



# Síntese e caracterização de redes metalorgânicas, ZIF-8 e ZIF-67.

Synthesis and characterization metal-organic framework, ZIF-8 e ZIF-67.

S. F. Amarante<sup>1\*</sup>; A. L. D. Ramos<sup>2</sup>; M. A. Freire<sup>1</sup>; D. T. S. L. Mendes<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Departamento de Engenharia Química, Universidade Federal de Sergipe, 49.100-000, São Cristóvão-Sergipe, Brasil

<sup>2</sup>Núcleo de Engenharia Ambiental, Universidade Federal de Sergipe, 49.1000-000, São Cristóvão-Sergipe, Brasil

\*simonise\_fa@hotmail.com

(Recebido em 02 de março de 2016; aceito em 11 de abril de 2016)

Redes metalorgânicas (metal-organic frameworks, MOFs), também chamadas polímeros de coordenação, representam uma nova classe de materiais híbridos inorgânico-orgânicos que se caracterizam pela sua grande estabilidade, alta porosidade e estruturas cristalinas bem definidas. Esses materiais têm se apresentado promissores para inúmeras aplicações, inclusive na área de catálise onde ganham destaque por poderem atuar como catalisadores bifuncionais ativos. As vantagens da utilização destes catalisadores em relação a outros já reportados na literatura passa pelas suas características como área superficial elevada e controle do caráter ácido-básico dos sítios (Brönsted ou Lewis). Zeolitic imidazolate frameworks (ZIFs) é uma subfamília das MOFs que tem adquirido interesse principalmente por combinar as vantagens das redes metalorgânicas com a elevada estabilidade térmica e química das zeólitas. As MOFs, e conseqüentemente as ZIFs, podem ser sintetizadas de modo a possuir sítios ácidos e básicos, simultaneamente. Essa especificidade possui grande atratividade, em especial, para reações que podem ocorrer por mecanismos que exigem ambos os sítios, tal como a produção do biodiesel. O presente trabalho apresenta a síntese de catalisadores heterogêneos bifuncionais, à base de redes metalorgânicas com o preparo da ZIF-8 e da ZIF-67 acompanhada da caracterização das mesmas através das técnicas de difração de raios X (DRX), Fisissorção de nitrogênio e Espectroscopia de infravermelho (FTIR). As análises dos resultados obtidos evidenciam elevada cristalinidade, presença de grupos funcionais característicos das estruturas dos catalisadores e valores de propriedades texturais baixos. Os dados encontrados mostram-se de acordo com o padrão teórico observado na literatura sugerindo o sucesso das sínteses realizadas.

Palavras-chave: redes metalorgânicas, MOF, ZIF

Metal-organic frameworks (MOFs) also called coordination polymers represent a new class of inorganic-organic hybrid materials which are characterized by their high stability, high porosity and well-defined crystal structures. These materials have shown promising potential for numerous applications, including in catalysis which is highlighted because they can act as bifunctional catalysts assets. The advantages of using these catalysts on those already reported are features such as high surface area and controlling the character of acid-base sites (Lewis or Brönsted). Zeolitic imidazolate frameworks (ZIFs) is a subfamily of MOFs which has gained interest mainly for combine the advantages of the MOFs with high thermal and chemical stability of zeolites. The MOFs, and consequently the ZIFs can be synthesized in order to have both acid and basic sites. This specificity has great attractiveness, especially for reactions that may occur by mechanisms that require both sites, such as the production of biodiesel. This paper presents the synthesis of bifunctional heterogeneous catalysts, based on Metal-organic frameworks with the preparation of ZIF-8 and ZIF-67 accomplished with their characterization by techniques of X-ray diffraction (XRD), nitrogen physisorption and Spectroscopy infrared (FTIR). The analysis of the obtained results shows high crystallinity, presence of characteristic functional groups of the catalysts and low values of textural properties. The observed data agree with the theoretical pattern observed in the background published studies suggesting the success of the performed syntheses.

