

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO DE JANEIRO
INSTITUTO DE QUÍMICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA
VICTOR CESAR DE OLIVEIRA RIBEIRO SILVA

SÍNTESE DE COFS ASSISTIDA POR MICRO-ONDAS: otimização do tempo
e escalonamento

Rio de Janeiro
2025

Victor Cesar de Oliveira Ribeiro Silva

**SÍNTESE DE COFS ASSISTIDA POR MICRO-ONDAS: otimização do tempo e
escalonamento**

Dissertação de mestrado apresentada ao
Programa de Pós-Graduação em Química,
Universidade Federal do Rio de Janeiro,
como requisito parcial à obtenção do título
de Mestre em Ciências.

Orientadores: Dr. Pierre Mothé Esteves

Dr. João Monnerat Araújo Ribeiro de Almeida

Rio de Janeiro
2025

CIP - Catalogação na Publicação

R484s RIBEIRO-SILVA, Victor Cesar de Oliveira
SÍNTESE DE COFs ASSISTIDA POR MICRO-ONDAS:
otimização do tempo e escalonamento / Victor Cesar
de Oliveira RIBEIRO-SILVA. -- Rio de Janeiro, 2025.
112 f.

Orientador: Pierre Mothé Esteves.
Coorientador: João Monnerat Araújo Ribeiro de
Almeida.
Dissertação (mestrado) - Universidade Federal do
Rio de Janeiro, Instituto de Química, Programa de Pós
Graduação em Química, 2025.

1. COFs. 2. Síntese Assistida por micro-ondas. 3.
Captura de CO₂ por adsorção. 4. RIO-12. 5. TPB-DMTP
COF. I. Mothé Esteves, Pierre , orient. II.
Monnerat Araújo Ribeiro de Almeida, João ,
coorient. III. Título.

Victor Cesar de Oliveira Ribeiro Silva

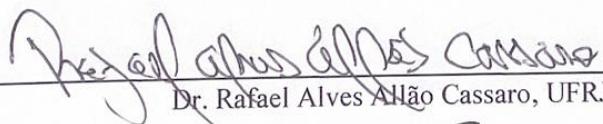
SÍNTESE DE COFS ASSISTIDA POR MICRO-ONDAS: otimização do tempo e
escalonamento

Dissertação de mestrado apresentada ao
Programa de Pós-Graduação em Química,
Universidade Federal do Rio de Janeiro,
como requisito parcial à obtenção do título
de Mestre em Ciências.

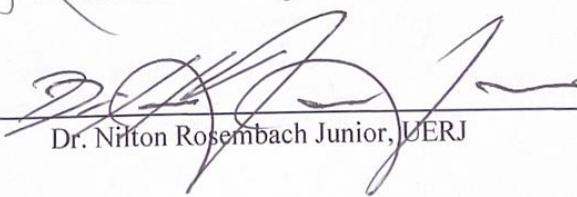
Aprovada em



Dr. Pierre Mothé Esteves, UFRJ



Dr. Rafael Alves Allão Cassaro, UFRJ



Dr. Nilton Rosembach Junior, UFRJ

Dedico este trabalho à minha mãe, ao meu irmão, ao meu pai, à Professora Dra. Elaine Rocha da Luz e a todos aqueles que constantemente duvidam de si mesmos.

À minha mãe, Maria Alzeny, que me deu a vida e, com dignidade, sustentou os dois filhos trabalhando como camareira. Seu suor e sacrifício são as bases desta conquista.

Ao meu irmão, Sávio Silva, cuja coragem, dedicação e comprometimento me servem como inspiração diária.

Ao meu pai, Cesar Isidoro, que me apresentou o valor do conhecimento e me ensinou que, mais importante do que fazer perguntas, é buscar os porquês.

À Professora Dra. Elaine Rocha da Luz, que, mesmo em meio à pandemia de COVID-19, não permitiu que eu desistisse de defender meu TCC nem adiasse minha entrada na pós-graduação.

E, por fim, dedico este trabalho àqueles que frequentemente duvidam de sua própria capacidade, como eu. Que este seja um lembrete para o Victor Cesar do futuro de que a persistência pode nos levar além das incertezas.

AGRADECIMENTOS

Agradeço, em primeiro lugar, aos amigos que conquistei desde que entrei no grupo de pesquisa: Giovana Gomes, Ms. Pedro Henrique, Ms. Paulo Victor, Ms. Hugo Bragueroli e Giovana Guedes, pelo apoio no dia a dia de laboratório, pela amizade, troca de conhecimentos e incentivo contínuo, que contribuíram muito para minha evolução como químico.

Ao meu orientador, Dr. Pierre Mothé Esteves, expresso minha profunda gratidão. Uma persona ímpar, que desde a primeira apresentação das linhas de pesquisa me chamou a atenção pelo entusiasmo com que fala sobre química e seus bordões icônicos. Sua orientação foi essencial para guiar e clarear minhas ideias, tornando possível a concretização desta dissertação.

Agradeço também ao meu coorientador, Dr. João Monnerat, e ao Laboratório de Intensificação de Processos e Catálise (LIPCAT/UFRJ), em especial à Ms. Julia Telles, ao Dr. Alexandre Young e ao Dr. Luís Bordini, pelo suporte técnico e científico nos experimentos com micro-ondas e nas análises de adsorção-dessorção de N₂, Ar e CO₂.

Estendo meus agradecimentos ao Dr. Juan Carlos Tenorio (IF-UFRJ) e à Dra. Cristiane de Souza Cardoso (IQ-UFRJ) pelas análises de difração de raios X, fundamentais para a caracterização dos materiais obtidos.

Ao Dr. Michael Nazarkovsky (DEQM, PUC-Rio) pelas análises realizadas com o método Nguyen-Do modificado, cuja colaboração foi de grande relevância para os resultados apresentados.

Agradeço ainda a todo o grupo de pesquisa Interlab pelo ambiente, pelo apoio e pelas contribuições, diretas e indiretas, que fortaleceram o desenvolvimento deste trabalho.

Por fim, agradeço ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq) pelo apoio financeiro, essencial para a viabilização desta pesquisa.

*“Cantando a vida, minha e dos meus,
Querendo um caminho pra fugir do breu, e mais nada”*

Rashid, “Se tudo der errado amanhã” (2018).

RESUMO

Os materiais reticulares orgânicos, ou COFs (do inglês, *Covalent Organic Framework*) possuem uma alta área específica, devido aos poros formados pela sua organização estrutural, a partir dos quais podem ser utilizados em diversas aplicações — como captura de gases, catálise e filtragem. Entretanto, apesar dos bons resultados nas aplicações às quais foram submetidos, ainda há um descompasso entre o uso dos COFs no ambiente acadêmico e sua implementação em escala industrial. Um dos principais empecilhos é o longo tempo de síntese, em geral 72 horas, o que resulta em uma baixa taxa de formação do material, devido ao uso dos métodos tradicionais. Com isso, este trabalho apresenta a otimização na preparação dos COFs visando a redução no tempo de reação, mantendo um rendimento equivalente ao método usual. O COF RIO-12 e TPB-DMTP-COF, escolhidos por serem distintos quanto ao tamanho de poro, foram produzidos através da síntese assistida por micro-ondas por meio da condensação entre os blocos de construção 1,3,4-triformilresorcinol e hidrato de hidrazina ou cloridrato de hidrazina, para o RIO-12; e entre os blocos 1,3,5-Tris(4-aminofenil)benzeno e 2,5-dimetoxitereftalaldeido, no caso do TPB-DMTP. Os COFs foram caracterizados por difração de raios X em pó (PXRD) e através da adsorção-dessorção de N₂ (77 K) e Ar (87K) utilizando o refinamento Pawley; e os métodos Brunauer-Emmett-Teller (BET), NL-DFT e Nguyen-Do a fim de avaliar, respectivamente, das propriedades estruturais e texturais dos materiais obtidos em função da redução do tempo de reação, bem como comparar as diferentes metodologias empregadas. Além disso, foi avaliada a capacidade de adsorção de CO₂ do RIO-12 obtido em diferentes condições de síntese. Através desta abordagem, foi possível reduzir o tempo de síntese do TPB-DMTP de três dias para 3 h com rendimento de 63% e área de 2163 m²/g. No caso do RIO-12, a redução foi mais significativa: de três dias com 901 m²/g de área e rendimento de 77%, para 15 minutos, com 741 m²/g de área e um rendimento de 60%. Destaca-se ainda a elevada capacidade de adsorção de CO₂ apresentada pelo RIO-12 sintetizado em 15 minutos. Assim, os resultados demonstram a viabilidade de se obter COFs com alta cristalinidade e área superficial por meio de síntese assistida por micro-ondas, possibilitando uma redução de até 99% no tempo de reação, sem prejuízo no rendimento — o que representa um avanço importante rumo à viabilização da produção em escala industrial.

Palavras-chave: Covalent Organic Frameworks. Síntese assistida por micro-ondas. RIO-12. TPB-DMTP-COF. Captura de CO₂ por adsorção.

ABSTRACT

Covalent Organic Frameworks (COFs) are materials with high specific surface area due to the pores formed by their structural organization, which allows them to be used in various applications — such as gas capture, catalysis and filtration. However, despite the good results in the applications, there is still a gap between the use of COFs in academic environments and their industrial implementation. One of the main obstacles is the long synthesis time, generally 72 hours, which results in a low rate of material formation due to the use of traditional methods. Thus, this work presents an optimization in the preparation of COFs aiming to reduce the reaction time while maintaining a yield equivalent to the traditional method. RIO-12 and TPB-DMTP-COF, chosen for their differences in pore size, were produced through microwave-assisted synthesis via condensation between the building blocks 1,3,4-triformylresorcinol and hydrazine hydrate or hydrazine hydrochloride for RIO-12; and between the blocks 1,3,5-Tris(4-aminophenyl)benzene and 2,5-dimethoxyterephthalaldehyde, in the case of TPB-DMTP. The COFs were characterized by powder X-ray diffraction (PXRD) and by N₂ (77 K) and Ar (87 K) adsorption-desorption using Pawley refinement; and the Brunauer–Emmett–Teller (BET), NL-DFT and Nguyen-Do methods in order to evaluate the structural and textural properties of the materials as a function of the reduction in reaction time, as well as to compare the different methodologies employed. In addition, this study evaluated the CO₂ adsorption capacity of RIO-12 synthesized under different conditions. Through this approach, it was possible to reduce the time of the reaction of TPB-DMTP from three days to 3 hours with a yield of 63 % and surface area of 2163 m²/g. In the case of RIO-12, the reduction was more significant: from three days with 901 m²/g of surface area and 77 % yield to 15 minutes, with 741 m²/g of surface area and a 60 % yield. The high CO₂ adsorption capacity shown by the RIO-12 synthesized in 15 minutes is also noteworthy. Thus, the results demonstrate the feasibility of obtaining COFs with high crystallinity and surface area through microwave-assisted synthesis, enabling a reduction of up to 99 % in reaction time without compromising yield — which represents an important step towards enabling large-scale production.

Keywords: Covalent Organic Frameworks. Microwave-assisted synthesis. RIO-12. TPB-DMTP-COF. CO₂ capture by adsorption.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 – Simetria dos blocos de construção (Monômeros) e Rede dos COFs 2D e 3D.	17
Figura 2 – Tipos de empilhamentos dos COFs.....	18
Figura 3 – Síntese do COF-1 similar a síntese do anidrido de boroxina, ambos por desidratação.	20
Figura 4 – Síntese do COF-5 pela condensação entre os blocos BDBA e HHTP.....	21
Figura 5 – Polímero formado a partir do 1,3,5,7-desidroadamantano.....	22
Figura 6 – Tipos de isotermas de fisissorção, de acordo com a classificação da IUPAC.	24
Figura 7 – Imagem de microscopia de tunelamento por varredura do material COF-5 crescido sobre uma superfície de Ag(111), com sua estrutura porosa hexagonal.	25
Figura 8 – Síntese do COF-300 e sua estrutura tridimensional.	26
Figura 9 – Síntese do COF-LZU1	27
Figura 10 – a) Esquema de síntese do TPB-DMTP-COF; b) porcentagem residual do COF após uma semana em diversos solventes; c) PXRD do material antes e depois do tratamento em solventes.	28
Figura 11 – A) Representação Esquemática da Síntese do COF Ligado por Azina (Py-Azine COF); B) Vistas Superior e Lateral da Estrutura de Empilhamento AA do Py-Azine COF.	29
Figura 12 – Síntese do RIO-11, RIO-12 e RIO-13.....	30
Figura 13 – Ligações de hidrogênio intracamadas estabilizando o COF 2D RIO-12.	31
Figura 14 – As diversas aplicações para os COFs.....	32
Figura 15 – Estrutura de equilíbrio do CO ₂ adsorvido nas estruturas RIO-10, -11, -12 e -13. Para RIO-11 e RIO-12, dois diferentes sítios de adsorção foram explorados. Para o RIO-13 o sítio de N ficou inviabilizado pela ligação de H.	33
Figura 16 – Imagens de MEV da zeólita Silicalite-1 obtida por a) micro-ondas; e por b) método de aquecimento convencional.	38
Figura 17 – Difratogramas da zeólita Silicalite-1 obtida por (A) micro-ondas em (a) 10 min; (b) 30 min; (c) 1 h; (d) 2h; (e) 3h; e (f) 4h; e por (B) método convencional em (a) 3h; (b) 5h; (c) 10 h; (d) 65h; (e) 90h; e (f) 100h.	38
Figura 18 – Coloração do TFR ao final da reação indo de incolor para amarelada.	42

Figura 19 – Passo a passo da síntese do TAPB: A) refere-se a etapa de troca de atmosfera por N ₂ ; B) a mudança de coloração após o refluxo; C) o material filtrado junto com cloreto estanhoso; D) o material obtido após extração com acetona e o processo de rotaevaporação.....	44
Figura 20 – Primeira etapa da síntese do DMTA. Sistema usado para produzir o 1,4-bis(clorometil)-2,5-dimetoxibenzeno, intermediário do DMTA, através do borbulhamento de HCl em um meio reacional contendo 1,4-dimetóxi-benzeno.	47
Figura 21 – Última etapa da síntese do DMTA: a) produto DMTA formado, durante o processo de filtragem; b) a última etapa da síntese do DMTA, produzido a partir do 1,4-bis(clorometil)-2,5-dimetoxibenzeno.	47
Figura 22 – Reatores utilizados na síntese tradicional aquecida por banho de óleo. ..	49
Figura 23 – Representação da síntese do RIO-12 assistia por micro-ondas e pela via tradicional.	49
Figura 24 – Representação da síntese do TPB-DMTP-COF assistia por micro-ondas e pela via tradicional.....	51
Figura 25 – Micro-ondas <i>Discovery 2.0 (CEM)</i> à esquerda e <i>Flexrowave</i> à direita.....	52
Figura 26 – Os diferentes tipos de reatores usados pelo <i>Flexrowave</i> e <i>Discovery 2.0</i> , respectivamente	53
Figura 27 – Códigos utilizados para simplificar a referência de cada síntese.	53
Figura 28 – Aspecto do RIO-12 sintetizado em micro-ondas, ao final da reação, durante filtragem e ao final de todo processo.....	56
Figura 29 – Aspecto do TPB-DMTP-COF sintetizado em micro-ondas, ao final da reação e ao final de todo processo.	57
Figura 30 – Estrutura porosa do COF RIO-12 em perspectiva.	58
Figura 31 – Análise por FT-IR comparando as bandas de carbonila do bloco de construção (TFR) com as bandas de imina dos RIO-12.....	59
Figura 32 – Difratogramas do RIO-12 Empilhado e 3D para avaliar o deslocamento 2θ e aumento da intensidade em função do aumento do tempo de reação, respectivamente ..	60
Figura 33 – Tamanho do Cristalito do RIO-12 em Função do Tempo de Reação.	62
Figura 34 – Análises texturais de adsorção e dessorção em N ₂ (77 K) e Ar (87 K) para RIO-12 sintetizados em tempos variados. Os materiais A-F possuem a mesma escala (0-400); G varia de 0-700. Pontos preenchidos referem-se à adsorção e pontos vazios a dessorção.....	64
Figura 35 – Área específica do RIO-12 em função do tempo de reação.	65

Figura 36 – Volumes de Micro, Meso e Macroporos do RIO-12, calculador por <i>NL-DFT</i>	66
Figura 37 – Distribuição do tamanho do RIO-12 de poros pelo volume.	67
Figura 38 – Representação do RIO-12 visto no plano e horizontalmente com seu Diâmetro de Poro calculado por <i>NL-DFT</i> e Distância Interlamelar determinada pela equação de Bragg, respectivamente.....	68
Figura 39 – Análise Nguyen-Do do RIO-12. Informa a variação das propriedades texturais: volume total de poros (Vp), volume de micro, meso e macro poros e raio médio dos poros (Rave).	69
Figura 40 – Distribuição e contribuição de cada tipo de poros do RIO-12 pelo volume, pelo método Nguyen-Do.	70
Figura 41 – Representação dos poros e cavidade formados nas estruturas dos COFs	71
Figura 42 – Análise percentual dos três tipos de poros ou cavidades formadas no material.	72
Figura 43 – Análise Nguyen-Do do RIO-12 mostrando o percentual de micro, meso e macroporos e suas respectivas áreas superficiais.	73
Figura 44 – Difratograma 3D de diferentes condições de síntese do RIO-12. A primeira letra são para referenciar o modelo do micro-ondas (Ethos (E) ou Flexiwave (F)); fibra ótica (FO) ou infravermelho (IV) referem-se ao monitoramento de temperatura utilizado; (A) Caso tenha agitação.....	74
Figura 45 – Comparação entre os difratogramas das sínteses do RIO-12 com cloridrato e seus análogos com hidrazina.	75
Figura 46 – (A) Análises texturais de adsorção e dessorção em N ₂ (77 K) e Ar (87 K) para RIO-12 sintetizados com cloridrato de hidrazina por micro-ondas e método tradicional. (B-D) Distribuição de poros por <i>NL-DFT</i>	76
Figura 47 – Representação do TPB-DMTP-COF em perspectiva.....	77
Figura 48 – Análise por FT-IR comparando as bandas de carbonila do bloco de construção (DMTA) e das aminas (TAPB) com os espectros do TPB-DMTP-COF.....	78
Figura 49 – Difratograma empilhado dos TPB-DMTP-COF simulado e em função do tempo de reação.	79
Figura 50 – Análises texturais de adsorção e dessorção em N ₂ (77 K) para TPB-DMTP-COF sintetizados em 3 horas em micro-ondas. Pontos preenchidos referem-se à adsorção e pontos vazios a dessorção.....	80

Figura 51 – Análise Nguyen-Do do TPB-DMTP-COF. Informa a variação das propriedades texturais: volume total de poros (Vp), volume de micro, meso e macro poros e raio médio dos poros (Rave).....	81
Figura 52 – Análise Nguyen-Do do TPB-DMTP-COF mostrando o percentual de micro, meso e macroporos e suas respectivas áreas superficiais.....	81
Figura 53 – Representação de uma célula unitária do material RIO-12, mostrando uma unidade poro no interior de cada célula.....	83
Figura 54 – Adsorção de CO ₂ do material RIO-12 em mmol de CO ₂ por grama de material e mol por mol de poro.	84
Figura 55 – Adsorção Máxima de CO ₂ para os RIO-12 analisados.	84
Figura 56 – Estrutura de repetição do RIO-12 com possíveis defeitos nas suas formações (circunferências pontilhadas).	85
Figura 57 – Reprocessamento do TPB-DMTP-COF para aumentar a cristalinidade do material.	87
Figura 58 – Difratogramas antes (A e C) e depois (B e D) do reprocessamento do TPB-DMTP-COF.	88
Figura 59 – Espectro ¹ H RMN em CDCl ₃ do TAPB.....	93
Figura 60 – Espectro ¹³ C RMN em CDCl ₃ do TAPB.	93
Figura 61 – Espectro ¹ H RMN em CDCl ₃ do DMTA.....	94
Figura 62 – Espectro ¹³ C RMN em CDCl ₃ do DMTA.....	94
Figura 63 – Espectro ¹ H RMN em DMSO-d6 do TFR.....	95
Figura 64 – Refinamento do RIO-12 24(C-IV-A).	95
Figura 65 – Refinamento do RIO-12 30(T-TB-A).	96
Figura 66 – Refinamento do RIO-12 42(F-IV).	96
Figura 67 – Refinamento do RIO-12 44(F-IV).	97
Figura 68 – Refinamento do RIO-12 51(F-IV).	97
Figura 69 - Refinamento do RIO-12 60(F-IV).	98
Figura 70 – Refinamento do RIO-12 60(F-IV).	98

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Condições de síntese solvotérmica tradicionais para diferentes COFs.	35
Tabela 2 - Resumo dos tipos de síntese de COF realizadas até o momento.....	36
Tabela 3 - Resumo de Síntese de COFs em micro-ondas.....	39
Tabela 4 – Resumo da variação das condições de síntese para o RIO-12.....	54
Tabela 5 - Resumo da variação das condições de síntese para o TPB-DMTP-COF ...	55
Tabela 6 - Correlação entre o tempo de reação e tamanho do cristalito do RIO-12. Obtido pelo pico de difração referente ao plano (100); β é o <i>FWHM</i> , L é o tamanho do cristalito (Å); e Tempo de reação em horas.....	61
Tabela 7 - Valores de distância interpla (d) do RIO-12, em ångströms (Å).	63
Tabela 8 – Resumo e comparação das adsorções de CO ₂ máximas obtidas neste trabalho e na literatura.	86

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	17
1.1	COFs: DOS ASPECTOS FUNDAMENTAIS E AOS AVANÇOS TECNOLÓGICOS	19
1.2	SÍNTESE DE COFs: DESAFIOS E MÉTODOS	34
2	OBJETIVOS	40
3	METODOLOGIA	41
3.1	SÍNTESE DOS COFs	41
3.1.1	Síntese dos Blocos de Construção	41
3.1.1.1	<i>Síntese do Bloco 1,3,5-triformilresorcinol (TFR)</i>	41
3.1.1.2	<i>Síntese do Bloco 1,3,5-Tris(4-aminofenil)benzeno (TAPB)</i>	43
3.1.1.3	<i>Síntese do Bloco 2,5-dimetoxitereftalaldeído (DMTA)</i>	45
3.1.2	Síntese dos COFs Solvotérmica Tradicional	48
3.1.2.1	<i>Síntese Tradicional do RIO-12</i>	48
3.1.2.2	<i>Síntese Tradicional do TPB-DMTP-COF</i>	50
3.1.3	Síntese de COFs Assistida por Micro-ondas	51
3.1.3.1	<i>Síntese do RIO-12 assistida por Micro-ondas</i>	55
3.1.3.2	<i>Síntese do TPB-DMTP-COF assistida por Micro-ondas</i>	56
4	RESULTADOS E DISCUSSÕES	58
4.1	OTIMIZAÇÃO DA SÍNTESE DO RIO-12	58
4.2	OTIMIZAÇÃO DA SÍNTESE DO TPB-DMTP-COF	77
4.3	ADSORÇÃO DE CO ₂	82
5	REPROCESSAMENTO DO TPB-DMTP-COF	87
6	CONCLUSÕES E PERSPECTIVAS	89
7	MATERIAIS E MÉTODOS	90
7.1	EQUIPAMENTO MICRO-ONDAS	90

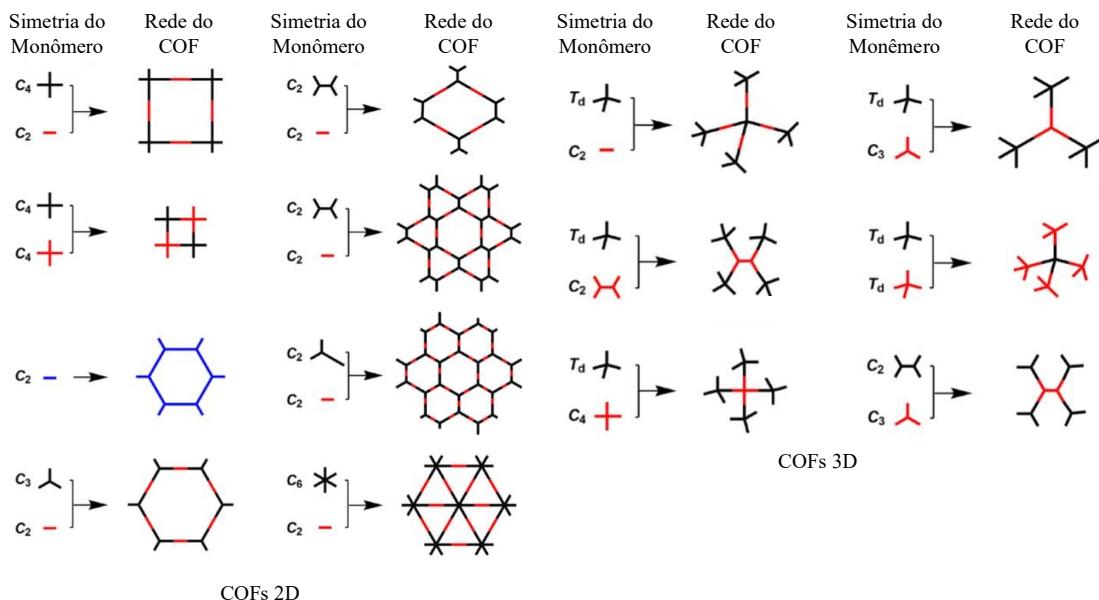
7.2	ESPECTROSCOPIA DE INFRAVERMELHO POR TRANSFORMADA DE FOURIER	90
7.3	DIFRAÇÃO DE RAIOS X EM PÓ	90
7.4	REFINAMENTO, DISTÂNCIA INTERPLANO E TAMANHO MÉDIO DO CRISTALITO	90
7.5	ISOTERMAS DE FISSORÇÃO	91
7.6	ÁREA ESPECÍFICA E DISTRIBUIÇÃO DE POROS	91
INFORMAÇÕES SUPLEMENTARES		93
REFERÊNCIAS		99

1 INTRODUÇÃO

Desde a primeira década do século XXI, diversos grupos de pesquisa vêm demonstrando interesse pelos materiais reticulares totalmente orgânicos baseados em ligações covalentes, conhecidos como COFs (*Covalent Organic Frameworks*). Essa classe de materiais se destaca por apresentar alta área específica, resultado direto dos poros uniformes formados por sua organização estrutural altamente ordenada.

Os COFs são, em essência, polímeros cristalinos construídos pela condensação de dois ou mais blocos de construção (monômeros), a partir dos quais um vasto número de combinações possíveis gera uma ampla variedade de estruturas. Como ilustrado na Figura 1, é possível combinar monômeros com geometrias variadas para formar redes de COFs com topologias quadrangulares, hexagonais, triangulares, entre outras. Quando os monômeros são planos e rígidos, o crescimento estrutural é restrito a uma forma bidimensional, levando à formação de camadas atômicas (2D) com periodicidade bem definida. À medida que essas camadas se organizam, formam-se estruturas porosas ordenadas (Lohse; Bein, 2018).

Figura 1 – Simetria dos blocos de construção (Monômeros) e Rede dos COFs 2D e 3D.

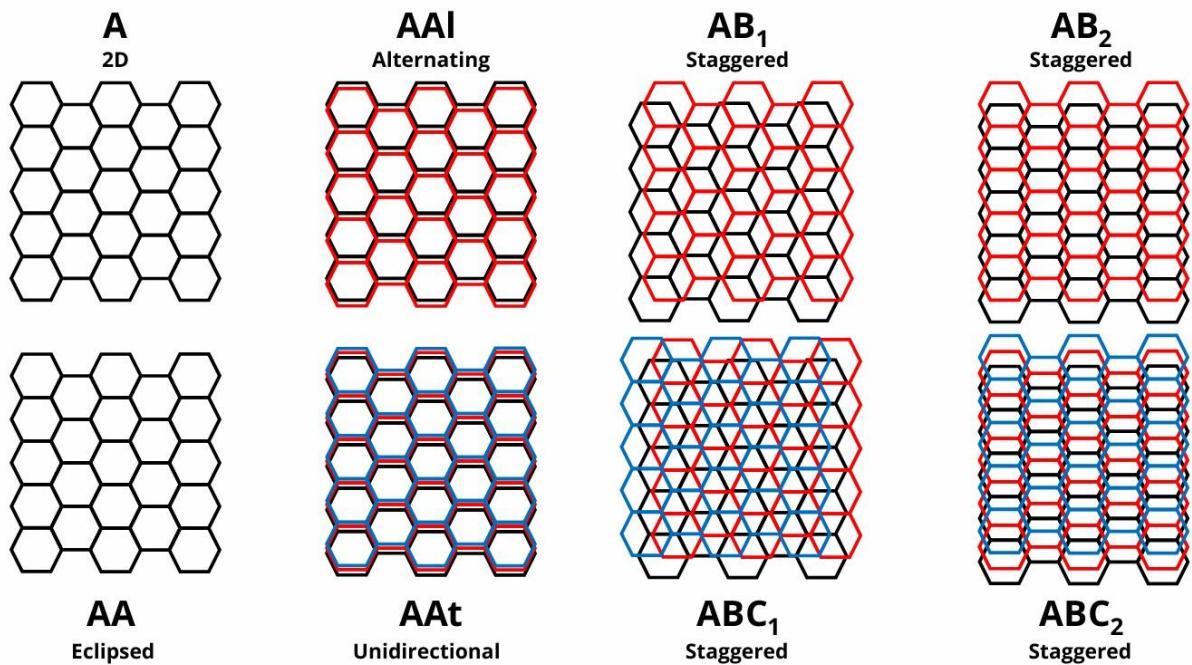


Fonte: Reimpresso e adaptado com permissão de Geng et al., (2020)

Direitos autorais 2020 American Chemical Society.

A maior parte dos monômeros utilizados na síntese de COFs são escolhidos de modo a terem sua estrutura rígida, plana e aromática, características que promovem a presença de interações $\pi-\pi$, as quais favorecem a sobreposição de camadas, de modo a maximizar essas interações, o que contribui não apenas para o crescimento ordenado no plano, mas também perpendicular a ele, podendo gerar nanotubos com estrutura definida pela rede do COF (Geng et al., 2020). O tipo de empilhamento entre as camadas formadas é um aspecto importante na organização estrutural do COF. Normalmente, observa-se empilhamento do tipo AA, em que as camadas se sobrepõem de forma coincidente ou levemente deslocadas, e do tipo AB, onde ocorre um deslocamento relativo entre as camadas sucessivas (Winkler; Kamencek; Zojer, 2021), na Figura 2 podem ser observados diferentes tipos de empilhamento, com a exceção da folha única (A) para uma rede hexagonal, além dos tipos já citados. Essa característica influencia diretamente propriedades como área específica, estabilidade estrutural, cristalinidade e acessibilidade aos poros, impactando o desempenho dos materiais em diferentes aplicações (Winkler; Kamencek; Zojer, 2021).

Figura 2 – Tipos de empilhamentos dos COFs.



Fonte: Reimpresso e adaptado com permissão de (Oliveira; Esteves, 2024)

Direitos autorais 2024 American Chemical Society.

Entretanto, apesar dos bons resultados obtidos nos avanços em laboratório para as mais diversas finalidades, ainda existe um descompasso entre o uso dos COFs no ambiente acadêmico e sua implementação em escala industrial. Um dos principais desafios é o longo tempo de síntese, que, em geral, pode chegar a 72 horas, resultando em baixa produtividade e custos elevados. Isso se deve, principalmente, à dependência de métodos solvotérmicos tradicionais, que, embora favoreçam a formação ordenada da rede covalente, tornam o processo menos viável economicamente para aplicações em larga escala. Entre as estratégias para superar essas limitações, destaca-se o uso de síntese assistida por micro-ondas, que já demonstrou, em outros sistemas, favorecer o aquecimento rápido e uniforme, promovendo uma nucleação mais acelerada e a formação de partículas menores e mais homogêneas (Jhung et al., 2007; Wada et al., 2001).

A alta área específica, estabilidade térmica, a estrutura porosa bem definida e a possibilidade de funcionalização química tornam os COFs excelentes materiais para diversas aplicações. Dentre as mais relevantes, destaca-se a captura e armazenamento de dióxido de carbono (CO_2), considerando seu impacto direto nas mudanças climáticas. Os COFs são candidatos promissores como adsorventes de CO_2 , tanto em condições de alta concentração quanto na captura direta do ar (*Direct Air Capture - DAC*) (Lyu et al., 2022; Maia et al., 2021). Assim, o desenvolvimento de rotas sintéticas mais rápidas e eficientes é essencial para viabilizar a aplicação desses materiais em estratégias de mitigação de gases de efeito estufa, conectando o avanço científico ao potencial uso industrial.

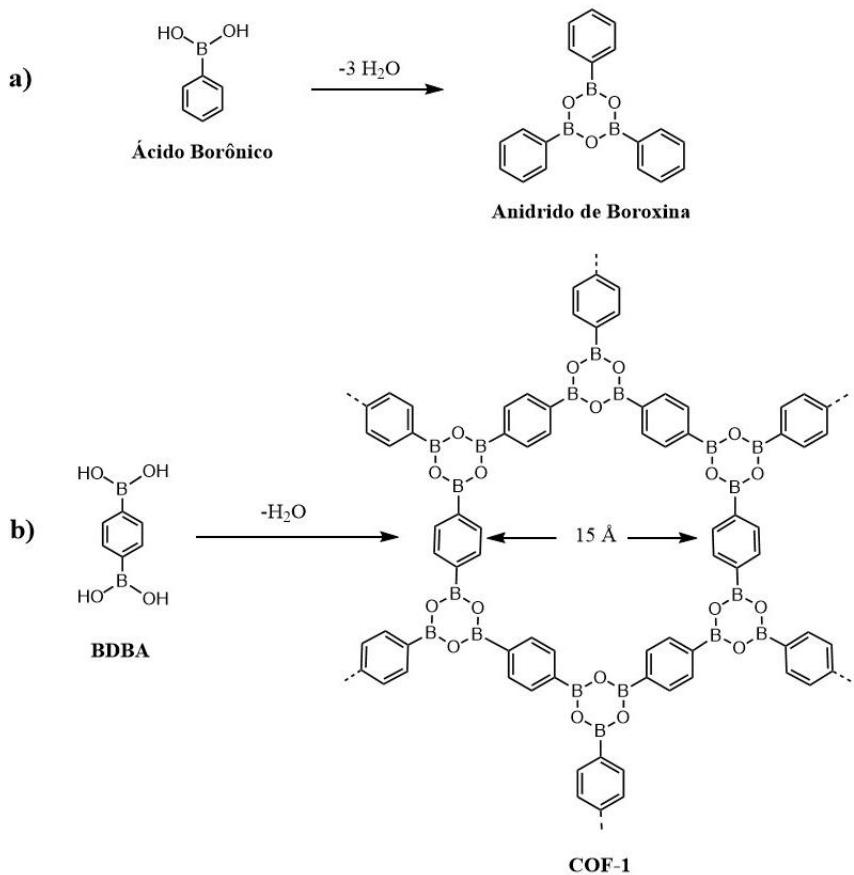
1.1 COFS: DOS ASPECTOS FUNDAMENTAIS E AOS AVANÇOS TECNOLÓGICOS

A química reticular, uma área recentemente desenvolvida na química orgânica, é definida como a ciência dedicada à construção de estruturas ordenadas e pré-determinadas, a partir de blocos de construção criteriosamente selecionados, que permitem a formação de arranjos estendidos, sustentados por sua rigidez estrutural e por ligações covalentes fortes (Yaghi et al., 2003; Yaghi; Kalmutzki; Diercks, 2019; Yaghi, 2016). O desenvolvimento da química reticular na síntese orgânica teve um avanço significativo em 2005, quando deu origem a um classe de materiais, chamadas ***Covalent Organic Frameworks (COFs)*** — materiais totalmente orgânicos, cristalinos e com estruturas porosas permanentes, compostos apenas por átomos leves (H, B, C, N, O e Si) e com uma alta área específica, obtidos a partir

da reação de desidratação de ácidos borônicos, resultando nos materiais conhecidos como **COF-1** e **COF-5** (Adrien P. Côté et al., 2005; Waller; Gándara; Yaghi, 2015;

O primeiro COF, conforme descrito no trabalho pioneiro de Côté, foi sintetizado por meio de uma abordagem em etapa única, baseada em uma condensação análoga à reação de desidratação do ácido borônico. Nesse processo, três unidades de ácido borônico sofrem trimerização, formando anéis de boroxina (B_3O_3), estruturas planas de seis membros, com liberação simultânea de três moléculas de água, conforme representado na Figura 3a. Na síntese do COF-1, utilizou-se o ácido 1,4-benzenodiborônico (*BDBA*, em inglês) em substituição ao ácido borônico monofuncionalizado. A partir de um mecanismo semelhante ao previamente descrito, obtém-se uma estrutura estendida hexagonal e plana, devido às interações intramoleculares entre os átomos de oxigênio da boroxina e os hidrogênios dos anéis aromáticos, conforme ilustrado na Figura 3b.

Figura 3 – Síntese do COF-1 similar a síntese do anidrido de boroxina, ambos por desidratação.

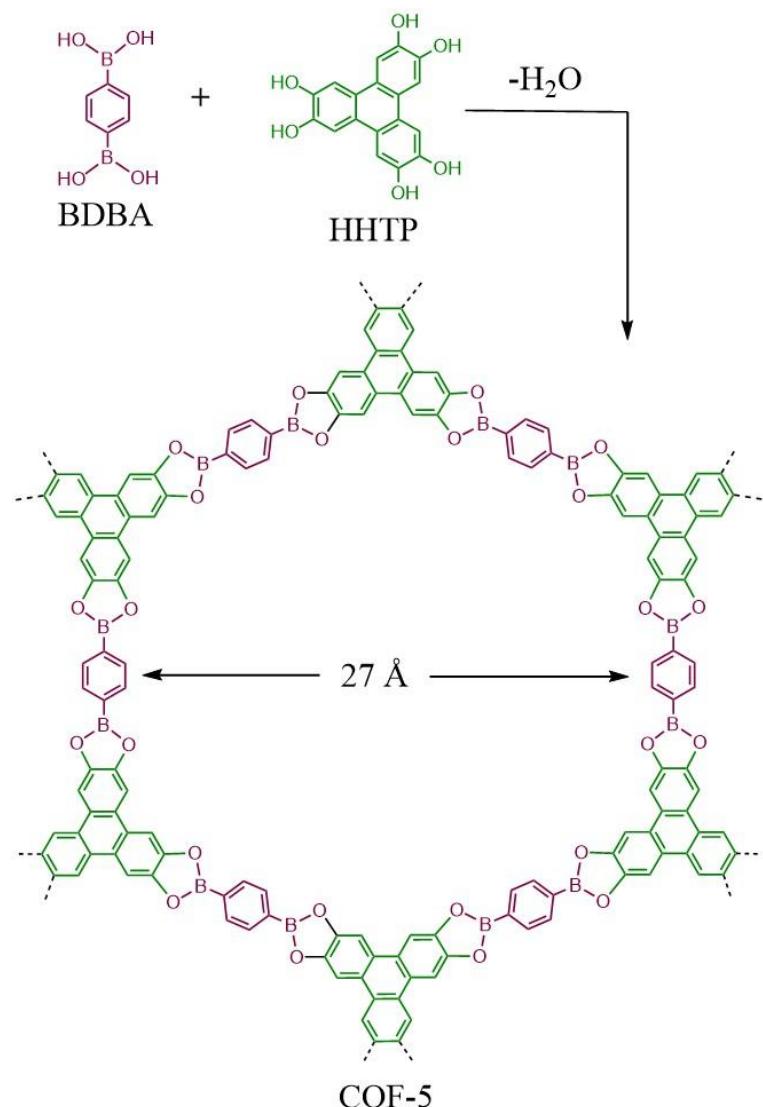


Fonte: Elaborado pelo autor, com base em Adrien P. Côté et al., (2005).

