

Síntese e caracterização de estruturas ZIF-8 contendo Zn^{2+} e Ni^{2+} para a redução de CO_2 .

Iasmin Soares de Lima¹, Luiz Gustavo Possato.

¹ ROCKET - Research in Operando Characterization and Kinetic, Universidade Estadual Paulista "Júlio de Mesquita Filho" Av. Eng. Luís Edmundo Carrijo Coube, 2085 - Núcleo Res. Pres. Geisel, Bauru - SP, 17033-360. Iasmin.soares@unesp.br

RESUMO - Este trabalho apresenta a síntese e caracterização de estruturas metalorgânicas do tipo ZIF-8, formadas pela coordenação entre 2-metilimidazol e íons metálicos de zinco e níquel em diferentes proporções. A escolha do ZIF-8 deve-se à sua estabilidade térmica e versatilidade química, com foco na aplicação catalítica para a conversão de CO_2 em CH_4 . As amostras foram caracterizadas por difração de raios X (DRX), refinamento de Rietveld, microscopia eletrônica de varredura (MEV), fisissorção de N_2 , termogravimetria (TG) e espectroscopia Raman. Os resultados indicaram alterações estruturais relevantes causadas pela substituição parcial de Zn por Ni, afetando a cristalinidade, porosidade e estabilidade térmica do material. A análise por DRX revelou variações na intensidade dos picos e presença de material amorfo, enquanto o refinamento de Rietveld permitiu avaliar com precisão as mudanças na organização cristalina. As análises sugerem que o ZIF-8 modificado apresenta características promissoras para aplicações catalíticas voltadas à valorização do CO_2 .

Palavras-chave: ZIF-8, CO_2 , zinco, níquel, catálise.

ABSTRACT - This work presents the synthesis and characterization of metal-organic frameworks (MOFs) of the ZIF-8 type, formed by the coordination between 2-methylimidazole and zinc and nickel metal ions in different proportions. ZIF-8 was selected due to its thermal stability and chemical versatility, with a focus on catalytic applications for the conversion of CO_2 into CH_4 . The samples were characterized using X-ray diffraction (XRD), Rietveld refinement, scanning electron microscopy (SEM), N_2 physisorption, thermogravimetric analysis (TGA), and Raman spectroscopy. The results indicated significant structural changes caused by the partial substitution of Zn by Ni, affecting the crystallinity, porosity, and thermal stability of the material. XRD analysis revealed variations in peak intensity and the presence of amorphous phases, while Rietveld refinement allowed for a detailed assessment of changes in the crystalline arrangement. The analyses suggest that the modified ZIF-8 presents promising characteristics for catalytic applications aimed at CO_2 valorization.

Keywords: ZIF-8, CO_2 , zinc, nickel, catalysis.

Introdução

A crescente quantidade de gases de efeito estufa produzidos pela civilização humana ao longo das décadas tem um efeito negativo intenso na alteração climática e no aumento da temperatura média da Terra. A metanação de CO_2 , conhecida como equação de Sabatier (1) atraiu atenção renovada desde sua descoberta por Paul Sabatier há mais de cem anos, devido à aplicação potencial no campo de transição e armazenamento de energia renovável e remediação ambiental.

A metanação catalítica de CO_2 foi estudada em vários metais nobres suportados (por exemplo, Ru, Rh, Pd e Ir), metais não nobres (por exemplo, Ni, Co) e catalisadores bimetálicos (por exemplo, Ni-Pd, Ni-Fe e Ni-Co), onde os catalisadores de Ni (2) suportados possuem vantagens notáveis devido ao catalisador apresentar desempenho comparável em relação aos metais nobres e custo muito mais baixo sob pressão atmosférica. Outro ponto muito importante da metanação de CO_2 deve-se ao fato de que pode se obter conversão e seletividade excelentes sob

pressão atmosférica, o que auxilia muito no projeto da célula de monitoramento/reator catalítico.