Keywords: : Metal-organic frameworks, MOF, ZIF

## 1. INTRODUÇÃO

Redes metalorgânicas (*metal-organic frameworks*, MOFs) é uma classe de materiais híbridos inorgânico-orgânicos com estruturas uni, di ou tridimensional [1]. Também chamadas polímeros de coordenação ou de redes de coordenação, são formadas pela automontagem de íons metálicos

ou clusters e ligantes orgânicos. Essa estrutura metal-ligante se repete, formando uma estrutura polimérica de complexos metálicos [2]. Para ser considerada uma MOF, estas unidades de metal e ligante devem se organizar espacialmente de modo a formar estruturas porosas cristalinas com canais e cavidades de tamanho e forma regular [3].

As MOFs pertencem a uma nova classe de polímeros de coordenação que alia: cristalinidade, alta porosidade e existência de forte interação metal-ligante orgânico [1]. O trabalho de Hailian *et al.* [4] pode ser considerado um marco no estudo destes materiais e o primeiro caso de sucesso de síntese de um polímero de coordenação de altíssima porosidade e estabilidade.

Devido à sua grande estabilidade, estruturas cristalinas bem definidas, elevada especificidade na obtenção de diferentes compostos e ampla funcionalidade orgânica devido à escolha do ligante orgânico e íon metálico, esses materiais têm se mostrado promissores para aplicações em diversas áreas, tais como armazenamento/separação de gases, catálise, química fina e aplicações biomédicas [1].

A síntese das redes metalorgânicas passa pela adição de uma solução contendo o metal e outra com o componente orgânico. Ao juntar as duas, ocorre um processo de auto-arranjo (*self assembly*), com os metais ou clusters formando os “nós” e a molécula orgânica as “hastes”, atuando como ligante, cedendo os elétrons na ligação coordenada com o centro metálico. É possível, nessa estrutura, a presença de moléculas “visitantes” em seu interior [5]. Na sua síntese, pode-se modular tanto a estrutura porosa quanto as propriedades eletrônicas do sítio ativo, escolhendo cuidadosamente o ligante orgânico ou o modificando com tratamentos pós- síntese.

Assim como as zeólitas, as MOFs são compostas de células unitárias que se repetem, a partir da união das duas unidades secundárias de construção (*secondary building units – SBUs*), formando uma rede tridimensional que dá a característica de porosidade e cristalinidade à MOF. Características geométricas e químicas das SBUs levam à predição da topologia da rede [6]. Em termos de porosidade, estes materiais preenchem uma lacuna entre as zeólitas microporosas e silicatos mesoporosos.

Na Catálise, as MOFs ganham destaque por poderem atuar como catalisadores bifuncionais ativos, tanto para reações que exigem sítios básicos quanto ácidos. Além de sítios intrínsecos da estrutura original da MOF, a acidez pode ser introduzida através de tratamentos pós-síntese (como a sulfonação) e a basicidade pela incorporação de grupamentos como guanidinas e aminas terciárias, dentre outras estratégias. Este catalisador tem vantagens potenciais em relação aos catalisadores bifuncionais já reportados na literatura, como óxidos mistos  $ZrO_2-CeO_2$  [7], tais como área superficial elevada (até  $6000 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$ ) e controle do caráter ácido-básico dos sítios (Brønsted ou Lewis). Particularmente, a MOF ZIF-8, à base do ligante 2-metilimidazol e do metal zinco, já teve atividade reportada para a conversão de triglicerídeos em monoglicerídeos, com o uso de diversos álcoois, a  $200 \text{ }^\circ\text{C}$ , graças à presença de sítios fortes de Lewis (em particular espécies  $Zn^{2+}$ ), sítios fortes ácidos de Brønsted (grupos NH) e sítios básicos, à base de grupos OH e funcionalidades N [8]. A viabilidade econômica do uso das MOFs como catalisadores heterogêneos passa pela escolha do ligante orgânico. Alguns ligantes tais como o ácido tereftálico e trimésico, podem ser considerados commodities da indústria química e são alguns dos ligantes mais utilizados na síntese de MOFs [9].