Assim como na síntese do material microporoso COF-1, o material mesoporoso COF-5 foi obtido por meio de um mecanismo semelhante, envolvendo a condensação entre o ácido

1,4-benzenodiborônico (*BDBA*) e o 2,3,6,7,10,11-hexahidroxitifeneno (*HHTP*) na proporção 3:2, conforme ilustrado na Figura 4. A síntese de ambos os materiais foi conduzida por um método solvotérmico, a 120 °C por 72 horas, em uma solução de mesitileno e dioxano, sob pressão, em tubo de vidro Pyrex ® selado. A baixa solubilidade do *BDBA* no meio reacional permitiu que a reação ocorresse de forma lenta e controlada, limitando a difusão do bloco de construção na solução, o que favorece a nucleação ordenada e, consequentemente, a formação de materiais com maior grau de cristalinidade. Além disso, o tubo selado manteve as moléculas de água no sistema reacional, favorecendo a reversibilidade da condensação, o que também contribui para o aumento da cristalinidade das estruturas formadas (Adrien P. Côté et al., 2005).

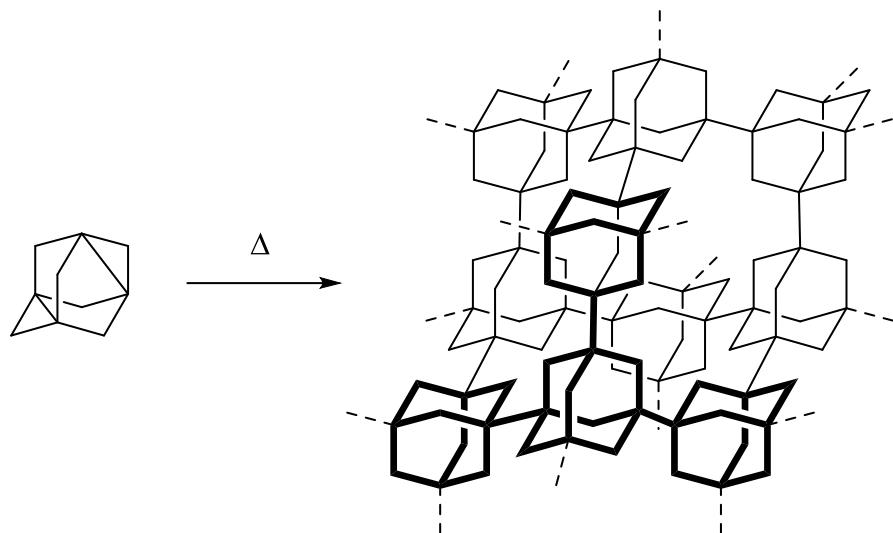
Figura 4 – Síntese do COF-5 pela condensação entre os blocos *BDBA* e *HHTP*.



Fonte: Elaborado pelo autor com base em Adrien P. Côté et al., (2005)

Nosso grupo descobriu os COFs accidentalmente em 2004, enquanto investigava o polímero formado de maneira inesperada a partir do 1,3,5,7-desidroadamantano. O Prof. Esteves percebeu que havia sido potencialmente formado um equivalente poroso de uma zeólita, porém orgânico — o que mais tarde passou a ser conhecido como um COF, como pode ser observado na Figura 5.

Figura 5 – Polímero formado a partir do 1,3,5,7-desidroadamantano.



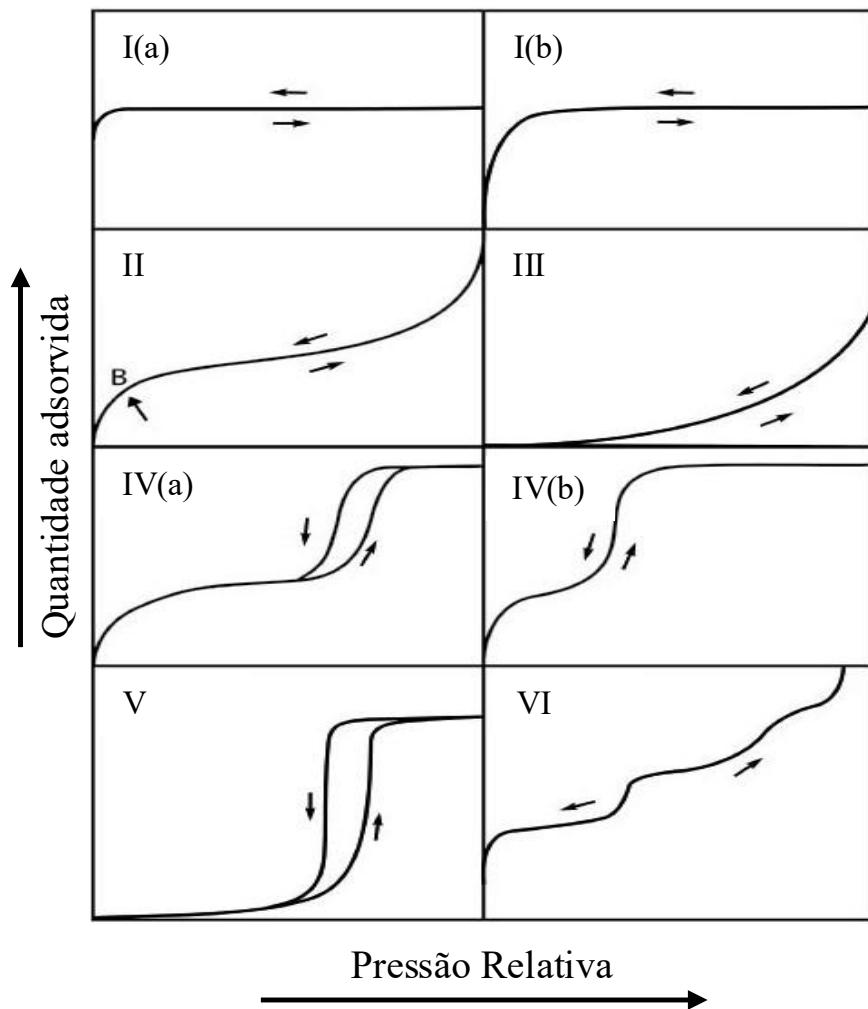
Fonte: Elaborado pelo autor com base em um trabalho não publicado do Prof. Esteves.

A complexidade química dos COFs exige caracterizações realizadas por meio de diversas técnicas analíticas (Akinnawo, 2023). A difração de raios X em pó (PXRD) é a principal técnica para avaliar a cristalinidade e a periodicidade da rede; a espectroscopia na região do infravermelho por transformada de Fourier (FT-IR) identifica grupos funcionais e confirma a formação das ligações desejadas. As microscopias eletrônicas de varredura (SEM) e de transmissão (TEM) fornecem informações sobre morfologia, organização e tamanho das partículas. A análise termogravimétrica (TGA) determina a estabilidade térmica, enquanto as análises por adsorção de gases, de onde são obtidas informações sobre a área específica e a porosidade, baseando-se no modelo de Brunauer–Emmett–Teller (BET) e a distribuição de poros (PSD), caracterizam a área específica e o diâmetro dos poros. Essas técnicas, embora não se limitem a elas, quando utilizadas em conjunto, possibilitam uma caracterização abrangente da estrutura, estabilidade térmica e propriedades texturais dos COFs (Akinnawo, 2023; Feng; Ding; Jiang, 2012; Yu et al., 2016).

O COF-1 foi obtido com rendimento de 71 % (calculado com base no *BDBA*), enquanto o COF-5 apresentou rendimento de 73 %. A cristalinidade de ambos os materiais foi confirmada por difração de raios X em pó (em inglês, *PXRD*), por meio da comparação entre os difratogramas experimentais aos dados simulados. O COF-1 apresentou melhor correspondência com o modelo de empilhamento do tipo AB, semelhante ao observado em folhas de grafite (Bernal, 1924), ao passo que o COF-5 exibiu padrão de difração compatível com um empilhamento eclipsado do tipo AA. Além do tipo de empilhamento, a distância entre as camadas do COF-1 foi determinada em 3,3284 Å, valor próximo ao observado no grafite (3,3481 Å). Para o COF-5, essa distância foi estimada em 3,4602 Å. Ambas as distâncias foram calculadas com base na equação de Bragg (Bragg; Bragg, 1913). Os parâmetros de célula unitária foram obtidos por meio do método de refinamento de Le Bail (Le Bail; Duroy; Fourquet, 1988) uma vez que a quantidade de picos observados foi insuficiente para a aplicação do método de Rietveld (Adrien P. Côté et al., 2005).

A caracterização por espectroscopia na região do infravermelho com transformada de Fourier (FTIR) revelou bandas características dos anéis de boroxina e dos ésteres boronatos, além da atenuação das bandas correspondentes aos grupos hidroxila, corroborando a formação das ligações estruturais nos materiais. A análise textural foi realizada por meio da técnica de adsorção-dessorção de N₂, sendo obtidas isotermas do Tipo I para o COF-1 e do Tipo IV para o COF-5, de acordo com a classificação da IUPAC (Thommes et al., 2015), como está categorizado na Figura 6. As áreas específicas, determinadas pelo modelo de Brunauer-Emmett-Teller (BET) (Brunauer; Emmett; Teller, 1938), foram de 711 m² g⁻¹ e 1590 m² g⁻¹, respectivamente, para o COF-1 e COF-5.

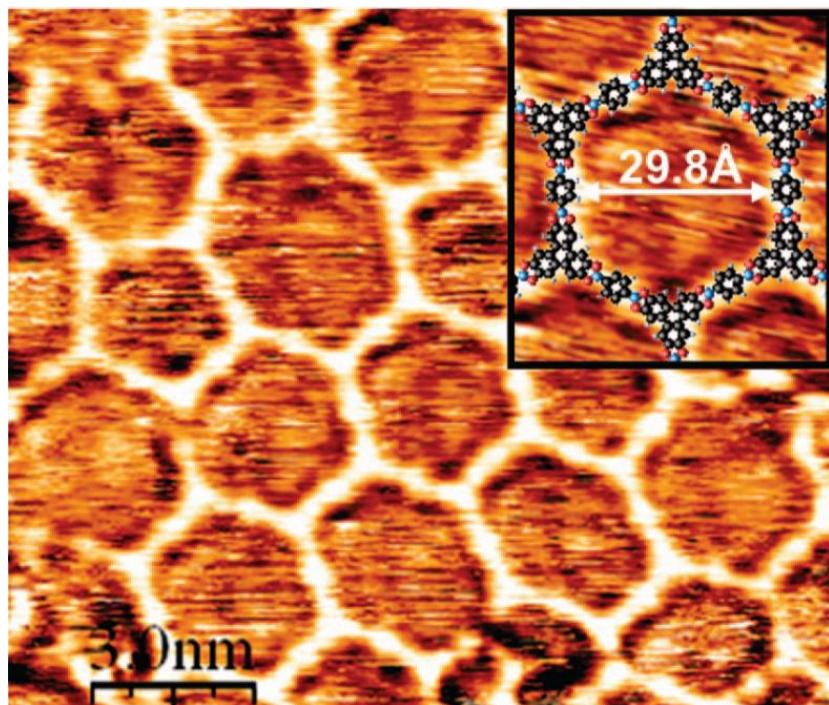
Figura 6 – Tipos de isotermas de fisissorção, de acordo com a classificação da IUPAC.



Fonte: Modificado pelo autor com base em Thommes et al., (2015).

Para o COF-1, a fração de área correspondente a microporos, estimada pelo método *t*-plot (Jean Rouquerol et al., 2002), foi de 83 %. A distribuição de tamanho de poros, obtida por meio da teoria funcional da densidade no localizada (*NL-DFT*) (Ravikovich et al., 2000), indicou, para o COF-1, a presença de poros com diâmetros entre 6 e 12 Å, enquanto o COF-5 apresentou poros com largura predominante de 27 Å, confirmando a natureza microporosa e mesoporosa desses materiais, respectivamente. Em apoio a esses dados, a estrutura de repetição hexagonal do COF-5 foi comprovada por microscopia de tunelamento por varredura (em inglês, *STM*), no estudo de Zwaneveld et al., (2008), validando a dimensão de suas cavidades porosas e o modelo estrutural previsto, conforme ilustrado na Figura 7.

Figura 7 – Imagem de microscopia de tunelamento por varredura do material COF-5 crescido sobre uma superfície de Ag(111), com sua estrutura porosa hexagonal.



Fonte: Reimpresso com permissão de Zwaneveld et al. (2008).

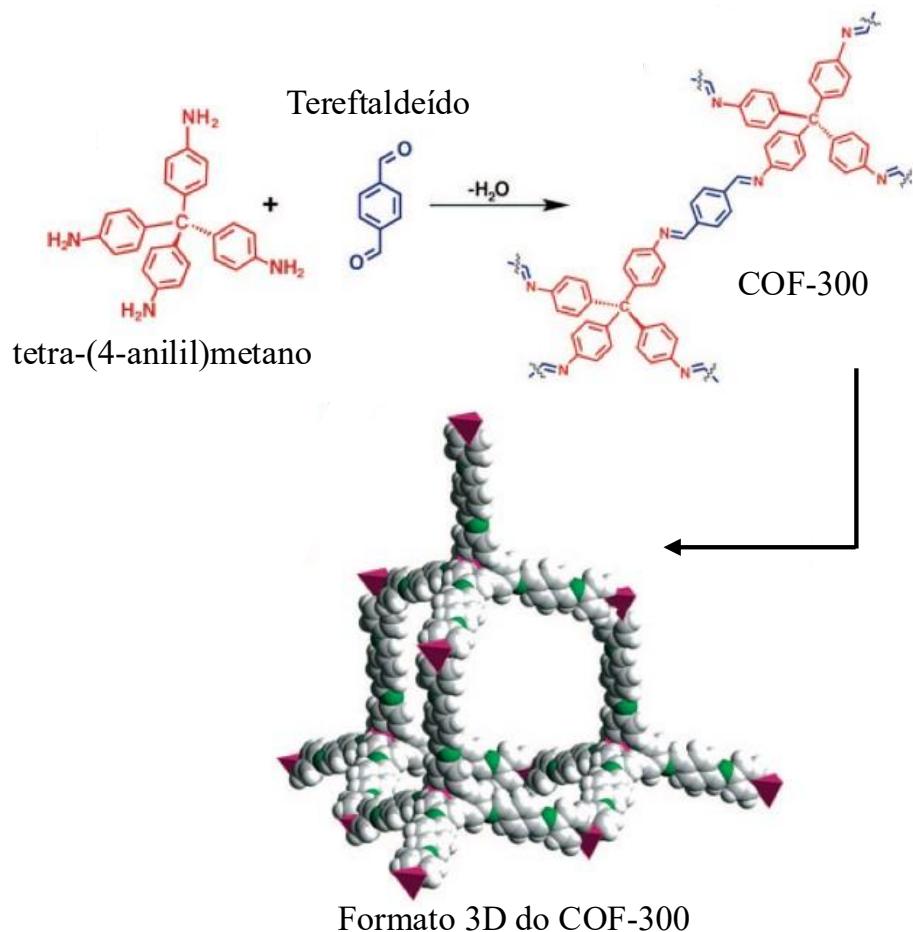
Direitos autorais 2008 American Chemical Society.

A estabilidade e a alta cristalinidade dos COFs são, normalmente, determinadas pela força das ligações químicas entre seus blocos de construção. Ligações mais estáveis tendem a apresentar menor reversibilidade durante o processo de formação do material, resultando em menor cristalinidade relativa; o oposto também é verdadeiro, uma vez que essas propriedades costumam se manifestar em detrimento uma da outra (Geng et al., 2020). Essa relação é regida pelo conceito de química dinâmica covalente (DCC), que equilibra reversibilidade e estabilidade na formação de redes ordenadas (Rowan et al., 2002). Nesse sentido, a alta reversibilidade das ligações do tipo boroxina (como no COF-1) e éster de boronato (como no COF-5) confere a esses materiais elevada cristalinidade. No entanto, essa característica os torna instáveis em ambientes úmidos ou próticos, uma vez que a presença de água promove a reação reversa por hidrólise, quebrando os anéis de cinco membros e regenerando os blocos de construção originais (Lanni et al., 2011; Du et al., 2013). Essa limitação representa um dos principais obstáculos ao uso de COFs com ligações de boro em aplicações como armazenamento e separação de gases (Du et al., 2013; Geng et al., 2020).

Em contrapartida, os COFs com ligações imina ($\text{C}=\text{N}$, ou base de Schiff) apresentam maior estabilidade hidrolítica em comparação àqueles com ligações de boro, devido à menor

reversibilidade associada à maior força dessas ligações (Geng et al., 2020). O primeiro COF formado por ligações imina, denominado COF-300, foi sintetizado em 2009 por meio de uma reação de desidratação entre o bloco de construção amino tetra-(4-anilil)metano (TAPM) e o dialdeído (BDA), como ilustrado na Figura 8. Essa reação resultou em um material com estrutura microporosa tridimensional (3D), diâmetro de poro de 7,2 Å, área específica de $1360\text{ m}^2\text{ g}^{-1}$ e estabilidade térmica de 490 °C (Uribe-Romo et al., 2009).

Figura 8 – Síntese do COF-300 e sua estrutura tridimensional.



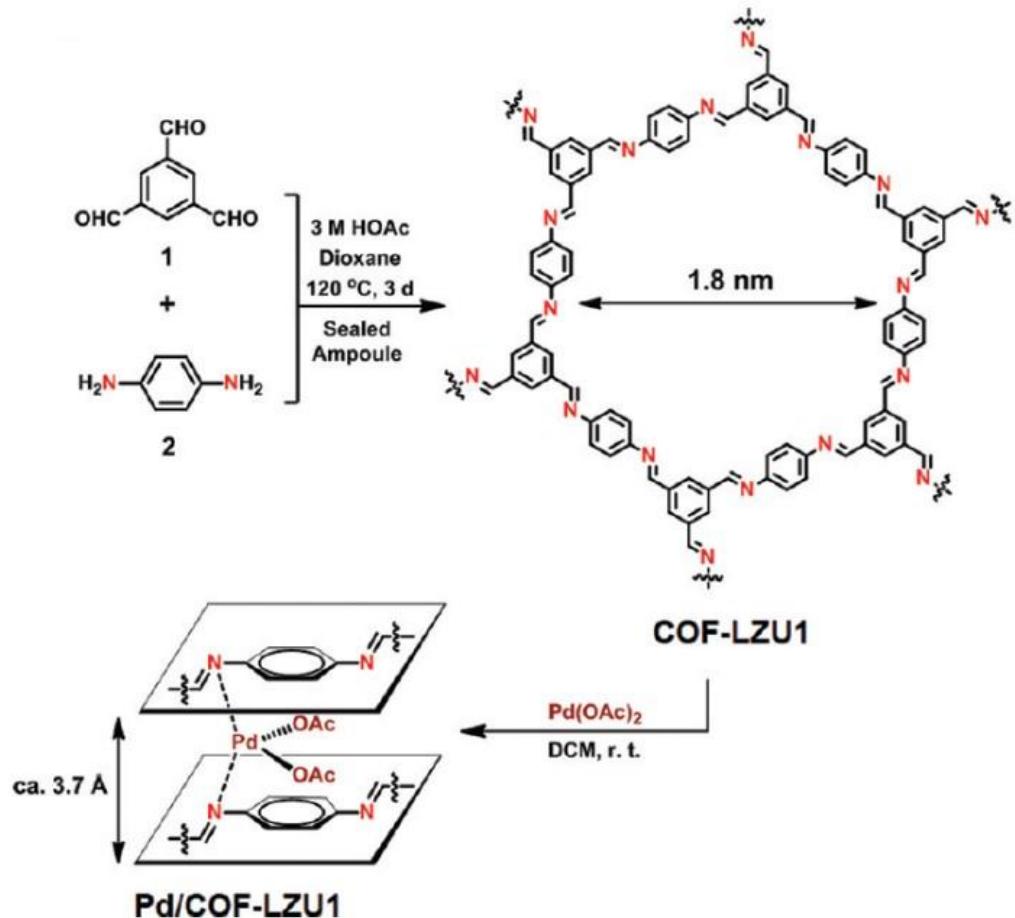
Fonte: Reimpresso e adaptado com permissão de Uribe-Romo et al., (2009).

Direitos autorais 2009 American Chemical Society.

Em 2011, Ding et al. relataram a síntese do primeiro COF bidimensional (2D) baseado em ligações imina, Figura 9, motivados pela ampla aplicação das bases de Schiff como ligantes na química de coordenação, dada sua afinidade com diversos íons metálicos. Além disso, COFs contendo esse tipo de ligação demonstraram elevada robustez estrutural, apresentando estabilidade frente à maioria dos solventes orgânicos e à água, características desejáveis para o uso desses materiais como suportes catalíticos (Ding et al., 2011). Embora o

COF-300 também seja formado por ligações imina, sua estrutura tridimensional do tipo diamantoide dificulta a interação dos íons metálicos com os sítios de coordenação, comprometendo sua eficiência nesse contexto. Para contornar essa limitação, Ding e colaboradores sintetizaram o COF-LZU1, um material bidimensional com espaçamento entre camadas de 3,7 Å e área específica de $410 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ (Ding et al., 2011).

Figura 9 – Síntese do COF-LZU1



Fonte: Reimpresso e adaptado com permissão de Ding et al., (2011).

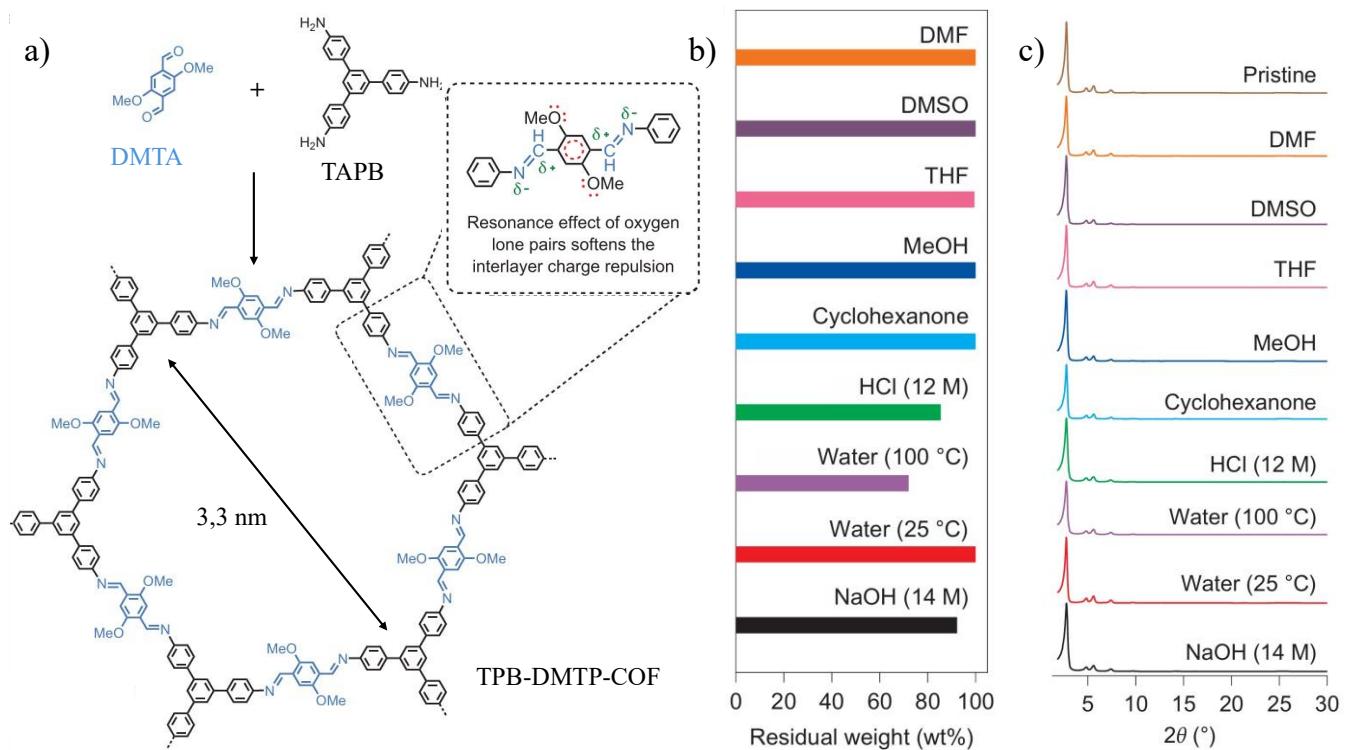
Direitos autorais 2011 American Chemical Society.

Os COFs bidimensionais (2D) apresentam estabilidade estrutural originada por dois principais fatores: a força das ligações covalentes, já mencionada, e as interações entre as camadas (Geng et al., 2020). Diferentemente das ligações covalentes, as interações intercamadas ocorrem por meio do empilhamento de sistemas aromáticos π e são diretamente proporcionais à formação de materiais cristalinos e porosos (Chen et al., 2013). Todavia, no caso de COFs baseados em ligações imina ($\text{C}=\text{N}$), a polarização dessas ligações gera carbonos parcialmente positivos, o que reduz a densidade eletrônica dos anéis fenólicos por

ressonância. Além disso, a repulsão eletrostática entre as ligações C=N contribui para a instabilidade do empilhamento, especialmente em estruturas hexagonais, nas quais cada poro contém até 12 ligações imina (Xu; Gao; Jiang, 2015).

Com a finalidade de reduzir as repulsões eletrônicas e melhorar a cristalinidade de COFs baseados em ligações de iminas, em 2015, Xu, Gao e Jiang propuseram a síntese de um material com grupos metoxila incorporados nas paredes dos poros. A estratégia visava estabilizar as interações entre as camadas por meio da doação eletrônica, via ressonância, dos pares de elétrons do oxigênio dos grupos metoxila para os anéis aromáticos eletronicamente deficientes. Essa abordagem resultou na formação do **TPB-DMTP-COF** (*TPB*: trifenilbenzeno; *DMTP*: dimetoxitereftaldeído), **um dos materiais utilizados neste trabalho**, cuja síntese será detalhada na seção de Metodologia. Esse COF apresentou alta cristalinidade, estabilidade térmica de até 400 °C, área específica (BET) de 2105 m² g⁻¹, diâmetro de poro de 33 Å e estabilidade química por até uma semana em diversos solventes orgânicos, além de em água, HCl 12 M e NaOH 14 M, conforme ilustrado na Figura 10.

Figura 10 – a) Esquema de síntese do TPB-DMTP-COF; b) porcentagem residual do COF após uma semana em diversos solventes; c) PXRD do material antes e depois do tratamento em solventes.

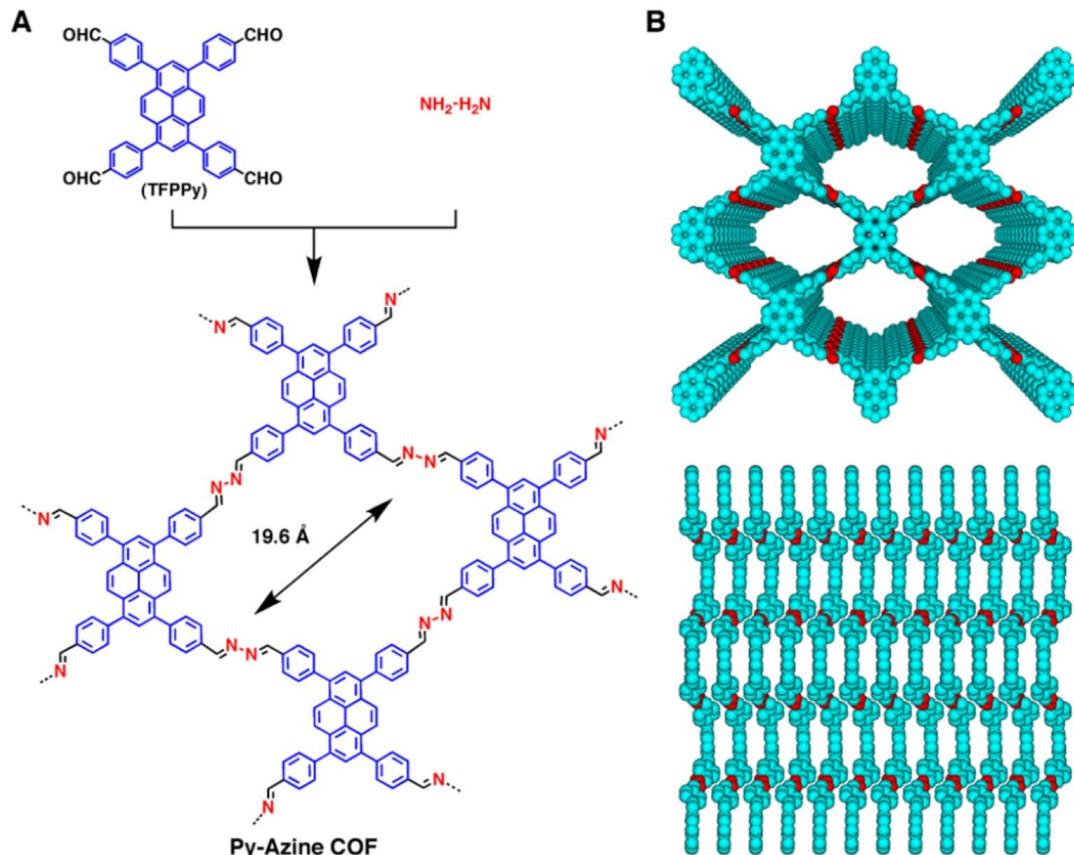


Fonte: Reimpresso e adaptado com permissão de (Xu; Gao; Jiang, 2015).

Direitos autorais 2015 Nature Chemistry.

Os COFs do tipo azina ($-\text{C}=\text{N}-\text{N}=\text{C}-$) apresentam estrutura semelhante à dos COFs de imina, mas são formados pela condensação entre hidrazina e polialdeídos (Machado et al., 2021). O primeiro material dessa classe, Py-Azine COF, foi sintetizado em 2013 por Dalapati et al., por meio da reação entre hidrazina e o 1,3,6,8-tetrakis(4-formilfenil)pireno (TFPPy). Como a hidrazina é uma molécula menos volumosa do que as aminas comumente utilizadas, seu uso favoreceu o empilhamento regular das camadas bidimensionais, resultando em uma arquitetura 2D com empilhamento do tipo AA. Essa organização permitiu a formação de microporos com diâmetro de 19,6 Å em uma estrutura rígida e altamente cristalina (Dalapati et al., 2013), conforme ilustrado na Figura 11.

Figura 11 – A) Representação Esquemática da Síntese do COF Ligado por Azina (Py-Azine COF); **B)** Vistas Superior e Lateral da Estrutura de Empilhamento AA do Py-Azine COF.

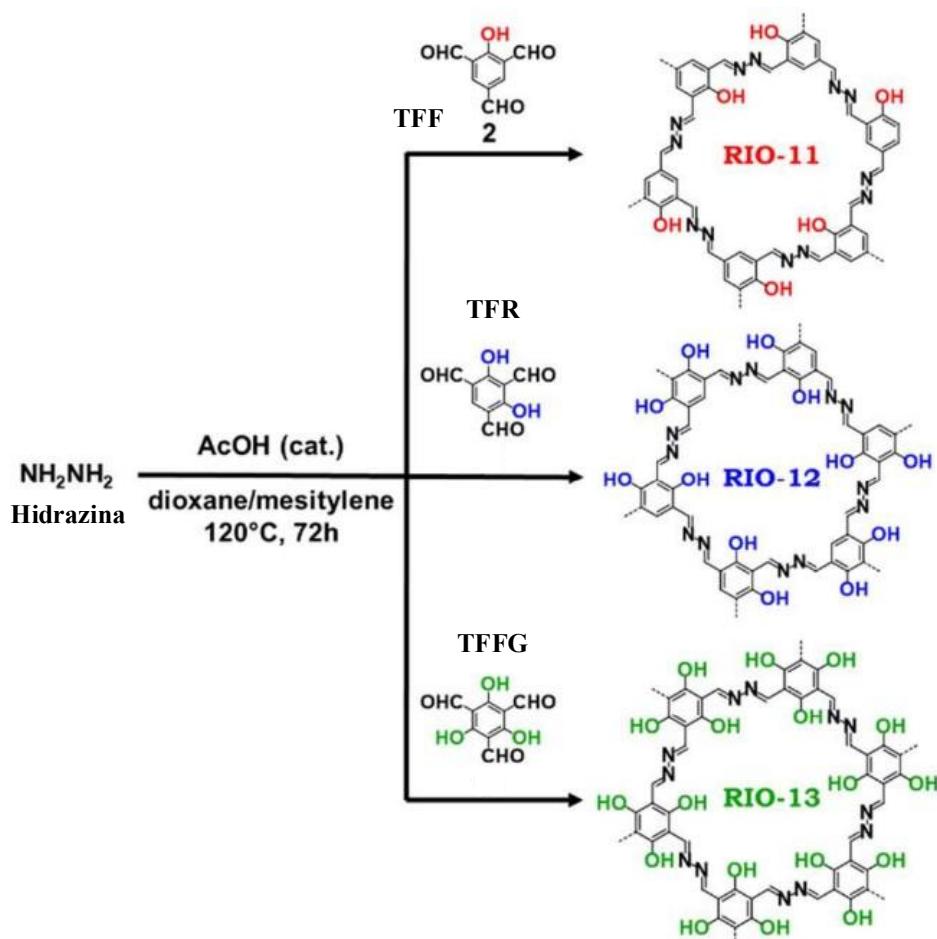


Fonte: Reimpresso com permissão de Dalapati et al., (2013).

Direitos autorais 2013 American Chemical Society.

Uma estratégia adicional para aumentar a estabilidade dos COFs é a introdução de interações de ligação de hidrogênio intracamada, aumentando a rigidez estrutural e a cristalinidade, protegendo as ligações imina de ataques químicos. Esse tipo de interação ocorre quando grupos doadores de ligação de hidrogênio, como hidroxilas, interagem com átomos eletronegativos, como o nitrogênio de ligações imina ou azina ($-\text{C}=\text{N}-$ ou $-\text{C}=\text{N}-\text{N}-$) na mesma camada (Kandambeth et al., 2013). Um bom exemplo disso é o **RIO-12 (Reticular Innovative Organic)**, um COF de ligação azina **utilizado neste trabalho** e relatado pela primeira vez pelo nosso grupo em 2018, junto com os materiais similares RIO-11 e RIO-13. Sua síntese ocorre por condensação entre 1,3,5-triformilresorcinol (TFR) e hidrazina, formando uma rede 2D estabilizada por ligações de hidrogênio intramoleculares entre os grupos hidroxila dos anéis fenólicos e as ligações azina da estrutura (Maia et al., 2018), como representado na Figura 12 e Figura 13. Essa organização confere ao material uma área específica de $1008 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ e uma estrutura microporosa com diâmetro de poro de $13,3 \text{ \AA}$.

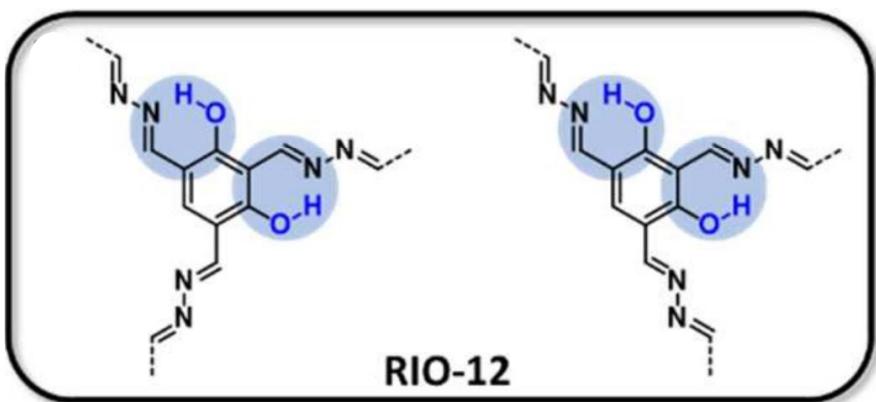
Figura 12 – Síntese do RIO-11, RIO-12 e RIO-13.



Fonte: Reimpresso e adaptado com permissão de Maia et al., (2018).

Direitos autorais 2018 American Chemical Society.

Figura 13 – Ligações de hidrogênio intracamadas estabilizando o COF 2D RIO-12.

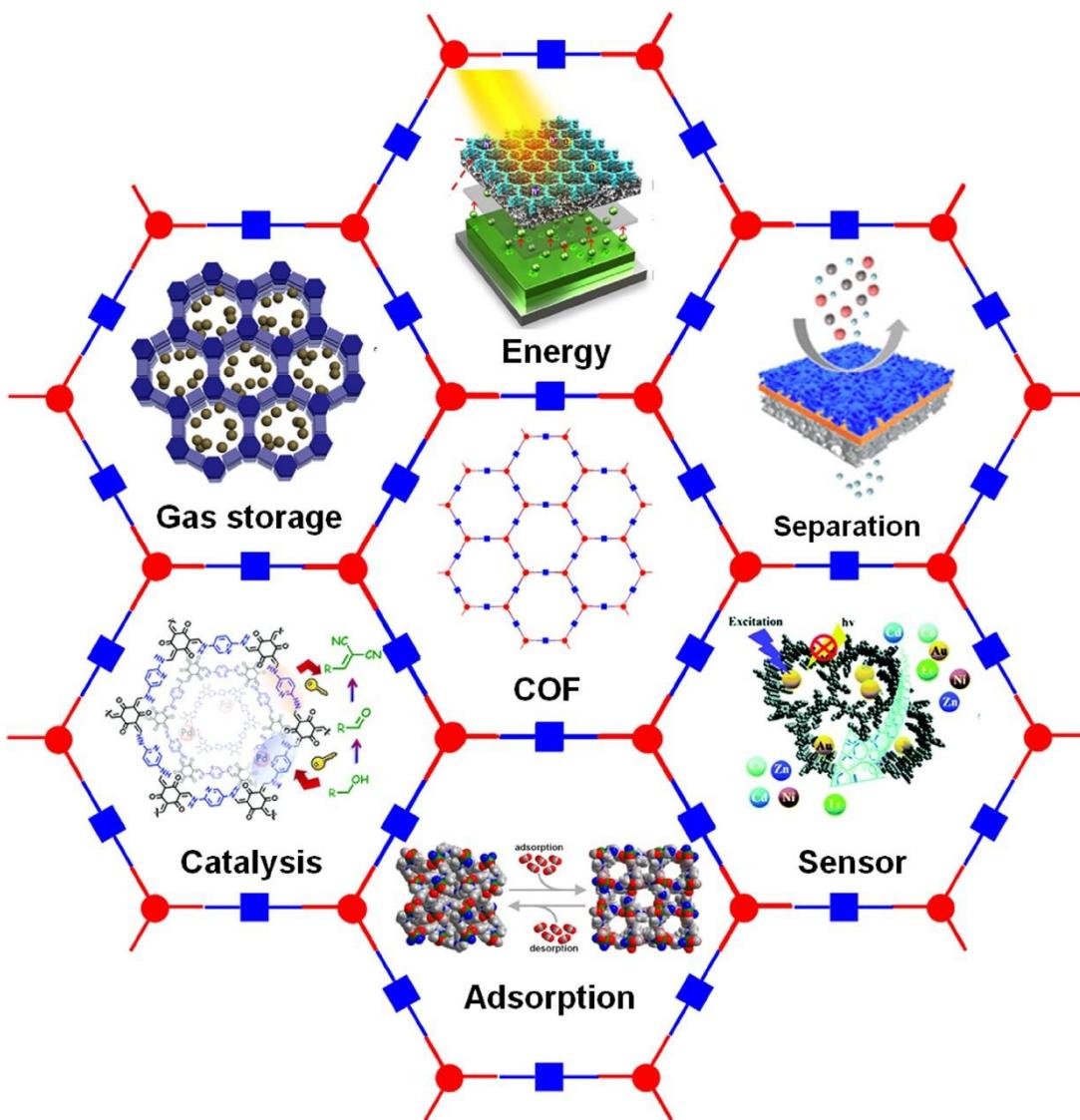


Fonte: Reimpresso e adaptado com permissão de Maia et al., (2018).

Direitos autorais 2018 American Chemical Society.

Essas estruturas pioneiras desafiaram o paradigma de que a cristalização de polímeros covalentes seria inatingível, devido à irreversibilidade característica das ligações covalentes fortes (Adrien P. Côté et al., 2005). Em contraste com os polímeros convencionais, os COFs 2D apresentam blocos estruturais planos, baixa densidade, elevado conteúdo de sistemas aromáticos rígidos e interações π - π entre as camadas, fatores que favorecem o empilhamento ordenado das folhas e contribuem para sua alta estabilidade térmica (Song et al., 2014), geralmente entre 250 e 400 °C em atmosfera inerte (Geng et al., 2020). A combinação dessas propriedades estruturais confere aos COFs um conjunto de características únicas, que os torna altamente promissores em aplicações como armazenamento e separação de gases, catálise, sensores de metais tóxicos, armazenamento de energia, separação de compostos quirais, entre diversas outras (Alahakoon et al., 2017b; Ding et al., 2011; Ghosh; Singh, 2019; Li et al., 2016; Lin et al., 2018; Yan et al., 2019; Yang; Zheng; Yan, 2017; Zhang; Riduan; Wang, 2017).