Atualmente, buscam-se catalisadores com elevada frequência de reação através de sítios isolados. Para tanto, estruturas do tipo MOFs (Metal Organic Frameworks) podem ser interessantes visto que são, por definição, porosos cristalinos híbridos orgânicos-inorgânicos que consistem em uma matriz regular de íons metálicos carregados positivamente cercados por moléculas orgânicas. Os íons metálicos unem os braços dos ligantes para formar uma estrutura repetitiva semelhante a uma gaiola. Devido a esta estrutura oca, as MOFs têm uma área de superfície interna extraordinariamente grande. Por outro lado, as MOFs podem apresentar baixa estabilidade térmica para a aplicação em termocatálise (menor do que 300 °C) (3).

Catalisadores do tipo ZIFs (Zeolite Imidazole Framework) são uma subclasse dos MOFs e podem apresentar elevada atividade catalítica devido à presença dos ligantes nitrogenados atuando como base de Lewis, o que

pode favorecer a adsorção das moléculas ácidas como o CO_2 e os sítios isolados do metal, o níquel e o zinco, podem apresentar elevadas taxas de reação. A estrutura ZIF-8 é conhecida por sua estabilidade térmica e sua estrutura possui originalmente Zn^{2+} e o composto orgânico 2-metilimidazol como ligante. A substituição de Zn^{2+} por Ni^{2+} pode resultar em um catalisador ativo na redução de CO_2 . Sua síntese acontece, como ocorre para as MOFs em geral, por meio de auto-organização dos íons metálicos e dos ligantes orgânicos promovendo ambientes de coordenação com conformação tetraédrica (4).

A estabilidade térmica do ZIF-8 está relacionada à sua estrutura cristalina e à força das ligações químicas presentes no material (5). Em geral, cristais de tamanho maior tendem a ser mais estáveis termicamente do que cristais menores. Isso ocorre porque, em cristais maiores, as ligações químicas entre os átomos estão distribuídas em uma área maior, resultando em uma rede mais robusta e resistente a mudanças estruturais induzidas pelo calor. Além disso, cristais maiores geralmente têm menos defeitos de superfície, o que também contribui para uma maior estabilidade térmica (5). O ZIF-8 possui estrutura análoga à estrutura da zeólita sodalita, que apresenta anéis de seis membros interconectados e largura de poro de 0,34 nm e 1,16 nm, respectivamente.

A priori, o intuito deste trabalho foi sintetizar e caracterizar a estrutura do ZIF-8 quando a mesma passar por um processo de substituição parcial do metal Zn^{2+} em sua estrutura por Ni^{2+} , com o propósito de analisar e demonstrar experimentalmente como a estrutura se comporta e qual será capacidade catalítica deste catalisador depois passar por esta substituição. Portanto, este processo de substituição foi feito através de proporções molares diferentes dos reagentes, desta forma o níquel foi adicionado gradativamente a estrutura do ZIF-8, permitindo assim, analisar o que essa substituição pode efetuar no material.

Experimental

Sínteses dos catalisadores.

Os catalisadores foram sintetizados por um método de precipitação rápida em soluções metanólicas à temperatura ambiente (6). Primeiramente foi preparada uma solução de $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (Sigma-Aldrich, 98%) que foi solubilizada em uma solução de metanol (40 mL) sob agitação com um bastão de vidro durante 5 minutos. Outra solução contendo 2-metilimidazol (Sigma-Aldrich, 99%) também solubilizada em metanol (40 mL) e agitada durante 5 minutos com um bastão de vidro, e ainda uma solução final feita com $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (Sigma-Aldrich, 97%) solubilizada novamente em metanol (40 mL) e por fim, agitada durante 5 minutos com um bastão de vidro.

Neste processo de preparação dos catalisadores, foram feitas diferentes proporções de reagentes para que seja possível avaliar o que ocorre na estrutura do material quando submetido a diferentes concentrações de zinco e níquel. A primeira síntese contém apenas o ligante 2-metilimidazol (0,526 g) e $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (0,81 g). Esta amostra recebeu o nome de Zn_1Ni_0 . A segunda síntese teve 80% de Zn e 20% de Ni, recebendo o nome de $\text{Zn}_{0,8}\text{Ni}_{0,2}$. As amostras $\text{Zn}_{0,6}\text{Ni}_{0,4}$, $\text{Zn}_{0,4}\text{Ni}_{0,6}$ e $\text{Zn}_{0,2}\text{Ni}_{0,8}$ foram sintetizadas com os as respectivas concentrações em massa de Zn e Ni indicadas nos índices das nomenclaturas das amostras.