*Zeolitic imidazolate frameworks (ZIFs)* é uma subfamília das MOFs que tem adquirido interesse principalmente por combinar as vantagens das redes metalorgânicas (alta porosidade e grande área de superfície, baixa densidade, centros de metal de transição, ligantes adaptáveis) com a elevada estabilidade térmica e química das zeólitas. Em sua estrutura, átomos de zinco (Zn) e de cobalto (Co) são ligados a de átomos de nitrogênio através de íons imidazolatos (Im) ou ligações Im funcionalizadas, para formar estruturas neutras e fornecer poros nanométricos ajustáveis formados por anéis de 4-, 6-, 8-, e 12 membros [10]. A estrutura das ZIFs assemelha-se às zeólitas, isto é, as pontes T – O – T (T = Si, Al, P) das zeólitas são substituídas por pontes de M – Im – M (M = Zn, Co; Im = imidazolato), e coincidentemente, os ângulos de ligação em ambas as estruturas são de  $145^\circ$  [11]. Algumas subfamílias das ZIFs vêm ganhando maior atratividade, como a ZIF-8 e a ZIF-67, devido suas aplicações funcionais potenciais no armazenamento de gás, catálise e de separação de gás [12,13].

A ZIF-8 ( $Zn(mim)_2 \cdot 2H_2O$ , mim = 2-metilimidazol) é um dos materiais mais representativos da subfamília ZIF. Trata-se de uma MOF com elevada estabilidade que tem atraído grande

interesse devido à gama de aplicações às quais pode ser submetida. Este material exibe uma elevada área de superfície de 1400 m<sup>2</sup>/g, estabilidade térmica até 420 ° C e diâmetros de poros relativamente elevado, de cerca de 11 Å [12,13].

A ZIF-67 (Co(mim)<sub>2</sub>, mim = 2-metilimidazol) trata-se de uma isoestrutura da ZIF-8, ou seja, a estrutura é praticamente idêntica, diferindo apenas no metal ligante, que neste caso é o cobalto. Esta ZIF possui um tamanho de poro de cerca de 0,34 nm[11].

Como característica marcante, as MOFs, e consequentemente as ZIFs, podem ser sintetizadas de modo a possuir sítios ácidos e básicos, simultaneamente. Essa especificidade possui grande atratividade, em especial, para reações que podem ocorrer por mecanismos que exigem ambos os sítios, tal como a produção do biodiesel.

O objetivo do presente trabalho é o desenvolvimento de catalisadores heterogêneos bifuncionais, à base de redes metalorgânicas (*metal-organic frameworks*, MOFs), e sua caracterização.

## 2. MATERIAL E MÉTODOS

### 2.1. Síntese da ZIF-8

A rede metalorgânica ZIF-8, utilizada como base para catalisador, foi sintetizada utilizando a metodologia proposta por Janosch *et al.* [14].

Foram preparadas uma solução A composta por 2,933 g de nitrato de zinco (Zn(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O) (9,87 mmol) dissolvidos em 200 mL de metanol e uma solução B contendo 6,489 g de 2-metilimidazol (C<sub>4</sub>H<sub>6</sub>N<sub>2</sub>) (79,04 mmol) dissolvidos em 200 mL de metanol.

De posse das duas soluções (A e B), a solução A foi misturada rapidamente à solução B, que estava sob agitação, resultando instantaneamente em uma solução com aspecto leitoso. O sistema reacional foi mantido a temperatura ambiente e sob agitação por uma hora. Em seguida, o produto foi recolhido por centrifugação (3000 rpm) e lavado com metanol fresco, a fim de remover os resíduos de reagentes. Após a lavagem, seguiu-se novamente uma etapa de centrifugação, para remoção do metanol, e o produto final foi seco, até peso constante, em estufa a 40°C.

### 2.2. Síntese da ZIF-67

A rede metalorgânica ZIF-67, utilizada como base para catalisador, foi sintetizada utilizando a metodologia proposta por Hongyan *et al.* [15].