Figura 14 – As diversas aplicações para os COFs.



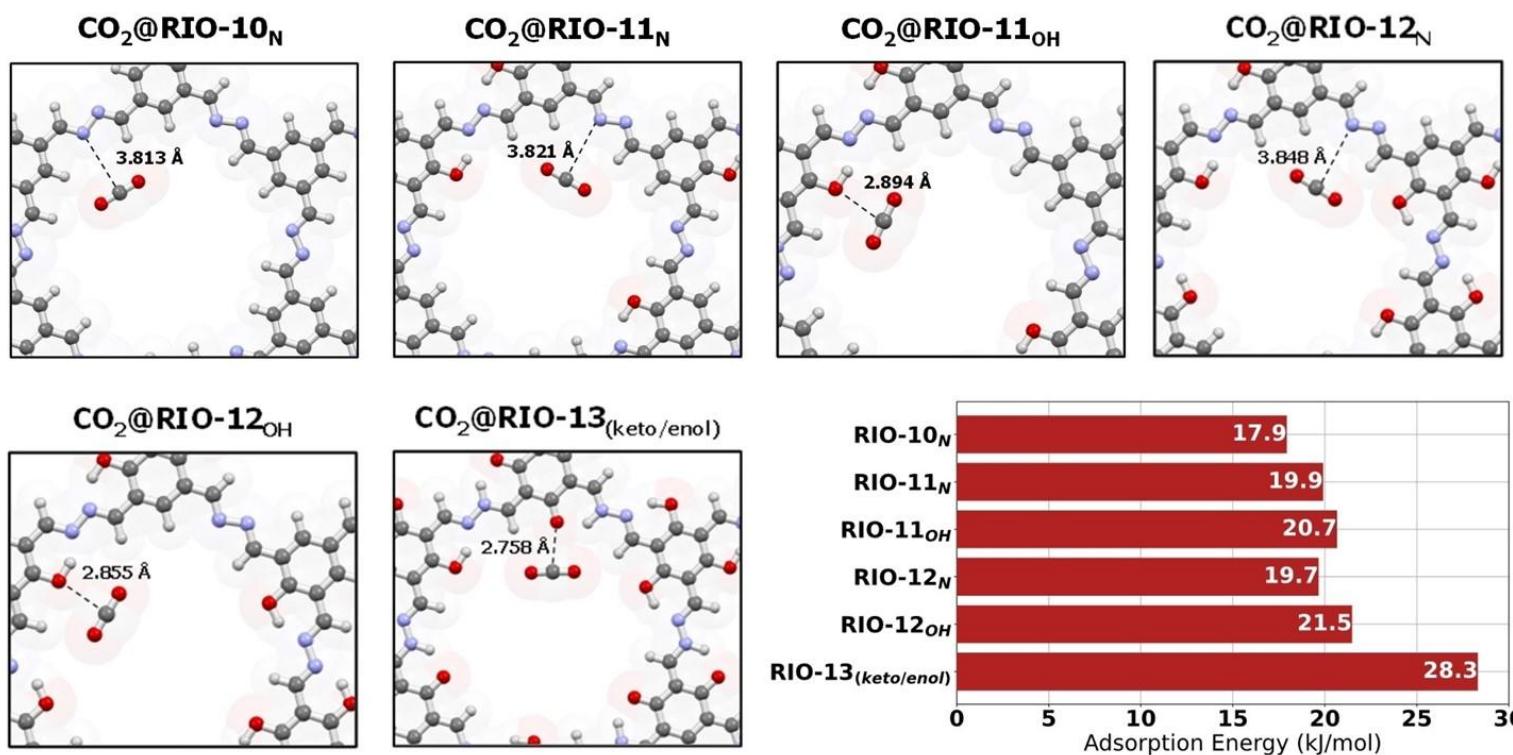
Fonte: Reimpresso e adaptado com permissão de Ahmed; Jhung, (2021).

Direitos autorais 2021 Coordination Chemistry Reviews.

Diante desse cenário, a captura e o armazenamento de CO₂ representam atualmente uma das aplicações mais relevantes dos *Covalent Organic Frameworks*. Estima-se que, já em 2025, será necessário remover aproximadamente **1 bilhão de toneladas de dióxido de carbono (CO₂)** da atmosfera para manter o aquecimento global dentro dos limites estabelecidos pelo Acordo de Paris (*CNN Brasil*, 2021). Além disso, para que a meta seja sustentada ao longo do tempo, estudos indicam que será preciso remover uma quantidade semelhante todos os anos, reforçando a urgência de tecnologias eficazes de captura e armazenamento de CO₂ (*Reuters*, 2024).

Com isso, diversos estudos têm explorado COFs para captura de CO₂, evidenciando seu potencial como materiais adsorventes. Por exemplo, Furukawa; Yaghi (2009) investigaram os materiais COF-1, COF-5, COF-6, COF-8, COF-10, COF-102 e COF-103, observando capacidades de captura de CO₂, a 273 K, variando de 76 a 170 mg de CO₂ por grama de material. Para o mesmo propósito, Maia et al. (2021) avaliaram os materiais RIO-11, RIO-12 e RIO-13, que apresentaram capacidades de adsorção de 6; 16,2; e 25 mg de CO₂ por grama de material, respectivamente, a 313 K. Além disso, por meio de cálculos DFT, o estudo demonstrou que a capacidade de adsorção aumenta proporcionalmente ao número de grupos hidroxila (–OH) presentes nas paredes do COF, devido à interação mais forte entre CO₂ e os grupos –OH. Esse efeito pode ser observado na Figura 15, na qual se destaca que o RIO-10, por não conter grupos OH, apresenta a menor energia de adsorção, enquanto aumenta gradativamente à medida que o número de hidroxilos se eleva, atingindo o valor máximo com o RIO-13 (Maia et al., 2021).

Figura 15 – Estrutura de equilíbrio do CO₂ adsorvido nas estruturas RIO-10, -11, -12 e -13. Para RIO-11 e RIO-12, dois diferentes sítios de adsorção foram explorados. Para o RIO-13 o sítio de N ficou inviabilizado pela ligação de H.



Fonte: Reimpresso com permissão de Maia et al., (2021).

Direitos autorais 2021 Chemistry Europe.

1.2 SÍNTESE DE COFs: DESAFIOS E MÉTODOS

Os avanços dos COFs foram alcançados através de condições reacionais específicas, como sistemas solvotérmicos, que viabilizam a formação reversível e ordenada das redes covalentes. Desde sua descoberta, o desenvolvimento da síntese de COFs vem evoluindo continuamente, impulsionado pela busca por materiais cristalinos, porosos e estruturalmente definidos. Para isso, diversas metodologias vêm sendo exploradas com o objetivo de otimizar parâmetros como cristalinidade, rendimento e estabilidade, incluindo variações de condições solvotérmicas, uso de catalisadores, condições de refluxo e, recentemente, reações em aquecimento por micro-ondas (Bull et al., 2022; Machado et al., 2021)

Dentre essas abordagens, as reações solvotérmicas se destacam como uma das rotas mais tradicionais e eficazes. Nessa técnica, solventes orgânicos em alta temperatura e usualmente em pressão maior que o ambiente promove a condensação lenta dos blocos de construção, viabilizando a polimerização controlada e a formação das redes de COFs (Adrien P. Côté et al., 2005). Para garantir resultados satisfatórios, é fundamental a escolha apropriada do meio reacional, geralmente uma combinação de solventes aromáticos e polares, além do ajuste de parâmetros como agitação, temperatura de reação e catalisadores. Ao término da reação, o resfriamento controlado permite a cristalização, seguida por separação e lavagem para a purificação dos cristais (Ching Lau et al., 2019). O crescimento dos cristais é favorecido em altas temperaturas e na presença de solventes adequados, desse modo, o domínio dessas variáveis é essencial para garantir materiais com elevada qualidade estrutural.

Tabela 1 - Condições de síntese solvotérmica tradicionais para diferentes COFs.

COF	Ligante	Tempo (Dias)	T (°C)	Solvente	Catalisador	Ref*
COF-1, COF-5	Boro	3 / 7	100	Dioxano/Mesitileno	-	[1]
COF-300; LZU1; COF-320; ILCOF-1	Imina	3	120	Dioxano	Ácido acético	[2-5]
COF-DhaTab; 2,3-DhaTta COF; Py-1P COF; Py-1PF COF; COF-LZU8; TTF-Ph-COF; TTF-COF; H ₂ P-COFs; TFPT-COF	Imina	3	120	Dioxano/Mesitileno	Ácido acético	[6-12]
TPB-DMTP-COF; 3D-Py-COF, Py-An COF; TTF-Py-COF	Imina	3	120	Orto-diclorobenzeno/BuOH	Ácido acético	[13-15]
Py-Azine-COF; NC-COF; TF-COF 1; TF-COF-2; AB-COF	Azina	3	120	Orto-diclorobenzeno/BuOH	Ácido acético	[16-18]
RIO-11; RIO-12; RIO-13; ACOF-1; HEX-COF 1; ATFG COF	Azina	3	120	Dioxano/Mesitileno	Ácido acético	[17, 19 e 20]

*[1]: (Adrien P. Côté et al., 2005); [2]: (Uribe-Romo et al., 2009); [3]: (Ding et al., 2011); [4]: (Rabbani et al., 2013); [5]: (Zhang et al., 2013); [6]: (Halder et al., 2016); [7]: (Auras et al., 2016); [8]: (Ding et al., 2016); [9]: (Cai et al., 2014); [10]: (Jin et al., 2014); [11]: (Stegbauer, Schwinghammer, Lotsch, 2014); [12]: (Huang, Krishna, Jiang, 2015); [13]: (Xu, Gao, Jiang, 2015); [14]: (Wu et al., 2015); [15]: (Lin et al., 2016); [16]: (Dalapati et al., 2013); [17]: (Stegbauer et al., 2015); [18]: (Alahakoon et al., 2017a); [19]: (Maia et al., 2018); [20]: (Alahakoon et al., 2016).

Fonte: Criado pelo autor com base em Hao et al., (2021)

Os métodos solvotérmicos convencionais, para iminas, geralmente envolvem a polimerização rápida dos monômeros formando um precipitado com diversos defeitos em sua estrutura, o que torna desafiador alcançar alta cristalinidade e um controle preciso do processo de formação (Ji et al., 2021). Como se observa na Tabela 1, grande parte das sínteses relatadas ainda se baseia nos métodos clássicos desenvolvidos para COFs, como o COF-5 e o COF-300, especialmente no que se refere à escolha de solventes, tempos de reação e catalisadores empregados.

Entretanto, apesar de sua ampla aplicação, os métodos solvotérmicos são frequentemente custosos e energeticamente pouco eficientes, motivando a busca por rotas sintéticas mais sustentáveis. Com o aprofundamento das pesquisas, surgem alternativas como a síntese mediada por água, a utilização de líquidos iônicos e o emprego de solventes de baixo ponto de fusão, que vêm ganhando destaque devido às suas vantagens ambientais e operacionais (Ge et al., 2024; Hayat et al., 2024; Li et al., 2024b). A Tabela 2 mostra alguns das diferentes metodologias empregadas para síntese de COFs.

Tabela 2 - Resumo dos tipos de síntese de COF realizadas até o momento.

Método	Característica	Vantagem	Desvantagem	Ref*
Síntese Solvotérmica	Alta temperatura e solvente orgânico como meio de reação	Alta produção de COFs Tamanho e morfologia dos cristais controláveis Produção em larga escala	Alto custo de energia Alto consumo de energia Tempo de resposta longo	[1,2]
Síntese Assistida por Micro-ondas	Aquecimento rápido e homogêneo de misturas de reação usando energia de micro-ondas	Operação simples Tempo de reação curto Reação uniforme	Alto custo de equipamento Profundidade de penetração limitada	[3-6]
Síntese mecanoquímica	Usa força mecânica para estimular reações químicas	Ecologicamente correto Fácil de operar	Desgaste do equipamento Produção de massa limitada	[7,8]
Ultrassônico	Usa vibração mecânica ultrassônica para promover reações químicas	Alta eficiência Alta qualidade Não polui	Dependência de operadores experientes Falta de estratégia para escalonamento Alto custo	[9-11]
Fotoquímico	Reação através da luz	Ecologicamente correto Controle preciso da reação	Ausência de estratégias para escalonamento	[12]
Síntese em Temperatura Ambiente	Reações químicas a temperaturas relativamente baixas	Baixo custo de energia Fácil de realizar	Baixa taxa de reação Baixo rendimento Somente para alguns COFs	[13]
Síntese Assistida por Plasma	Síntese usando descarga de plasma de alta voltagem	Taxa de reação rápida Menos subprodutos	Alto custo Equipamento complexo	[14]
Síntese Mediada por Campo Elétrico	Usa campos elétricos externos para promover reações químicas	Condições de reação suaves Taxa de reação rápida	Equipamento difícil de operar Alto custo Incrustação de eletrodos	[15]

*[1]: (Su et al., 2024); [2]: (Hamdi et al., 2024); [3]: (Campbell et al., 2009); [4]: (Lavillunière et al., 2024); [5]: (Alsudairy et al., 2024a); [6]: (Ching Lau et al., 2019); [7]: (Emmerling et al., 2021); [8]: (Friščić; Mottillo; Titi, 2020); [9]: (Yang et al., 2012); [10]: (Hu; Huang; Liu, 2023); [11]: (Asgharzadehahmadi et al., 2016); [12]: (Kim et al., 2018); [13]: (Li et al., 2024a); [14]: (Wang et al., 2023); [15]: (Zhao et al., 2024).

Fonte: Criado pelo autor com base em (Ge et al., 2024).

Com isso, vários métodos de síntese têm sido desenvolvidos para a produção de nanomateriais com morfologias variadas, mas o controle preciso das propriedades estruturais por meio de uma abordagem de produção escalável, rápidas e energeticamente eficientes ainda é um desafio para a comercialização em larga escala desses materiais (Ching Lau et al., 2019). Nesse contexto, a síntese assistida por micro-ondas surge como uma alternativa promissora, oferecendo aquecimento rápido, eficiente e homogêneo (Sun; Wang; Yue, 2016). Para entender melhor seu funcionamento, é fundamental notar que a radiação de micro-ondas

pode interagir com a matéria de três formas: transmissão, reflexão e absorção. A transmissão ocorre em materiais transparentes às micro-ondas, como o vidro ou Teflon®, enquanto a reflexão é característica de metais, que bloqueiam a passagem da radiação, como metais. Já a absorção, de maior relevância para aplicações químicas, corresponde à conversão da energia eletromagnética em calor dentro do material, tornando possível acelerar reações e controlar a nucleação de nanocristais de forma mais eficiente (Rodríguez-Carrillo et al., 2023).

O aquecimento dielétrico promovido por micro-ondas decorre principalmente da interação de seu campo elétrico oscilante com o material, por dois mecanismos principais: polarização dipolar e condução iônica. No primeiro, dipolos permanentes, como os da água, tentam se alinhar com o campo oscilante, mas não acompanham a alta frequência de oscilação, resultando em um descompasso que gera colisões moleculares e dissipam energia na forma de calor, sendo esse o mecanismo dominante em materiais dielétricos polares. No segundo, íons e elétrons livres se movimentam alternadamente sob o campo aplicado, gerando correntes internas que ao colidirem com o meio dissipam energia cinética, também convertida em calor, por efeito resistivo (Sun; Wang; Yue, 2016).

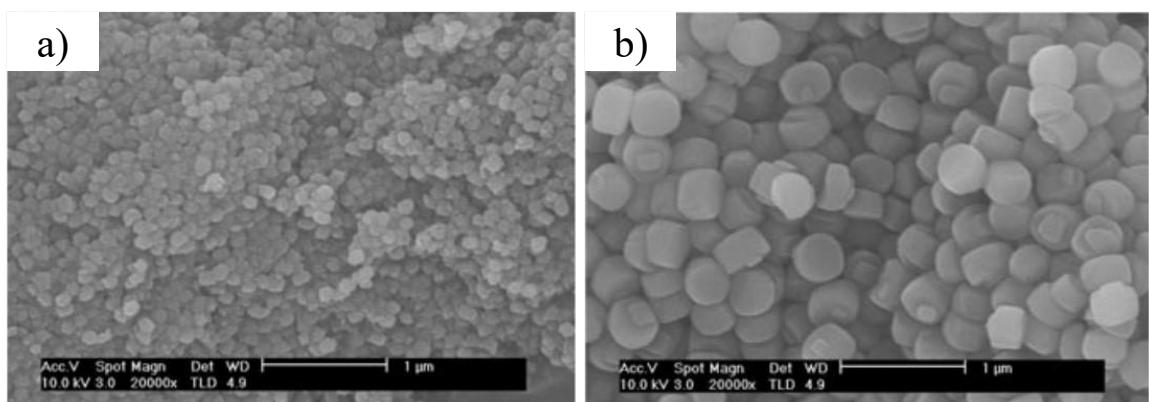
A predominância entre os mecanismos de polarização dipolar e condução iônica durante o aquecimento por micro-ondas depende diretamente da polaridade, condutividade elétrica e estrutura do material (Sun; Wang; Yue, 2016). Por exemplo, soluções eletrolíticas (HCl, NaCl, NaBr, etc) apresentam taxas de aquecimento significativamente superiores às da água ultrapura, quando submetidas às mesmas condições de micro-ondas. Isso ocorre porque tais soluções reúnem tanto dipolos polares quanto íons livres, resultando no aquecimento pelos dois mecanismos — polarização dipolar e condução iônica — o que resulta em maior eficiência de absorção e conversão da energia eletromagnética em calor (Horikoshi; Sumi; Serpone, 2012).

Já para síntese de materiais, estudos sugeriram que o aquecimento rápido e uniforme proporcionado pelas micro-ondas, com gradientes térmicos minimizados, favorece uma nucleação mais acelerada e homogênea de cristais em escala nanométrica (Wada et al., 2001). Um exemplo é o estudo de Jhung et al., (2007), que comparou a síntese solvotérmica convencional e a assistida por micro-ondas na preparação da zeólita Silicalite-1. Os autores observaram que as taxas de aquecimento mais eficiente e homogênea obtidas com micro-ondas aumentaram significativamente a taxa de nucleação, consumindo mais rapidamente as unidades de monômero disponíveis. Como consequência, a cristalização ocorreu em partículas menores em comparação ao convencional, já que restou menor quantidade de

monômero para a etapa de crescimento e reversibilidade dos cristais, como pode ser observado na Figura 16 e 17

Resultados semelhantes foram relatados por Reardon; Huang; Tang, (2015), que também compararam os dois métodos e verificaram, além disso, que a síntese assistida por micro-ondas produziu nanomateriais com área específica cerca de 1,7 vezes maior e volume de poros até cinco vezes superior em relação aos materiais obtidos por aquecimento convencional (Reardon; Huang; Tang, 2015; Vallet - Regí; Balas; Arcos, 2007).

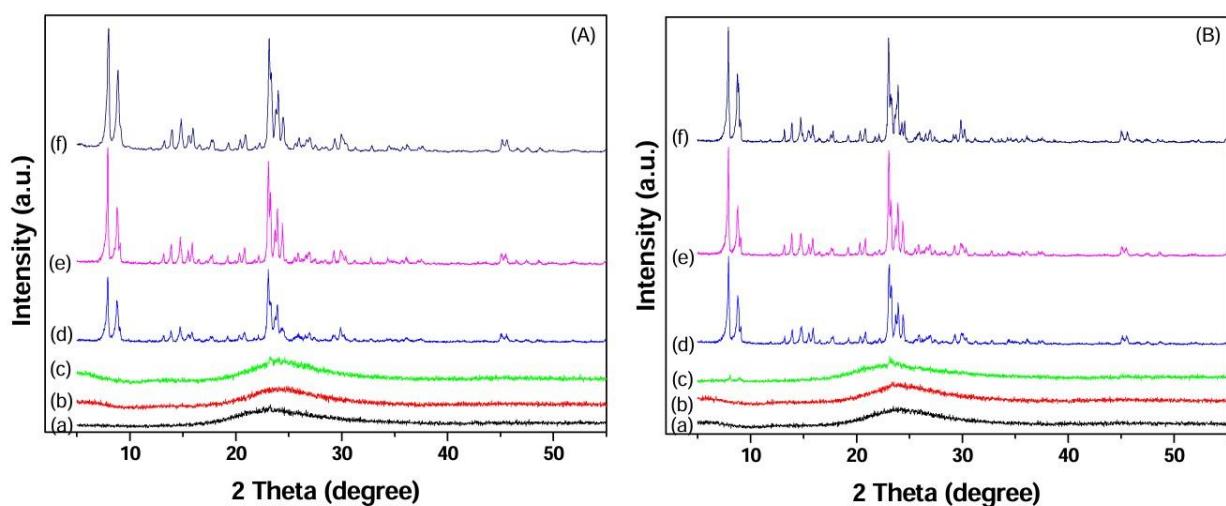
Figura 16 – Imagens de MEV da zeólita Silicalite-1 obtida por a) micro-ondas; e por b) método de aquecimento convencional.



Fonte: Reimpresso com permissão de Jhung et al., (2007).

Direitos autorais 2007 Chemistry Europe.

Figura 17 – Difratogramas da zeólita Silicalite-1 obtida por (A) micro-ondas em (a) 10 min; (b) 30 min; (c) 1 h; (d) 2h; (e) 3h; e (f) 4h; e por (B) método convencional em (a) 3h; (b) 5h; (c) 10 h; (d) 65h; (e) 90h; e (f) 100h.



Fonte: Reimpresso com permissão de Jhung et al., (2007).

Direitos autorais 2017 Chemistry Europe.

O primeiro Covalent Organic Framework (COF) sintetizado utilizando aquecimento por micro-ondas foi relatado por Campbell et al., (2009). Nesse estudo, o grupo obteve o COF-5 com uma redução drástica no tempo de síntese, de 72 horas no método solvotérmico convencional para apenas 20 minutos sob micro-ondas, alcançando uma área BET de $2019\text{ m}^2\text{ g}^{-1}$, valor significativamente superior aos $1590\text{ m}^2\text{ g}^{-1}$ reportado na síntese tradicional de Adrien P. Côté et al., (2005). Desde então, diversos outros COFs têm sido produzidos por rotas assistidas por micro-ondas, demonstrando o potencial dessa técnica para otimizar o rendimento cristalino e reduzir o tempo de síntese. Alguns exemplos representativos podem ser observados na Tabela 3, que reúne casos recentes e destaca os tempos de reação obtidos, solvente e catalisadores utilizados, bem como as aplicabilidades dos materiais.

Tabela 3 - Resumo de Síntese de COFs em micro-ondas.

COF	Micro-ondas	Tempo	T °C	Solvente	Catalisador	Aplicação	Ref*
LZU1	n.a	30 min	120	EtOH	Ácido trifluoracético	Catálise	[1,2]
TAPB-TFA	JC-101W	1 h	n.a	Dioxano/ Mesitileno	Ácido acético	Separação de água/óleo	[3]
TAPB-TDA	JC-101W	1 h	n.a.	Mesitileno	Ácido acético	Separação de água/óleo	[3]
TAB-DFP	n.a.	2 h	100	Dioxano	Ácido acético	n.a	[4]
TAB-MPPD	n.a	2 h	100	Dioxano	Ácido acético	Separação de água/óleo	[4]
TAPB-BPTA	JC-101W	1 h	n.a.	Mesitileno	Ácido acético	Ponteamento interfacial	[5]
DPCOF	MonowavePro	3 h	200	1-metilnaftaleno	HCl	Separação de gás	[6]
TAPB-BTCA	ETHOS 1	5 h	80	H ₂ O	Ácido acético	n.a	[7]
Pd/TPBDMTP	Biotage	1 h	120	Acetonitrila	Ácido acético	Catálise	[8]
OMe-TFB-BD	Biotage	1 h	90	Acetonitrila/n- BuOH	Ácido acético	Captura de iodo	[9]

*[1]:(Gunttern et al., 2021); [2]:(Hao et al., 2021); [3]:(Chen et al., 2020); [4]:(Das et al., 2022); [5]:(Chen et al., 2022); [6]:(Spaulding et al., 2021); [7]:(Martín-Illán et al., 2020); [8]:(Alsudairy et al., 2024b); [9]:(Alsudairy et al., 2024a).

Até o presente momento, não foram encontrados relatos na literatura sobre a síntese assistida por micro-ondas dos materiais **RIO-12** e **TPB-DMTP-COF**, que são, justamente, os COFs investigados neste trabalho. Essa lacuna reforça a relevância de explorar novas rotas sintéticas para esses COFs, avaliando como o aquecimento dielétrico pode influenciar parâmetros críticos como tempo de reação, área específica, cristalinidade e morfologia. Assim, este estudo se propõe a contribuir para o avanço da química reticular por meio da aplicação de uma abordagem sintética mais rápida, eficiente e potencialmente escalável, consolidando as bases para futuras aplicações desses materiais em captura de gases.

2 OBJETIVOS

Desenvolver e otimizar rotas de síntese assistida por micro-ondas para COFs do tipo RIO-12 e TPB-DMTP-COF, visando reduzir o tempo de reação, avaliar as características estruturais e texturais obtidas, reprocessar materiais com baixa cristalinidade e explorar sua aplicação na captura de dióxido de carbono (CO₂).

Específicos:

- ❖ Reduzir o tempo de síntese dos materiais RIO-12 e TPB-DMTP-COF por meio de rotas assistidas por micro-ondas, comparando os resultados com métodos solvotérmicos convencionais.
- ❖ Avaliar a possibilidade de substituição da hidrazina por cloridrato de hidrazina como reagente, verificando a influência dessa modificação na cristalinidade e na qualidade estrutural do COF.
- ❖ Aplicar o COF RIO-12 na captura de CO₂, correlacionando a cristalinidade e a área específica com o desempenho de adsorção.
- ❖ Investigar a viabilidade de reprocessar materiais previamente obtidos com baixa cristalinidade, buscando combinações entre condições de síntese via solvotérmica usual e micro-ondas que permitam melhorar a ordem estrutural de materiais já formados.

3 METODOLOGIA

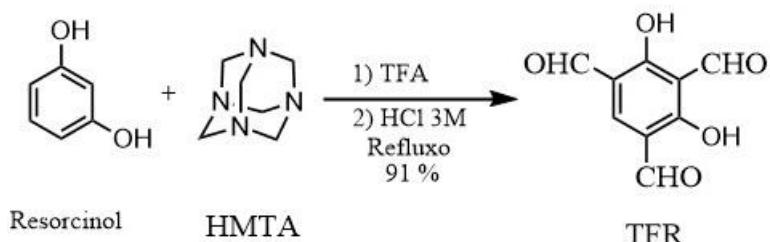
3.1 SÍNTESE DOS COFS

Os COFs presentes neste trabalho foram sintetizados pela condensação entre blocos amino e aldeído, gerando uma imina e azina, seguindo o método tradicional primeiramente descrito em Uribe-Romo et al., (2009) e Dalapati et al., (2013), e suas versões adaptadas para micro-ondas. Para o material RIO-12 a condensação realizada foi entre hidrato de hidrazina e o 1,3,5-triformilresorcinol (TFR) (Maia et al., 2018), similar ao trabalho de Stegbauer *et al.*, 2015. Já para o TPB-DMTP-COF, utilizaram-se os blocos de construção 1,3,5-tris(4-aminofenil)benzeno (TAPB, em inglês) e 2,5-dimetoxitereftaladeído (DMTA) (Xu; Gao; Jiang, 2015). Os dois materiais foram previamente preparados seguindo o modelo descrito na literatura para depois serem sintetizados com assistência das micro-ondas. Antes da síntese dos materiais propriamente ditos, foram realizadas as sínteses de seus respectivos blocos de construção, com exceção do hidrato de hidrazina, obtido comercialmente.

3.1.1 Síntese dos Blocos de Construção

3.1.1.1 Síntese do Bloco 1,3,5-triformilresorcinol (TFR)

O 1,3,5-triformilresorcinol (TFR) foi sintetizado a partir do resorcinol, conforme representado na Reação 3.1.1. A formilação ocorre em um mecanismo semelhante à reação de Duff, envolvendo duas etapas. Na primeira, o resorcinol reage com hexametilenotetramina (HMTA) em meio anidro, na presença de ácido trifluoroacético (TFA). Na segunda etapa, o intermediário é submetido à hidrólise com solução aquosa de HCl, levando à formação do produto (Chong et al., 2003).



Reação 3.1.1: Síntese do 1,3,5-triformilresorcinol (TFR).

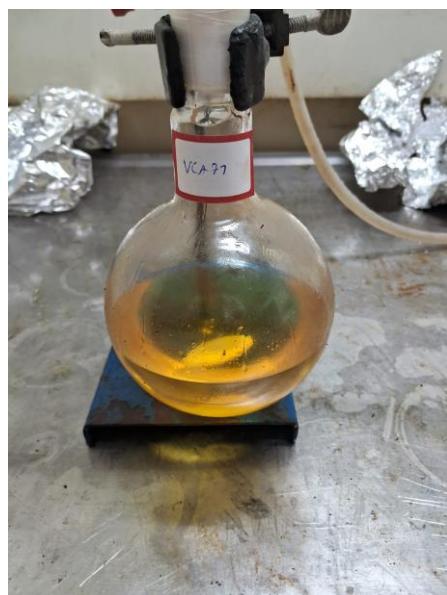
Em um balão de duas bocas (500 mL), com atmosfera trocada por argônio, resfriado a 0 °C, foram adicionados 90 mL de ácido trifluoroacético (TFA). Sob agitação constante, adicionou-se 13,4580 g (**96 mmol**) de hexametilenotetramina (HMTA), até completa dissolução do sólido. Em seguida, foram adicionados lentamente 5,2848 g (**48 mmol**) de resorcinol. Ao final da primeira etapa, foi trocada novamente a atmosfera e o sistema foi submetido a refluxo com auxílio de um condensador e banho termostatizado, por 20 horas. Decorrido esse tempo, adicionou-se 150 mL de solução de HCl 3 M, e o sistema foi mantido em refluxo por mais 4 horas.

Ao término da reação, o sistema reacional mudou de incolor para amarelado (Figura 18) e foi deixado resfriar até a temperatura ambiente e levado ao freezer, até ser observada a precipitação de um sólido amarelo. Esse sólido foi filtrado a vácuo com auxílio de funil de Büchner e kitassato. Por fim, o sólido (1,3,5-triformilresorcinol) foi lavado com etanol absoluto gelado e armazenado em um recipiente sob atmosfera de argônio, no freezer. Obteve-se **8,5154 g** de produto com um rendimento de **91%**.

TFR (Informações suplementares, Figura 63):

RMN ^1H (DMSO-d6, 500 MHz), δ (ppm) = 8,36 (s, 1H); 10,08 (s, 2H); 10,23 (s, 1H).

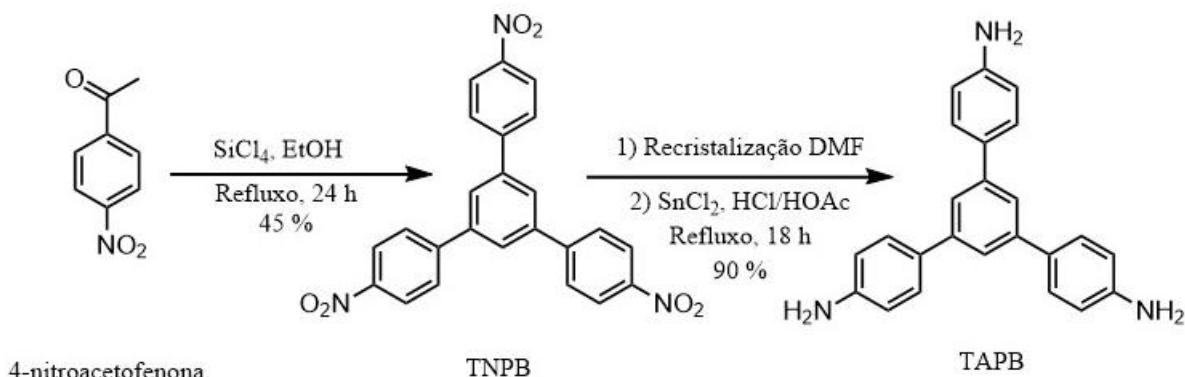
Figura 18 – Coloração do TFR ao final da reação indo de incolor para amarelada.



Fonte: Criado pelo autor

3.1.1.2 Síntese do Bloco 1,3,5-Tris(4-aminofenil)benzeno (TAPB)

A síntese do 1,3,5-Tris(4-aminofenil)benzeno (TAPB) foi realizada em três etapas, a partir do precursor 4-nitroacetofenona, conforme representado na Reação 3.1.2. A primeira etapa consistiu em uma ciclo-trimerização via condensação aldólica do composto 4-nitroacetofenona em etanol, catalisada por SiCl_4 . A segunda etapa envolveu a recristalização do 1,3,5-Tris(4-nitrofenil)benzeno TNPB obtido, e, por fim, na terceira etapa, realizou-se a redução do TNPB ao 1,3,5-Tris(4-aminofenil)benzeno (TAPB) (Li et al., 2014a).



Reação 3.1.2: Síntese do 1,3,5-Tris(4-aminofenil)benzeno (TAPB).

Em um balão de duas bocas (50 mL), foram adicionados 1,9818 g (**12 mmol**) de 4-nitroacetofenona e 20 mL de etanol anidro, sob agitação constante a 0 °C. A atmosfera foi substituída por nitrogênio (Figura 19a) e o sistema levado ao refluxo. Após o aquecimento, adicionou-se lentamente 8,4950 g (**50 mmol**) de tetracloreto de silício (SiCl_4), mantendo o refluxo por 24 horas (Figura 19b)

Finalizado esse período, a mistura foi resfriada à temperatura ambiente e neutralizada com 40 mL de solução de NaOH a 20%, sob agitação por 10 minutos. O sólido formado foi filtrado e lavado com água destilada e etanol gelado. Com um rendimento de 60%.

O produto obtido foi recristalizado em DMF e submetido à etapa de redução. Para isso, adicionaram-se 0,7945 g (**1,8 mmol**) de 1,3,5-Tris(4-nitrofenil)benzeno (TNPB) em um balão de 100 mL contendo uma mistura de 27 mL de ácido acético (H_3COOH) e 4,8 mL de HCl concentrados. Em seguida, sob agitação constante, adicionou-se 6,0920 g (**27 mmol**) de cloreto estanhoso dihidratado ($\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$), e a reação foi conduzida sob refluxo por 18 horas.

Após esse período, o sistema foi resfriado à temperatura ambiente e 50 mL de solução de NaOH a 20% foram adicionados sob agitação. O sólido formado foi filtrado a vácuo com

auxílio de funil de Büchner e kitassato, sendo lavado com 250 mL de NaOH 20% e 250 mL de água destilada (Figura 19C)

O sólido resultante foi então solubilizado em acetona (na qual o produto é solúvel, mas o excesso de cloreto estanhoso não), filtrado em funil com papel-filtro, seco com Na_2SO_4 anidro e filtrado novamente. A acetona foi removida em rotaevaporador, resultando em um sólido levemente marrom (Figura 19D)

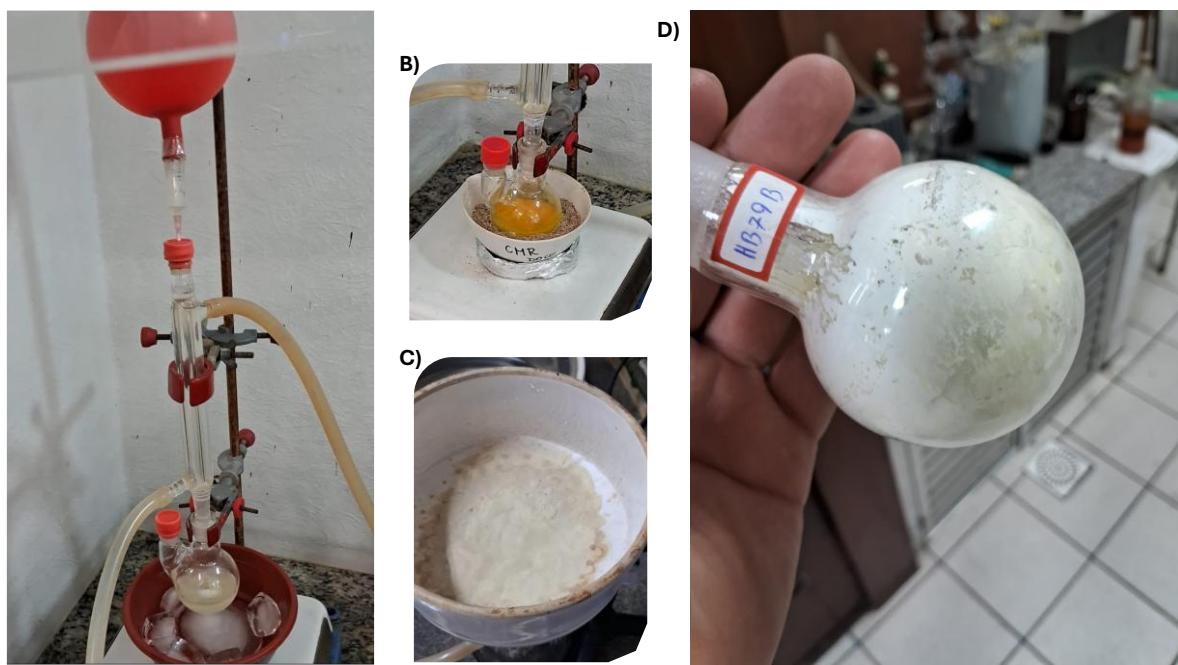
O produto final, 1,3,5-Tris(4-aminofenil)benzeno (TAPB), foi armazenado sob atmosfera de argônio no freezer, obteve-se um rendimento de 90%.

TAPB (Informações suplementares, Figuras 59 e 60):

RMN ^1H (CDCl₃, 500 MHz), δ (ppm) = 6,78 (dd, 6H); 7,51 (dd, 6H); 7,65 (s, 3H).

RMN ^{13}C (CDCl₃, 125 MHz), δ (ppm) = 115,39 (CH); 122,92 (C); 128,21 (C); 131,94 (CH); 141,99 (CH); 145,89 (C).

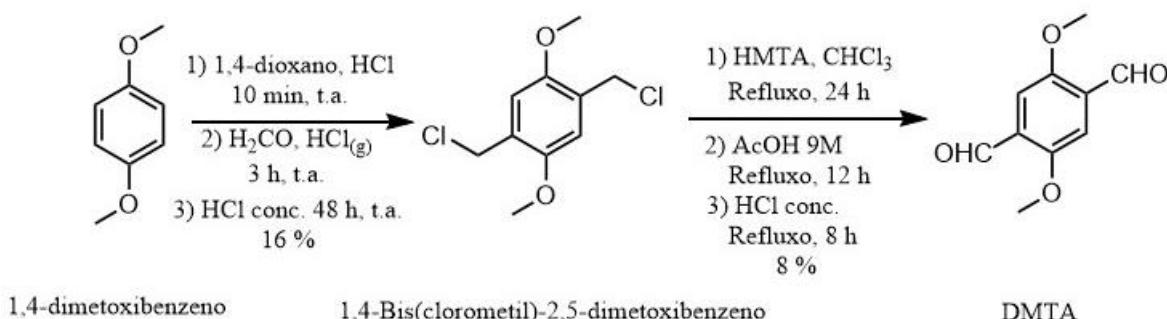
Figura 19 – Passo a passo da síntese do TAPB: A) refere-se a etapa de troca de atmosfera por N₂; B) a mudança de coloração após o refluxo; C) o material filtrado junto com cloreto estanhoso; D) o material obtido após extração com acetona e o processo de rotaevaporação.