Ao final do processo de preparação das sínteses, as mesmas passaram por um período de síntese de 24 horas, à temperatura ambiente e sem agitação. As amostras passaram por um processo de lavagem, a solução é formada por um sobrenadante e o precipitado. Nesta etapa, o que foi de extrema importância é separar o sobrenadante do precipitado de forma com que os dois não se misturem novamente, fazendo com que parte do material seja descartado junto ao sobrenadante. Portanto, foi obtido como resultado final apenas o precipitado e o mesmo foi lavado com metanol (20 mL) e depositado ao tubo falcon que foi levado para centrífuga durante 10 min a 3000 RPM. Este processo de lavagem dos catalisadores é realizado duas vezes, da mesma maneira em todas as concentrações.

Desta forma, obtiveram-se as amostras prontas para o processo de secagem. Elas foram levadas para a estufa a 50 °C e mantidas neste processo durante 24 h. As amostras foram caracterizadas por difração de raios X (DRX), utilizada para identificar as fases cristalinas presentes no material. O refinamento da estrutura cristalina foi realizado utilizando o software GSAS-II (7). Foram refinados os fatores de escala, deslocamentos de zero e background dos perfis de picos, assim como os parâmetros de rede, empregando-se um polinômio de Chebyshev de sexto grau para modelagem do background. Para os perfis dos picos de difração, foram utilizadas funções Pseudo-Voigt, adequadas à convolução dos efeitos de largura instrumental e características do material; Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV), que permitiu a observação da morfologia superficial das partículas; espectroscopia Raman, empregada para investigar as ligações químicas e estruturas moleculares; análise termogravimétrica (TGA), com curvas TG, DTA e DTG, utilizada para estudar a estabilidade térmica e os eventos de decomposição; e fissorção de N_2 , aplicada para determinar a área superficial específica, o volume de poros e a distribuição de tamanho de poros dos materiais.

Resultados e Discussão

Os padrões de difração de raios X revelaram picos bem definidos e característicos da estrutura ZIF-8 para as amostras com maior concentração de zinco (proporção molar 1,0 e 0,80 - Zn_1Ni_0 e $\text{Zn}_{0,8}\text{Ni}_{0,2}$), (Figura 1). Os planos (011) (112) e (222) referentes à estrutura ZIF-8 estão apresentados na Figura 1. Os padrões obtidos por essas duas amostras indicam uma alta cristalinidade e uma estrutura ordenada. À medida que a concentração de zinco diminuiu (proporções molares 0,60, 0,40 e 0,20), observou-se uma diminuição na intensidade dos picos, sugerindo uma estrutura menos ordenada e, a formação de material amorfo na concentração molar de 0,20.

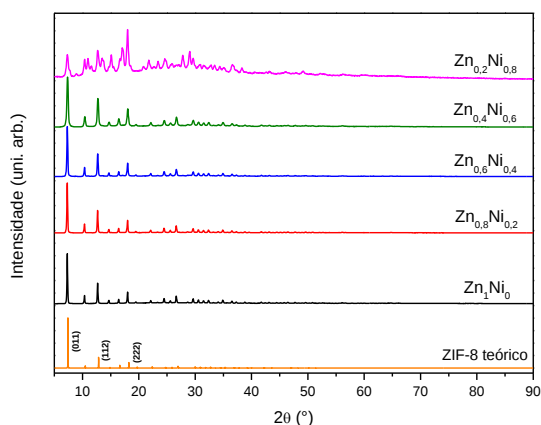


Figura 1. Padrões de difração de raios X das amostras Zn_1Ni_0 ; $\text{Zn}_{0,8}\text{Ni}_{0,2}$; $\text{Zn}_{0,6}\text{Ni}_{0,4}$; $\text{Zn}_{0,4}\text{Ni}_{0,6}$ e $\text{Zn}_{0,2}\text{Ni}_{0,8}$ e ZIF-8 teórico.

