeolitic imidazolate framework

nanosheets for diverse applications. **Coordination Chemistry Reviews**, v. 431, n. 0010–8545, p. 213677, mar. 2021.

FÉREY, G. Hybrid porous solids: Past, present, future. **Chemical Society Reviews**, v. 37, n. 1, p. 191–214, 2008.

GARAI, B.; MALLICK, A.; BANERJEE, R. Photochromic metal-organic frameworks for inkless and erasable printing. **Chemical Science**, v. 7, n. 3, p. 2195–2200, 2016.

GIL-RODRÍGUEZ, P. et al. A novel heme peroxidase from *Raphanus sativus* intrinsically resistant to hydrogen peroxide. **Engineering in Life Sciences**, v. 8, n. 3, p. 286–296, 2008.

GROSS, A. F.; SHERMAN, E.; VAJO, J. J. Aqueous room temperature synthesis of cobalt and zinc sodalite zeolitic imidizolate frameworks. **Dalton Transactions**, v. 41, n. 18, p. 5458–5460, 2012.

HOU, W.; HUANG, Y.; LIU, X. Highly Efficient and Recyclable ZIF-67 Catalyst for the Degradation of Tetracycline. **Catalysis Letters**, v. 150, n. 10, p. 3017–3022, 2020.

HUANG, X. et al. Ligand-Directed Strategy for Zeolite-Type Metal–Organic Frameworks: Zinc(II) Imidazolates with Unusual Zeolitic Topologies. **Angewandte Chemie International Edition**, v. 45, n. 10, p. 1557–1559, 27 fev. 2006.

ISAEVA, V. I.; NEFEDOV, O. M.; KUSTOV, L. M. Metal–Organic Frameworks-Based Catalysts for Biomass Processing. **Catalysts**, v. 8, n. 9, p. 368, 31 ago. 2018.

JIANG, B. et al. Standardized assays for determining the catalytic activity and kinetics of peroxidase-like nanozymes. **Nature Protocols**, v. 13, n. 7, p. 1506–1520, 2018.

KHAN, A. A.; ROBINSON, D. S. Hydrogen donor specificity of mango isoperoxidases. **Food Chemistry**, v. 49, n. 4, p. 407–410, 1994.

KIM, H. et al. Water harvesting from air with metal-organic frameworks powered by natural sunlight. **Science**, v. 356, n. 6336, p. 430–434, 28 abr. 2017.

KUMAR, K. et al. Inorganica Chimica Acta A review on contemporary Metal – Organic Framework materials. **INORGANICA CHIMICA ACTA**, v. 446, p. 61–74, 2016.

LI, H., EDDAOUDI, M., O'KEEFFE, M. ET AL. Design and synthesis of an exceptionally stable and highly. **Nature Communications**, v. 402, n. November, p. 276–279, 1999.

LI, X. et al. The Solvent Induced Inter-Dimensional Phase Transformations of Cobalt Zeolitic-Imidazolate Frameworks. **Chemistry - A European Journal**, v. 23, n. 44, p. 10638–10643, 2017a.

LI, Y. Z. et al. Co₄N Nanowires: Noble-Metal-Free Peroxidase Mimetic with Excellent Salt- and Temperature-Resistant Abilities. **ACS Applied Materials and Interfaces**, v. 9, n. 35, p. 29881–29888, 2017b.

LIU, C. et al. Investigation on pyrolysis mechanism of guaiacol as lignin model compound at atmospheric pressure. **Fuel**, v. 232, n. June, p. 632–638, 2018.

MA, R.; GUO, M.; ZHANG, X. Recent advances in oxidative valorization of lignin. **Catalysis Today**, v. 302, n. May, p. 50–60, 2018.

MACIEL, H. P. F. et al. Extraction, purification and biochemical characterization of a peroxidase from *Copaifera langsdorffii* leaves. **Quimica Nova**, v. 30, n. 5, p. 1067–1071, 2007.

MCCUSKER, L. B.; OLSON, D. H.; BAERLOCHER, C. **Atlas of Zeolite Framework Types**. [s.l.] Elsevier, 2007.

MORRIS, W. et al. A Combined Experimental-Computational Study on the Effect of Topology on Carbon Dioxide Adsorption in Zeolitic Imidazolate Frameworks. **The Journal of Physical Chemistry C**, v. 116, n. 45, p. 24084–24090, 15 nov. 2012.