Fonte: Criado pelo autor

3.1.1.3 Síntese do Bloco 2,5-dimetoxitereftalaldeído (DMTA)

Conforme descrito na literatura, a síntese do 2,5-dimetoxitereftalaldeído (DMTA) é um processo demorado, que envolve múltiplas etapas, maior complexidade em comparação às sínteses anteriores e resulta em baixo rendimento, conforme ilustrado na Reação 3.1.3. Para obtê-lo, foi necessário inicialmente sintetizar o intermediário 1,4-bis(clorometil)-2,5-dimetoxibenzeno, utilizando um sistema montado especificamente para borbulhar gás HCl em um balão contendo 1,4-dimetoxibenzeno. Essa primeira etapa foi conduzida à temperatura ambiente. A segunda etapa do processo é dividida em três subetapas consecutivas, todas realizadas sob refluxo: a formilação do composto clorometilado mediada pela urotropina (HMTA), seguida por duas etapas de hidrólise catalisadas em meio ácido (Ando et al., 2004).



Reação 3.1.3 - Síntese do 2,5-dimetoxitereftalaldeído DMTA.

Com o objetivo de sintetizar o intermediário do 2,5-dimetoxitereftalaldeído (DMTA), 1,4-bis(clorometil)-2,5-dimetoxibenzeno, foi montado um sistema com três balões interligados para a gerar e conduzir HCl gasoso (Figura 20). O primeiro balão (250 mL) foi utilizado para gerar o gás através da reação de **0,77 mol** de NaCl com 135 mL de uma solução de ácido sulfúrico em água destilada (proporção 4:5). A mistura foi aquecida com auxílio de uma manta térmica, promovendo a liberação rápida do gás. Enquanto o segundo balão (250 mL) funcionou como câmara de segurança, evitando o excesso de HCl no meio reacional, que foi então borbulhado diretamente no meio reacional contido no terceiro balão de três bocas (1000 mL).

No terceiro balão, adicionou-se 103,62 g (**750 mmol**) de 1,4-dimetoxibenzeno dissolvido em 700 mL de uma solução de 1,4-dioxano e HCl concentrado (proporção 6:1). A mistura foi mantida à temperatura ambiente, sob agitação constante e fluxo contínuo de HCl gasoso, introduzido por meio de uma pipeta Pasteur de vidro adaptada.

Dez minutos após o início da liberação do gás no primeiro balão, adicionou-se lentamente 2 mol de formaldeído (H_2CO) ao terceiro balão. O sistema permaneceu sob agitação por 3 horas à temperatura ambiente. Em seguida, adicionaram-se, também de forma lenta, 450 mL de HCl concentrado, e a solução foi mantida em agitação por 2 dias, a temperatura ambiente. Ao final do processo, o sólido branco formado foi filtrado a vácuo com auxílio de funil de Büchner e kitassato e lavado sucessivamente com H_2O destilada gelada. O sólido obtido foi recristalizado por dissolução em acetona, seguido de resfriamento em freezer. O precipitado (1,4-bis(clorometil)-2,5-dimetoxibenzeno) foi lavado com acetona gelada e seco sob vácuo. Com rendimento de 16 %, foram obtidos 27,852 g de intermediário.

Com o intermediário formado, a síntese do 2,5-dimetoxiterataldeido (DMTA) foi realizada em um balão de 100 mL, adicionaram-se 5,1678 g (**22 mmol**) de 1,4-bis(clorometil)-2,5-dimetoxibenzeno, dissolvidos em 40 mL de clorofórmio (CHCl_3). Em seguida, 7,4579 g (**53,2 mmol**) de HMTA foram adicionados lentamente sob agitação constante, e o sistema foi levado ao refluxo por 24 horas. Após esse período, a solução foi resfriada à temperatura ambiente, e o solvente retirado em rotaevaporador.

O sólido obtido foi solubilizado em 60 mL de uma solução de ácido acético (AcOH) 8,75M e mantido sob refluxo por 12 horas. Decorrido esse tempo, adicionaram-se lentamente 25 mL de HCl concentrado, e a reação foi mantida em refluxo a 120 °C por mais 8 horas. Após o resfriamento à temperatura ambiente, o sistema foi armazenado no freezer por 2 dias, período no qual se observou a formação de um precipitado amarelo claro (DMTA). Esse sólido foi filtrado a vácuo, lavado com água e etanol gelados e seco sob vácuo. Por fim, foi armazenado em atmosfera de argônio, com rendimento de 8 % obteve-se 0,3345 g de produto. O rendimento total foi de 1,28 %.

DMTA (Informações suplementares, Figuras 61 e 62):

RMN ^1H (CDCl_3 , 500 MHz), δ (ppm) = 3,95 (s, 6H); 7,46 (s, 2H); 10,50 (s, 2H).

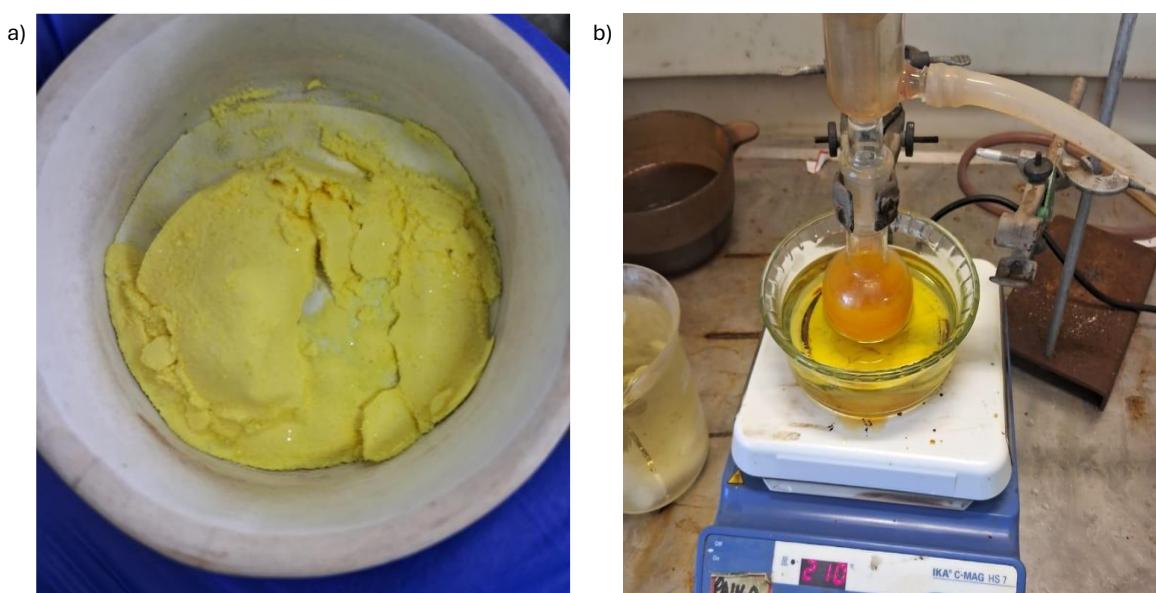
RMN ^{13}C (CDCl_3 , 125 MHz), δ (ppm) = 56,24 (CH_3); 110,94 (C); 129,16 (CH); 155,76 (CH); 189,28 (CH).

Figura 20 – Primeira etapa da síntese do DMTA. Sistema usado para produzir o 1,4-bis(clorometil)-2,5-dimetoxibenzeno, intermediário do DMTA, através do borbulhamento de HCl em um meio reacional contendo 1,4-dimetóxi-benzeno.



Fonte: Criado pelo autor

Figura 21 – Última etapa da síntese do DMTA: a) produto DMTA formado, durante o processo de filtragem; b) a última etapa da síntese do DMTA, produzido a partir do 1,4-bis(clorometil)-2,5-dimetoxibenzeno.



Fonte: Criado pelo autor

3.1.2 Síntese dos COFs Solvotérmica Tradicional

O COF com ligação imina foi obtido de acordo com metodologia semelhante à proposta por Uribe-Romo et al., (2009), enquanto o COF com ligação azina seguiu um procedimento inspirado no pioneiro de Dalapati et al., (2013). Em ambos os casos, empregou-se síntese solvotérmica em sistema pressurizado, garantindo a retenção de água e solvente no meio reacional mesmo sob temperaturas elevadas. Além disso, foi utilizado um catalisador ácido, mantendo o sistema reacional a 120 °C por 72 horas.

3.1.2.1 Síntese Tradicional do RIO-12

O RIO-12, semelhante ao descrito pela primeira vez por (Maia et al., 2018), foi sintetizado pela condensação entre o hidrato de hidrazina e o TFR. Inicialmente, foi preparada uma mistura de solventes contendo 13,6 mL de 1,4-dioxano e 1,2 mL de mesitileno. Metade dessa mistura foi transferida para um reator de vidro Pyrex ® pressurizado (48 mL, ChemGlass) e a outra metade foi reservada em um tubo de ensaio. Em seguida, adicionaram-se ao reator 0,3880 g (**2 mmol**) de TFR e 4,6 mL de HCl 6 M. No tubo de ensaio, adicionou-se 0,140 mL (**3 mmol**) de hidrato de hidrazina 80 %. Ou **3 mmol** de cloridrato de hidrazina di-hidratada (para os materiais os quais houve a substituição). Com o auxílio de uma pipeta Pasteur, todo o conteúdo do tubo de ensaio foi transferido lentamente para o reator, sob agitação constante. Durante a adição, observou-se a mudança de cor da solução para vermelho, característica do material. O reator foi então vedado com um anel de vedação (O-ring) e uma tampa de Teflon ®, sendo sustentado pela própria tampa por uma garra, como ilustrado na Figura 22. Por fim, o reator foi mantido em banho de óleo a 120 °C por 72 horas. O controle de temperatura foi realizado por meio de um termômetro digital, mantido submerso no banho de óleo.

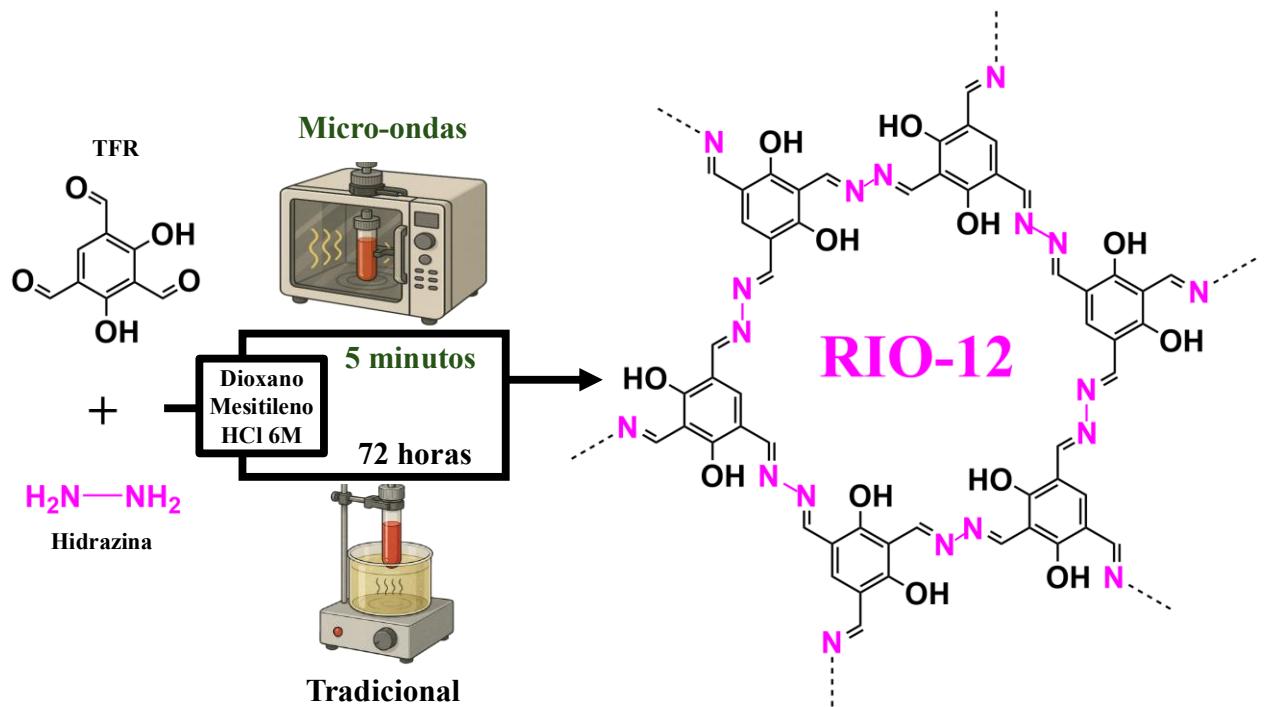
Após o tempo de reação, o reator foi resfriado à temperatura ambiente e, em seguida, o produto foi filtrado a vácuo com auxílio de funil de Büchner e kitassato. O sólido foi lavado sequencialmente com os seguintes solventes: metanol (3×20 mL), dimetilformamida (DMF; 3×20 mL) e tetrahidrofurano (THF; 3×20 mL). O sólido vermelho obtido foi então envolto em papel filtro e deixado submerso, em repouso, por três dias em um Erlenmeyer contendo THF, o qual foi renovado diariamente. Por fim, o material foi transferido para um balão, seco a vácuo com auxílio de manta térmica por 2 horas e armazenado em um recipiente sob atmosfera de argônio. A síntese do RIO-12 está representada na Figura 23

Figura 22 – Reatores utilizados na síntese tradicional aquecida por banho de óleo.



Fonte: Criado pelo autor

Figura 23 – Representação da síntese do RIO-12 assistida por micro-ondas e pela via tradicional.



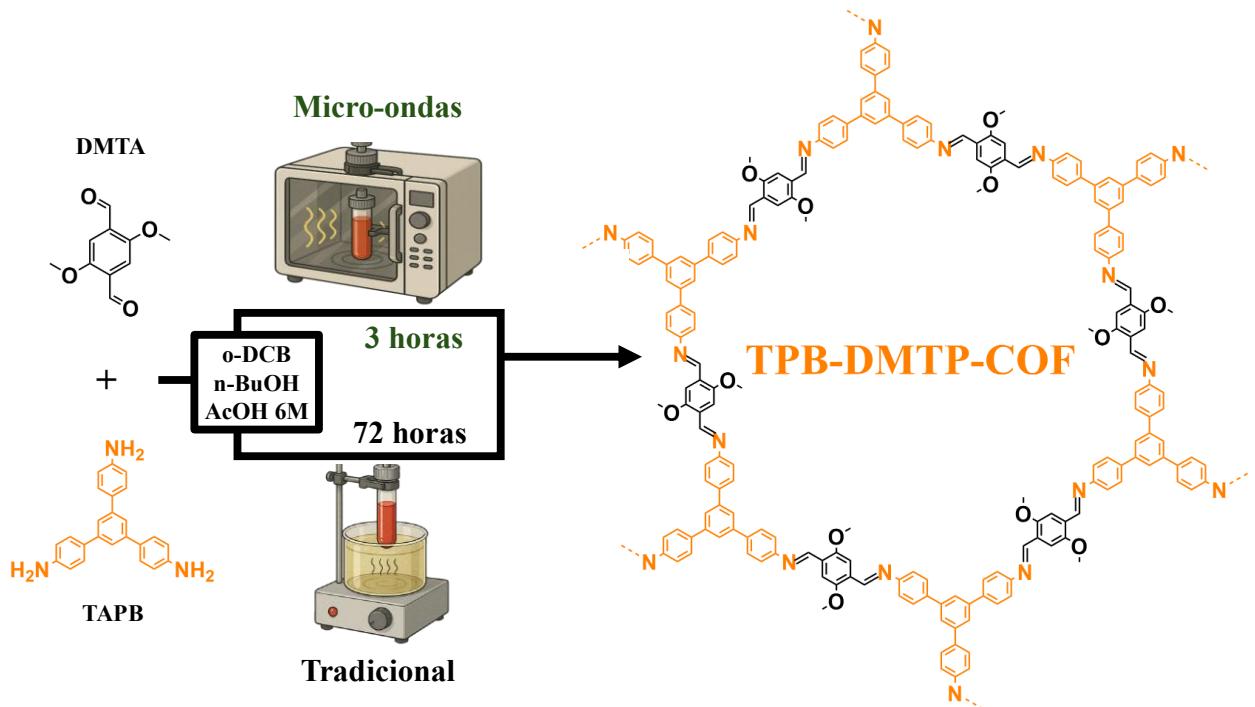
Fonte: Criado pelo autor

3.1.2.2 Síntese Tradicional do TPB-DMTP-COF

O TPB-DMTP-COF, descrito primeiramente por Xu; Gao; Jiang, (2015), foi sintetizado, de forma similar, pela condensação entre os blocos de construção TAPB e DMTA. Inicialmente, foi preparada uma mistura de solventes contendo 1 mL de 1,2-diclorobenzeno (o-DCB) e 1 mL de n-butanol (n-BuOH). Metade dessa mistura foi transferida para um reator de vidro Pyrex ® pressurizado (48 mL, ChemGlass) e a outra metade foi reservada em um tubo de ensaio. Em seguida, adicionaram-se ao reator 0,0439 g (**0,226 mmol**) de DMTA e 0,2 mL de ácido acético (AcOH) 6 M. No tubo de ensaio, adicionou-se 0,0559 g (**0,159 mmol**) de TAPB. Tanto o tubo de ensaio quanto o reator foram rapidamente aquecidos a 60 °C até a dissolução total do TAPB e parcial do DMTA. Com o auxílio de uma pipeta Pasteur, todo o conteúdo homogeneizado do tubo de ensaio foi transferido lentamente para o reator. Durante a adição, observou-se a mudança de cor da solução para laranja escuro, característica do material. O reator foi então levado ao banho em ultrassom e deixado por 5 minutos. Após esse tempo, foi então vedado com um anel de vedação (O-ring) e uma tampa de Teflon ®, sendo sustentado pela própria tampa por uma garra e mantido em banho de óleo a 120 °C por 72 horas, **sem qualquer tipo de agitação durante todo o processo**.

Após o tempo de reação, o reator foi resfriado à temperatura ambiente e, em seguida, o produto foi filtrado a vácuo com auxílio de funil de Büchner e kitassato. O sólido foi lavado com tetrahidrofurano (THF; 3 × 10 mL). O sólido laranja obtido foi então envolto em papel filtro e deixado submerso, em repouso, por três dias em um Erlenmeyer contendo THF, o qual foi renovado diariamente. Por fim, o material foi transferido para um balão, seco a vácuo com auxílio de manta térmica por 2 horas e armazenado em um recipiente sob atmosfera de argônio. A síntese do TPB-DMTP-COF está representada Figura 24.

Figura 24 – Representação da síntese do TPB-DMTP-COF assistida por micro-ondas e pela via tradicional.



Fonte: Criado pelo autor

3.1.3 Síntese de COFs Assistida por Micro-ondas

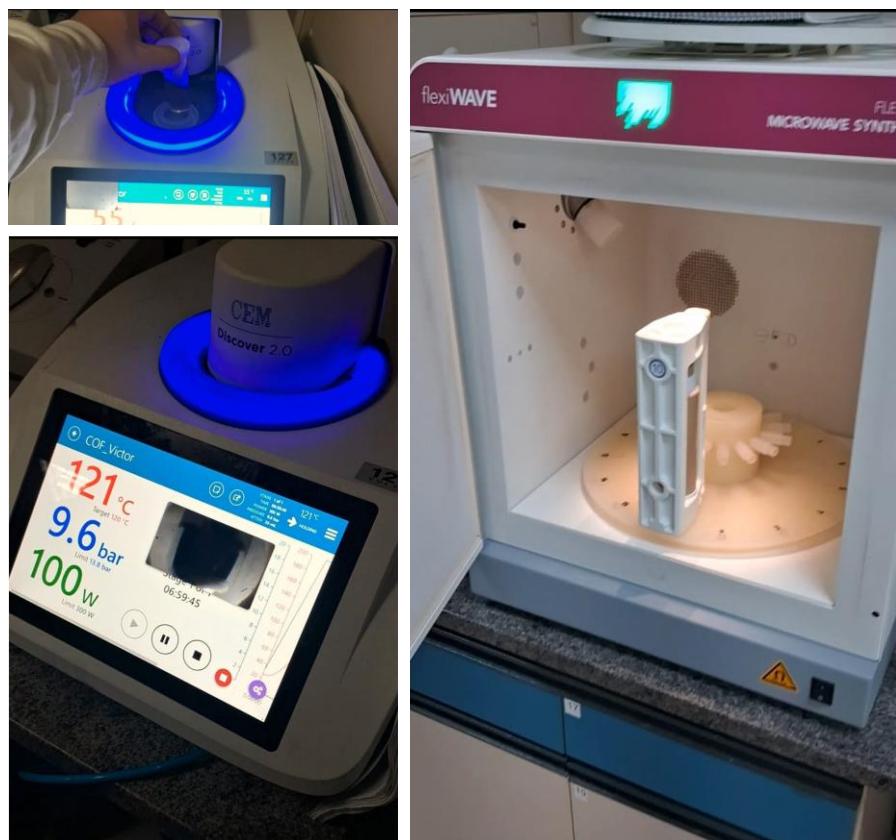
A síntese de COF assistida por micro-ondas se assemelha ao método tradicional descrito por Stegbauer et al., (2015) e (Maia et al., 2018), diferenciando-se principalmente quanto ao tipo de reator utilizado, ao tempo de reação e ao método de controle de temperatura. No equipamento *Discovery 2.0 (CEM)*, utilizou-se um reator de vidro Pyrex ® de 35 mL, revestido internamente com uma proteção de Teflon ® (*liner*), o que facilitou a remoção do produto ao final da reação. Para os equipamentos *Flexiwave* e *Ethos* (ambos da *Milestone*), utilizaram-se reatores de 100 mL, inteiramente de Teflon ®, como os demonstrados nas Figuras 25 e 26.

Inicialmente, visando replicar ao máximo as condições originais, os experimentos foram realizados em um micro-ondas de pequeno porte (*Discovery 2.0, CEM*), que opera com apenas um reator por vez e possui volume semelhante ao utilizado no método tradicional. Com isso, reduziu-se o tempo de reação, a fim de otimizar as condições de síntese. Como os resultados da redução se mostraram promissores, as sínteses foram então transferidas para um

micro-ondas de maior capacidade (*Flexrowave, Milestone*), possibilitando a realização de mais replicatas sob as mesmas condições.

No *Flexrowave*, foi possível realizar sínteses com o dobro da quantidade original e em triplicatas, aproveitando a maior capacidade do equipamento e o maior volume do reator. Com isso, o tempo de reação foi reduzido de 72 horas ao mínimo possível de 5 minutos para o RIO-12, e 15 minutos para o TPB-DMTP-COF. No entanto, estabeleceu-se 15 minutos como tempo mínimo para o RIO-12, e 3 horas para o TPB-DMTP-COF, já que em alguns casos reações com tempos inferiores a esse não geraram massa suficiente para caracterização do material, inviabilizando a avaliação do método. Além da redução do tempo de reação, outros parâmetros foram analisados como ausência de agitação (para o RIO-12), controle de temperatura por métodos diferentes e reproduzibilidade no *Ethos*, outro equipamento da *Milestone* similar ao *Flexrowave*.

Figura 25 – Micro-ondas *Discovery 2.0* (*CEM*) à esquerda e *Flexrowave* à direita.



Fonte: Criado pelo autor

Figura 26 – Os diferentes tipos de reatores usados pelo *Flexiwave* e *Discovery 2.0*, respectivamente



Fonte: Criado pelo autor

Com a finalidade de sumarizar cada uma das mais de 40 sínteses realizadas e facilitar o acompanhamento por parte do leitor, os códigos à frente de cada linha, definidos de acordo com a Figura 27, oferecem uma maneira ainda mais simples e objetiva de referenciar as condições ao longo do restante do trabalho. A Tabela 4 apresenta, de forma compacta, as diferentes condições experimentais empregadas. O 'X' marcado em cada célula indica quais parâmetros foram utilizados em cada síntese.

Figura 27 – Códigos utilizados para simplificar a referência de cada síntese.

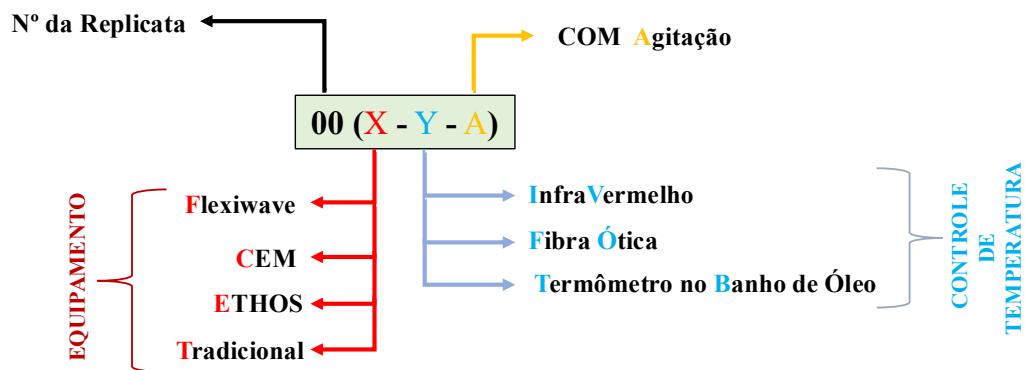


Tabela 4 – Resumo da variação das condições de síntese para o RIO-12.

Código	Equipamento				Controle De Temperatura			Agitação	Tempo de Reação	Rendimento (%)
	Tradisional	CEM	Flexiwave	Ethos	IV	Fibra Ótica	Termômetro No Banho			
24(C-IV-A)		X			X			X	7	79
30(T-TB-A)	X						X		72	77
32(C-IV-A)		X			X			X	3	53
42(F-IV)			X		X				3	94
43(F-IV)			X		X				3	82
44(F-IV)			X		X				3	78
51(F-IV)			X		X				1	56
52(F-IV)			X		X				0,25	60
60(F-IV)			X		X				72	71
61(F-IV)			X		X				72	78
80(F-IV)			X		X				0,25	54
84(T-TB-A)	X						X	X	72	57
86(T-TB-A)	X						X	X	72	-
90(F-IV)			X		X				0,25	59
92(F-IV)			X		X				0,25	52
97(F-FB)			X			X			0,25	32
98(E-IV-A)				X	X			X	0,25	54
99(F-FB)			X			X			0,25	63
100(E-IV-A)				X	X			X	0,25	56
101(F-FB)			X			X			5 min	-
102(E-IV-A)				X	X			X	0,25	-

Tabela 5 - Resumo da variação das condições de síntese para o TPB-DMTP-COF

Código	Tradisional	CEM	Flexiwave	IV	Termômetro No Banho	Horas	Rendimento (%)
23(T-TB)	X				X	72	73
25(T-TB)	X				X	72	89
26(T-TB)	X				X	72	76
34(C-IV)		X		X		3	60
57(F-IV)			X	X		3	52
58(F-IV)			X	X		3	63
62(F-IV)			X	X		72	48
63(F-IV)			X	X		72	72
64(F-IV)			X	X		0,25	-
65(F-IV)			X	X		0,25	-
69(T-TB)	X				X	48	-
70(T-TB)	X					48	-

3.1.3.1 Síntese do RIO-12 assistida por Micro-ondas

A síntese do RIO-12 assistida pelo micro-ondas da *CEM* foi similar ao método tradicional, quanto ao passo-a-passo durante o preparo. Em um reator Pyrex ® revestido por Teflon ® adicionou-se uma mistura de solventes contendo 13,6 mL de 1,4-dioxano e 1,2 mL de mesitileno. Em seguida, adicionaram-se ao reator 0,3880 g (**2 mmol**) de TFR e 4,6 mL de HCl 6 M. Com auxílio de uma micropipeta de volume variável, adicionou-se 0,140 mL (**3 mmol**) de hidrato de hidrazina a 80%. Ou **3 mmol** de cloridrato de hidrazina di-hidratada (para os materiais os quais houve a substituição). O reator foi selado, inserido no equipamento e pré-homogeneizado antes do aquecimento ser iniciado. A Figura 28 mostra os aspectos do RIO-12 sintetizado por este micro-ondas. Quanto aos parâmetros adotados para todas as sínteses realizadas no equipamento *Discovery 2.0 (CEM)*: tipo de controle dinâmico; pressão máxima de 13,8 bar; potência máxima de 300 W; agitação prévia de 30 segundos, com rotações de 450 RPM; temperatura alvo de 120 °C, com rampa de temperatura de 1,2 °C/segundo; e medições realizadas por Infravermelho.

Já nos micro-ondas *Flexiwave* e *Ethos*, o preparo seguiu exatamente o descrito na seção de síntese tradicional, com algumas exceções. Ao final das sínteses com controle de temperatura por fibra ótica, o agitador magnético foi removido, devido a uma limitação do equipamento. Além disso, ocorreram alterações específicas em algumas reações, como no experimento **42(F-IV)**, em que se utilizou o dobro de todos os reagentes e solventes; no **99(F-FB)**, cuja síntese foi conduzida a 160 °C; e no **100(E-IV-A)**, onde a água substituiu os solventes apolares. Quanto aos parâmetros que foram adotados no software do micro-ondas

similar a todas as sínteses: potência máxima de 1600 W; rotações de 400 RPM (apenas utilizada nos códigos terminados em A); temperatura alvo de 120 °C, com rampa de temperatura de 12 °C/minuto; e medições realizadas por Infravermelho ou fibra ótica.

Figura 28 – Aspecto do RIO-12 sintetizado em micro-ondas, ao final da reação, durante filtragem e ao final de todo processo.



Fonte: Criado pelo autor

3.1.3.2 Síntese do TPB-DMTP-COF assistida por Micro-ondas

As sínteses do TPM-DMTA-COF assistida tanto pelo micro-ondas da *CEM* quanto pelo *Flexiwave* foram similares ao método tradicional, exceto pelo fato de que não foi utilizado banho ultrassônico. A Figura 29 mostra os aspectos do TPB-DMTP-COF sintetizado pelo equipamento *CEM*. Quanto aos parâmetros adotados para todas as sínteses realizadas no equipamento *Discovery 2.0 (CEM)*: tipo de controle dinâmico; pressão máxima de 13,8 bar; potência máxima de 300 W; temperatura alvo de 120 °C, com rampa de temperatura de 1,2 °C/segundo; e medições realizadas por Infravermelho. Já os parâmetros que foram adotados no software do micro-ondas similar a todas as sínteses: potência máxima de 1600 W;

temperatura alvo de 120 °C, com rampa de temperatura de 12 °C/minuto; e medições realizadas por Infravermelho.

Figura 29 – Aspecto do TPB-DMTP-COF sintetizado em micro-ondas, ao final da reação e ao final de todo processo.

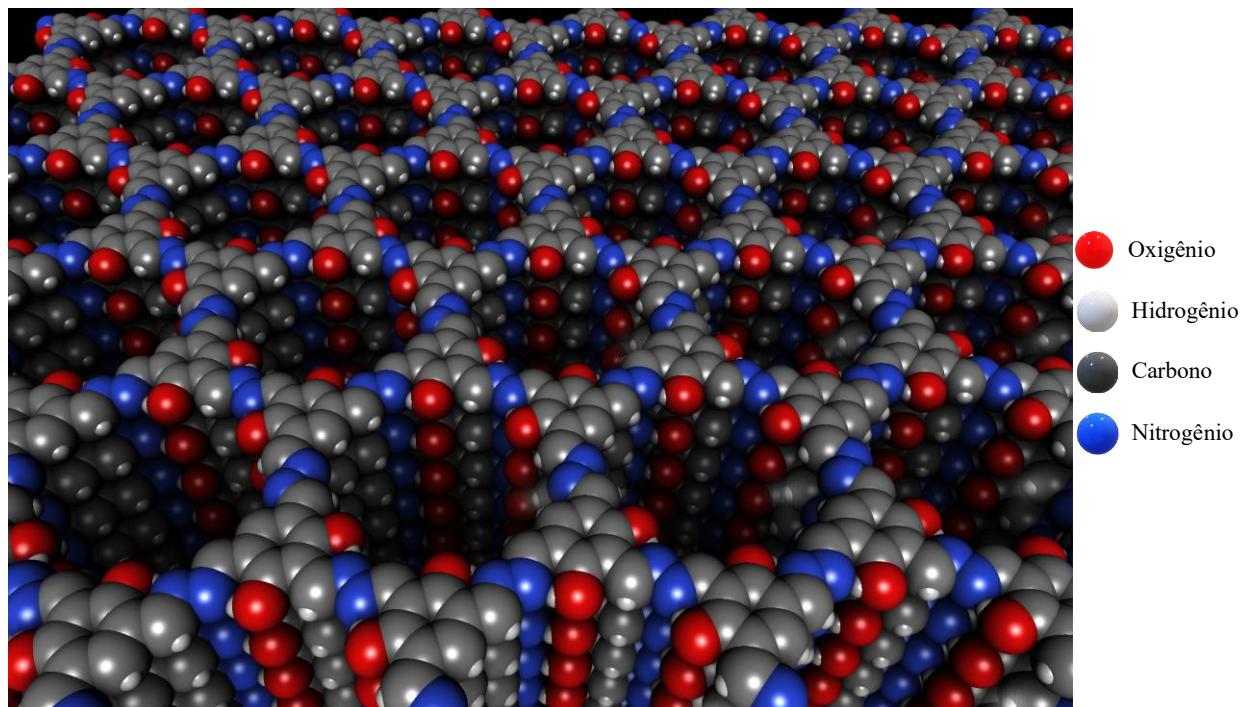


Fonte: Criado pelo autor

4 RESULTADOS E DISCUSSÕES

4.1 OTIMIZAÇÃO DA SÍNTESE DO RIO-12

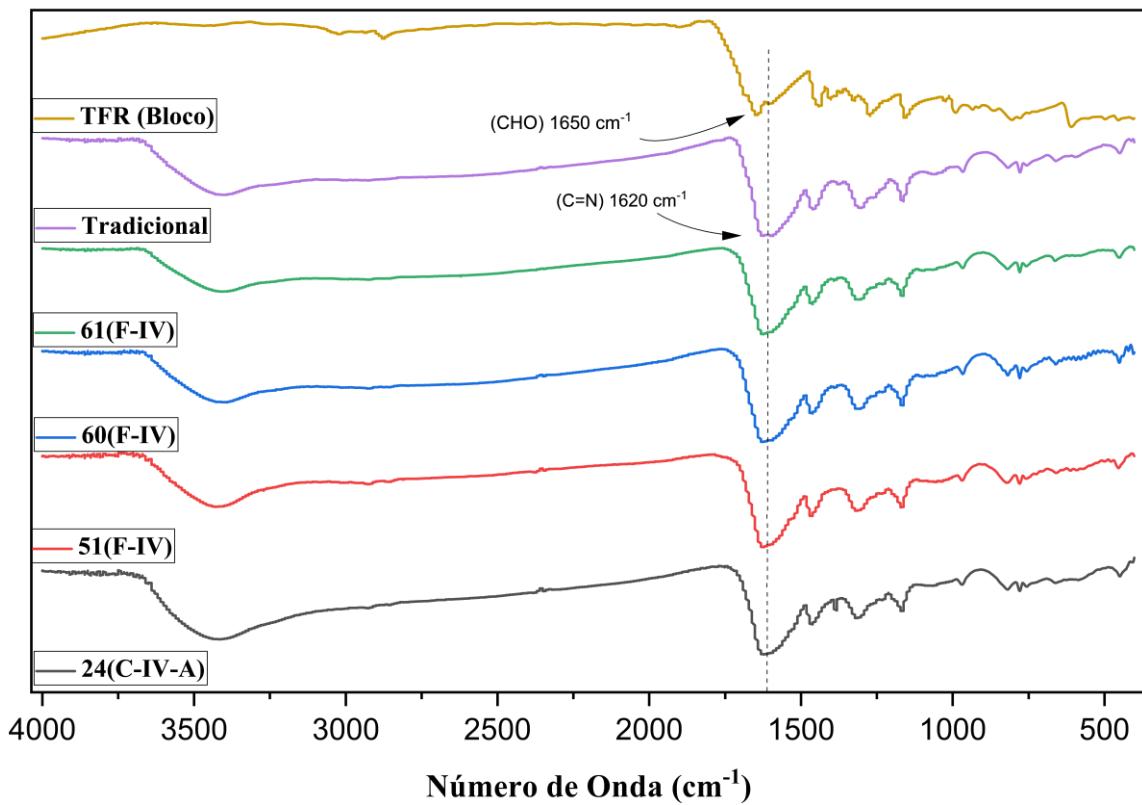
Figura 30 – Estrutura porosa do COF RIO-12 em perspectiva.



Fonte: Criado pelo autor

O material RIO-12, representado pela Figura 30, foi caracterizado de modo a obter informações estruturais e texturais. A formação das ligações entre os blocos de construção foi avaliada pelas análises de espectroscopia de infravermelho por transformada de Fourier (FT-IR), Figura 31. Onde os espectros dos RIO-12 foram comparados ao do bloco de construção 1,3,5-triformilresorcinol (TFR), sendo notável que ambos possuem o mesmo padrão de absorção e apresentam um deslocamento em relação a banda de aldeído do TFR, indicando que o aldeído foi consumido, mesmo que parcialmente, e foram formadas iminas, responsáveis pelas ligações entre os blocos. O valor usual para o estiramento em iminas varia entre 1650 e 1690 cm^{-1} , entretanto, como relatado na literatura, as bandas em 1620 cm^{-1} para COFs de Iminas estão associadas ao estiramento da ligação C=N (Ding et al., 2011; Cao et al., 2021; Shili et al., 2022; Zhao et al., 2017).

Figura 31 – Análise por FT-IR comparando as bandas de carbonila do bloco de construção (TFR) com as bandas de imina dos RIO-12.



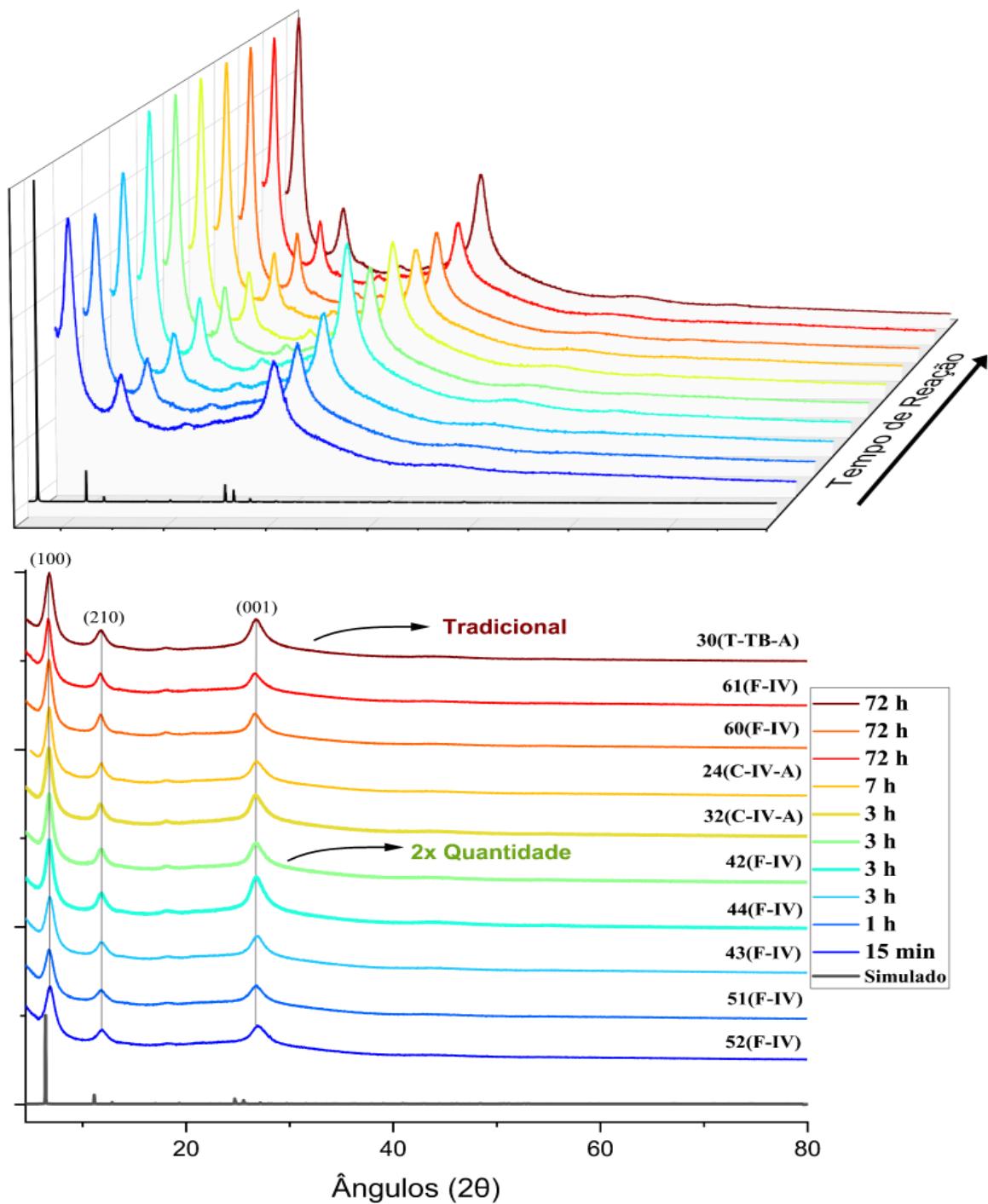
Fonte: Criado pelo autor

Já as características estruturais do RIO-12 foram averiguadas pela técnica de difração de raios X em pó (*PXRD*), a qual mostrou que, independentemente do tempo de reação empregado, observou-se o aumento da cristalinidade em quase todas as sínteses usando micro-ondas em comparação com o método tradicional. A metodologia empregada no micro-ondas *Discovery 2.0*, por si só já permitiu verificar a tendência de aumento da cristalinidade do material proporcional ao tempo de reação. Com a transição para o equipamento *Flexiwave* e *Ethos*, a tendência de comportamento estrutural foi preservada, evidenciando a reproduutibilidade do método otimizado em um equipamento maior.