A partir dos resultados obtidos através dos difratogramas, o refinamento foi conduzido utilizando o método de Rietveld, que permite um ajuste preciso do padrão teórico calculado com base no modelo cristalográfico às intensidades e posições dos picos obtidos experimentalmente. De acordo com o resultado obtido (Tabela 1) é possível notar a diferença entre do tamanho do cristal de acordo com cada concentração molar.

Tabela 1. Parâmetros cristalográficos obtidos pelo refinamento dos padrões de difração de raios X através do método de Rietveld.

Amostra	Parâmetro de rede (Å)	Tamanho do cristalito (Å)	R_{wp} (%)
Zn_1Ni_0	$17,0653 \pm 0,001$	$51,4 \pm 0,7$	11,5
$\text{Zn}_{0,8}\text{Ni}_{0,2}$	$17,0178 \pm 0,0001$	$46,4 \pm 0,6$	11,0
$\text{Zn}_{0,6}\text{Ni}_{0,4}$	$17,0782 \pm 0,0001$	$39,9 \pm 0,4$	9,9
$\text{Zn}_{0,4}\text{Ni}_{0,6}$	$17,1017 \pm 0,0001$	$37,5 \pm 0,2$	9,4
$\text{Zn}_{0,2}\text{Ni}_{0,8}$	$17,1270 \pm 0,001$	$32,6 \pm 0,3$	12,4

De acordo com os resultados da Tabela 1, é possível ver que ao introduzir de níquel na síntese, o tamanho médio da cela unitária diminuiu de $17,0653 \pm 0,001$ na amostra Zn_1Ni_0 para $17,0178 \pm 0,001$ na amostra $\text{Zn}_{0,8}\text{Ni}_{0,2}$. Isso pode ser correlacionado com a diminuição dos raios iônicos do Zn^{2+} (74 pm) e do Ni^{2+} (70 pm) (8). No entanto, ao aumentar mais a concentração de níquel, o tamanho da cela tende a aumentar para até $17,1270 \pm 0,001$ na amostra $\text{Zn}_{0,2}\text{Ni}_{0,8}$ (9), que pode ter relação com a diminuição do cristalito, ou seja, um efeito de relaxação da estrutura.

Na Figura 2a foi possível identificar a formação de cubos bem definidos na síntese Zn_1Ni_0 , como sugere a literatura. As partículas desta classe de material apresentam tamanho uniforme, formato cúbico e uma nítida estrutura porosa (10) (11). Porém isto não pode ser confirmado nas figuras 2b, 2c e 2d. Entretanto, a síntese de cristais de ZIF-8 pode possuir diferentes morfologias, como por exemplo, dodecaedro rômico, dodecaedros rômicos truncados, cúbicas, tetraédricas e com morfologia indefinida (12). De acordo com as micrografias obtidas é possível ver a formação de placas nas figuras 2b, 2c, e 2d, evidenciando a presença de uma diferente morfologia das amostras como é dito na literatura.

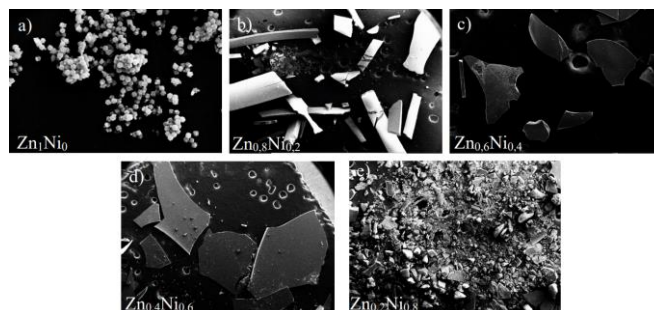


Figura 2. Micrografias obtidas por MEV das amostras Zn_1Ni_0 ; $\text{Zn}_{0,8}\text{Ni}_{0,2}$; $\text{Zn}_{0,6}\text{Ni}_{0,4}$; $\text{Zn}_{0,4}\text{Ni}_{0,6}$ e $\text{Zn}_{0,2}\text{Ni}_{0,8}$.

