

Estudo da conversão de MOFs em derivados estruturais visando a valorização do Glicerol

Geraldo Matheus Gomes da Silva^{1*}, Francine Bertella¹, Christian Wittee Lopes¹

¹Laboratório de Catálise e Caracterização de Materiais – LC2M – Departamento de Química – UFPR. Av. Cel. Francisco H. dos Santos, 100 - Jardim das Américas, Curitiba - PR, 81531-980, Brasil. g29.matheus@gmail.com

RESUMO - A valorização do glicerol, subproduto da produção de biodiesel, é uma alternativa sustentável frente ao seu excedente. A transesterificação com dimetil carbonato (DMC) é uma rota promissora para obtenção de carbonato de glicerol. Este trabalho propõe a síntese de MOFs (UiO-66, UiO-67 e ZIF-67) e suas misturas físicas, seguidas de calcinação a 600 °C para obtenção de catalisadores derivados. As amostras foram caracterizadas por DRX, incluindo análises de alta resolução no síncrotron Sirius, além de técnicas complementares como MEV/EDS, TGA, FTIR e Raman. Estudos futuros por XANES e EXAFS buscarão aprofundar a compreensão do ambiente eletrônico e estrutural dos metais nos materiais derivados durante o processo de conversão dos MOFs em seus respectivos óxidos. O projeto seguirá com aplicação catalítica na transesterificação do glicerol.

Palavras-chave: Catalisadores, Glicerol, MOFs, óxidos metálicos.

ABSTRACT - The valorization of glycerol, a byproduct of biodiesel production, is a sustainable alternative in light of its surplus. Transesterification with dimethyl carbonate (DMC) is a promising route for the production of glycerol carbonate. This work proposes the synthesis of MOFs (UiO-66, UiO-67, and ZIF-67) and their physical mixtures, followed by calcination at 600 °C to obtain derived catalysts. The samples were characterized by XRD, including high-resolution analyses at the Sirius synchrotron, as well as complementary techniques such as SEM/EDS, TGA, FTIR, and Raman spectroscopy. Future studies using XANES and EXAFS will aim to deepen the understanding of the electronic and structural environment of the metals in the derived materials during the conversion of MOFs into their respective oxides. The project will proceed with catalytic application in the transesterification of glycerol.

Keywords: Catalysts, Glycerol, MOFs, metal oxides.

Introdução

O aumento da produção de biodiesel tem como consequência a geração excessiva de glicerol como subproduto, cuja baixa demanda no mercado torna-se um desafio ambiental e econômico. Partido deste caso, a valorização do glicerol torna-se essencial, sendo a transesterificação com dimetil carbonato (DMC) uma rota promissora para a produção de carbonato de glicerol, composto de alto valor agregado e de ampla aplicação industrial (1).

No entanto, a eficiência da reação depende fortemente do uso de catalisadores seletivos, estáveis e com alta atividade. Nesse contexto, destacam-se os catalisadores derivados de Metal–Organic Frameworks (MOFs) e de suas misturas físicas (Mixed MOFs), que apresentam propriedades estruturais complementares e potencial para superar as limitações dos materiais tradicionais (2).

Nesse contexto, uma estratégia que se destaca é a conversão térmica de MOFs em óxidos metálicos estruturados, visando superar limitações desses materiais. A calcinação destes possibilita a formação de derivados com alta área superficial, estrutura porosa e tamanho de partícula reduzido e defeitos estruturais, que podem favorecer a dispersão de sítios ativos e ampliar o desempenho catalítico (3).

O presente trabalho propõe o estudo da síntese, caracterização e conversão de MOFs e seus derivados em catalisadores ativos, com aplicação na valorização do glicerol.

Experimental

Síntese dos MOFs.

Os MOFs UiO-66 e o UiO-67, nomeados como GM-01 e GM-02, respectivamente, foram sintetizados a partir do precursor metálico $ZrCl_4$ dissolvido em dimetilformamida (DMF), sendo utilizados como ligantes orgânicos o ácido tereftálico (BDC) para o UiO-66 e o ácido bifenil-4,4'-dicarboxílico (BPDC) para o UiO-67. As soluções foram submetidas à agitação e aquecimento a 100 °C por 24 horas e, após a reação, os materiais foram decantados para separação do excesso de solvente por filtração.

O ZIF-67, nomeado como GM-03, foi o terceiro MOF sintetizado no estudo. Sua preparação foi realizada a partir da dissolução do acetato de cobalto ($C_4H_6CoO_4$) em 10 mL de água, seguida da adição do ligante orgânico 2-metilimidazol, previamente dissolvido em 35 mL de água. A solução resultante foi mantida sob agitação por 3 horas a temperatura ambiente. Ao final, o material obtido foi separado por meio de centrifugação, sendo submetido a

quatro ciclos de lavagem para remoção das espécies que não formaram o sólido.