Uma solução de 2-metilimidazol (6,489 g, 79,04 mmol) em 200 mL de metanol foi rapidamente misturada à uma solução de nitrato de cobalto hexahidratado (2,933 g, 10,01 mmol) em 200 mL de metanol sob agitação magnética. O sistema reacional foi mantido a temperatura ambiente e sob agitação por 8 horas. Após a agitação, os nanocristais foram separados por centrifugação (4000 rpm), seguida de uma etapa de lavagem com metanol fresco, a fim de remover os resíduos de reagentes. Os nanocristais foram secos, até peso constante, em estufa a 80°C.

### 2.3. Caracterização dos Catalisadores

#### 2.3.1. Difração de raios X (DRX)

Esta técnica usa radiações eletromagnéticas, de maneira controlada em um equipamento específico, para se determinar propriedades de um determinado material, e possui muitas aplicações: identificação da estrutura cristalina e de suas fases; identificação de fases; análise quantitativa de fases; textura e análise de tensão [16].

O princípio de obtenção dos raios X consiste em se excitar átomos ou íons no interior de uma fonte selada, mantida sob alto vácuo, a qual é um tubo que consiste basicamente de um filamento aquecido (cátodo), geralmente de tungstênio, funcionando como fonte de elétrons, e um alvo

(ânodo) que pode ser formado por diversos metais (cobre, molibdênio, cobalto, etc.). A aplicação de uma diferença de potencial entre o cátodo e o ânodo, faz com que os elétrons emitidos pelo filamento incandescente sejam acelerados em direção do ânodo e, quando estes colidem com o metal do ânodo ocorre a transformação da energia cinética adquirida pelos elétrons em calor e, em menor extensão em raios-X. Através de uma pequena abertura, essa radiação primária deixa o tubo e segue em direção ao material a ser analisado [16].

O objetivo do uso desta técnica é a determinação das fases cristalinas presentes nos compostos e o tamanho dos cristais. A forma mais usual de se determinar tamanho de cristalito de um material através do seu padrão de difração de raios X é utilizando a equação de Scherrer, Equação 1. Essa equação é deduzida com base na largura dos picos de um padrão de difração de raios X [16].

$$D = \frac{K \cdot \lambda}{B \cdot \cos \theta} \quad (\text{Equação 1})$$

Onde: D: dimensão do cristal perpendicular ao plano hkl de difração; B: largura à meia altura do pico de difração em radianos;  $\theta$ : ângulo de Bragg expresso em radianos; K: constante de proporcionalidade que está relacionada ao formato da partícula (de modo geral, assume-se  $K=0,9$ , quando não se conhece o formato da partícula);  $\lambda$ : comprimento de onda da radiação empregada em ângström (Å).

A caracterização foi realizada em um difratômetro da marca Shimadzu modelo XRD-6000, com radiação de  $\text{CuK}\alpha$  (40kV e 30mA), sendo o intervalo  $5^\circ < 2\theta < 60^\circ$  com passo de  $2^\circ/\text{minuto}$ .

### 2.3.2. Espectroscopia de infravermelho (FTIR)

Espectroscopia na região do infravermelho é uma das técnicas mais comuns e utilizadas em diversas áreas. Baseia-se fundamentalmente na medida de absorção em frequências de infravermelho por uma amostra posicionada no caminho do feixe de radiação infravermelha. As radiações infravermelhas apresentam comprimentos de onda típicos que variam de  $0,78$  a  $1000\mu\text{m}$  e números de onda variando de  $13.000$  a  $10\text{ cm}^{-1}$ . Os espectros de infravermelho, geralmente, são gráficos apresentados na forma de número de onda ou comprimento de onda (eixo X) versus absorvância ou transmitância (eixo Y) [17].

O objetivo desta técnica é a determinação dos grupos funcionais presentes na estrutura dos catalisadores. Cada grupo absorve em frequência característica de radiação na região do infravermelho (IV). Assim, um gráfico de intensidade de radiação versus frequência, o espectrograma de IV, permite caracterizar os grupos funcionais de um padrão ou de um material desconhecido.

As análises foram realizadas utilizando pastilha de KBr, em um equipamento da Perkin Elmer Spectrum BX, com resolução de  $4\text{ cm}^{-1}$ , na faixa de  $4000 - 400\text{ cm}^{-1}$  com 16 acumulações.