A espectroscopia Raman foi empregada para caracterizar as amostras de ZIF-8 visando investigar a preservação da estrutura do material e possíveis interações entre os metais e a rede zeolítica imidazólica. Os espectros Raman obtidos apresentam bandas características do ZIF-8, incluindo os modos vibracionais do anel imidazólico e as interações metal-ligante. A presença de níquel e zinco nas amostras resultou em deslocamentos de frequência e variações na intensidade das bandas, sugerindo modificações estruturais na rede do material devido à coordenação metálica.

Para as concentrações com maior porcentagem de zinco, obtemos um catalisador de cor branca diferentemente das amostras que contêm menor porcentagem, que passam a

ter uma cor mais azul, quase roxa. Portanto, devido aos catalisadores apresentar as respectivas cores utilizamos uma potência menor do laser (2%). Nas amostras que possuem uma cor mais escura foi utilizado uma incidência maior do laser (10%) mas não foi obtido um resultado satisfatório. Portanto, foi mantido um padrão de análise em todas as amostras, com 2% de incidência do laser e um tempo de aquisição de 1 minuto. De acordo com a Figura 3, é possível notar que ao colocar as curvas obtidas através da espectroscopia Raman em comparação, podemos notar o deslocamento da banda de frequência 3131 cm^{-1} que tem carbono ligado ao hidrogênio, na síntese $\text{Zn}_{0,2}\text{Ni}_{0,8}$ onde contém a maior concentração de níquel.

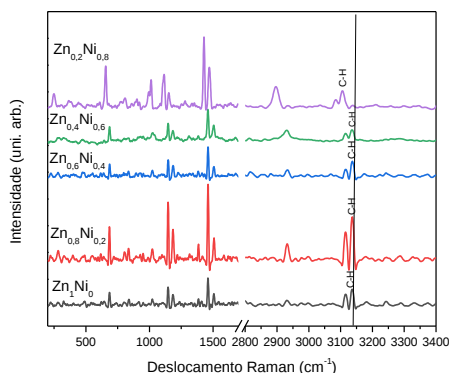


Figura 3. Espectro Raman em comparação.

O ZIF-8 tem sua estrutura baseada em Zn^{2+} coordenado a ligantes imidazólicos. Quando Ni^{2+} é incorporado, pode ocorrer substituição parcial do Zn^{2+} por Ni^{2+} ou a formação de óxidos metálicos segregados, alterando a rigidez da estrutura. Como o raio iônico do Ni^{2+} ($0,69\text{ \AA}$) é menor que o do Zn^{2+} ($0,74\text{ \AA}$), essa substituição pode modificar as distâncias de ligação e as forças restauradoras das vibrações, causando deslocamentos nos picos Raman (13).

A análise termogravimétrica (TG) das amostras permitiu avaliar a estabilidade térmica e o comportamento de decomposição dos materiais. Os resultados obtidos demonstram uma variação na perda de massa em função do teor de níquel incorporado na estrutura do ZIF-8. Para a amostra Zn_1Ni_0 , a perda de massa observada foi de 64,44%. À medida que o teor de níquel aumenta, há um aumento gradual na perda de massa, conforme descrito: 65,05% da amostra $\text{Zn}_{0,8}\text{Ni}_{0,2}$; 65,81% da amostra $\text{Zn}_{0,6}\text{Ni}_{0,4}$; 65,93% da amostra $\text{Zn}_{0,4}\text{Ni}_{0,6}$ e 70,19% da amostra $\text{Zn}_{0,2}\text{Ni}_{0,8}$, respectivamente. Esse comportamento pode ser atribuído a fatores como a alteração na estabilidade térmica da estrutura do ZIF-8 devido à substituição do zinco pelo níquel, que pode impactar a força das ligações metal-ligante e a resistência térmica da rede cristalina. Estudos anteriores

indicam que a introdução de níquel em estruturas metalorgânicas pode modificar a estabilidade térmica e a interação dos ligantes com os centros metálicos, levando a diferentes perfis de decomposição (14) (15).