A Figura 32 compara o padrão de difração simulado, com empilhamento de camadas do tipo AA, para o RIO-12 com os difratogramas obtidos sob diferentes tempos de síntese. No gráfico à esquerda, observa-se que a posição dos picos (2θ) permanece inalterada, independentemente da condição de síntese adotada. Já no gráfico à direita é possível notar o aumento de intensidade em função do tempo de reação. O que indica que mesmo ao variar as condições de reação, os parâmetros de rede e as células unitárias mantêm métricas

semelhantes, porém sugere que o arranjo atômico dentro delas possuí um certo grau de alteração (Van Gele; Bette; Lotsch, 2024).

Figura 32 – Difratogramas do RIO-12 Empilhado e 3D para avaliar o deslocamento 2θ e aumento da intensidade em função do aumento do tempo de reação, respectivamente.



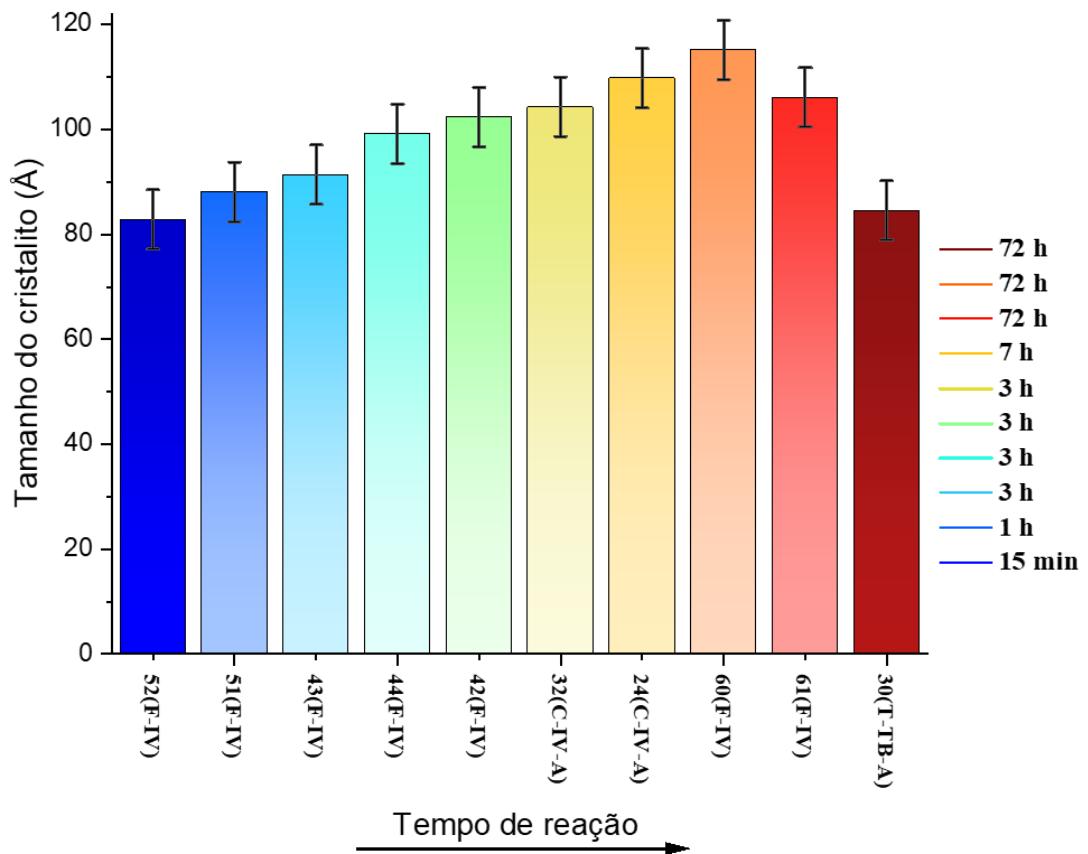
Fonte: Criado pelo autor

Com exceção da reação realizada em 15 minutos (0,25 horas), todos os difratogramas das sínteses por micro-ondas apresentaram picos mais estreitos em comparação com o método tradicional, mesmo aqueles de menor intensidade. Os picos bem definidos observados na síntese realizada em apenas 15 minutos, 52(F-IV), indicam que, apesar da drástica redução no tempo de reação, o material foi formado com cristalinidade comparável à do método tradicional. Essa constatação foi corroborada pela estimativa do tamanho dos cristalitos, realizada com base na equação de Scherrer (Patterson, 1939), conforme apresentado na Tabela 6 e na Figura 33. Para os cálculos, foi utilizado o pico correspondente ao plano (100), conforme descrito na literatura (Kumar; Ignacz; Szekely, 2021).

Tabela 6 - Correlação entre o tempo de reação e tamanho do cristalito do RIO-12. Obtido pelo pico de difração referente ao plano (100); β é o $FWHM$, L é o tamanho do cristalito (\AA); e Tempo de reação em horas.

Cód.	Tempo (horas)	Equipamento	2θ (100)	β (θ)	L (\AA) $\pm \sigma$
52(F-IV)	0,25	Micro-ondas	6,900	0,9620	82,80
51(F-IV)	1	Micro-ondas	6,812	0,9040	88,10
43(F-IV)	3	Micro-ondas	6,839	0,8720	91,34
44(F-IV)	3	Micro-ondas	6,798	0,8030	99,18
42(F-IV)	3	Micro-ondas	6,781	0,7785	102,30
32(C-IV-A)	3	Micro-ondas	6,759	0,7637	104,29
24(C-IV-A)	7	Micro-ondas	6,782	0,7255	109,78
60(F-IV)	72	Micro-ondas	6,711	0,6920	115,09
61(F-IV)	72	Micro-ondas	6,751	0,7510	106,05
30(T-TB-A)	72	Tradicional	6,812	0,9418	84,57
				DesvP (σ)	5,65

Figura 33 – Tamanho do Cristalito do RIO-12 em Função do Tempo de Reação.



Fonte: Criado pelo autor

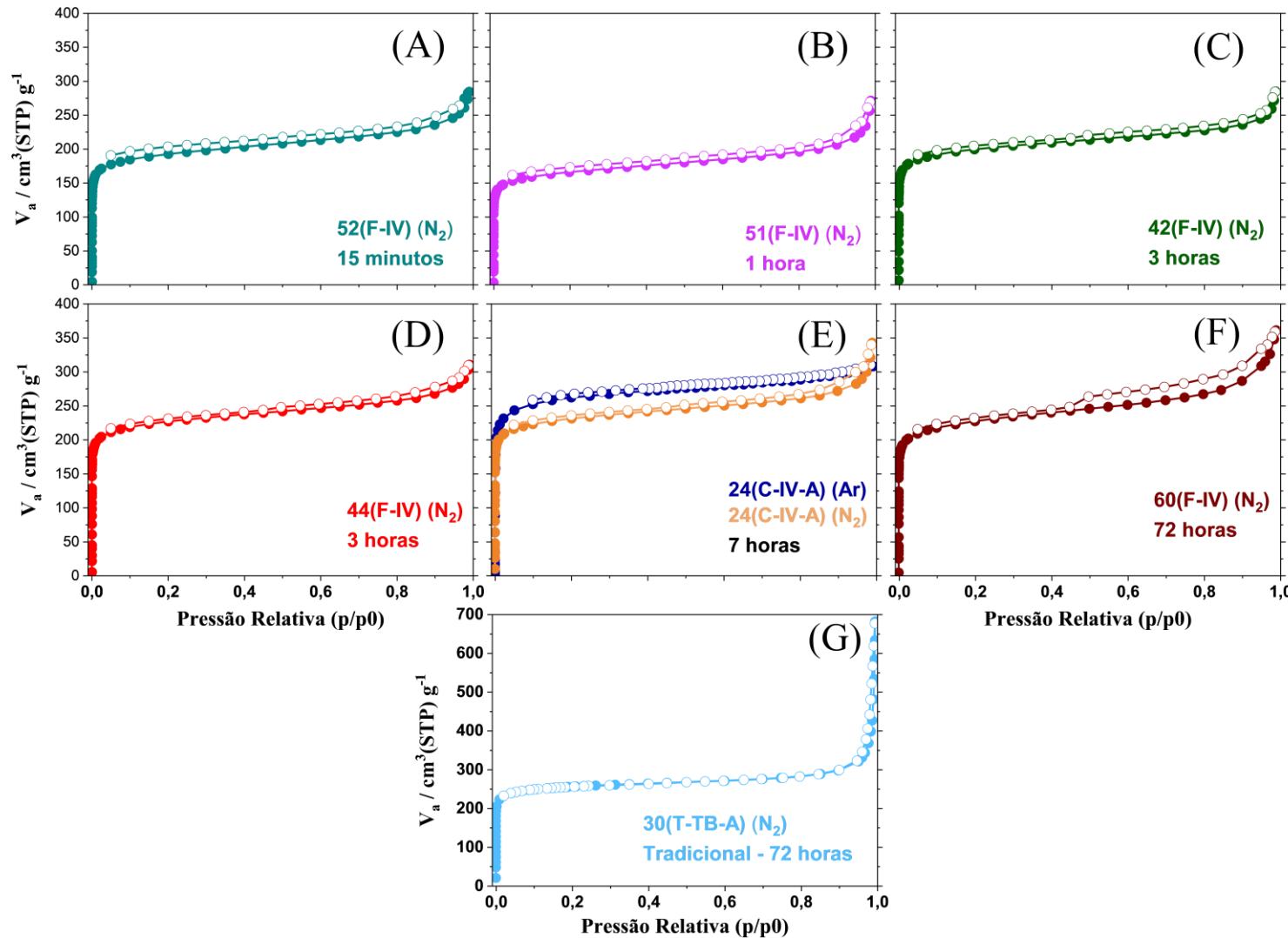
Dessa forma, foi constatado um aumento no tamanho dos cristalitos, ou seja, um afinamento dos picos de difração, em função do maior tempo de reação, indicando uma organização estrutural proporcional ao prolongamento do tempo de síntese (Ma et al., 2020). Além disso, é importante destacar que o material RIO-12, sintetizado via micro-ondas em apenas 15 minutos apresentou tamanho de cristalito estatisticamente igual ao obtido pelo método tradicional, 72 horas, utilizado neste trabalho (listado como **30(T-TB-A)**), e maior comparado aos valores reportados na literatura (Maia et al., 2018). Foi possível calcular a distância interplano referente ao empilhamento de folhas do RIO-12 por meio da equação de Bragg (Bragg; Bragg, 1913), utilizando o plano (001) como referência. Em todos os casos, o deslocamento de 2θ variou pouco, resultando em distâncias muito próximas, em torno de 3,32 Å, como pode ser observado na Tabela 7.

Tabela 7 - Valores de distância interplaça (d) do RIO-12, em ångströms (Å).

Cód.	Tempo (horas)	Equipamento	2θ (001)	d (Å) ± σ
52(F-IV)	0,25	Micro-ondas	27,034	3,2982
51(F-IV)	1	Micro-ondas	26,862	3,3189
43(F-IV)	3	Micro-ondas	26,888	3,3158
44(F-IV)	3	Micro-ondas	26,894	3,3150
42(F-IV)	3	Micro-ondas	26,864	3,3187
32(C-IV-A)	3	Micro-ondas	26,873	3,3176
24(C-IV-A)	7	Micro-ondas	26,889	3,3157
60(F-IV)	72	Micro-ondas	26,826	3,3233
61(F-IV)	72	Micro-ondas	26,825	3,3234
30(T-TB-A)	72	Tradicional	26,876	3,3172
DesvP (σ)				0,0019

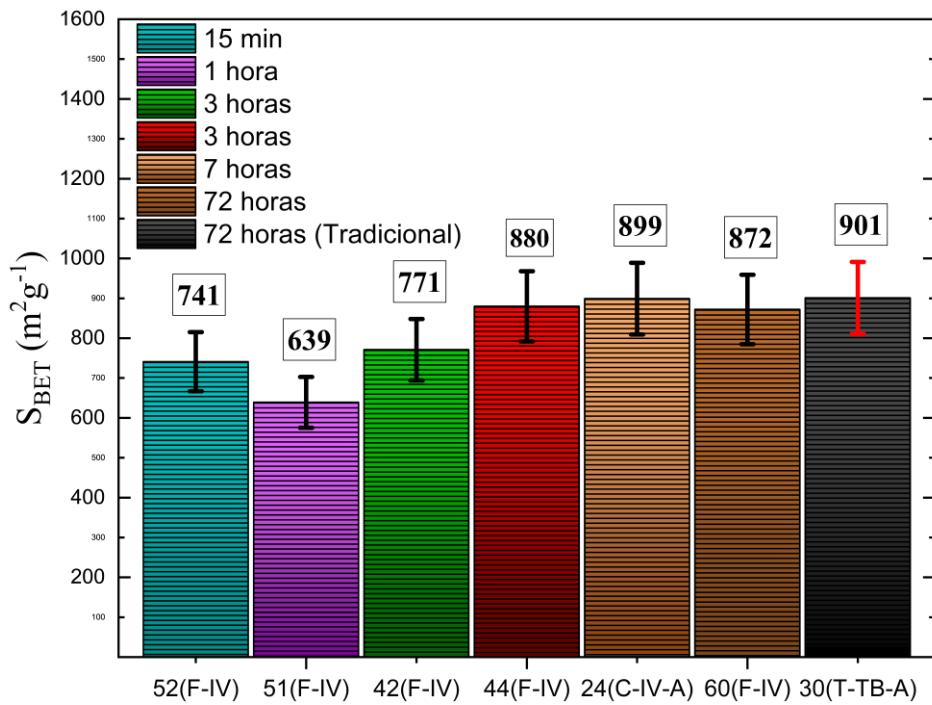
Já as propriedades texturais foram obtidas através de isotermas de fisssorção de N₂ a 77 K e Ar a 87 K Figura 34, organizadas de modo a seguir uma ordem crescente de tempo de reação. Com a finalidade de avaliar a área específica de cada material, as isotermas obtidas foram analisadas pelo método de análise Brunauer-Emmett-Teller (BET) (Brunauer; Emmett; Teller, 1938). Assim como, o volume de poros totais; volume de micro, meso e macroporo; distribuição do tamanho de poros (PSD, em inglês); e o raio médio, foram analisadas pelo método *Nguyen-Do* (Nguyen; Do, 1999) e comparado aos resultados obtidos pela Teoria Funcional da Densidade Não-Local (*NL-DFT*, em inglês).

Figura 34 – Análises texturais de adsorção e dessorção em N₂ (77 K) e Ar (87 K) para RIO-12 sintetizados em tempos variados. Os materiais A-F possuem a mesma escala (0-400); G varia de 0-700. Pontos preenchidos referem-se à adsorção e pontos vazios a dessorção.



Verifica-se que todas as isotermas de adsorção do material RIO-12 indicam um caráter predominantemente microporoso, uma vez que se assemelham às isotermas do Tipo I, segundo a classificação da IUPAC (Thommes et al., 2015). Também é possível observar que a altura do “joelho” (primeira inflexão) permanece praticamente inalterada com o aumento do tempo de reação, o que indica um volume de microporos semelhante entre as diferentes sínteses. Além disso, observa-se que a área específica não apresenta variação estatisticamente significativa em função do tempo de reação Figura 35, considerando a margem de erro de aproximadamente 10% atribuída ao método BET. É importante ressaltar que, para o caso de materiais microporosos, o valor de S_{BET} não deve ser interpretado como representativo de uma área física real, sendo empregado apenas como parâmetro comparativo entre os diferentes métodos de sínteses realizadas (Thommes et al., 2015).

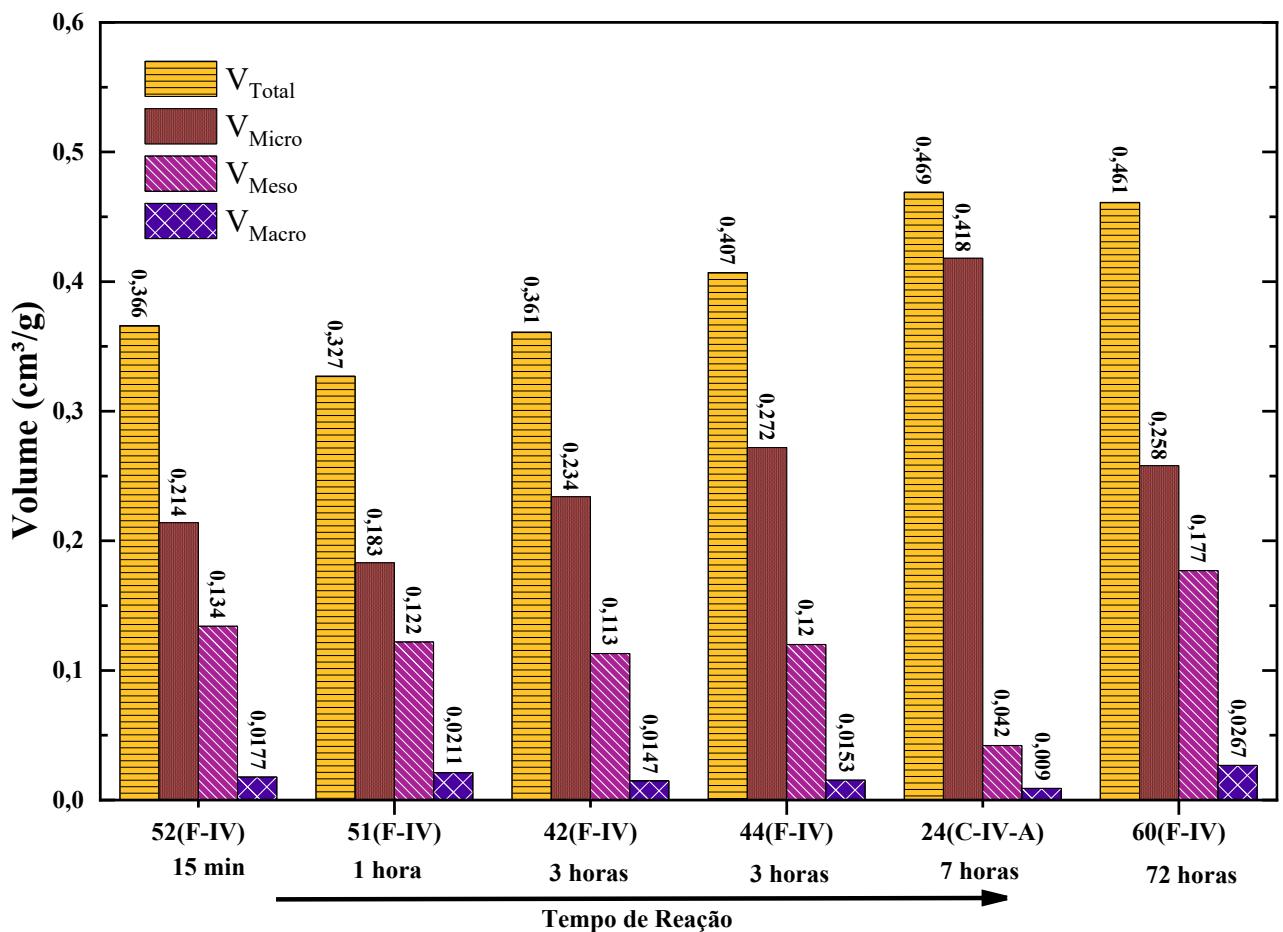
Figura 35 – Área específica do RIO-12 em função do tempo de reação.



Fonte: Criado pelo autor

As observações referentes à microporosidade do material, associadas ao tipo de curva de fisissorção, são corroboradas pelos dados obtidos por meio da análise *NL-DFT*, que fornece os volumes totais de poros; assim como de micro, meso e macroporos; e a distribuição por tamanho de poros. Nota-se uma tendência de aumento desses volumes com o tempo de reação, embora essa variação, apesar de proporcional, pode não ser significativa quando comparada à drástica redução no tempo, conforme mostrado na Figura 36.

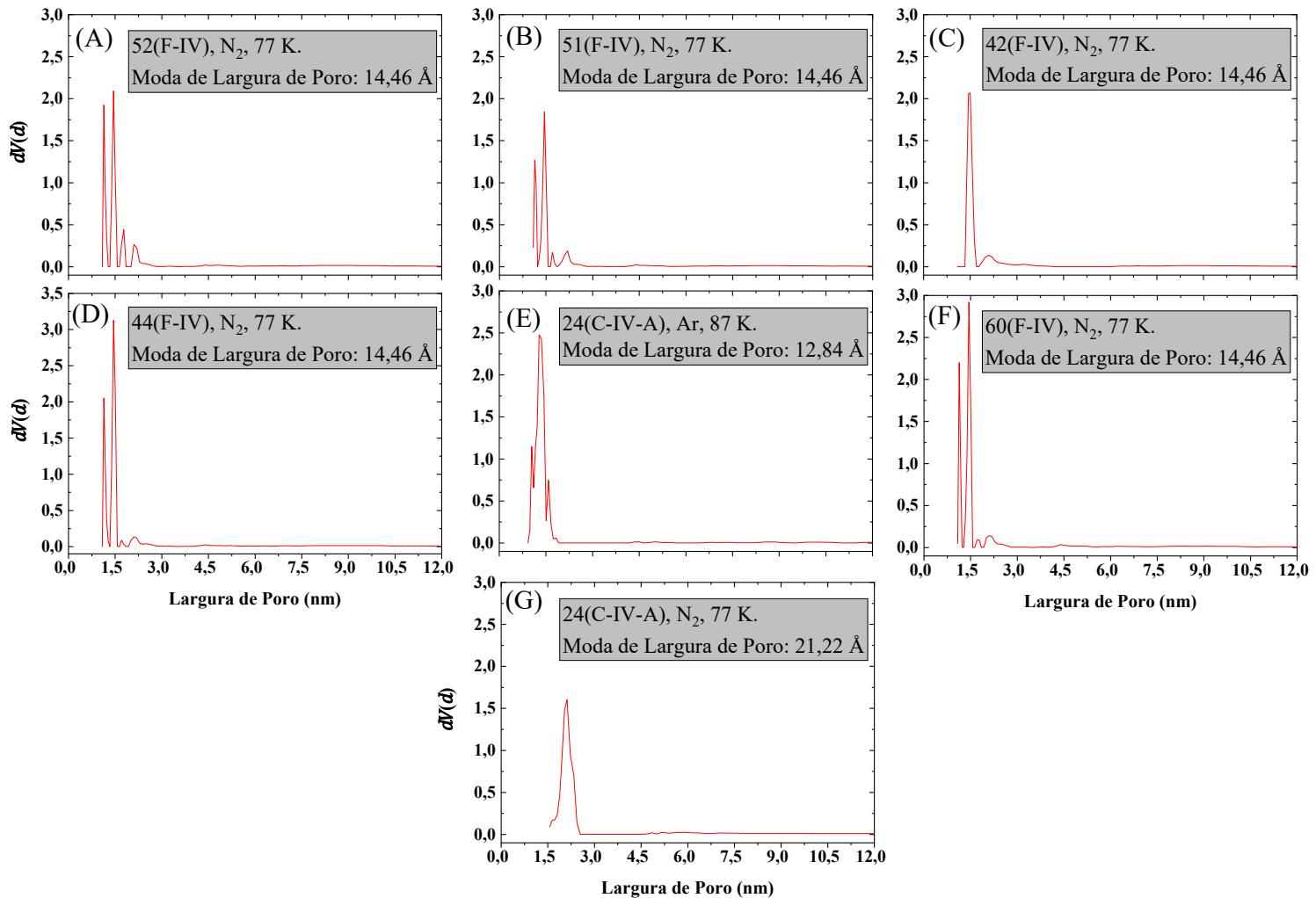
Figura 36 – Volumes de Micro, Meso e Macroporos do RIO-12, calculador por *NL-DFT*.



Fonte: Criado pelo autor

Pode-se constatar que os volumes de mesoporos (V_{Meso}) e macroporos (V_{Macro}) variam menos do que os volumes totais (V_{Total}) e de microporos (V_{Micro}), o que, aliado às análises estruturais, indica que foi possível obter um material altamente cristalino mesmo com tempos de síntese reduzidos. Ainda assim, observa-se um leve aumento na ordenação estrutural com o aumento do tempo de reação. Complementarmente, a distribuição de poros (PSD, do inglês *pore size distribution*), obtida via método *NL-DFT*, mostra que, em todos os casos, o diâmetro de poro predominante é de 14,46 Å, confirmando que os materiais formados são majoritariamente microporosos, como ilustrado na Figura 37.

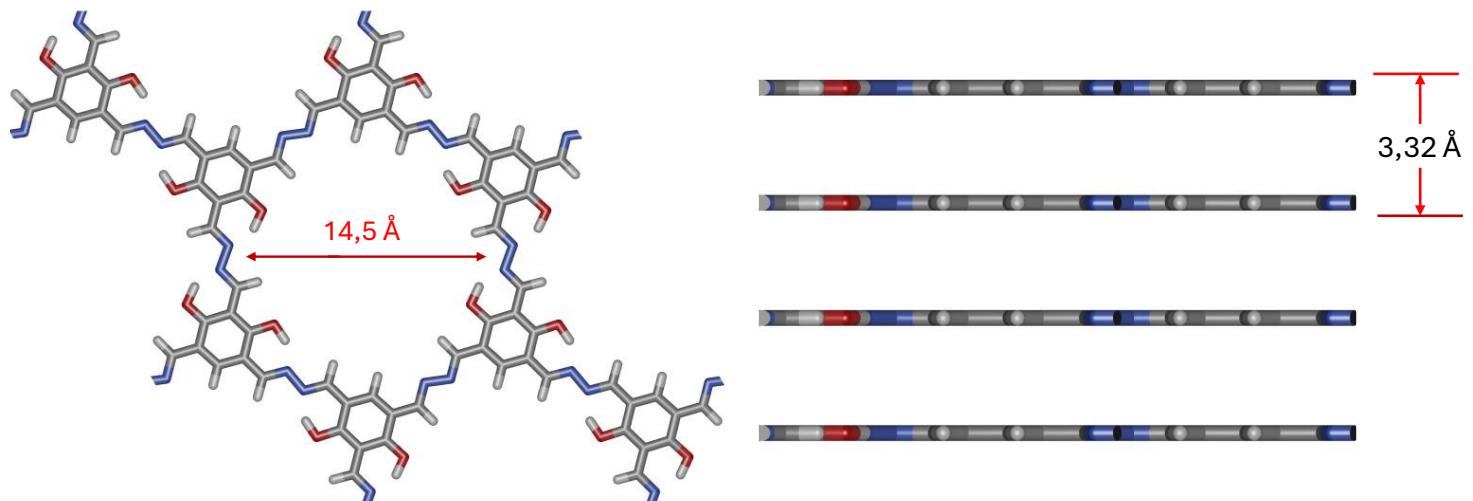
Figura 37 – Distribuição do tamanho do RIO-12 de poros pelo volume.



Fonte: Criado pelo autor

Nota-se que o gráfico 'e' foi uma exceção, apresentando um raio de poro de 10,61 Å. Por esse motivo, realizou-se a fisssorção da amostra em Ar a 87 K, uma vez que esse gás é mais confiável para realizar análises de materiais microporosos (Thommes et al., 2015). Com isso, foi obtida uma isoterma mais compatível com o Tipo I(a) e, como esperado, mais sensível à distribuição de poros (PSD), revelando um raio predominante de 6,42 Å (diâmetro poro = 6,42 Å x 2 = 12,84 Å). Dessa forma os materiais obtiveram um poro de aproximadamente 14,46 Å e distância interplano média de 3,32 Å, como representado pela Figura 38

Figura 38 – Representação do RIO-12 visto no plano e horizontalmente com seu Diâmetro de Poro calculado por *NL-DFT* e Distância Interlamelar determinada pela equação de Bragg, respectivamente.

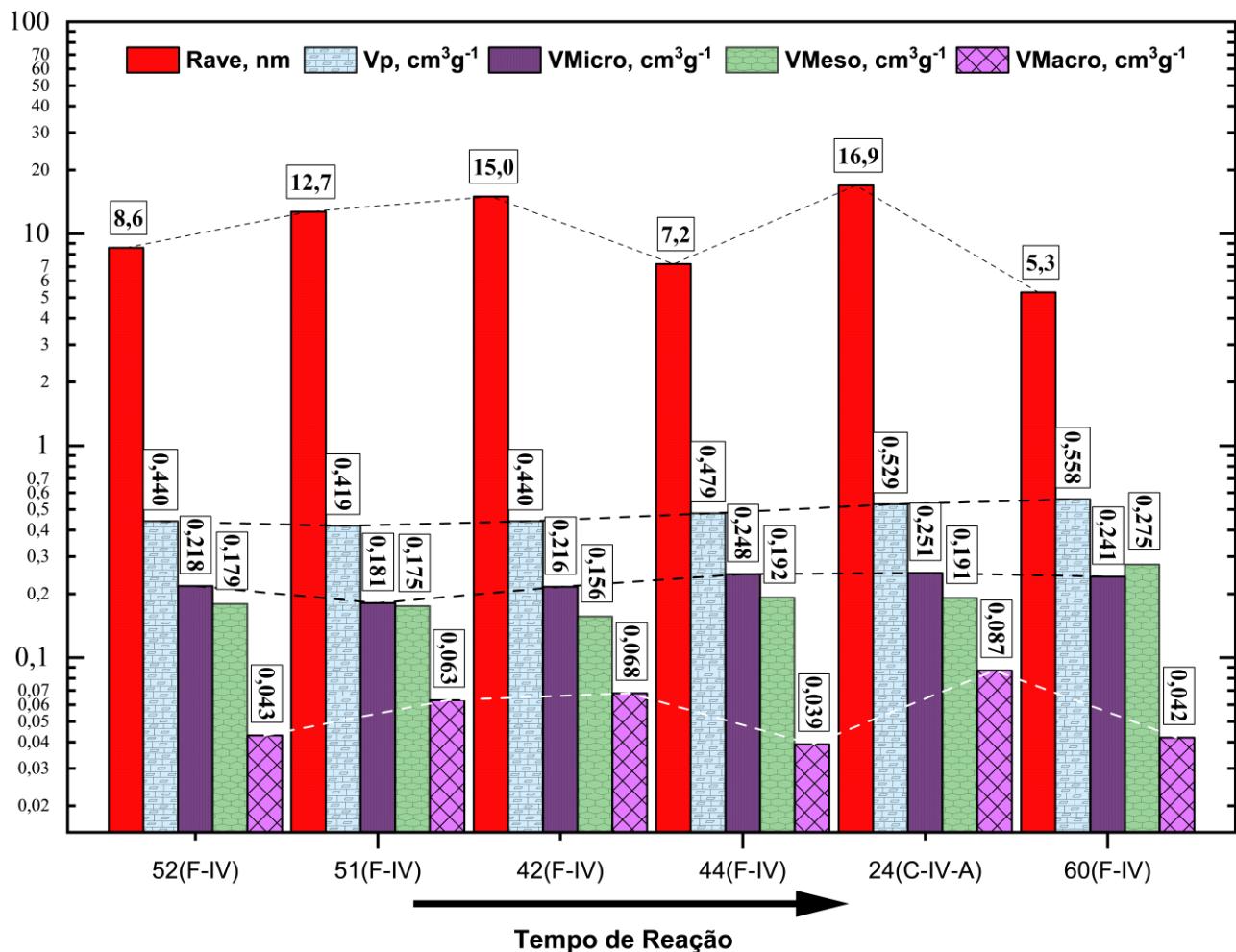


Fonte: Criado pelo autor

Porém, uma das limitações do método *NL-DFT* na análise de COFs está no modelo de poro adotado. No presente trabalho, foi utilizado o modelo cilíndrico, que pode não representar com precisão a geometria real dos poros desses materiais, frequentemente sugerida como hexagonal (Feng; Dong; Jiang, 2013; Merkel; Greiner; Ortmann, 2023; Zhu et al., 2015). Em razão disso, um método alternativo, de natureza puramente matemática, também foi empregado com o objetivo de fornecer uma perspectiva complementar aos resultados obtidos.

A análise pelo método de *Nguyen-Do* [realizado pelo Dr. Michael Nazarkovsky] foi empregado não apenas para comparar os volumes total, de micro, meso e macroporos, mas também para estimar as respectivas áreas associadas a cada tipo de poro, além de seus raios médio. Além disso, o método permitiu estimar o volume de gás adsorvido entre as partículas, o que é particularmente importante por se tratar de uma amostra em pó, onde essa contribuição é inerente. A Figura 39 mostra os volumes de poros e o raio médio (Rave) de cada amostra, obtidos por *Nguyen-Do*.

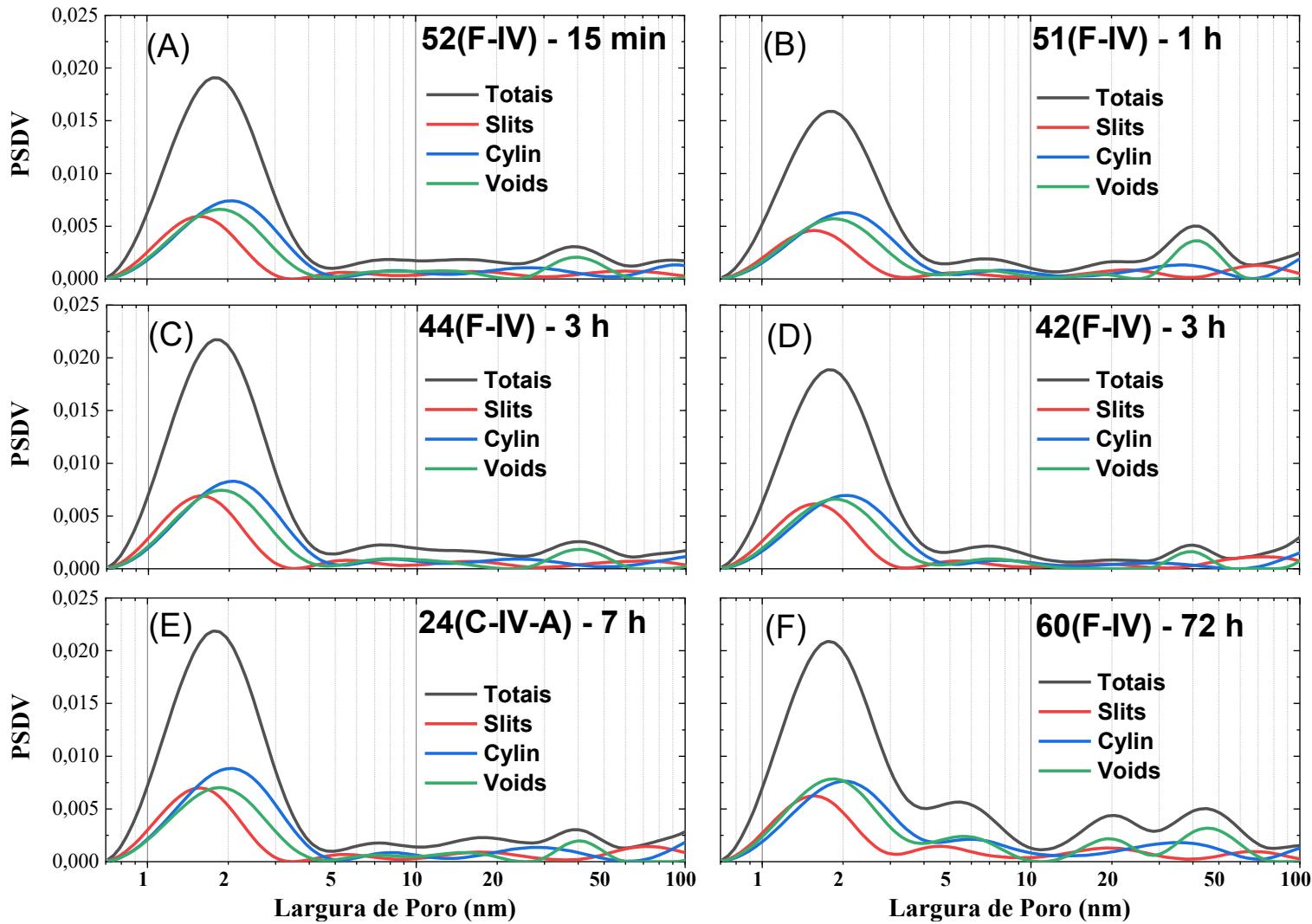
Figura 39 – Análise Nguyen-Do do RIO-12. Informa a variação das propriedades texturais: volume total de poros (Vp), volume de micro, meso e macro poros e raio médio dos poros (Rave).



Fonte: Criado pelo autor

Observa-se que os valores de volume total e de microporos obtidos pelo método de *Nguyen-Do* apresentam uma tendência sutilmente semelhante àquela observada com o *NL-DFT*, embora existam divergências nos valores absolutos, o que reforça a confiabilidade dos dados obtidos por ambos os métodos. Por outro lado, há discrepâncias mais significativas em relação ao raio médio dos poros, bem como aos volumes de meso e macroporos. Pela análise de *Nguyen-Do*, por exemplo, o menor diâmetro médio observado foi de 100,6 Å. Esse valor se deve ao maior volume de macroporos obtido nessa análise, o que é atribuído à característica inerente da avaliação de materiais em pó, como é possível observar na Figura 40.

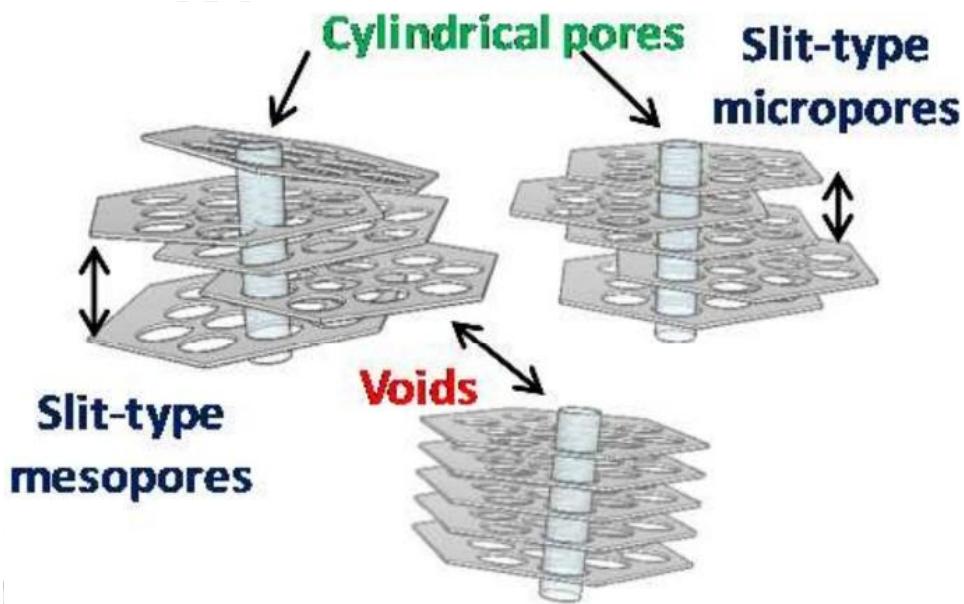
Figura 40 – Distribuição e contribuição de cada tipo de poros do RIO-12 pelo volume, pelo método Nguyen-Do.