Foram separados 250 mg de cada uma das amostras GM-01, GM-02 e GM-03, que foram calcinadas a 600 °C por 6 horas, com rampa de aquecimento de 5 °C/min, originando os materiais GM-01-C, GM-02-C e GM-03-C. Também foram preparadas as amostras GM-04-C e GM-05-C a partir da mistura física de UiO-66 + ZIF-67 e UiO-67 + ZIF-67, na proporção de 95:5, seguindo o mesmo protocolo de calcinação.

Resultados e Discussão

As análises de DRX (**Figura 1**) realizadas na linha de luz PAINEIRA (Sirius-LNLS) permitiram identificar as fases cristalinas formadas após a calcinação dos MOFs e suas misturas. Nas amostras GM-01-C e GM-02-C foram observadas reflexões compatíveis ao ZrO₂ tetragonal enquanto em GM-03-C indica picos característicos do Co₃O₄. As amostras GM-04-C e GM-05-C sugerem a presença de fases de ambos os óxidos dos MOFs precursores, reforçando a hipótese de um material heterogêneo com potencial sinérgico.

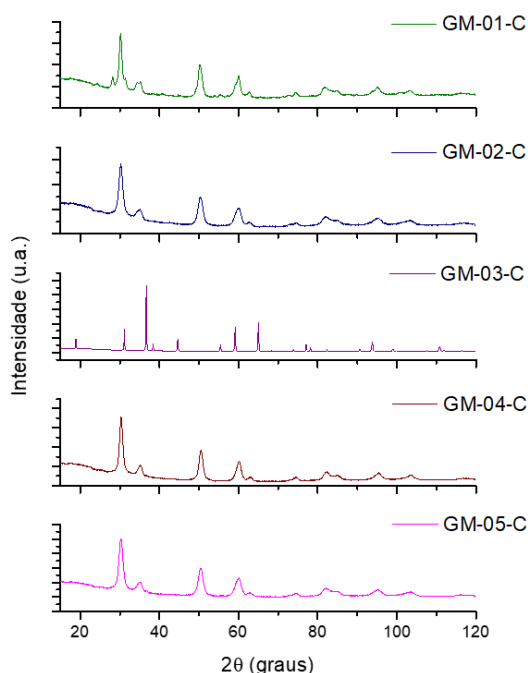


Figura 1. DRX-RS das amostras calcinadas.

As imagens de microscopia eletrônica de varredura (**Figura 2**) realizadas com as amostras calcinadas, apresentaram modificações morfológicas significativas, com evidência de colapsos estruturais dos MOFs, formação de aglomerados e presença de domínios mais densos, típicos de materiais inorgânicos. A análise por espectroscopia de energia dispersiva (EDS) confirmou a composição

elementar das amostras que demonstraram redução no teor de carbono e predominância de Zr e Co, compatível a formação dos óxidos metálicos.

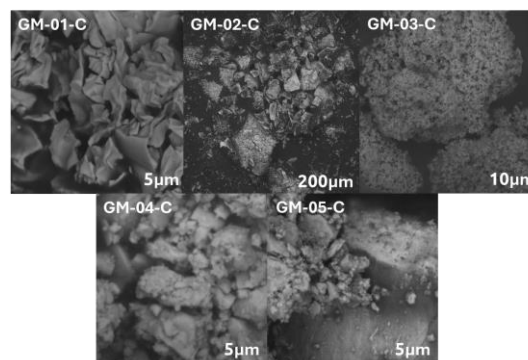


Figura 2. MEV amostras calcinadas

Conclusões

Os resultados obtidos demonstram que os MOFs UiO-66, UiO-67 e ZIF-67 foram convertidos com sucesso em materiais derivados por meio de calcinação, originando óxidos metálicos (possivelmente) nanoestruturados. As análises de DRX realizadas no Sirius confirmaram a formação de fases cristalinas de ZrO₂ e Co₃O₄, enquanto as de MEV/EDS indicaram a transformação morfológica e a redução no teor de carbono. As amostras mistas GM-04-C e GM-05-C apresentaram composição heterogênea. Análises complementares de FTIR, Raman e TGA serão realizadas para aprofundar as transformações estruturais e térmicas na conversão dos MOFs. Além disso, futuras investigações por XANES e EXAFS, permitirão estudar a estrutura eletrônica e o ambiente local dos metais nos catalisadores.

Agradecimentos

A equipe da linha de luz PAINEIRA (síncrotron Sirius - LNLS), o Centro de Microscopia Eletrônica (CME) e a Central Analítica do Departamento de Química da UFPR são agradecidos.

Referências

- GOSU, Vijayalakshmi et al. Glycerol carbonate synthesis: Critical analysis of prospects and challenges with special emphasis on influencing parameters for catalytic transesterification. **ACS Sustainable Resource Management**, v. 1, n. 5, p. 816-841, 2024.
- ZHAO, Huaiyuan; DU, Weichen; HOU, Zhaoyin. Metal Organic Frameworks Derived Catalysts for the Upgrading of Platform Chemicals. **ChemCatChem**, v. 16, n. 2, p. e202301291, 2024.
- ZHANG, Xiaodong et al. Effect of calcination temperature on the structure and performance of rod-like MnCeOx derived from MOFs catalysts. **Molecular Catalysis**, v. 522, p. 112226, 2022.