A maior perda de massa observada abaixo de 100°C na amostra $\text{Zn}_{0,2}\text{Ni}_{0,8}$ pode estar associada a uma maior quantidade de moléculas de solvente adsorvidas ou retidas nos poros da estrutura. O aumento do teor de níquel pode influenciar a interação do material com o solvente utilizado na síntese, resultando em uma maior quantidade de moléculas presas fisicamente ou quimicamente à estrutura. Estudos indicam que materiais como o ZIF-8 podem reter moléculas hóspedes em suas cavidades, resultando em perdas de massa iniciais durante a análise termogravimétrica devido à remoção dessas moléculas em temperaturas mais baixas (16).

Essa variação na perda de massa pode ser explicada considerando as diferentes etapas da decomposição térmica do ZIF-8. A primeira etapa, geralmente observada abaixo de 200°C , está associada à eliminação de moléculas de solvente adsorvidas na superfície ou retidas nos poros da estrutura. Essa perda inicial de massa é relativamente pequena e não varia significativamente entre as amostras (17). A segunda etapa, que ocorre entre aproximadamente 300°C e 450°C , está relacionada à degradação do ligante orgânico 2-metilimidazol. Durante esse processo, as ligações metal-ligante são rompidas, levando à liberação de compostos voláteis. A introdução de níquel na estrutura pode alterar a energia de ligação do ligante, tornando a decomposição maior e contribuindo para o aumento na perda de massa (18).

A última etapa da decomposição, observada acima de 500°C , envolve a queima completa dos resíduos carbonáceos e a formação dos óxidos metálicos correspondentes. O aumento no teor de níquel parece intensificar essa etapa, possivelmente devido a uma maior suscetibilidade da estrutura modificada à oxidação em altas temperatura.

Plotando os dados da derivada termogravimétrica (DTG) na Figura 4 para a concentração de Zn_1Ni_0 foi possível ver dois picos principais durante a decomposição. O primeiro, localizado em $459,6^\circ\text{C}$, representa a etapa inicial da degradação térmica da estrutura orgânica do ZIF-8, enquanto o segundo, em $542,2^\circ\text{C}$, sugere uma transição térmica adicional, possivelmente relacionada à queima de resíduos carbonáceos ou a uma transformação estrutural dos produtos da decomposição. Os dados da análise térmica diferencial (DTA) corroboram esses eventos térmicos. Um evento endotérmico foi identificado em $401,1^\circ\text{C}$, indicando o início da degradação. Posteriormente, picos exotérmicos em $459,6^\circ\text{C}$ e $542,2^\circ\text{C}$ confirmam a decomposição do material. Acima dessa temperatura, ocorre sua degradação em duas etapas, resultando na formação de óxido de zinco

como resíduo final. Para a concentração de $\text{Zn}_{0,8}\text{Ni}_{0,2}$, a derivada termogravimétrica revelou dois picos principais durante a decomposição, com valores em $460,1^\circ\text{C}$ e $548,3^\circ\text{C}$, indicando eventos de degradação térmica da estrutura orgânica e possíveis mudanças estruturais nos resíduos da decomposição. Na concentração de $\text{Zn}_{0,6}\text{Ni}_{0,4}$ revelou picos de decomposição em $452,9^\circ\text{C}$ e $539,3^\circ\text{C}$, indicando eventos térmicos semelhantes às amostras anteriores, porém com pequenas variações nas temperaturas dos picos, o que pode estar relacionado a mudanças na estabilidade térmica da estrutura devido ao aumento do teor de níquel. Na amostra contendo de $\text{Zn}_{0,4}\text{Ni}_{0,6}$, ocorre uma transição térmica expressiva, com um pico bem definido na curva DTG a $447,1^\circ\text{C}$, indicando uma etapa importante de degradação da estrutura ZIF-8.