### 2.3.3. Fisissorção de nitrogênio

A técnica de caracterização por fisissorção de nitrogênio tem por objetivo a determinação das propriedades texturais da MOFs. A determinação da textura de um catalisador é de extrema importância para a atividade e seletividade catalítica. A área superficial determina a acessibilidade dos reagentes aos sítios ativos do catalisador, bem como a quantidade destes. O formato dos poros e sua dimensão controlam os fenômenos difusivos de adsorção dos reagentes, dessorção de produtos formados e governam a seletividade numa reação catalítica [18].

A adsorção gasosa de nitrogênio a temperatura de  $77\text{ K}$  é normalmente utilizada para a caracterização de catalisadores heterogêneos. Esta técnica possibilita a construção de isotermas de adsorção e dessorção gasosa, a partir das quais se pode obter informações tais como área superficial, volume de poros, distribuição de poros.

Vários modelos foram propostos para descrever os fenômenos de adsorção, com o intuito de determinar o volume de gás adsorvido em função da pressão relativa. Dois modelos são comumente utilizados para a determinação das propriedades texturais supracitadas, o modelo desenvolvido por Brunauer, Emmett e Teller (BET) e o modelo de Barrett, Joyner e Halenda (BJH). Ambos utilizam dados obtidos através da curva de adsorção de  $P_A/V(P_0 - P_A)$  versus a pressão relativa do sistema, sendo  $P_A$  a pressão do nitrogênio no sistema,  $V$  o volume do gás adsorvido e  $P_0$  a pressão de vapor do nitrogênio à temperatura do sistema.

### 3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Nas Figuras 1 e 2 é possível observar os difratogramas com os picos característicos dos catalisadores utilizados.

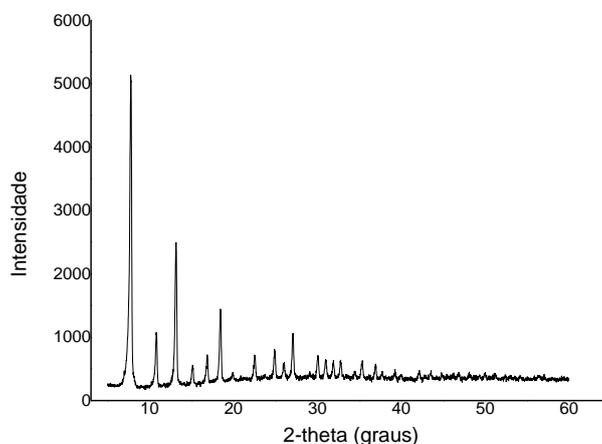


Figura 1: Espectros de DRX obtidos para a ZIF-67.

A análise do difratograma da Zif-67, Figura 1, evidencia fortes picos de difração, o que indicam uma elevada cristalinidade. Além disto, a intensidade do pico de valor de 2-theta aproximadamente  $7,6^\circ$ , atribuído ao plano (110), muito maior que os outros picos, indicam uma orientação favorável da direção (110) [19]. O difratograma obtido mostrou-se de acordo com o padrão teórico obtido a partir dos dados de cristal único, disponíveis através da inscrição CCDC 671073, correspondente à ZIF-67, na base de dados do *The Cambridge Crystallographic Data Centre* [20].

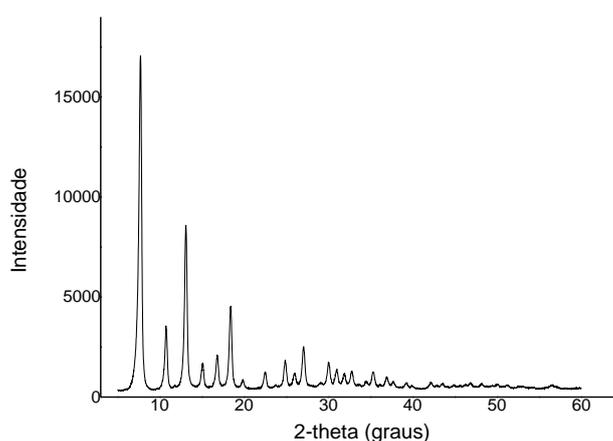


Figura 2: Espectros de DRX obtidos para a ZIF-8.