Fonte: Criado pelo autor

Com isso, observa-se a contribuição de três tipos de estruturas porosas: fendas (*slits*), poros cilíndricos (*cylindrical*) e os espaços vazios do material (*voids*), conforme representado na Figura 41. Verifica-se que todos os materiais apresentam uma distribuição semelhante de poros e defeitos estruturais, variando pouco em função do tempo de síntese empregado. Destaca-se também a grande influência dos defeitos meso- e macroporosos, associados às cavidades (*voids*), na determinação do raio médio (R_{ave}), sobretudo na faixa de 50 nm. Ou seja, mesmo que a maior parte da distribuição esteja concentrada na região microporosa, o raio médio é significativamente impactado por estes defeitos estruturais em regiões com maior tamanho de poro.

Figura 41 – Representação dos poros e cavidade formados nas estruturas dos COFs

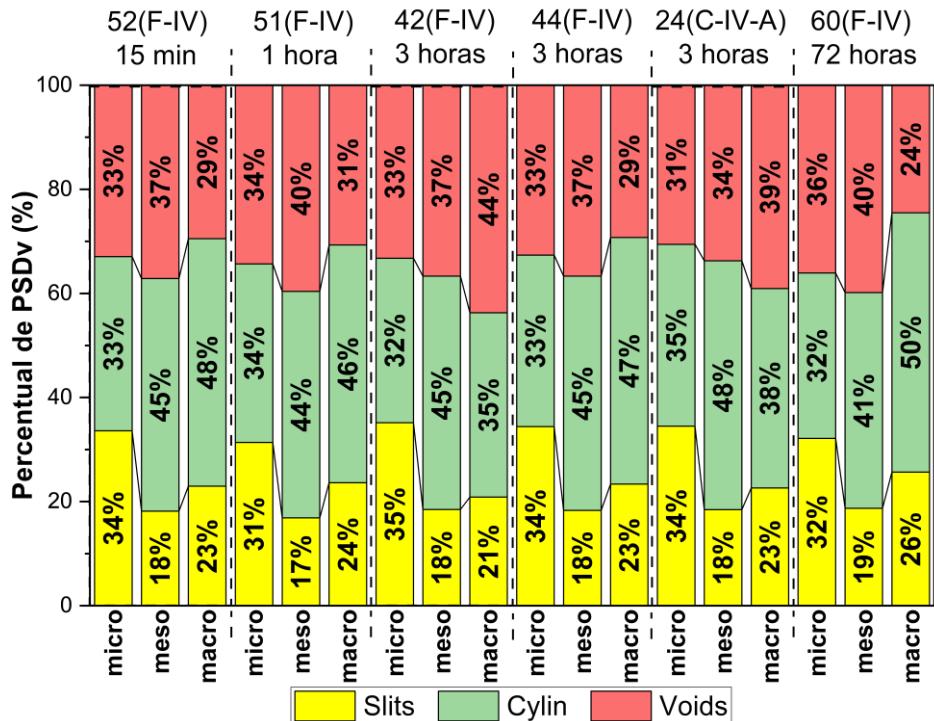


Fonte: Reimpresso e adaptado com permissão de Maia et al., (2018).

Direitos autorais 2018 American Chemical Society.

Já na Figura 42, observa-se a constância na distribuição percentual dos três tipos de poros ou cavidades, onde, por exemplo, o volume de microporos cilíndricos manteve-se em aproximadamente 33 %, assim como a estabilidade na fração de fendas micro- e mesoporosas. Além disso, nota-se que o material sintetizado por mais tempo em micro-ondas apresentou o menor percentual de volume de cavidades (*voids*) macroporosas, enquanto exibiu um maior percentual de macroporos cilíndricos. Esses resultados indicam uma baixa correlação entre a redução gradual do tamanho de poros e o aumento do tempo de reação acima de 15 minutos, sugerindo que os materiais sintetizados em tempos mais curtos podem apresentar características estruturais comparáveis às dos materiais obtidos com tempos de síntese mais longos.

Figura 42 – Análise percentual dos três tipos de poros ou cavidades formadas no material.



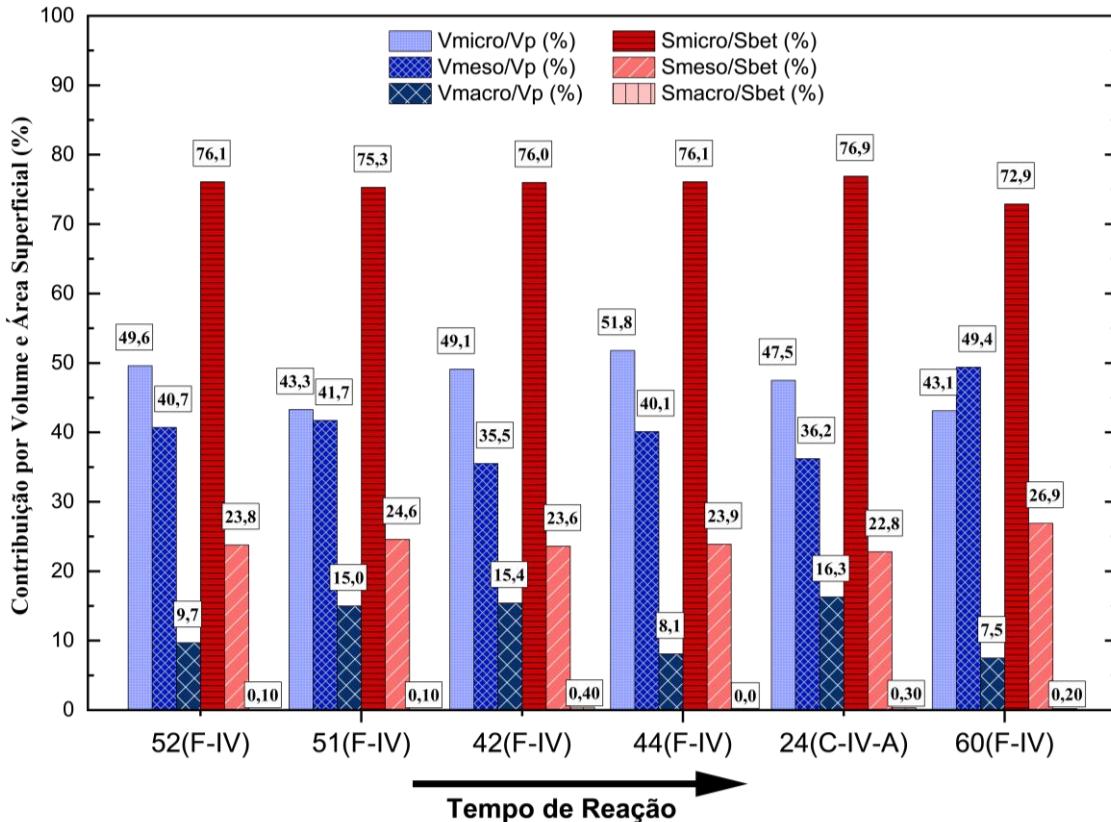
Fonte: Criado pelo autor

Ainda pela análise de Nguyen-Do, observou-se que a moda do diâmetro de poros de todas as amostras foi de 17,66 Å, valor ligeiramente superior ao obtido pelo método *NL-DFT*, embora ainda dentro da faixa correspondente à microporosidade. Ainda assim, os dados reforçam a similaridade no padrão de distribuição de raios obtido por ambos os métodos. Comparando-se os dois, nota-se que o Nguyen-Do se mostrou mais sensível à presença de meso e macroporos, permitindo avaliar com mais clareza os defeitos estruturais gerados durante a síntese. Com exceção da síntese realizada em micro-ondas por 72 horas, 60(F-IV), todos os materiais apresentaram um padrão de distribuição de poros bastante semelhante. Destaca-se, ainda, a contribuição dos macroporos na distribuição total, reflexo da adsorção de gás nos espaços interparticulares, característica inerente à análise de materiais em pó, o que contribui para o aumento do valor do raio médio.

Embora todas as amostras tenham exibido um padrão de distribuição de poros semelhante, a análise conjunta com os dados de cristalinidade revela que os materiais 52 e 51 (F-IV), que exibiram menor cristalinidade, também apresentaram uma menor moda na distribuição de poros (PSD), o que reforça a coerência entre os resultados estruturais e texturais. Ainda assim, o material sintetizado em apenas 15 minutos, 52(F-IV), apresentou um

volume de microporos equivalente ao das demais amostras, bem como percentuais semelhantes de volume e área atribuídos aos microporos, observado na Figura 43.

Figura 43 – Análise Nguyen-Do do RIO-12 mostrando o percentual de micro, meso e macroporos e suas respectivas áreas superficiais.



Fonte: Criado pelo autor

Com isso, foi possível observar que, apesar do material sintetizado em 15 minutos [52(F-IV)] apresentar menor tamanho de cristalito, essa característica não influenciou negativamente suas propriedades texturais. O material 52(F-IV) apresentou, inclusive, um dos menores valores de raio médio, devido aos baixos volumes de meso e macroporos, poros que podem estar associados a defeitos estruturais em materiais predominantemente microporosos. Além disso, sua S_{BET} ficou estatisticamente igual a todos os demais RIO-12 obtidos com maior tempo.

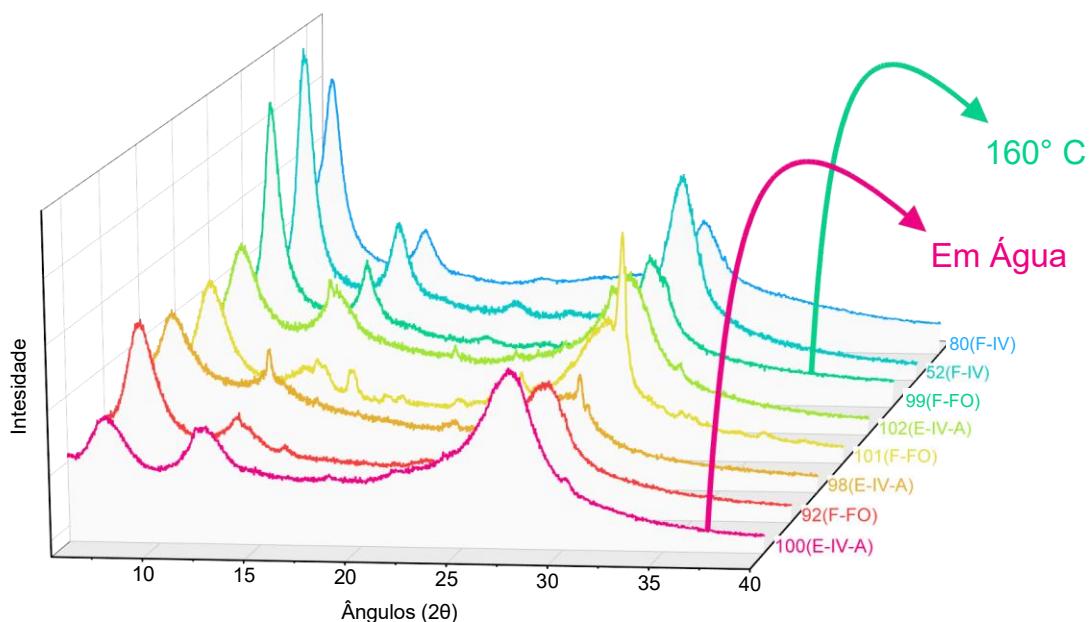
Uma possível explicação para as sutis divergências entre as propriedades estruturais e texturais é que COFs sintetizados por tempos mais longos tendem a se organizar de maneira mais eficiente, formando poros e camadas com empilhamento mais ordenado e definido. Contudo, mesmo quando o tempo de reação é drasticamente reduzido, resultando em ligeira

diminuição do tamanho de cristalitos, a porosidade permanece presente tanto nas regiões cristalinas quanto nas amorfas do material.

Adicionalmente, foi verificada a influência de outros parâmetros da síntese na qualidade do material obtido, mantendo-se o tempo de reação fixado em 15 minutos, com exceção da réplica 101, feita em 5 minutos. Entre os parâmetros analisados estão: a mudança do solvente, com uma tentativa de sintetizar o RIO-12 utilizando exclusivamente água e HCl 6 M; o uso de agitação em reator de grande porte; o aumento da temperatura de 120 para 160 °C; a substituição do controle de temperatura por infravermelho por fibra óptica, visando maior precisão; e a troca do equipamento, entre o *Flexiwave* (FLE) e o *Ethos* (ETH), para avaliação da reprodutibilidade.

Conforme pode ser observado Figura 44, em ambos os casos o RIO-12 foi formado, mesmo quando se utilizou apenas água como solvente, embora com baixa cristalinidade. No entanto, o uso de agitação, nessa condição, não resultou em melhora na cristalinidade. Em contraste, o aumento da temperatura levou à formação de picos mais finos, indicando maior ordenação estrutural. Por fim, observa-se que a condição mais eficaz para a obtenção do RIO-12 com maior cristalinidade em apenas 15 minutos foi aquela com controle de temperatura por infravermelho, sem agitação, realizada no equipamento Flexiwave a 120 °C, mostrando-se como a configuração mais favorável entre as testadas.

Figura 44 – Difratograma 3D de diferentes condições de síntese do RIO-12. A primeira letra são para referenciar o modelo do micro-ondas (Ethos (E) ou Flexiwave (F)); fibra ótica (FO) ou infravermelho (IV) referem-se ao monitoramento de temperatura utilizado; (A) Caso tenha agitação.

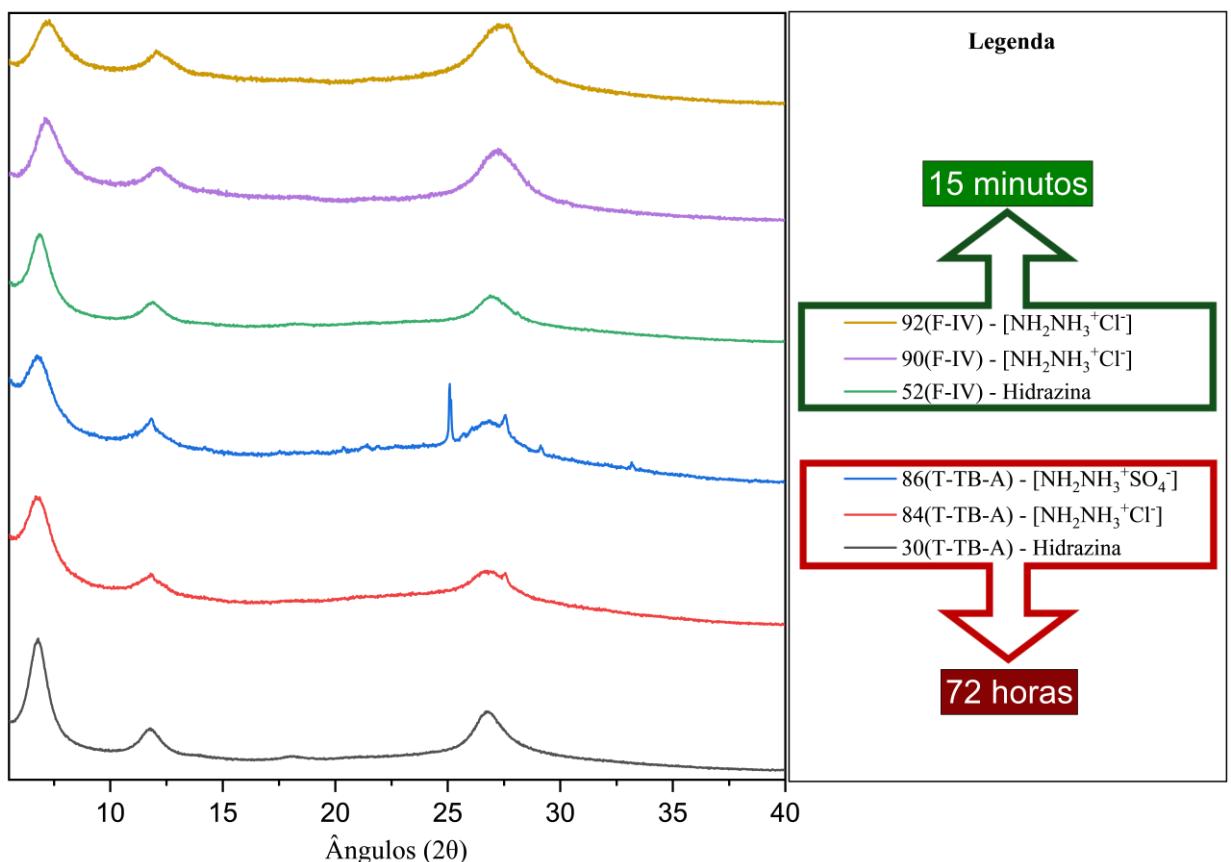


Fonte: Criado pelo autor

Por fim, realizou-se a tentativa de sintetizar o RIO-12 utilizando cloridrato de hidrazina $[NH_2NH_3^+Cl^-]$ e sulfato de hidrazina $[NH_2NH_3^+SO_4^-]$ em substituição ao hidrato de hidrazina, por este último ser um reagente controlado e de difícil obtenção. A síntese foi conduzida pelos dois métodos: 15 minutos em micro-ondas e 72 horas pelo método solvotérmico convencional.

De acordo com a análise por difração de raios X (Figura 45), foi possível observar similaridade entre as cristalinidades do RIO-12 obtido com hidrazina {52(F-IV) e 30(T-TB-A)} e aqueles obtidos com sulfato [86(T-TB-A)] e cloridrato {84(T-TB-A), 90(F-IV) e 92(F-IV)}. Embora seja possível notar um alargamento nos picos dos materiais obtidos a partir dos sais, em comparação com o material sintetizado com hidrazina, a ordem estrutural foi parcialmente preservada.

Figura 45 – Comparação entre os difratogramas das sínteses do RIO-12 com cloridrato e seus análogos com hidrazina.

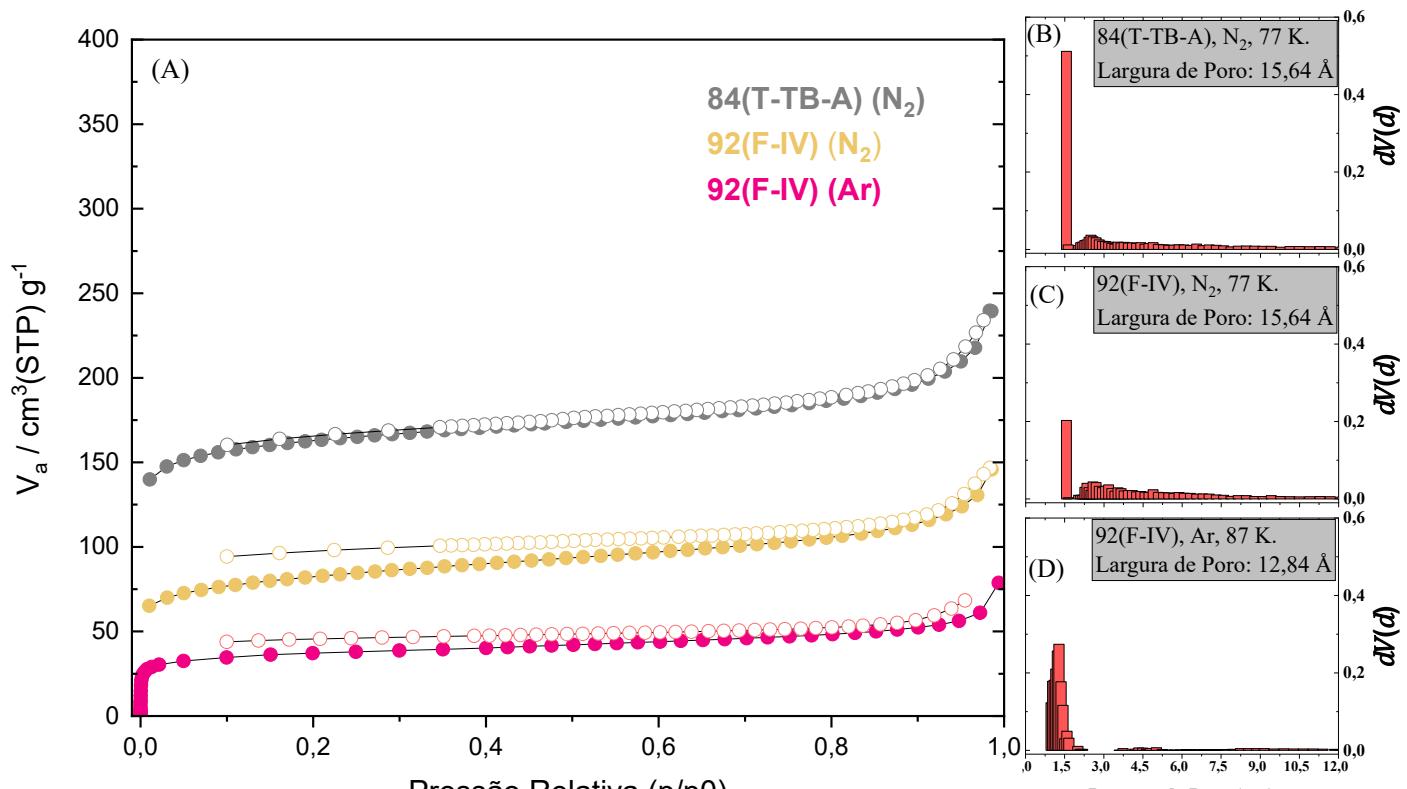


Fonte: Criado pelo autor

As análises texturais por isotermas de fisisorção dos materiais 92(F-IV) [micro-ondas] e 84(T-TB-A) [solvotérmico] revelaram curvas do Tipo I, semelhantes às dos demais COFs, indicando a formação de materiais com caráter predominantemente microporoso. As áreas específicas, determinadas pelo método BET, foram de $305 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ para o 92(F-IV) e $620 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ para o 84(T-TB-A), valores significativamente menores que os obtidos com hidrazina convencional (Figura 46A). A análise do 92(F-IV) realizada em argônio a 87 K revelou uma área ainda menor, de $117 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$.

A distribuição de poros, calculada por *NL-DFT*, mostrou uma maior proporção de mesoporos e macroporos nos materiais obtidos com sais, em comparação àqueles sintetizados com hidrazina como bloco de construção. Ainda assim, o poro predominante em ambos os materiais apresentou largura de $15,64 \text{ \AA}$. A única exceção foi a análise do 92(F-IV) em argônio, que indicou predominância de poros com diâmetro de $12,84 \text{ \AA}$ (Figura 46B-C).

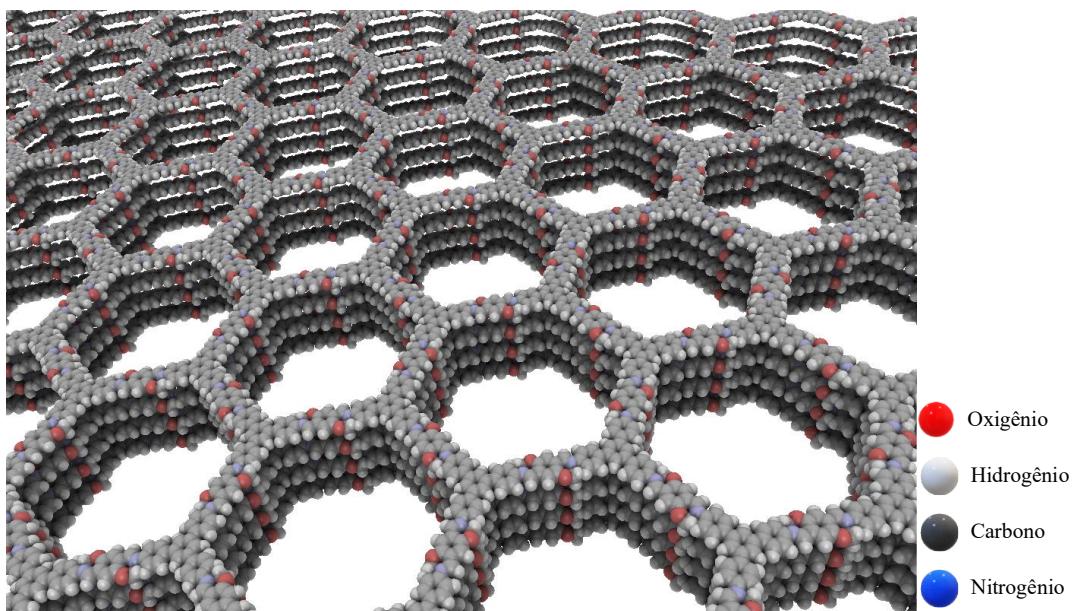
Figura 46 – (A) Análises texturais de adsorção e dessorção em N_2 (77 K) e Ar (87 K) para RIO-12 sintetizados com cloridrato de hidrazina por micro-ondas e método tradicional. (B-D) Distribuição de poros por *NL-DFT*.



Fonte: Criado pelo autor

4.2 OTIMIZAÇÃO DA SÍNTESE DO TPB-DMTP-COF

Figura 47 – Representação do TPB-DMTP-COF em perspectiva.



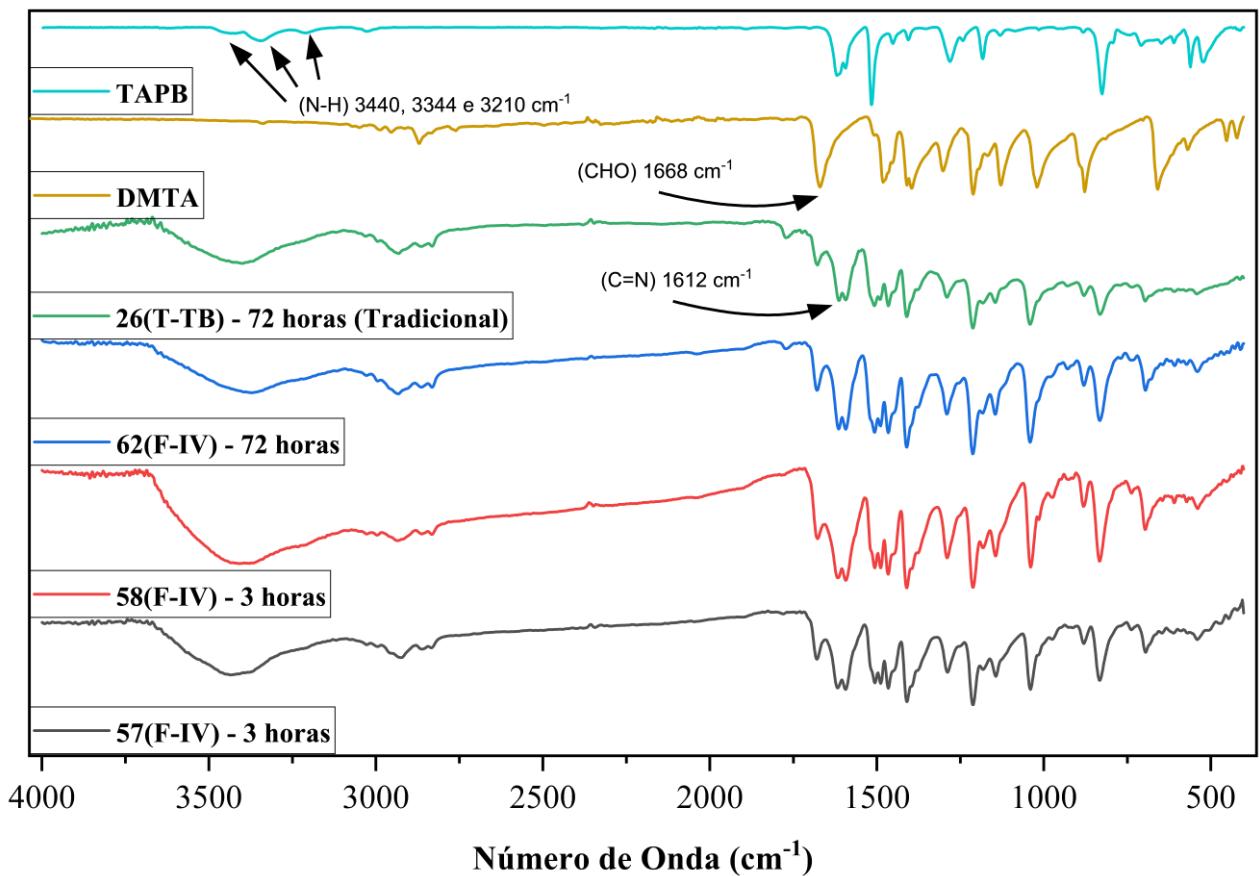
Fonte: Criado pelo autor

Com a redução bem-sucedida do tempo de síntese para o RIO-12, a mesma abordagem foi aplicada ao material mesoporoso TPB-DMTP-COF, representado na Figura 47, com o objetivo de otimizar sua produção. Nesse caso, o tempo de reação foi reduzido de três dias para apenas três horas, já que tentativas com tempos menores resultaram em produtos com baixa ou nenhuma cristalinidade, demonstrando que, nessas condições, obteve-se um tempo mínimo necessário para o crescimento adequado da estrutura reticular.

Os materiais obtidos foram caracterizados por espectroscopia de infravermelho por transformada de Fourier (FT-IR), permitindo a comparação das bandas de absorção com as dos blocos de construção, 1,3,5-Tris(4-aminofenil)benzeno (TAPB) e 2,5-dimetoxitereftalaldeído (DMTA). Essa análise visa confirmar a formação da ligação imínica, característica fundamental deste tipo de estrutura.

Conforme ilustrado na Figura 48, as vibrações de estiramento N–H do TAPB, observadas em 3345 cm^{-1} e 3434 cm^{-1} , e a banda de estiramento C=O do DMTA, em 1680 cm^{-1} , reduziram no material final. Em contrapartida, um novo pico em 1614 cm^{-1} , atribuído ao estiramento C=N, foi identificado, evidenciando a formação da ligação do tipo imina entre os precursores. Esses resultados confirmam a conexão covalente entre TAPB e DMTP, sugerindo a síntese bem-sucedida do TPB-DMTP-COF, em concordância com trabalhos prévios (Feng et al., 2024; Wen et al., 2020).

Figura 48 – Análise por FT-IR comparando as bandas de carbonila do bloco de construção (DMTA) e das aminas (TAPB) com os espectros do TPB-DMTP-COF.

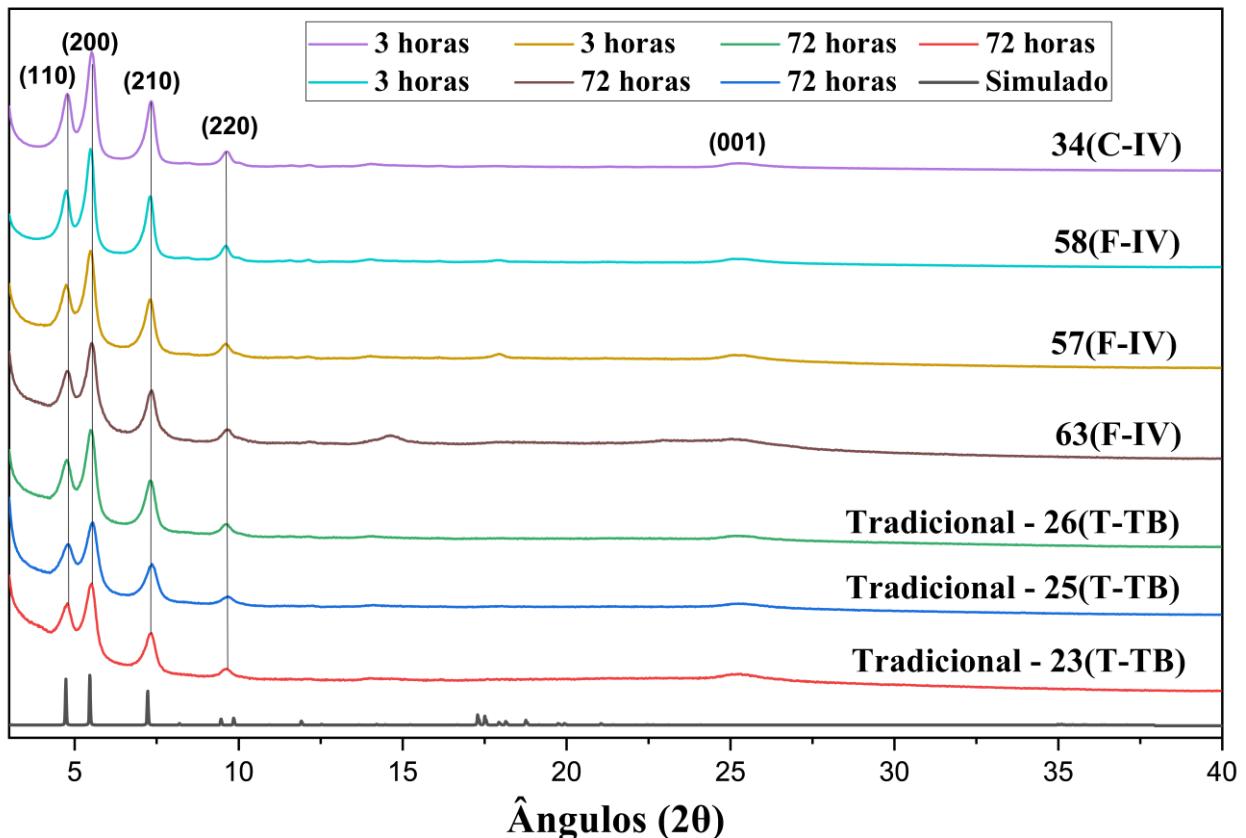


Fonte: Criado pelo autor

Os COFs obtidos tanto pelo método clássico quanto pela síntese assistida por micro-ondas foram caracterizados, também, por difração de raios X em pó (PXRD). A Figura 49 apresenta os difratogramas experimentais, que mostram boa correlação com o padrão simulado para empilhamento do tipo AA, evidenciada pela coincidência das posições dos picos (2θ) e pela semelhança na intensidade relativa. Esses resultados indicam que os materiais sintetizados sob micro-ondas, mesmo com tempos de reação significativamente menores, preservam a ordem estrutural da célula unitária, característica fundamental para aplicações que dependem da porosidade ordenada (Van Gele; Bette; Lotsch, 2024).

Esses resultados reforçam que a síntese assistida por micro-ondas não apenas mantém a estrutura cristalina característica do material, mas também oferece redução significativa no tempo de reação e ganhos na cristalinidade, quando comparada ao método solvotérmico convencional.

Figura 49 – Difratograma empilhado dos TPB-DMTP-COF simulado e em função do tempo de reação.



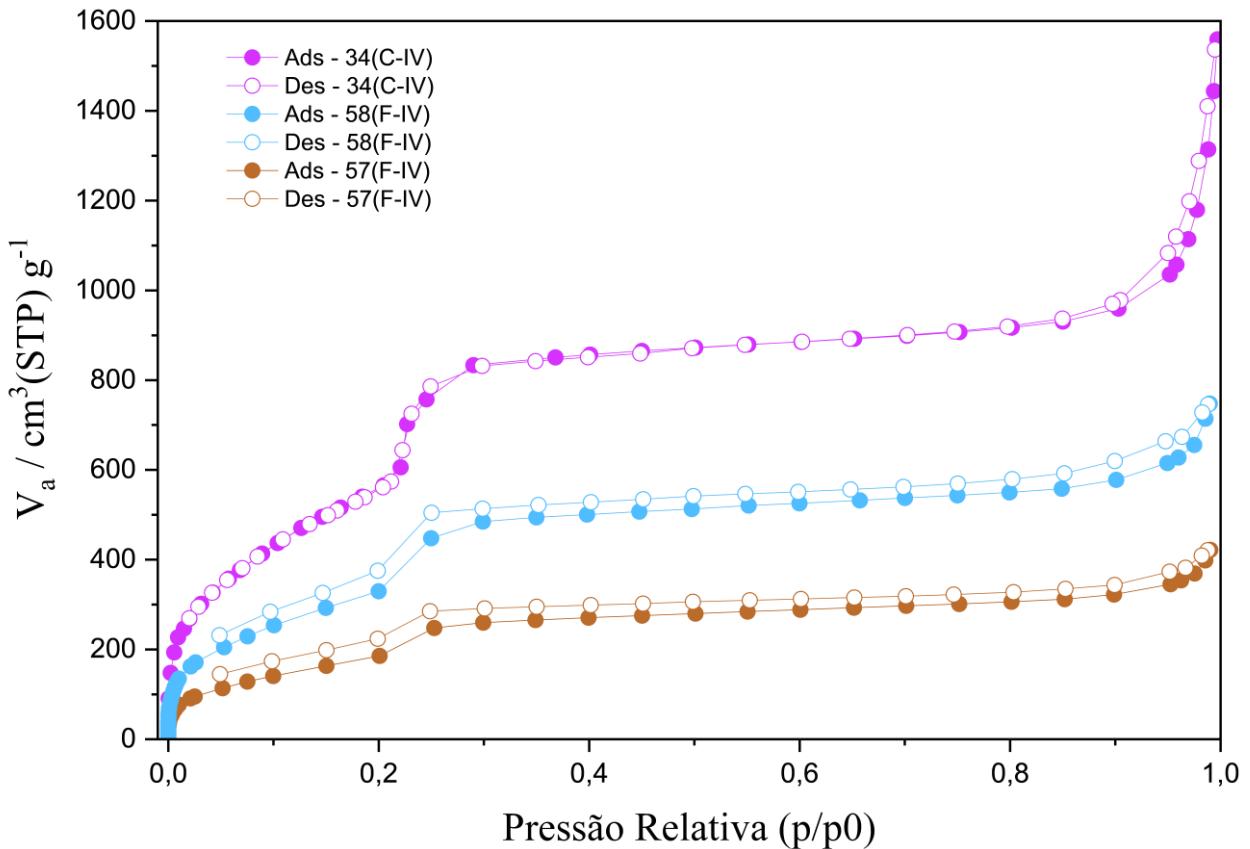
Fonte: Criado pelo autor

Já as propriedades texturais dos materiais sintetizados em micro-ondas foram obtidas através de isoterms de fissão de N_2 a 77 K, Figura 50. Com a finalidade de avaliar a área específica de cada material, as isoterms obtidas foram analisadas pelo método de análise Brunauer-Emmett-Teller (BET) (Brunauer; Emmett; Teller, 1938). Assim como, o volume de poros totais; volume de micro, meso e macroporo; distribuição do tamanho de poros (PSD , em inglês); e o raio médio, foram analisadas pelo método *Nguyen-Do* (Nguyen; Do, 1999).

Verifica-se que todas as isoterms de adsorção do TPB-DMTP-COF, sintetizado em 3 horas, indicam um caráter predominantemente mesoporoso, uma vez que se assemelham às isoterms do Tipo IV, de acordo com a classificação da IUPAC (Thommes et al., 2015). Além disso, observa-se que a área específica apresenta variações estatisticamente significativas, mesmo entre reações realizadas com o mesmo tempo de síntese, considerando a margem de erro de aproximadamente 10% atribuída ao método BET. Desse modo, destaca-se que o material 34(C-IV) apresentou a maior área específica, com $2163\text{ m}^2\text{ g}^{-1}$, seguido pelo 58(F-IV) com $1281\text{ m}^2\text{ g}^{-1}$, e, por fim, o 57(F-IV), com $720\text{ m}^2\text{ g}^{-1}$. Os materiais 34(C-IV) e 58(F-IV) exibiram valores comparáveis aos TPB-DMTP-COFs relatados na literatura: Wen et al.,

(2020) obtiveram área específica de $1431\text{ m}^2\text{ g}^{-1}$, enquanto Ji et al., (2021) reportaram valores 2250 e $2770\text{ m}^2\text{ g}^{-1}$.

Figura 50 – Análises texturais de adsorção e dessorção em N_2 (77 K) para TPB-DMTP-COF sintetizados em 3 horas em micro-ondas. Pontos preenchidos referem-se à adsorção e pontos vazios a dessorção.