MOTAMED, S.; GHAEMMAGHAMI, F.; ALEMZADEH, I. Turnip (*brassica rapa*) peroxidase: Purification and characterization. **Industrial and Engineering Chemistry Research**, v. 48, n. 23, p. 10614–10618, 2009.

MOTEVALLI, B. et al. Ab Initio Simulations To Understand the Leaf-Shape Crystal Morphology of ZIF-L with Two-Dimensional Layered Network. **The Journal of Physical Chemistry C**, v. 121, n. 4, p. 2221–2227, 2 fev. 2017.

NAGARKAR, S. S. et al. Highly Selective Detection of Nitro Explosives by a Luminescent Metal-Organic Framework. **Angewandte Chemie International Edition**, v. 52, n. 10, p. 2881–2885, 4 mar. 2013.

OLCESE, R. N. et al. Hydrodeoxygenation of guaiacol, a surrogate of lignin pyrolysis vapors, over iron based catalysts: Kinetics and modeling of the lignin to aromatics integrated process. **Energy and Fuels**, v. 27, n. 2, p. 975–984, 2013.

PANDEY, V. P. et al. A Comprehensive Review on Function and Application of Plant Peroxidases. **Biochemistry & Analytical Biochemistry**, v. 06, n. 01, p. 1–16, 2017.

PARK, H. et al. Zeolitic imidazolate framework-67 (ZIF-67) rhombic dodecahedrons as full-spectrum light harvesting photocatalyst for environmental remediation. **Solid State Sciences**, v. 62, p. 82–89, 2016a.

PARK, K. S. et al. ZIFs - first synthesis. **Proceedings of the National Academy of Sciences**, v. 103, n. 27, p. 10186–10191, 2006.

PARK, K. S. et al. Characterization of zeolitic imidazolate framework-derived polyhedral carbonaceous material and its application to electrocatalyst for oxygen reduction reaction. **International Journal of Electrochemical Science**, v. 11, n. 11, p. 9295–9306, 2016b.

PASCANU, V. et al. Metal-Organic Frameworks as Catalysts for Organic Synthesis: A Critical Perspective. **Journal of the American Chemical Society**, v. 141, n. 18, p. 7223–7234, 2019.

PAYRA, P.; DUTTA, P. K. Zeolites: A Primer. **ChemInform**, v. 35, n. 38, 2004.

PEEDIKAKKAL, A. M. P. Upgrading the Hydrogen Storage of MOF-5 by Post-Synthetic Exchange with Divalent Metal Ions. **Appl. Sci**, v. 11, p. 11687, 2021.

PHAN, A. et al. Synthesis, structure, and carbon dioxide capture properties of zeolitic imidazolate frameworks. **Accounts of Chemical Research**, v. 43, n. 1, p. 58–67, 2010.

QIAN, J.; SUN, F.; QIN, L. Hydrothermal synthesis of zeolitic imidazolate framework-67 (ZIF-67) nanocrystals. **Materials Letters**, v. 82, n. 2012, p. 220–223, 2012.

ROBIN, A. Y.; FROMM, K. M. Coordination polymer networks with O- and N-donors: What they are, why and how they are made. **Coordination Chemistry Reviews**, v. 250, n. 15–16, p. 2127–2157, 2006.

SONG, H. et al. A novel alkaline phosphatase activity sensing strategy combining enhanced peroxidase-mimetic feature of sulfuration-engineered CoOx with electrostatic aggregation. **Analytical and Bioanalytical Chemistry**, v. 412, n. 23, p. 5551–5561, 2020.

SUN, D. et al. One-Step Electrodeposition of Silver Nanostructures on 2D/3D Metal-Organic Framework ZIF-67: Comparison and Application in Electrochemical Detection of Hydrogen Peroxide. **ACS Applied Materials and Interfaces**, v. 12, n. 37, p. 41960–41968, 2020.

WANG, H. et al. ZIF-67-derived Co₃O₄ hollow nanocage with efficient peroxidase mimicking characteristic for sensitive colorimetric biosensing of dopamine. **Spectrochimica Acta - Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy**, v. 246, p. 119006, 2021.

WANG, L. et al. A Metal–Organic Framework with Exceptional Activity for C–H Bond Amination. **Angewandte Chemie - International Edition**, v. 57, n. 2, p. 511–515, 2018a.