Os padrões gerais de DRX da ZIF-8, Figura 2, estão de acordo com o padrão teórico obtido a partir dos dados de cristal único, disponíveis através da inscrição CCDC 602542, correspondente à ZIF-8, na base de dados do *The Cambridge Crystallographic Data Centre* [20], o que mostra que o material sintetizado é altamente cristalino.

De posse dos difratogramas, foi possível o cálculo do tamanho dos cristalitos dos catalisadores, utilizando a Equação de Scherrer, Equação 1. Foram escolhidos os picos de maior intensidade

para ambas as ZIFs (aproximadamente  $7,7^\circ$ ), para o cálculo. A Tabela 1 apresenta os tamanhos de cristalitos estimados para os catalisadores.

Tabela 1: Tamanho dos cristalitos dos catalisadores.

Catalisador	Tamanho do cristal (Å)
ZIF-8	206,90
ZIF-67	296,67

A equação de Scherrer fornece valores médios para o tamanho de cristalito, porém não permite a determinação do desvio padrão associado a estes valores. Sendo assim, os dados foram apresentados na Tabela 1 sem incerteza experimental. Verificou-se que os catalisadores possuem um tamanho de cristalito muito próximo, o que pode se dever ao fato de serem ZIFs isoestruturais.

Pelo método da espectroscopia de infravermelho, foi possível determinar os grupos funcionais presentes na estrutura dos catalisadores ZIF-8 e ZIF-67. As Figuras 3 e 4 mostram os espectros de infravermelho obtidos para cada catalisador, juntamente com a identificação das bandas características de cada um deles.

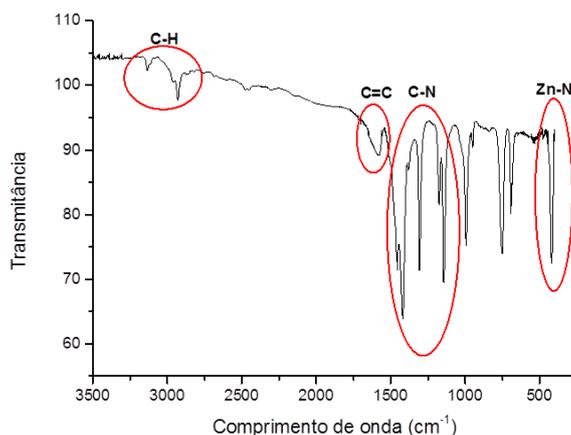


Figura 3: Espectro de infravermelho da ZIF-8.

O espectro de infravermelho da ZIF-8, Figura 3, mostra duas bandas a  $3135$  e  $2928\text{ cm}^{-1}$  referentes ao estriamento para o C-H aromático e as ligações C-H alifáticos, respectivamente, e o pico em torno de  $1595\text{ cm}^{-1}$  está relacionado ao alongamento C=C. Os picos encontrados entre  $1100$  e  $1400\text{ cm}^{-1}$  representam as bandas de adsorção C-N. A banda de estriamento do Zn-N é observada em torno de  $421\text{ cm}^{-1}$ [21].

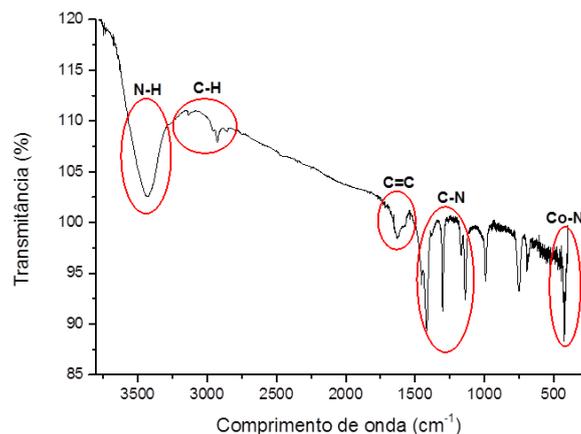


Figura 4: Espectro de infravermelho da ZIF-67.