Fonte: Criado pelo autor

Através do método Nguyen-Do foi possível confirmar a predominância mesoporosa dos materiais sintetizados, uma vez que, em todos os casos, o volume de mesoporos foi superior ao dos demais poros. O material 34(C-IV) apresentou um volume de aproximadamente $1,4\text{ cm}^3\text{ g}^{-1}$, o que corresponde a 58,75 % do volume total de poros e representa 94,5 % da área total do material, ou seja, uma área mesoporosa de $1946\text{ m}^2\text{ g}^{-1}$. O 58(F-IV) foi o segundo com maior volume de mesoporos, com $0,89\text{ cm}^3\text{ g}^{-1}$, representando 77 % do volume total de poros e 92,5 % da área total, com uma área de mesoporos de $1185\text{ m}^2\text{ g}^{-1}$. Por fim, o material 57(F-IV) apresentou $0,489\text{ cm}^3\text{ g}^{-1}$ de volume mesoporoso, correspondendo a 75 % do volume total e $636\text{ m}^2\text{ g}^{-1}$ de área de mesoporos, 88,4 % da área total, como pode ser observado nas Figura 51 e 52.

Figura 51 – Análise Nguyen-Do do TPB-DMTP-COF. Informa a variação das propriedades texturais: volume total de poros (Vp), volume de micro, meso e macro poros e raio médio dos poros (Rave).

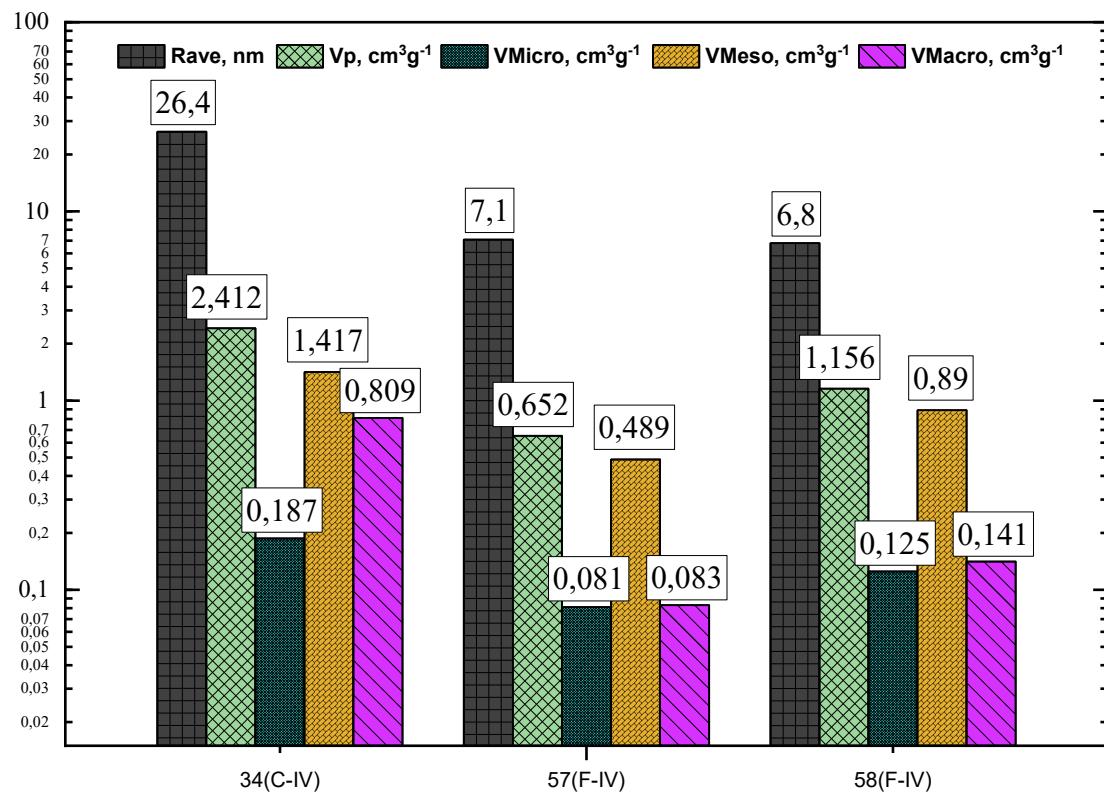
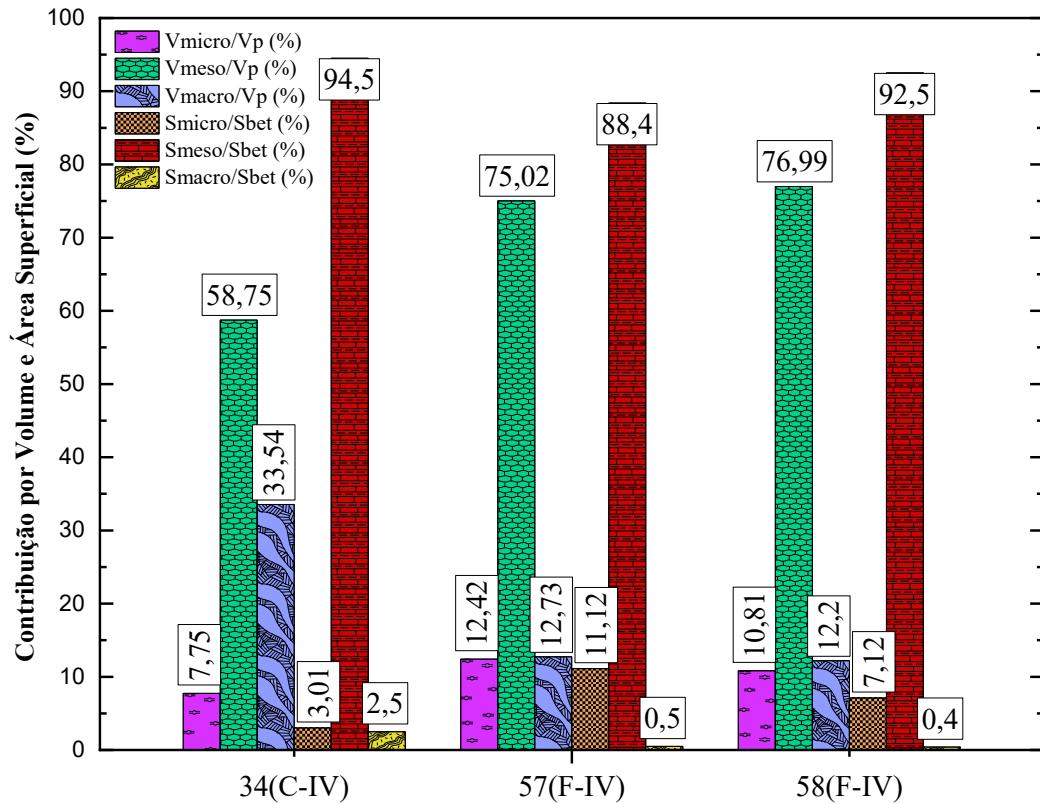


Figura 52 – Análise Nguyen-Do do TPB-DMTP-COF mostrando o percentual de micro, meso e macroporos e suas respectivas áreas superficiais.



Com isso observa-se que foi possível realizar uma redução no tempo de síntese significativa para o material TPB-DMTP-COF, de 3 dias para 3 horas. Embora, reduções maiores implicaram na formação de materiais predominantemente amorfos e/ou quantidades de materiais insuficiente para realizar qualquer tipo de caracterização.

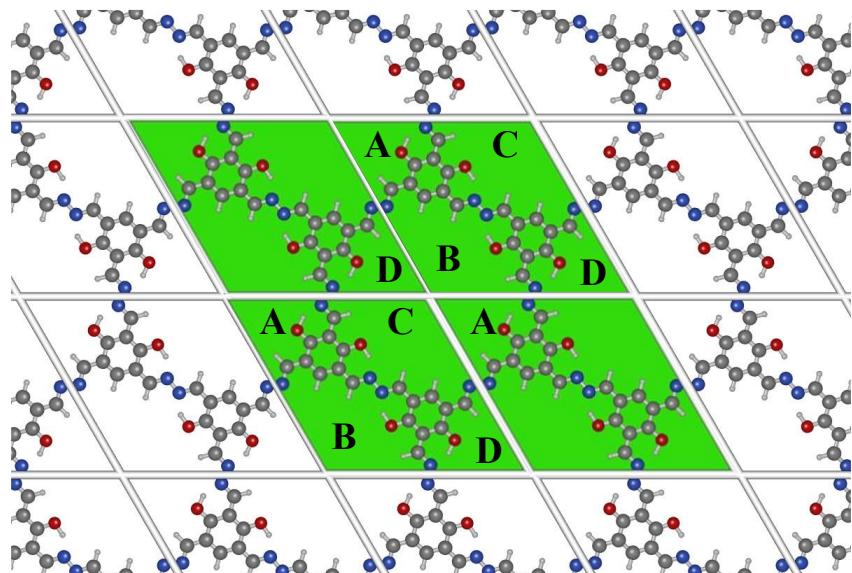
4.3 ADSORÇÃO DE CO₂

A captura direta do ar (DAC) de dióxido de carbono representa uma das estratégias mais promissoras para a redução de um dos principais gases de efeito estufa. No entanto, considerando que a concentração de CO₂ na atmosfera é de apenas 0,04%, torna-se necessária a implementação de materiais altamente eficientes como adsorventes (Bui et al., 2018). Devido ao seu momento quadrupolar, as moléculas de CO₂ podem interagir com materiais adsorventes por meio de interações ácido-base de Lewis e ligações de hidrogênio, o que favorece sua fixação em superfícies porosas (Yang et al., 2012b; Yin; Wang; Tang, 2022). Neste trabalho, os materiais RIO-12, sintetizados via micro-ondas, foram empregados para avaliar sua capacidade de adsorção de CO₂, investigando-se, sobretudo, o efeito da cristalinidade sobre o desempenho adsorptivo.

Sabe-se que a capacidade de adsorção de CO₂ em COFs está intimamente relacionada à sua área específica (Furukawa; Yaghi, 2009; Zeng; Zou; Zhao, 2016). Além disso, com base no estudo de Maia et al., (2021), confirma-se que os materiais RIO-12 são bons candidatos para essa aplicação. Outro aspecto relevante é que, para COFs, o aumento no número de grupos hidroxila fenólicos nas paredes da estrutura pode elevar a capacidade de adsorção de CO₂, uma vez que promove uma interação ácido-base de Lewis mais eficiente, além das ligações de hidrogênio (Maia et al., 2021). Entretanto, por serem nucleófilos mais eficientes, os grupos amino podem interagir de forma mais favorável com o CO₂ do que os grupos hidroxila (Yang et al., 2012b).

Para melhor compreensão do leitor sobre o COF abordado neste trabalho, a Figura 53 apresenta a célula unitária que melhor representa a repetição periódica da estrutura. As indicações “A”, “B”, “C” e “D” correspondem a frações do poro, de forma que **cada célula contém uma unidade de poro e a união de quatro células unitárias compõe o poro completo do material**, destacado em verde na figura. Dessa forma, é possível compreender que 1 mol de poro equivale à massa molar do conteúdo presente na célula unitária, que, no caso do RIO-12, é de aproximadamente 376 g mol⁻¹ ($C_{18}N_6H_{12}O_4$).

Figura 53 – Representação de uma célula unitária do material RIO-12, mostrando uma unidade poro no interior de cada célula.

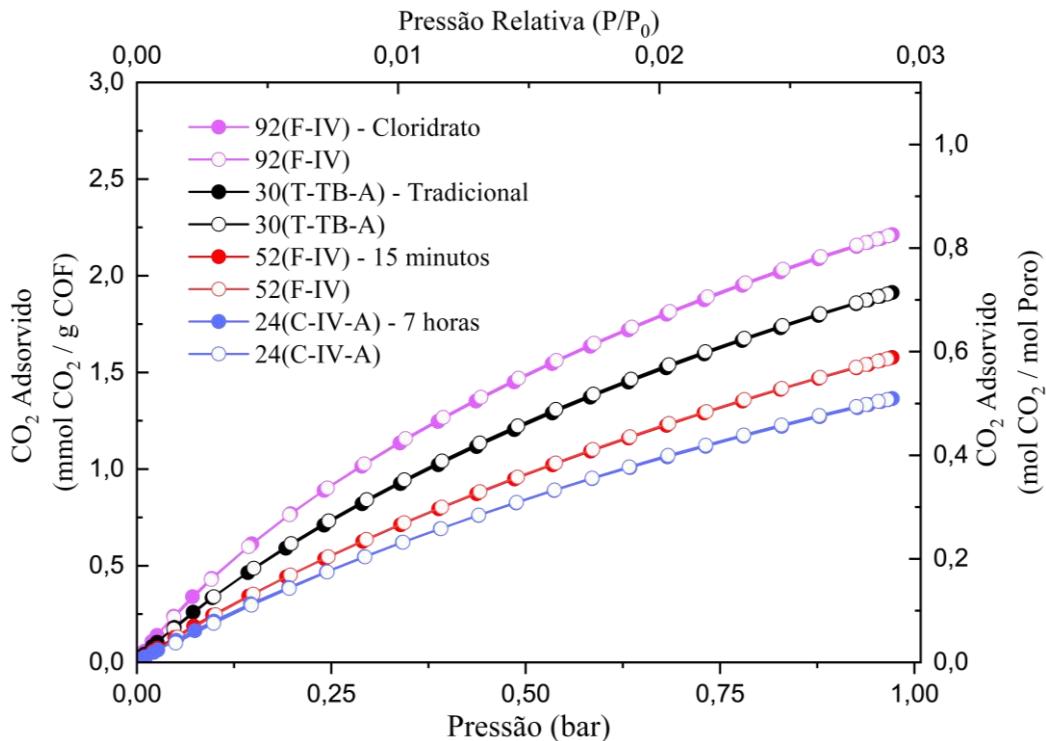


Fonte: Criado pelo autor

A adsorção de CO₂ desses materiais foi realizada a 298 K, em uma pressão que variou de 10⁻⁷ a 1 bar. Dentre todos os RIO-12 sintetizados neste trabalho, foram selecionados o 24(C-IV-A), por apresentar a maior cristalinidade; o 52(F-IV), por ser o melhor material obtido em menor tempo de síntese; o 92(F-IV), por ter sido sintetizado utilizando cloridrato de hidrazina; e o 30(T-TB-A), para fins de comparação com a síntese solvotérmica clássica. A Figura 54 apresenta as curvas de adsorção de CO₂ para cada um desses materiais, evidenciando que o 92(F-IV) obteve a maior capacidade de adsorção, enquanto o material mais cristalino, 24(C-IV-A), apresentou a menor.

Vale ressaltar que, conforme discutido em seções anteriores, o material 92(F-IV) apresentou picos de difração menos definidos e mais largos, além de possuir a menor área específica entre os quatro analisados. Entretanto, como mostrado na Figura 55, o 92(F-IV) alcançou uma capacidade máxima de 0,832 mol de CO₂ por mol de poro, indicando que cada poro adsorveu aproximadamente uma molécula de CO₂. Em seguida, o 30(T-TB-A) obteve um máximo de 0,719 mol por mol de poro, seguido pelos materiais 52(F-IV) e 24(C-IV-A).

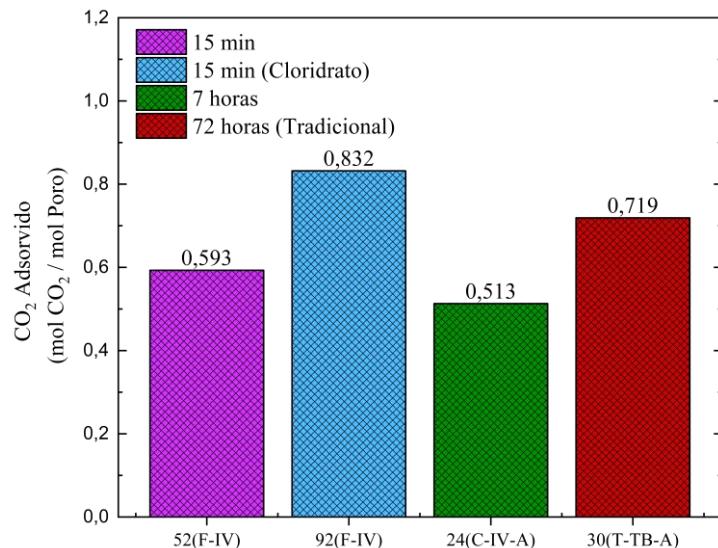
Figura 54 – Adsorção de CO₂ do material RIO-12 em mmol de CO₂ por grama de material e mol por mol de poro.



Fonte: Criado pelo autor

Assim, a ordem decrescente de adsorção foi: 92(F-IV) > 30(T-TB-A) > 52(F-IV) > 24(C-IV-A), enquanto a ordem decrescente de cristalinidade foi praticamente inversa: 24(C-IV-A) > 30(T-TB-A) > 52(F-IV) > 92(F-IV). Esse comportamento sugere que, para esses materiais, menor cristalinidade pode favorecer uma maior interação com moléculas de CO₂.

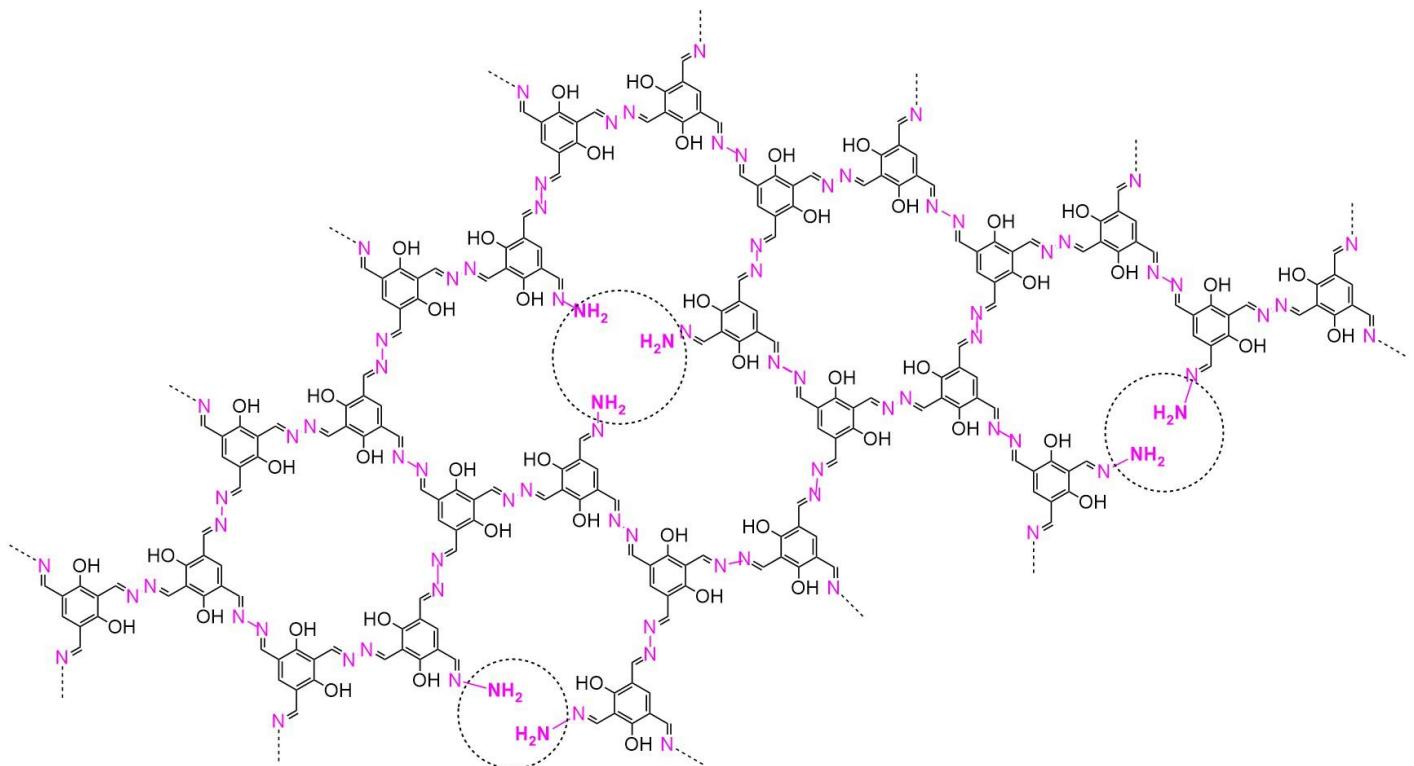
Figura 55 – Adsorção Máxima de CO₂ para os RIO-12 analisados.



Fonte: Criado pelo autor

Uma possível explicação para esse resultado é que materiais menos ordenados tendem a ter menos blocos de construção totalmente conectados (Figura 56) o que pode deixar grupos aminos não reagidos disponíveis para interagir de forma mais eficiente com o CO₂, aumentando a capacidade de adsorção.

Figura 56 – Estrutura de repetição do RIO-12 com possíveis defeitos nas suas formações (circunferências pontilhadas).



Fonte: Criado pelo autor

Além disso, a diferença observada entre os materiais 30(T-TB-A) e 52(F-IV) que apresentam cristalinidades semelhantes, mas adsorções distintas, pode estar relacionada à influência da área específica, significativamente maior no 30(T-TB-A) em comparação ao 52(F-IV). Este comportamento é coerente com o estudo de Lyu et al., (2022), que demonstrou que COFs funcionalizados com aminas podem aumentar significativamente a capacidade de captura de CO₂.

O trabalho de Yin; Wang; Tang, (2022) também corrobora a hipótese do aumento da adsorção de CO₂ pelo aumento de aminas livre, ao mostrar que a funcionalização por grupos aminos eleva a adsorção de CO₂ em comparação com hidroxilas. Em seu trabalho sintetizaram os materiais [HO]_{X%}-TAPT-COF e [AeImBr]_{Y%}-TAPT-COF, em que X e Y representam o percentual de funcionalização nos poros dos materiais com hidroxila ([HO]_{X%}) e amino

([AeImBr]Y%), mostrando que materiais com maior quantidade de aminas funcionalizadas capturam melhor CO₂ do que os de hidroxilas (Yin; Wang; Tang, 2022). No entanto, assim como 30(T-TB-A) e 52(F-IV), quando a área específica é demasiadamente reduzida, o ganho de adsorção também é limitado (Yin; Wang; Tang, 2022). A Tabela 8 reúne informações de diversos materiais utilizados para captura de CO₂ a 298 K, incluindo COFs com ligações imina, azina e HOFs (hydrogen bonded organic frameworks).

Tabela 8 – Resumo e comparação das adsorções de CO₂ máximas obtidas neste trabalho e na literatura.

ID	Material	SBET (m ² g ⁻¹)	Tempo de reação	Adsorção Máx. CO ₂ (CO ₂ /Material)		Ref.
				mmolCO ₂ /g	molCO ₂ /mol de poro	
RIO-12	COF-Azina	741	15 min	1,58	0,59	52(F-IV)
RIO-12	COF-Azina	305	15 min	2,21	0,83	92(F-IV)
RIO-12	COF-Azina	899	7 h	1,36	0,51	24(C-IV-A)
RIO-12	COF-Azina	901	72 h	1,91	0,72	30(T-TB-A)
RIO-11*	COF-Azina	242	72 h	0,14	0,05	[1]
RIO-12*	COF-Azina	804	72 h	0,37	0,14	[1]
RIO-13*	COF-Azina	1205	72 h	0,57	0,23	[1]
ACOF-1	COF-Azina	1176	72 h	2,04	0,64	[2]
HEX-COF1	COF-Azina	1214	72 h	2,73	-	[3]
[HO] ₀ -TAPT	COF-Imina	318	72 h	1,12	-	[4]
[HO] ₁₀₀ -TAPT	COF-Imina	1783	72 h	1,42	-	[4]
[AeImBr] ₁₇ -TAPT	COF-Imina	926	96 h	1,29	-	[4]
[AeImBr] ₈₃ -TAPT	COF-Imina	55	96 h	2,67	-	[4]
[AeImBr] ₁₀₀ -TAPT	COF-Imina	6	96 h	2,24	-	[4]
TBAP	HOF	1256	-	0,90	-	[5]
MeTBAP	HOF	856	-	1,95	-	[5]
diMeTBAP	HOF	1104	-	1,64	-	[5]

*Realizados a 313 K, em um método diferente ao empregado neste trabalho. [1]:(Maia et al., 2021); [2]:(Li et al., 2014b); [3]:(Alahakoon et al., 2016); [4]:(Yin; Wang; Tang, 2022); [5]:(Harding et al., 2025).

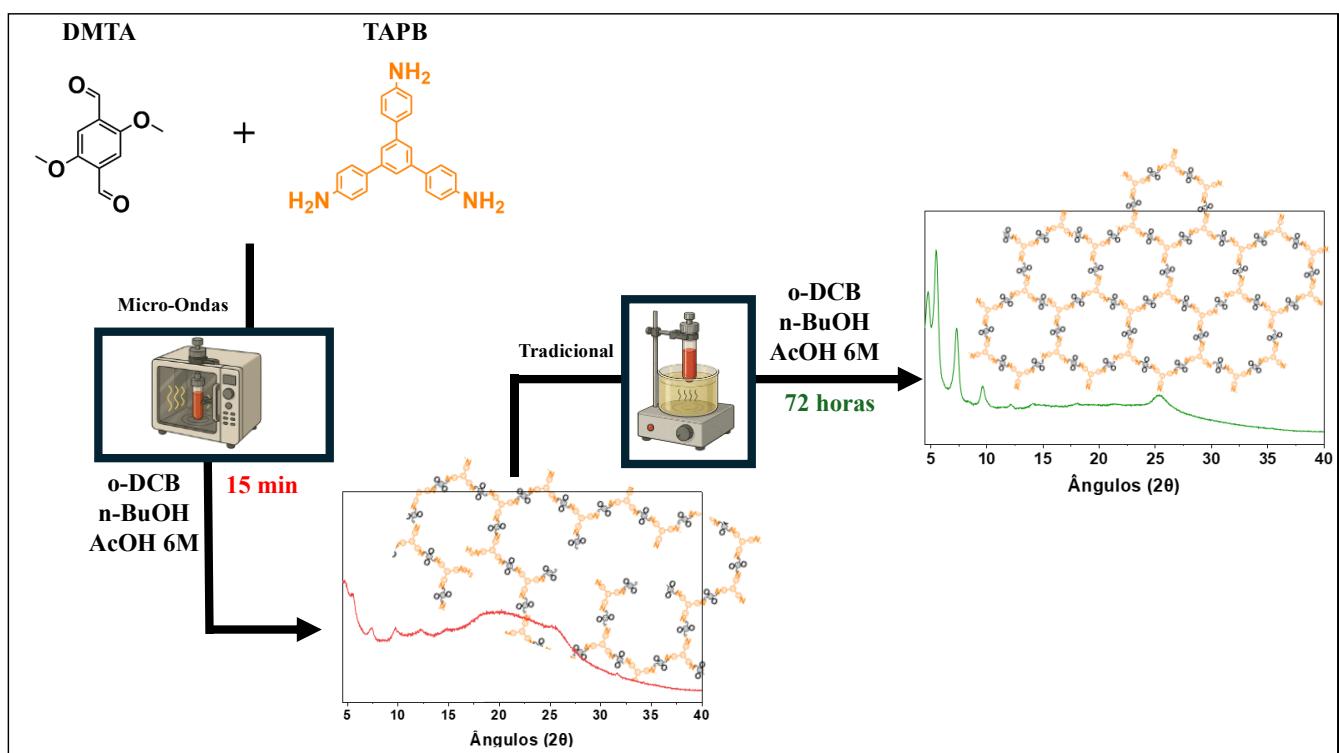
Fonte: Criado pelo autor

Dessa forma foi possível obter um material assistido por micro-ondas em 15 minutos e mostrar sua aplicabilidade, capturar CO₂, eficiente e em níveis equivalentes, em alguns casos superiores, a materiais com síntese solvotérmicas clássicas de 72 horas. Além disso, os resultados demonstram que materiais com baixa cristalinidade aparente, conforme indicado por seus difratogramas, ainda podem apresentar desempenho funcional relevante, especialmente na captura de CO₂.

5 REPROCESSAMENTO DO TPB-DMTP-COF

Ji et al., sintetizaram os materiais TAPB-PDA e TPB-DMTP-COF em temperatura ambiente, com o objetivo de avaliar a influência da temperatura na formação de COFs. Os materiais obtidos nessas condições apresentaram um certo grau de cristalinidade, mas, ao serem novamente aquecidos, análises por RMN revelaram que os COFs previamente formados se convertiam em monômeros ou oligômeros. Após um novo processo de resfriamento, os materiais mostraram maior cristalinidade e área específica, evidenciando o potencial da reversibilidade das ligações imínicas na otimização estrutural de COFs e a possibilidade de obter materiais mais organizados a partir de estruturas inicialmente amorfas (Ji et al., 2021).

Figura 57 – Reprocessamento do TPB-DMTP-COF para aumentar a cristalinidade do material.



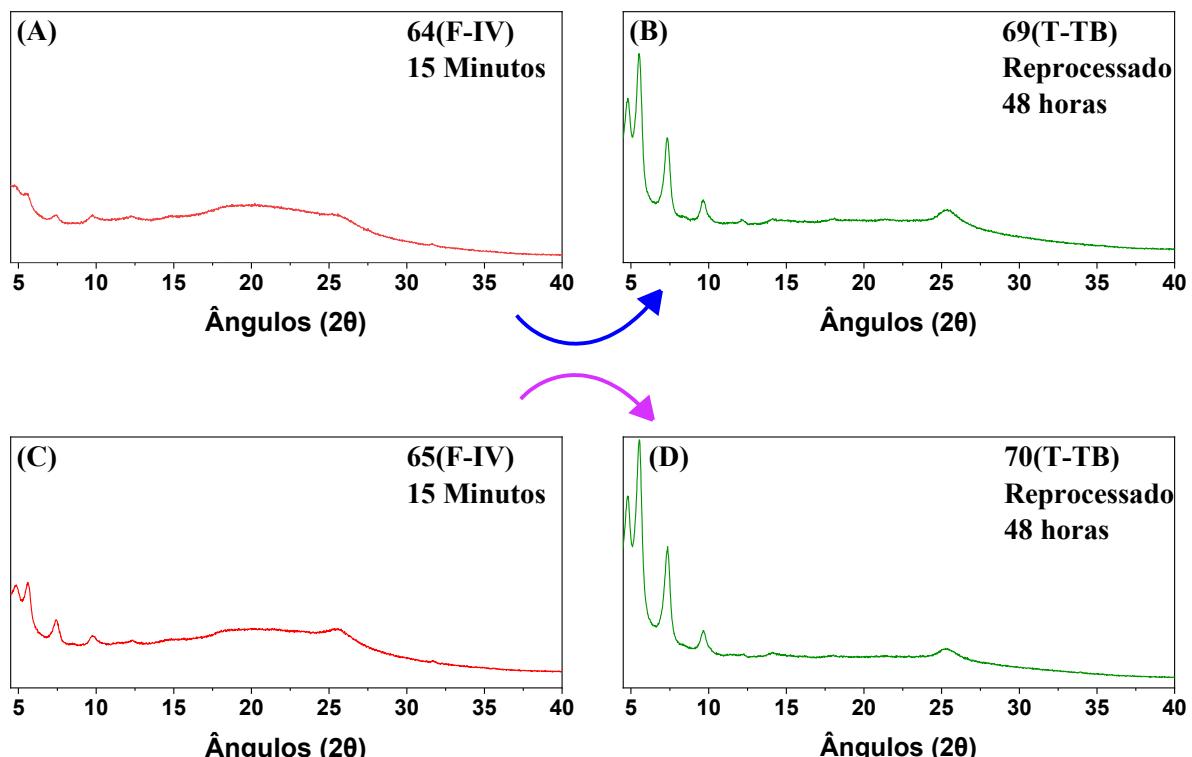
Fonte: Criado pelo autor

No presente trabalho, observou-se um comportamento semelhante ao realizar sínteses de COFs com tempos de reação progressivamente menores, o que pode, em alguns casos, resultar na formação de materiais com baixa organização estrutural, mesmo quando todos os parâmetros experimentais são corretamente replicados. Especificamente para o TPB-DMTP-COF, tentativas de síntese assistida por micro-ondas com tempo de reação de 15 minutos

resultaram em materiais que, após isolamento, secagem e caracterização, apresentaram cristalinidade muito baixa ou até mesmo ausente. Para contornar essa limitação e evitar o desperdício de reagentes, foi realizada uma tentativa de reorganizar as ligações já formadas por meio da hidrólise das ligações imínicas, explorando a condição de equilíbrio dinâmico que rege a formação dos COFs, de modo a promover sua reorganização e reestruturação, conforme ilustrado na Figura 57.

Desse modo, o material foi recolocado em um reator contendo orto-diclorobenzeno (o-DCB), n-butanol e ácido acético 6 M (AcOH), sendo mantido por dois dias a 120 °C. Em seguida, o sólido foi isolado por filtragem e submetido ao processo usual de secagem. O material de código 64(F-IV) foi utilizado como precursor do 69(T-TB), e o 65(F-IV) originou o 70(T-TB).

Figura 58 – Difratogramas antes (A e C) e depois (B e D) do reprocessamento do TPB-DMTP-COF.



Fonte: Criado pelo autor

Os materiais submetidos a esse processo foram analisados por difração de raios X (DRX) antes e depois do reprocessamento. Como é possível verificar na Figura 58, os difratogramas mostram diferenças marcantes entre os materiais antes e após o tratamento. No padrão obtido antes do reprocessamento, o TPB-DMTP-COF sintetizado em 15 minutos apresenta uma predominância de fase amorfa, com picos de baixa intensidade e sem

correspondência com o padrão esperado para esse material. Após o reprocessamento, no entanto, observa-se um aumento significativo na cristalinidade, evidenciando que, mesmo após a formação inicial, esses materiais podem retornar parcialmente aos seus monômeros e, sob condições reacionais adequadas, reorganizar-se em estruturas mais cristalinas.

6 CONCLUSÕES E PERSPECTIVAS

Diante dos objetivos propostos, este trabalho forneceu contribuições relevantes para o avanço no desenvolvimento de rotas assistidas por micro-ondas aplicadas à síntese de COFs, demonstrando ser possível reduzir significativamente o tempo de reação, mantendo ou até aprimorando as características estruturais e texturais dos materiais obtidos. Para o TPB-DMTP-COF, a redução de tempo foi de 72 horas para 3 horas, enquanto para o RIO-12 o ganho foi ainda mais expressivo, passando de 72 horas para apenas 15 minutos. Além disso, verificou-se a viabilidade de substituir a hidrazina por cloridrato de hidrazina, ampliando as possibilidades sintéticas com foco em alternativas mais práticas e seguras, utilizando reagentes não controlados.

A aplicação do RIO-12 como adsorvente de CO₂ evidenciou uma relação proporcional entre área específica e inversamente proporcional a cristalinidade, apontando que o controle da estrutura é essencial, porém não excludente para maximizar o desempenho na captura de gases. Por fim, a possibilidade de reprocessar materiais com baixa cristalinidade, complementando a síntese assistida por micro-ondas com o método solvotérmico, reforça o potencial desta abordagem para otimizar o aproveitamento de materiais inicialmente aquém do desejável, aproximando a síntese de COFs de um cenário mais compatível com aplicações em escala industrial. Assim, os resultados obtidos confirmam que a combinação de métodos de síntese mais rápidos, uso de reagentes alternativos e reaproveitamento de materiais são estratégias promissoras para tornar o uso de COFs mais viável em aplicações de captura de carbono, contribuindo para tecnologias de mitigação de gases de efeito estufa.

Considerando os avanços obtidos neste trabalho, recomenda-se que estudos futuros se concentrem em expandir a aplicação dos COFs sintetizados, testando-os em condições reais de captura de CO₂ em correntes gasosas de diferentes concentrações. O aprofundamento dos defeitos para captura de CO₂, utilizando estudos teóricos que suportem tais resultados. Além disso, sugere-se investigar a viabilidade e aplicação da síntese em fluxo assistida por micro-ondas, visando otimizar e escalar todo o processo de síntese desses materiais, buscando viabilizar sua aplicação industrial para a produção de COFs em larga escala.

7 MATERIAIS E MÉTODOS

7.1 EQUIPAMENTO MICRO-ONDAS

Para as reações assistidas por micro-ondas foram utilizados os equipamentos CEM Discovery 2.0, com um reator de 35 mL e controle de temperatura por infravermelho, e Milestone Ethos e Flexiwave, ambos com reator de 100 mL, com controle de temperatura por infravermelho ou fibra óptica. Os micro-ondas operaram na frequência de 2,45 GHz.

7.2 ESPECTROSCOPIA DE INFRAVERMELHO POR TRANSFORMADA DE FOURIER

Os espectros de infravermelho na região de 400–4000 cm^{-1} foram registrados em amostras preparadas como pastilhas de KBr diluídas, utilizando um espetrômetro FTLA-2000 (IQ-UFRJ). Os sinais são apresentados em transmitância (%) contra números de onda (cm^{-1}).

7.3 DIFRAÇÃO DE RAIOS X EM PÓ

Os padrões de difração de raios X em pó (PXRD) foram registrados em um difratômetro Shimadzu XRD-7000 (IQ-UFRJ) utilizando radiação Cu-K α na faixa de 5° a 80° 2 θ . É um difratômetro multifuncional de terceira geração para amostras policristalinas da marca Malvern/Panalytical e de geometria Brag-Brentano θ -2 θ , equipado com um detector de área de pixel híbrido PixCell3D. A radiação é monocromada por cristal de grafite e produzida por um tubo cerâmico selado de anodo de Cu (CuK α = 1,54187 Å), adaptado a um gerador de potência 4kW (IF-UFRJ).

7.4 REFINAMENTO, DISTÂNCIA INTERPLANO E TAMANHO MÉDIO DO CRISTALITO

Os difratogramas foram avaliados pelo método de refinamento de Pawley, os quais foram obtidos os parâmetros das células unitárias (Pawley, 1981). Os cálculos para a distância

interplano (d) foram realizados utilizando a equação de Bragg (Bragg; Bragg, 1913) (Equação 7.4-1), em que λ representa o comprimento de onda em nanômetros ($\lambda_{\text{CuK}\alpha} = 0,154 \text{ nm}$), θ é o ângulo de espalhamento do pico (001) e n é um número inteiro positivo.

Equação 7.4-1

$$n\lambda = 2d\sin(\theta)$$

Os cálculos para o tamanho médio de cristalito (L) foram realizados utilizando a equação de Scherrer (Patterson, 1939) (Equação 7.4-2), em que λ é o comprimento de onda em angstrons para $\text{CuK}\alpha = 1,54187 \text{ \AA}$, já β corresponde a largura máxima à meia altura do pico de difração ($FWHM$, em inglês), em radianos, e K é uma constante relacionada ao formato do cristalito, normalmente adotada como 0,9 para partículas esféricas.

Equação 7.4-2

$$L = \frac{K\lambda}{\beta \cos\theta}$$

7.5 ISOTERMAS DE FISSORÇÃO

As isotermas de fissorção das amostras foram obtidas em duas etapas principais: pré-tratamento e análise propriamente. Na etapa de pré-tratamento, as amostras foram colocadas na célula de análise e aquecidas a 120 °C sob vácuo por um período 48 horas, a fim de remover impurezas nos poros e limpar a superfície do material. Em seguida, as células foram transferidas para a unidade de análise, onde foram resfriadas a 77 K ou 87 K, utilizando nitrogênio líquido ou argônio líquido, respectivamente. O equipamento utilizado foi um Autosorb IQ da Anton-Paar (LIPCAT-UFRJ).

7.6 ÁREA ESPECÍFICA E DISTRIBUIÇÃO DE POROS

A área específica (S_{BET}) foi calculada a partir da curva de adsorção, utilizou-se a equação linearizada de Brunauer–Emmett–Teller (BET) (Brunauer; Emmett; Teller, 1938), apresentada na Equação 7.7-1, onde n é a quantidade específica adsorvida na pressão relativa P/P_0 e n_m é a capacidade específica da monocamada e o parâmetro C , de acordo com a teoria BET, está relacionado exponencialmente à energia de adsorção da monocamada, Q_m é o calor

de adsorção da primeira camada e Q é o calor de adsorção das camadas subsequentes, Equação 7.7-2.

$$\frac{P/P_0}{n(1 - P/P_0)} = \frac{1}{n_m C} + \frac{C - 1}{n_m C} (P/P_0)$$

Equação 7.6-1

$$C = \exp \frac{(Q_m - Q)}{RT}$$

Equação 7.6-2

O volume total de poros (V_p) foi calculado a partir dos dados de fisissorção. E as distribuições de tamanho de poros (PSD, em inglês) foram obtidas com base no modelo *NL-DFT* para poros cilíndricos, além de utilizar o método Nguyen-Do e Nguyen-Do modificado como complementariedade, assim como para mesurar a quantidade de poros do tipo fenda, cilíndricos e espaços porosos inerentes ao tipo de amostra (Gun'ko, 2014; Nguyen; Do, 1999).