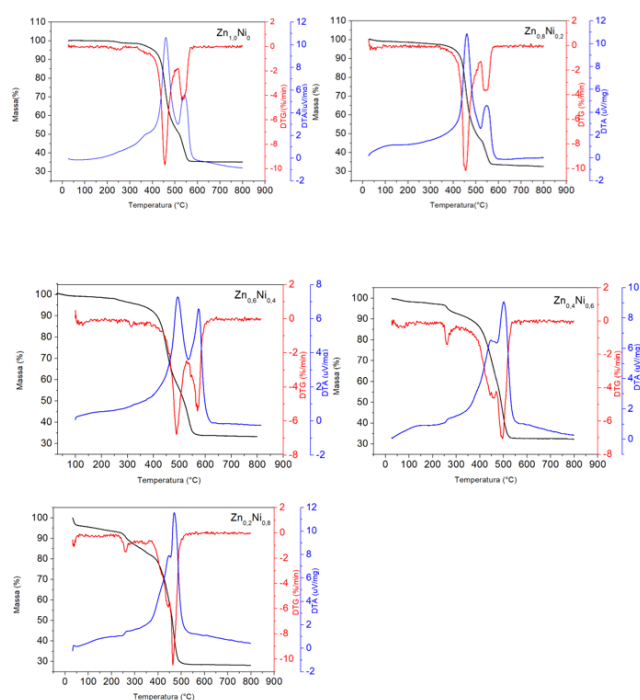


Figura 4. Curvas DTA, DTG e TG para amostras Zn_1Ni_0 ; $\text{Zn}_{0,8}\text{Ni}_{0,2}$; $\text{Zn}_{0,6}\text{Ni}_{0,4}$; $\text{Zn}_{0,4}\text{Ni}_{0,6}$ e $\text{Zn}_{0,2}\text{Ni}_{0,8}$.

A técnica de caracterização por fisissorção de nitrogênio tem por objetivo a determinação das propriedades texturais das amostras. 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 (19).

Na Figura 5 é possível ver as isotermas obtidas para cada diferente proporção de zinco e níquel. As isotermas de adsorção-dessorção de N_2 de ZIF-8 são do tipo I (20), e isso é evidente na amostra Zn_1Ni_0 (Figura 5a); $\text{Zn}_{0,8}\text{Ni}_{0,2}$ (Figura 5b) e $\text{Zn}_{0,6}\text{Ni}_{0,4}$ (Figura 5c). Na amostra $\text{Zn}_{0,4}\text{Ni}_{0,6}$ (Figura 5d), é possível observar uma possível redução na adsorção máxima, o que pode indicar uma diminuição na porosidade. Esse efeito pode estar associado a uma menor cristalinidade ou a uma reorganização da rede porosa devido à presença do níquel. Os resultados sugerem que a introdução de níquel pode ter influenciado a porosidade do material, possivelmente reduzindo sua capacidade de adsorção e alterando a distribuição dos poros, porém, a estrutura principal do ZIF-8 foi preservada. Com base na isoterma de adsorção e dessorção de N_2 , é possível afirmar que as amostras apresentam comportamento característico de um material microporoso bem estruturado.

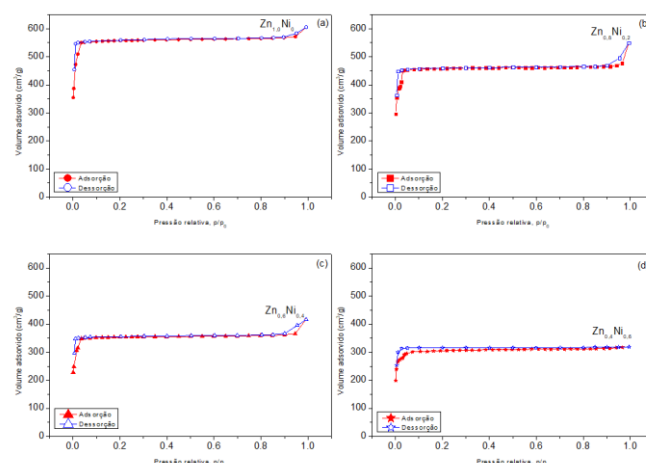


Figura 5. Isotermas de adsorção-dessorção de N_2 .