WANG, S. et al. Ultrathin ZIF-67 nanosheets as a colorimetric biosensing platform for peroxidase-like catalysis. **Analytical and Bioanalytical Chemistry**, v. 410, n. 27, p. 7145–7152, 2018b.

WEI, G. et al. Ultrathin Metal-Organic Framework Nanosheet-Derived Ultrathin Co₃O₄ Nanomeshes with Robust Oxygen-Evolving Performance and Asymmetric Supercapacitors. **ACS Applied Materials and Interfaces**, v. 10, n. 28, p. 23721–23730, 2018a.

WEI, G. et al. Ultrathin Metal-Organic Framework Nanosheet-Derived Ultrathin Co₃O₄ Nanomeshes with Robust Oxygen-Evolving Performance and Asymmetric Supercapacitors. **ACS Applied Materials and Interfaces**, v. 10, n. 28, p. 23721–23730, 2018b.

XIAO, T.; LIU, D. Progress in the synthesis, properties and applications of ZIF-7 and its derivatives. **Materials Today Energy**, v. 14, n. 3, p. 100357, 2019.

XU, G. et al. Preparation of ZIF-8 membranes supported on ceramic hollow fibers from a concentrated synthesis gel. **Journal of Membrane Science**, v. 385–386, n. 1, p. 187–193, 2011.

YADAV, M.; RAI, N.; YADAV, H. S. The role of peroxidase in the enzymatic oxidation of phenolic compounds to quinones from luffa aegyptiaca (Gourd) fruit juice. **Green Chemistry Letters and Reviews**, v. 10, n. 3, p. 154–161, 2017.

YAGHI, O. M.; LI, H. Hydrothermal Synthesis of a Metal-Organic Framework Containing Large Rectangular Channels. **Journal of the American Chemical Society**, v. 117, n. 41, p. 10401–10402, 1995.

YANG, C. et al. Nanostructured morphology control and phase transition of zeolitic imidazolate frameworks as an ultra-high performance adsorbent for water purification. **Inorganic Chemistry Frontiers**, v. 6, n. 10, p. 2667–2674, 2019.

YAO, J. et al. High-yield synthesis of zeolitic imidazolate frameworks from stoichiometric metal and ligand precursor aqueous solutions at room temperature. **CrystEngComm**, v. 15, n. 18, p. 3601–3606, 2013.

YUAN, S. et al. Stable Metal–Organic Frameworks: Design, Synthesis, and Applications. **Advanced Materials**, v. 30, n. 37, p. 1704303, 12 set. 2018.

ZENG, X.; CHEN, F.; CAO, D. Screening metal-organic frameworks for capturing radioactive gas Rn in indoor air. **Journal of Hazardous Materials**, v. 366, n. July 2018, p. 624–629, 2019.

ZHANG, H.-T. et al. An amine-functionalized metal–organic framework as a sensing platform for DNA detection. **Chem. Commun.**, v. 50, n. 81, p. 12069–12072, 2014.

ZHAO, M. et al. Two-dimensional metal-organic framework nanosheets: Synthesis and applications. **Chemical Society Reviews**, v. 47, n. 16, p. 6267–6295, 2018.

ZHAO, P. et al. Removal of arsenic($\text{As}(\text{III})$) from water by 2D zeolitic imidazolate framework-67 nanosheets. **Environmental Science: Nano**, v. 7, n. 11, p. 3616–3626, 2020.

ZHONG, G.; LIU, D.; ZHANG, J. The application of ZIF-67 and its derivatives: Adsorption, separation, electrochemistry and catalysts. **Journal of Materials Chemistry A**, v. 6, n. 5, p. 1887–1899, 2018.

ZHOU, K. et al. Characterization and properties of Zn/Co zeolitic imidazolate frameworks vs. ZIF-8 and ZIF-67. **Journal of Materials Chemistry A**, v. 5, n. 3, p. 952–957, 2017.

ZOU, D.; LIU, D.; ZHANG, J. From Zeolitic Imidazolate Framework-8 to Metal-Organic Frameworks (MOFs): Representative Substance for the General Study of Pioneering MOF Applications. **Energy and Environmental Materials**, v. 1, n. 4, p. 209–220, 2018.