Além das bandas em comum com a ZIF-8, o espectro de infravermelho da ZIF-67, Figura 4, apresenta um singleto em aproximadamente  $3450\text{ cm}^{-1}$  referente à ligação N-H. E, neste caso, a banda de estriamento Co-N é observada em torno de  $431\text{ cm}^{-1}$ , em substituição à banda do Zn-N [19].

Através da análise das isotermas obtidas no método de fisissorção de nitrogênio foi possível a determinação das propriedades texturais dos catalisadores. A área específica foi determinada utilizando o método BET e o volume e tamanho médio dos poros foi obtido a partir do método BJH. Os dados encontram-se na Tabela 2.

Tabela 2: Propriedades texturais dos catalisadores.

Catalisador	Área superficial ( $\text{m}^2/\text{g}$ )	Volume de poros ( $\text{cm}^3/\text{g}$ )	Tamanho médio de poros (Å)
ZIF-8	628,20	0,312	134,56
ZIF-67	74,94	0,043	17,12

Os valores obtidos para área superficial dos catalisadores são mais baixos do que os valores relatados por Janosch *et al.* [14] (obteve  $962\text{ m}^2/\text{g}$ ) e Hongyan *et al.* [15] (que obteve  $2380\text{ m}^2/\text{g}$ ), para a ZIF-8 e ZIF-67, respectivamente. Isto, possivelmente, indica que após a síntese, restaram algumas espécies residuais nas cavidades (por exemplo, o metilimidazol que não reagiu) impedindo o processo de adsorção e dessorção do nitrogênio. Entretanto, as análises de DRX e FTIR não indicaram grandes quantidades de tais espécies residuais.

#### 4. CONCLUSÃO

Ambos os catalisadores, através da caracterização por difração de raios X, apresentaram uma estrutura com elevada cristalinidade e condizente com os padrões teóricos obtidos a partir dos cristais únicos e disponíveis na base de dados do *The Cambridge Crystallographic Data Centre*.

Na análise por espectroscopia de infravermelho, foram observadas as bandas características para ambos os materiais, evidenciando novamente que a síntese ocorreu eficientemente.

A área superficial e o volume de poros obtidos para os materiais foram menores do que as relatadas na literatura, o que pode indicar reagentes residuais em seus poros. Entretanto, as demais caracterizações não indicam grandes quantidades destes reagentes residuais.

## 5. AGRADECIMENTOS

Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq) e Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES).