Conclusões

Através da síntese e caracterização de diferentes composições de ZIF-8 com zinco e níquel, foi possível observar como a variação da razão metálica influencia diretamente nas propriedades estruturais, morfológicas, térmicas e texturais do material. Os resultados indicam que, apesar da introdução de níquel afetar a cristalinidade e a porosidade do ZIF-8, a estrutura principal foi preservada, mantendo características desejáveis para aplicações catalíticas. As análises realizadas confirmam o potencial do ZIF-8 como material promissor para a redução catalítica de CO_2 , especialmente na conversão para metano (CH_4), contribuindo para o desenvolvimento de soluções sustentáveis voltadas à mitigação de gases de efeito estufa.

Agradecimentos

Agradeço à FAPESP pelo apoio financeiro concedido ao projeto, essencial para a realização deste trabalho. Também expresso minha gratidão ao grupo de pesquisa *ROCKET* pelo suporte técnico, científico e pela valiosa colaboração ao longo de toda a pesquisa.

Referências

1. Y. W. Abraha; C.-W. Tsai; J. W. H. Niemantsverdriet; E. H. G. Langner, *ACS Omega* 2021, 6 (34), 21850-21860.
2. J. A. Onrubia-Calvo; A. Quindimil; A. Davó-Quiñonero; A. Bermejo-López; E. Bailón-García; B. Pereda-Ayo; D. Lozano-Castelló; J. A. González-Marcos; A. Bueno-López; J. R. González-Velasco, *Ind. Eng. Chem. Res.* 2022, 61 (29), 10419-10435.
3. A. Phan; C. J. Doonan; F. J. Uribe-Romo; C. B. Knobler; M. O’Keeffe; O. M. Yaghi, *Acc. Chem. Res.* 2010, 43 (1), 58-67.
4. M. Bergaoui; M. Khalfaoui; A. Awadallah-F; S. Al-Muhtaseb, *J. Nat. Gas Sci. Eng.* 2021, DOI: 10.1016/j.jngse.2021.104289.
5. N. Chang; Z.-Y. Gu; X.-P. Yan, *J. Am. Chem. Soc.* 2010, 132 (39), 13645-13647.
6. J. A. Onrubia-Calvo et al., *Ind. Eng. Chem. Res.* 2022, 61 (29), 10419-10435.
7. R. Von Dreele, *Powder Diffr.* 2019, 34 (S1), S32–S35.
8. H. Kaur; G. C. Mohanta; G. Vandana; D. Kukkar; S. Tyagi, *J. Drug Deliv. Sci. Technol.* 2017, 41, 106–112.
9. K. N. Franke, Tese de Doutorado, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, 2021.
10. H. Kaur; G. C. Mohanta; G. Vandana; D. Kukkar; S. Tyagi, *J. Drug Deliv. Sci. Technol.* 2017, 41, 106–112.
11. P. D. Du; T. H. Nguyen; V. T. Thien, *J. Nanomater.* 2021, 2021, 9988998.
12. C. Avci; J. A. Soriano; A. C. Sánchez; V. Guillerme; C. Carbonell, *Angew. Chem. Int. Ed.* 2015, 54, 14417–14421.
13. L. Zhu; Z. Wang; J. Wang; J. Liu; W. Zhao; J. Zhang; W. Yan, *Nanomaterials* 2024, 14, 841.
14. J. Huang et al., *Adv. Mater.* 2018, 30 (5), 1705045.
15. P. Lu; Y. Yang; J. Yao; M. Wang; S. Dipazir; M. Yuan; J. Zhang; X. Wang; Z. Xie; G. Zhang, *Appl. Catal. B: Environ.* 2019, 241, 113–119.
16. P. F. Tomaz, Tese de Mestrado, Universidade Estadual de Campinas, 2020.
17. J. Cravillon; S. Münzer; S.-J. Lohmeier; A. Feldhoff; K. Huber; M. Wiebcke, *Chem. Mater.* 2009, 21, DOI: 10.1021/cm900166h.
18. J. B. James; J. Lin, *J. Phys. Chem. C* 2016, 120 (26), 14015–14026.
19. C. B. Rodrigues, Tese de Doutorado, Universidade de São Paulo, São Carlos-SP, Brasil, 2001.
20. P. D. Du; N. V. D. Thanh; T. H. Nguyen, *Adv. Mater. Sci. Eng.* 2019, 2019, 6707143.