## 6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. Jesse LCR, Omar MY. Metal-organic frameworks: a new class of porous materials. *Microporous Mesoporous Mater.* 2004 Aug; 73: 3-14, doi:10.1016/j.micromeso.2004.03.034.
2. Jian-Rong L, Ryan JK, Hong-Cai Z. Selective gas adsorption and separation in metal-organic frameworks. *Chem Soc Rev.* 2009 Mar; 38: 1477-1504, doi: 10.1039/B802426J.
3. Avelino C, Hermenegildo G, Francesc XLX. Engineering Metal Organic Frameworks for Heterogeneous Catalysis. *Chem Rev.* 2010 Apr; 110(8): 4606-4655, doi: 10.1021/cr900211p.
4. Hailian L, Mohamed E, Michael O'K, Omar MY. Design and synthesis of an exceptionally stable and highly porous metal-organic framework. *Nature.* 1999 Sep; 402: 276-279, doi: 10.1038/46248.
5. André LDR, Stefania T, Gadi R. Redes metalorgânicas e suas aplicações em Catálise; *Quim Nova.* 2014 Aug; 37(1): 123-133, doi:10.1590.
6. Mohamed E, David BM, Hailian L, Banglin C, Theresa MR, Michael O'k, Omar MY. Modular Chemistry: Secondary Building Units as a Basis for the Design of Highly Porous and Robust Metal-Organic Carboxylate Frameworks. *Acc Chem Res.* 2001 Nov; 34: 319-330, doi:10.1021/ar000034b.
7. Shuigang L, Jun M, Lianxiu G, Junping L, Wei W, Yuhan S. Mesoporous CaO-ZrO<sub>2</sub> nano-oxides: a novel solid base with high activity and stability. *Microporous and Mesoporous Mater.* 2009 Jan; 117: 466-471, doi:10.1016/j.micromeso.2008.07.026.
8. Celine C, Sandrine L, Delphine BB, Fabien B, Vincent L, Emmanuel S. Catalysis of Transesterification by a non-functionalized metal-organic framework: acid-basicity at the external surface of ZIF-8 probed by FTIR and ab Initio Calculations. *J Am Chem Soc.* 2010 Set; 132(35): 12365-12377, doi: 10.1021/ja103365s.
9. Yu-Ri L, Jun K, Wha-Seung A. Synthesis of metal-organic frameworks: a mini review. *Korean J Chem Eng.* 2013 Sep; 30(9): 1667-1680, doi: 10.1002/chin.201404222.
10. Xuhui F, Moises AC. Kinetics of transformation on ZIF-67 crystals. *J Cryst Growth.* 2015 May; 418: 158-162, doi: 10.1016/j.jcrysgro.2015.02.064.
11. Rahul B, Anh P, Bo W, Carolyn K, Hiroyasu F, Michael O'K, Omar MY. Microporous metallic-organic frameworks with two types of linkers between the metal atoms in a tetrahedral lattice can take up large amounts of CO<sub>2</sub> at ambient conditions. *Science.* 2008 Feb; 319: 939-943, doi: 10.1126/science.1152516.
12. Xiao-Chun H, Yan-Yong L, Jie-Peng Z, Xiao-Ming C. Ligand-Directed Strategy for Zeolite-Type Metal-Organic Frameworks: Zinc(ii) Imidazolates with Unusual Zeolitic Topologies. *Angew Chem.* 2006 Feb; 45(10): 1557-1559, doi:10.1002/anie.200503778.
13. Anh P, Christian JD, Fernando JUR, Carolyn BK, Michael O'K, Omar MY. Synthesis, structure, and carbon dioxide capture properties of zeolitic imidazolate frameworks. *Acc Chem Res.* 2010 Apr; 43(1): 58-67, doi:10.1021/ar900116g.
14. Janosch C, Simon M, Sven-Jare L, Armin F, Klaus H, Michael W. Rapid Room-Temperature Synthesis and Characterization of Nanocrystals of a Prototypical Zeolitic Imidazolate Framework. *Chem Mater.* 2009 Mar; 21: 1410-1412, doi:10.1021/cm900166h.
15. Hongyan L, Hong M, Xinhong W, Jin G, Chen C, Song S, Minjie Q, Na F, Jie X. Efficient oxidation of ethylbenzene catalyzed by cobalt zeolitic imidazolate framework ZIF-67 and NHPI. *J Energy Chem.* 2014 Nov; 23(6): 742-746, doi:10.1016/S2095-4956(14)60207-2.
16. Cullity BD. *Elements of x-ray diffraction.* New York: AddisonWesley, 1959. 514p.
17. Settle F. *Handbook of instrumental techniques for analytical chemistry.* New York: Prentice Hall, 1997. 995p.
18. Cristiane BR. *Preparação e Caracterização de Catalisadores de V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> Suportados em TiO<sub>2</sub> [tese].* Universidade de São Paulo, São Carlos-SP, Brasil, 2001, 134 p.
19. Xingyue L, Xiaoyan G, Lunhong A, Jing J. Mechanistic insight into the interaction and adsorption of Cr(VI) with zeolitic imidazolate framework-67 microcrystals from aqueous solution. *Chem Eng J.* 2015 Aug; 274: 238-246, doi:10.1016/j.cej.2015.03.127.
20. CAMBRIDGE CRYSTALLOGRAPHIC DATA CENTRE (CCDC), disponível em: <<http://www.ccdc.cam.ac.uk/pages/Home.aspx>>, consultado em 23/06/2015.

21. Chih-Wei T. Synthesis And Adsorptive Properties Of Metal-Loaded Nano-Sized Zinc Zeolitic 2-Methylimidazolate Frameworks (Zif-8) With Applications In Heterogeneous Catalysis [dissertation]. Bloemfontein (SA):University of the Free State; 2014. 154 p.