INFORMAÇÕES SUPLEMENTARES

Figura 59 – Espectro ^1H RMN em CDCl_3 do TAPB.

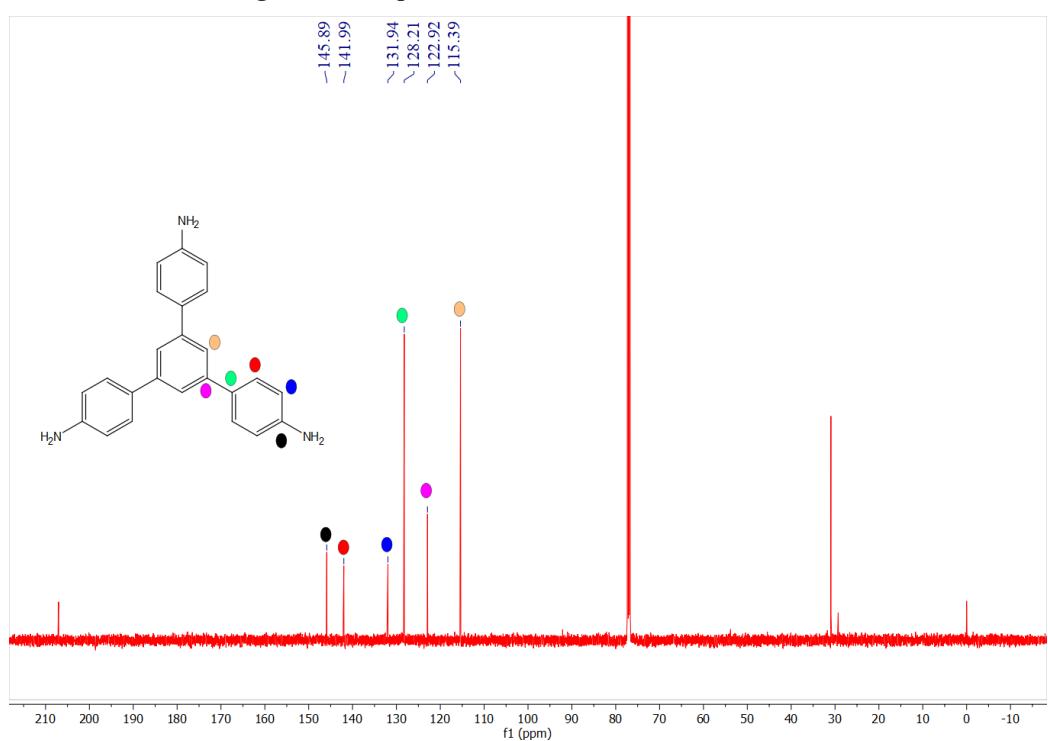
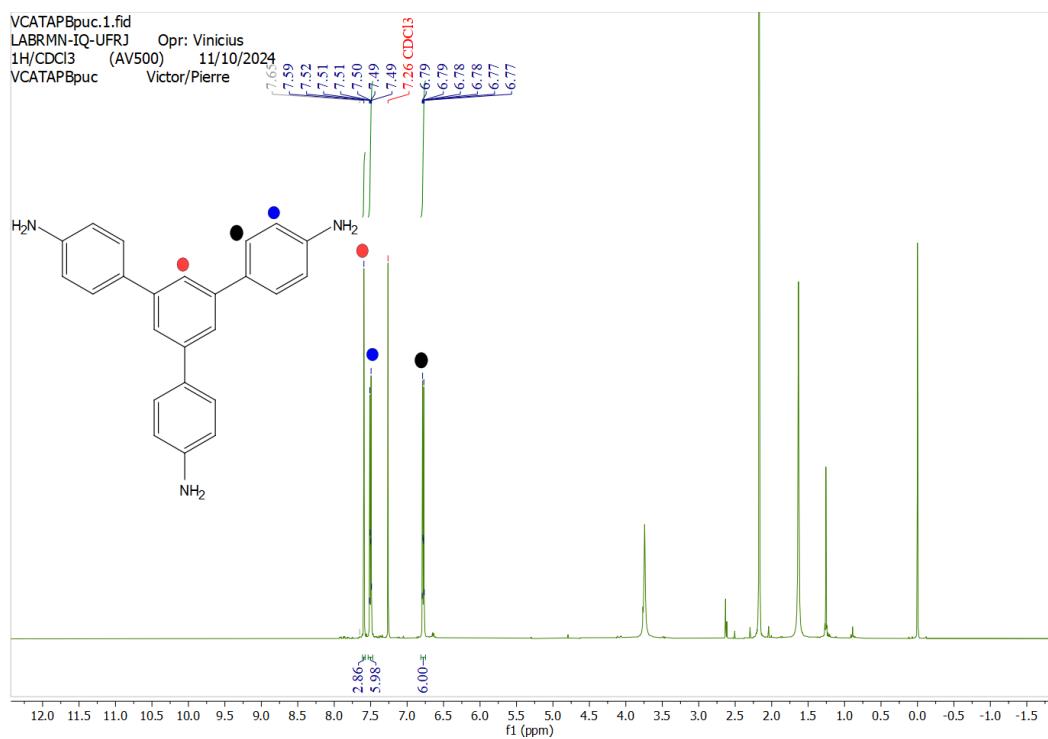


Figura 61 – Espectro ^1H RMN em CDCl_3 do DMTA.

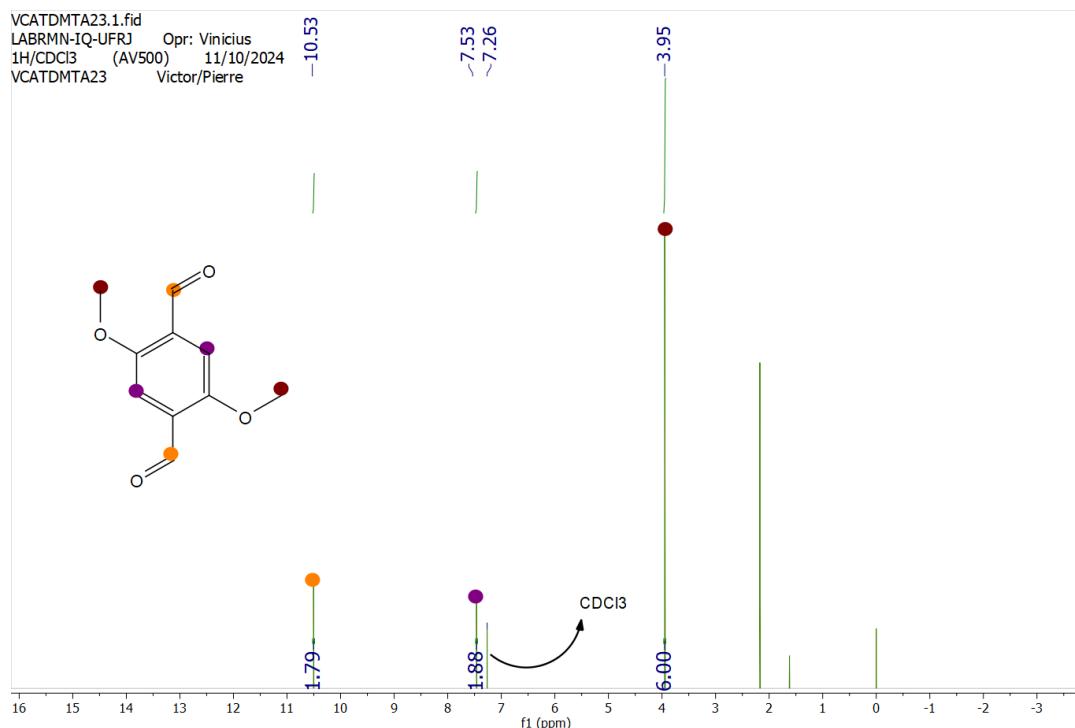


Figura 62 – Espectro ^{13}C RMN em CDCl_3 do DMTA.

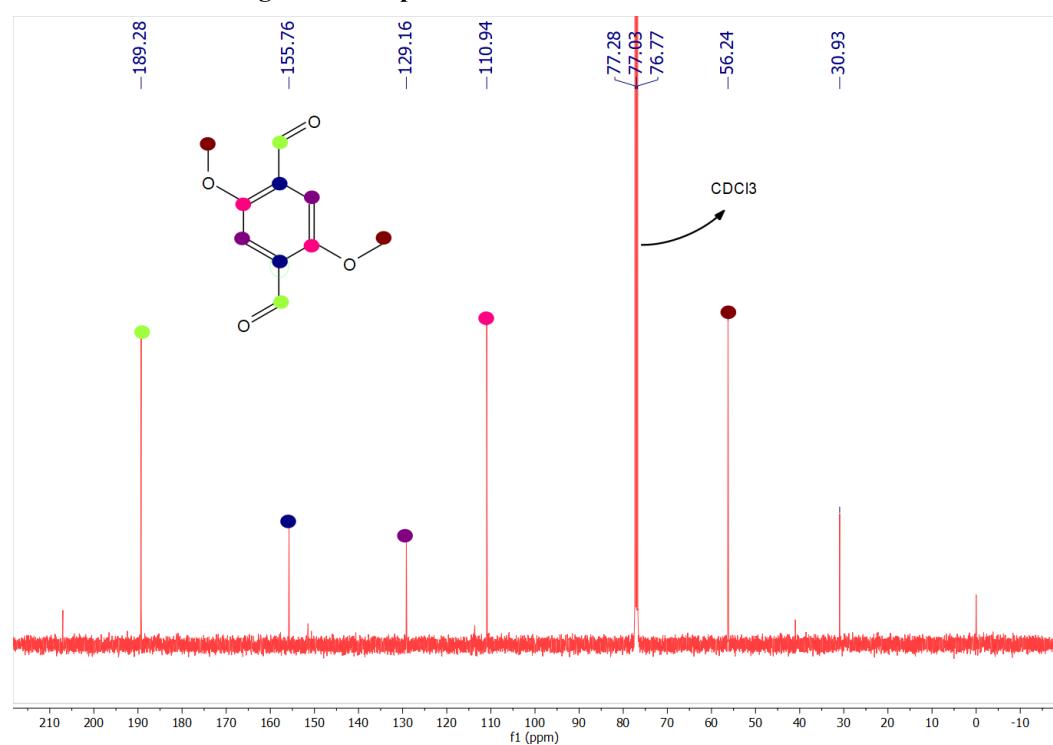


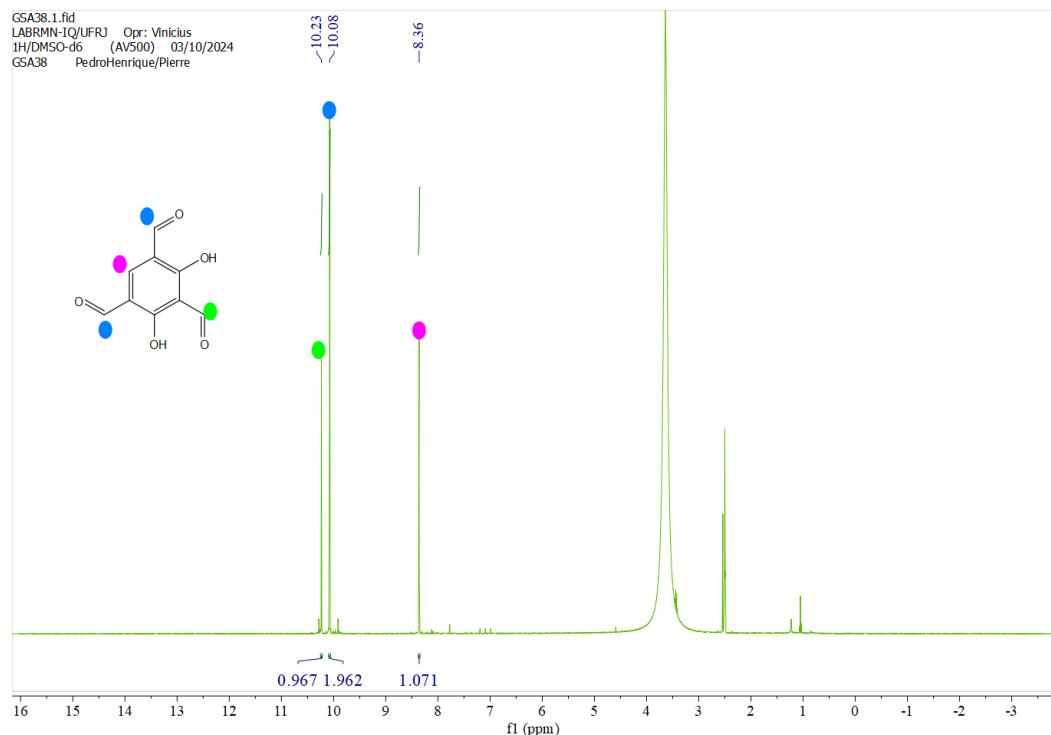
Figura 63 – Espectro ^1H RMN em DMSO-d6 do TFR.

Figura 64 – Refinamento do RIO-12 24(C-IV-A).

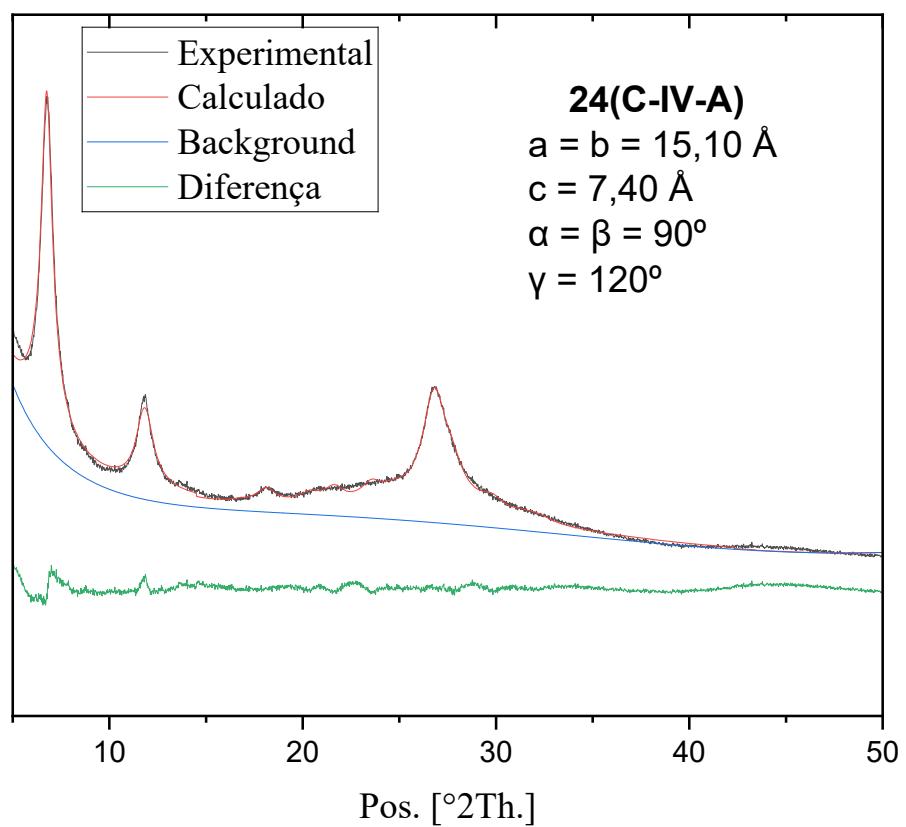


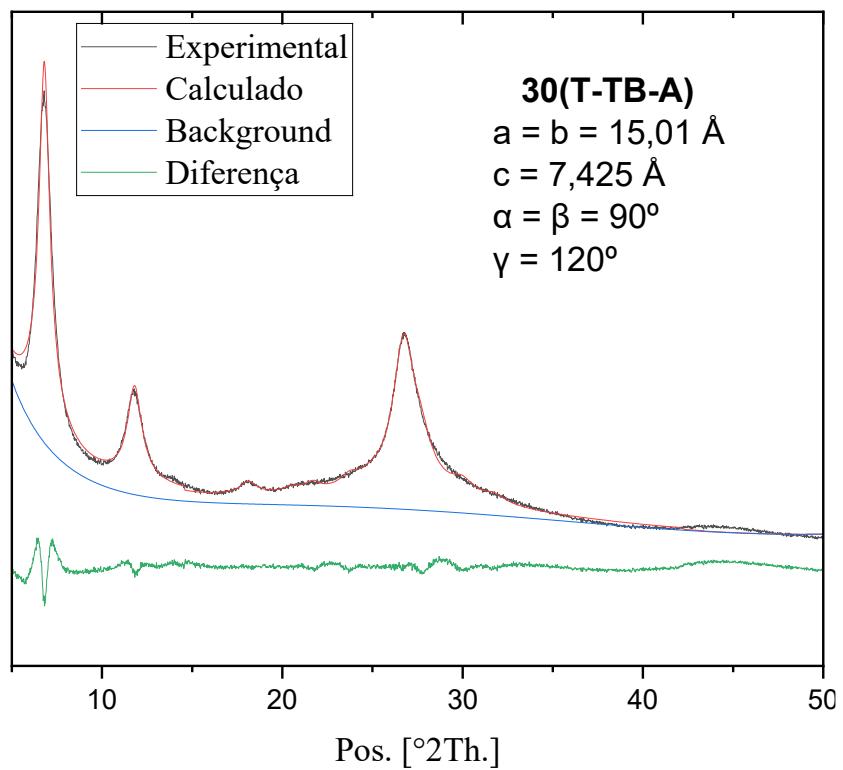
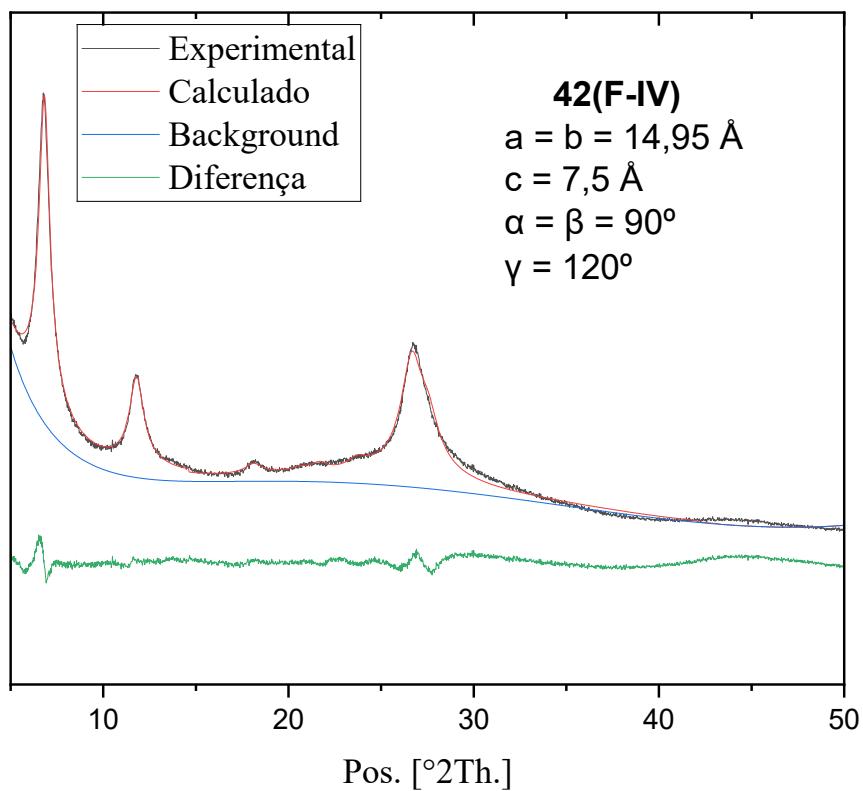
Figura 65 – Refinamento do RIO-12 30(T-TB-A).**Figura 66 – Refinamento do RIO-12 42(F-IV).**

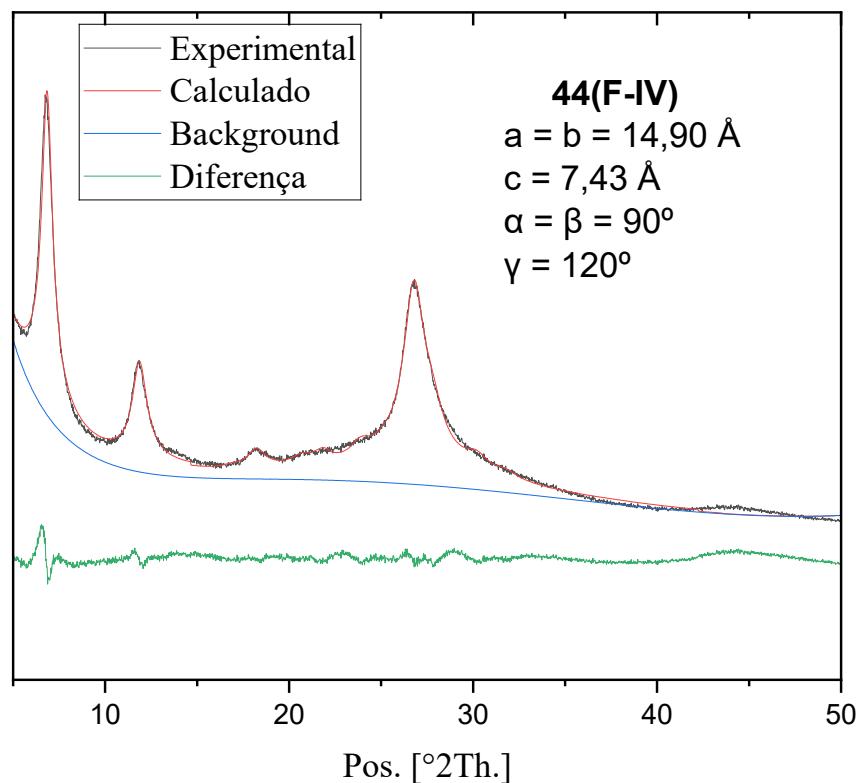
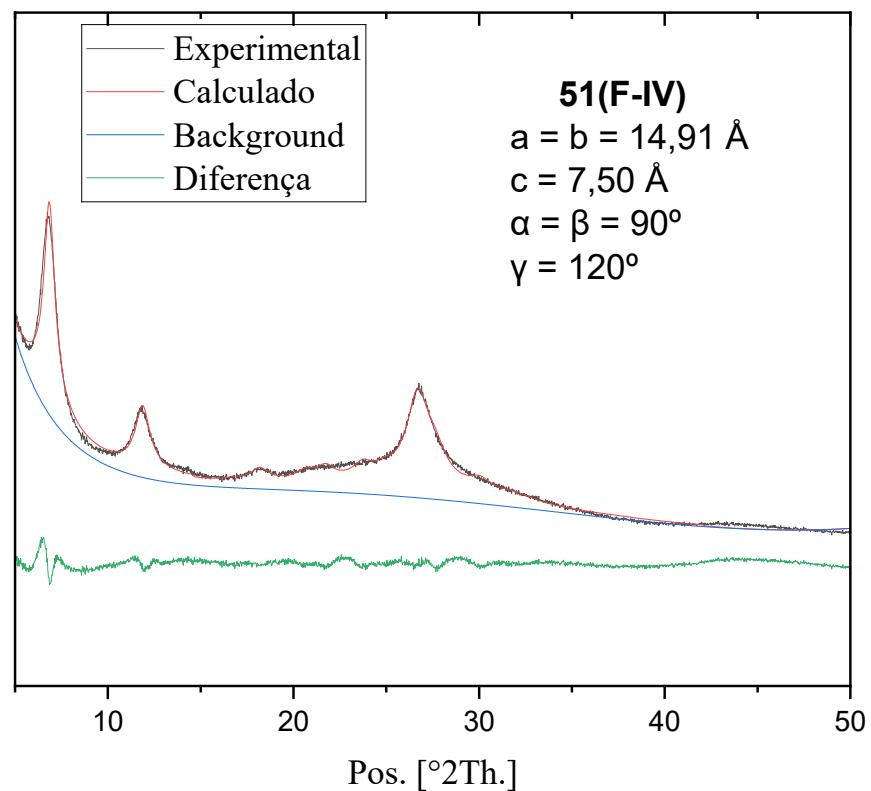
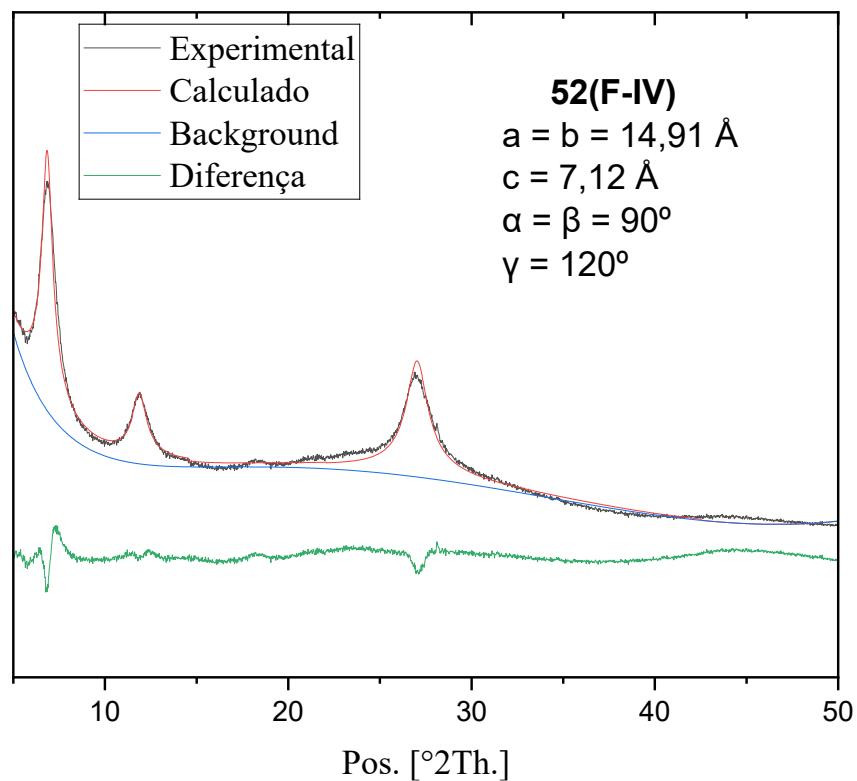
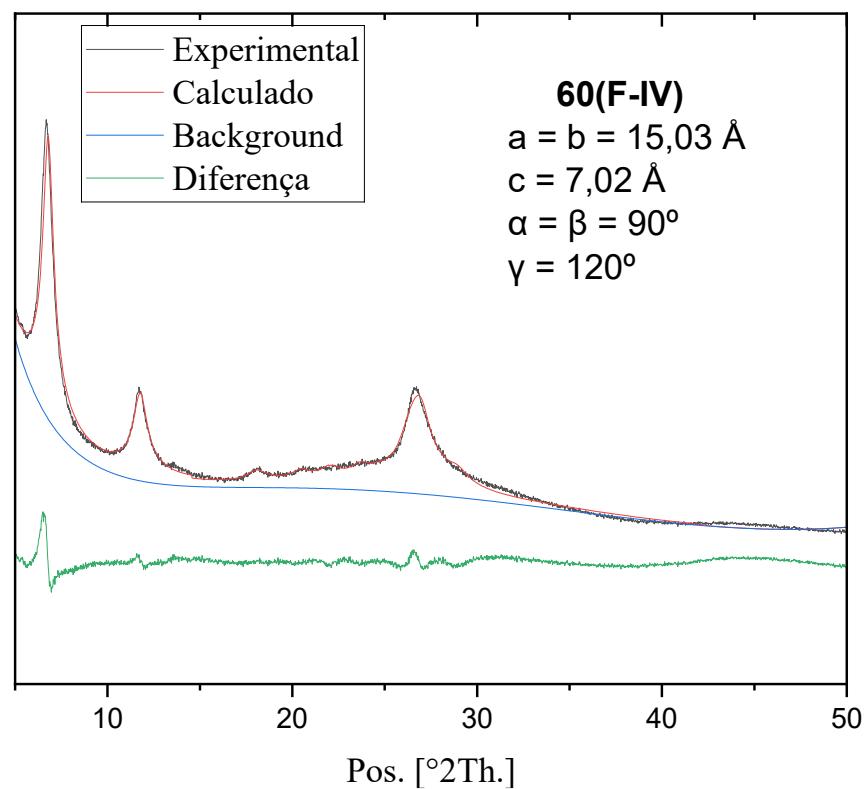
Figura 67 – Refinamento do RIO-12 44(F-IV).**Figura 68 – Refinamento do RIO-12 51(F-IV).**

Figura 69 - Refinamento do RIO-12 60(F-IV).**Figura 70 – Refinamento do RIO-12 60(F-IV).**

REFERÊNCIAS

- ADRIEN P. CÔTÉ *et al.* Porous, Crystalline, Covalent Organic Frameworks. **Science**, v. 310, n. 5751, p. 1164–1166, 18 nov. 2005.
- AHMED, Imteaz; JHUNG, Sung Hwa. Covalent organic framework-based materials: Synthesis, modification, and application in environmental remediation. **Coordination Chemistry Reviews**, v. 441, p. 213989, ago. 2021.
- AKINNAWO, Solomon Oluwaseun. Covalent organic frameworks: Design, synthesis, characterization, and applications. **ChemPhysMater**, v. 3, n. 1, p. 36–63, 17 set. 2023.
- ALAHAKOON, Sampath B. *et al.* An azine-linked hexaphenylbenzene based covalent organic framework. **Chemical Communications**, v. 52, n. 13, p. 2843–2845, 2016.
- ALAHAKOON, Sampath B. *et al.* Enhanced Structural Organization in Covalent Organic Frameworks Through Fluorination. **Chemistry – A European Journal**, v. 23, n. 18, p. 4255–4259, 28 mar. 2017a.
- ALAHAKOON, Sampath B. *et al.* Design Principles for Covalent Organic Frameworks in Energy Storage Applications. **ChemSusChem**, v. 10, n. 10, p. 2116–2129, 22 maio 2017b.
- ALSUDAIRY, Ziad *et al.* Microwave-assisted synthesis of mixed-linker covalent organic frameworks enabling tunable and ultrahigh iodine capture. **Chemical Engineering Journal**, v. 485, p. 149135, abr. 2024a.
- ALSUDAIRY, Ziad *et al.* Microwave-Assisted One-Step Synthesis of Palladium-Encapsulated Covalent Organic Frameworks for Heterogeneous Catalysis. **Chemistry – A European Journal**, v. 30, n. 71, 18 dez. 2024b.
- ANDO, Ryuji *et al.* Spectroscopic characterization of mononuclear, binuclear, and insoluble polynuclear oxovanadium(IV)-Schiff base complexes and their oxidation catalysis. **Inorganica Chimica Acta**, v. 357, n. 3, p. 817–823, 20 fev. 2004.

ASGHARZADEH AHMADI, Seyedali *et al.* Sonochemical reactors: Review on features, advantages and limitations. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 63, p. 302–314, set. 2016.

AURAS, Florian *et al.* Synchronized Offset Stacking: A Concept for Growing Large-Domain and Highly Crystalline 2D Covalent Organic Frameworks. **Journal of the American Chemical Society**, v. 138, n. 51, p. 16703–16710, 28 dez. 2016.

BERNAL, J. D. The Structure of Graphite. **Royal Society**, v. 106, n. 7740, p. 749–773, 1 dez. 1924.

BRAGG, W. H.; BRAGG, W. L. The Reflection of X-rays by Crystals. **Proceedings of the Royal Society of London. Series A, Containing Papers of a Mathematical and Physical Character**, v. 88, p. 428–438, 1913.

BRUNAUER, Stephen; EMMETT, P. H.; TELLER, Edward. Adsorption of Gases in Multimolecular Layers. **Journal of the American chemical society, ACS Publications**, v. 60, p. 309–319, fev. 1938.

BUI, Mai *et al.* Carbon capture and storage (CCS): the way forward. **Energy & Environmental Science**, v. 11, n. 5, p. 1062–1176, 2018.

BULL, O. S. *et al.* Covalent Organic Frameworks (COFs): A Review. **Journal of Applied Sciences and Environmental Management**, v. 26, n. 1, p. 145–179, 10 mar. 2022.

CAI, Song-Liang *et al.* Tunable electrical conductivity in oriented thin films of tetrathiafulvalene-based covalent organic framework. **Chem. Sci.**, v. 5, n. 12, p. 4693–4700, 2014.

CAMPBELL, Neil L. *et al.* Rapid Microwave Synthesis and Purification of Porous Covalent Organic Frameworks. **Chemistry of Materials**, v. 21, n. 2, p. 204–206, 27 jan. 2009.

CAO, Qingbin *et al.* Unprecedented Application of Covalent Organic Frameworks for Polymerization Catalysis: Rh/TPB-DMTP-COF in Polymerization of Phenylacetylene and Its Functional Derivatives. **ACS Applied Materials and Interfaces**, v. 13, n. 11, p. 13693–13704, 24 mar. 2021.

CHEN, Li *et al.* Microwave-Assisted Solvothermal Synthesis of Covalent Organic Frameworks (COFs) with Stable Superhydrophobicity for Oil/Water Separation. **Chemistry - An Asian Journal**, v. 15, n. 21, p. 3421–3427, 2 nov. 2020.

CHEN, Li *et al.* Enhancement of compatibility between covalent organic framework and polyamide membrane via an interfacial bridging method: Toward highly efficient water purification. **Journal of Membrane Science**, v. 656, p. 120590, ago. 2022.

CHEN, Xiong *et al.* Control of crystallinity and porosity of covalent organic frameworks by managing interlayer interactions based on self-complementary π -electronic force. **Journal of the American Chemical Society**, v. 135, n. 2, p. 546–549, 16 jan. 2013.

CHING LAU, Chi *et al.* Microwave Intensified Synthesis: Batch and Flow Chemistry. **The Chemical Record**, v. 19, n. 1, p. 172–187, 7 jan. 2019.

CHONG, Jonathan H. *et al.* Highly Stable Keto-Enamine Salicylideneanilines. **Organic Letters**, v. 5, n. 21, p. 3823–3826, 16 out. 2003.

DALAPATI, Sasanka *et al.* An azine-linked covalent organic framework. **Journal of the American Chemical Society**, v. 135, n. 46, p. 17310–17313, 20 nov. 2013.

DAS, Gobinda *et al.* Hydrophobicity Tuning in Isostructural Urchin-Shaped Covalent Organic Framework Nanoparticles by Pore Surface Engineering for Oil–Water Separation. **ACS Applied Nano Materials**, v. 5, n. 10, p. 13745–13751, 28 out. 2022.

DING, San Yuan *et al.* Construction of covalent organic framework for catalysis: Pd/COF-LZU1 in Suzuki-Miyaura coupling reaction. **Journal of the American Chemical Society**, v. 133, n. 49, p. 19816–19822, 14 dez. 2011.

DING, San-Yuan *et al.* Thioether-Based Fluorescent Covalent Organic Framework for Selective Detection and Facile Removal of Mercury(II). **Journal of the American Chemical Society**, v. 138, n. 9, p. 3031–3037, 9 mar. 2016.

DU, Yi *et al.* The effects of pyridine on the structure of B-COFs and the underlying mechanism. **Journal of Materials Chemistry A**, v. 1, n. 42, p. 13171–13178, 14 nov. 2013.

EMMERLING, Sebastian T. *et al.* In situ monitoring of mechanochemical covalent organic framework formation reveals templating effect of liquid additive. **Chem**, v. 7, n. 6, p. 1639–1652, jun. 2021.

FENG, Ting *et al.* Covalent organic framework immobilized lipase for efficient green synthesis of 1, 3-dioleoyl-2-palmitoylglycerol. **Molecular Catalysis**, v. 552, p. 113671, jan. 2024.

FENG, Xiao; DING, Xuesong; JIANG, Donglin. Covalent organic frameworks. **Chemical Society Reviews**, v. 41, n. 18, p. 6010–6022, 20 ago. 2012.

FENG, Xiao; DONG, Yuping; JIANG, Donglin. Star-shaped two-dimensional covalent organic frameworks. **CrystEngComm**, v. 15, n. 8, p. 1508–1511, 28 fev. 2013.

FRIŠČIĆ, Tomislav; MOTILLO, Cristina; TITI, Hatem M. Mechanochemistry for Synthesis. **Angewandte Chemie International Edition**, v. 59, n. 3, p. 1018–1029, 13 jan. 2020.

FURUKAWA, Hiroyasu; YAGHI, Omar M. Storage of Hydrogen, Methane, and Carbon Dioxide in Highly Porous Covalent Organic Frameworks for Clean Energy Applications. **Journal of the American Chemical Society**, v. 131, n. 25, p. 8875–8883, 1 jul. 2009.

GE, Shengbo *et al.* A comprehensive review of covalent organic frameworks (COFs) and their derivatives in environmental pollution control. **Chemical Society Reviews** Royal Society of Chemistry, , 30 out. 2024.

GENG, Keyu *et al.* Covalent Organic Frameworks: Design, Synthesis, and Functions. **Chemical Reviews**, v. 120, n. 16, p. 8814–8933, 26 ago. 2020.

GHOSH, Sarbani; SINGH, Jayant K. Hydrogen adsorption in pyridine bridged porphyrin-covalent organic framework. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 44, n. 3, p. 1782–1796, jan. 2019.

GUN'KO, Vladimir M. Composite materials: Textural characteristics. **Applied Surface Science**, v. 307, p. 444–454, jul. 2014.

GUNTERN, Yannick T. *et al.* Synthetic Tunability of Colloidal Covalent Organic Framework/Nanocrystal Hybrids. **Chemistry of Materials**, v. 33, n. 7, p. 2646–2654, 13 abr. 2021.

HALDER, Arjun *et al.* Decoding the Morphological Diversity in Two Dimensional Crystalline Porous Polymers by Core Planarity Modulation. **Angewandte Chemie International Edition**, v. 55, n. 27, p. 7806–7810, 27 jun. 2016.

HAMDI, Fatemeh *et al.* Aptasensor based on high surface area covalent organic framework for simple and ultrasensitive detection of sarcosine in the diagnosis of prostate cancer. **Analytica Chimica Acta**, v. 1291, p. 342235, fev. 2024.

HAO, Kai *et al.* Covalent organic framework nanoparticles for anti-tumor gene therapy. **Science China Chemistry**, v. 64, n. 7, p. 1235–1241, 1 jul. 2021.

HARDING, Sam D. *et al.* Selective CO₂ Adsorption in Ultrahydrophobic Molecular Pyrene Frameworks by Computational Design. **Journal of the American Chemical Society**, v. 147, n. 26, p. 23160–23169, 2 jul. 2025.

HAYAT, Asif *et al.* Developing new-generation covalent organic frameworks as sustainable catalysts: Synthesis, properties, types and solar energy production. **Materials Science and Engineering R: Reports** Elsevier Ltd, , 1 fev. 2024.

HORIKOSHI, Satoshi; SUMI, Takuya; SERPONE, Nick. Unusual Effect of the Magnetic Field Component of the Microwave Radiation on Aqueous Electrolyte Solutions. **Journal of Microwave Power and Electromagnetic Energy**, v. 46, n. 4, p. 215–228, 9 jan. 2012.

HU, Jiyun; HUANG, Zhiyuan; LIU, Yi. Beyond Solvothermal: Alternative Synthetic Methods for Covalent Organic Frameworks. **Angewandte Chemie International Edition**, v. 62, n. 37, 11 set. 2023.

HUANG, Ning; KRISHNA, Rajamani; JIANG, Donglin. Tailor-Made Pore Surface Engineering in Covalent Organic Frameworks: Systematic Functionalization for Performance Screening. **Journal of the American Chemical Society**, v. 137, n. 22, p. 7079–7082, 10 jun. 2015.

JEAN ROUQUEROL *et al.* **Adsorption by Powders and Porous Solids Principles, Methodology and Applications**. 2nd Edition ed. London: Academic Press, 2002.

JHUNG, Sung Hwa *et al.* Microwave effect in the fast synthesis of microporous materials: Which stage between nucleation and crystal growth is accelerated by microwave irradiation? **Chemistry - A European Journal**, v. 13, n. 16, p. 4410–4417, 2007.

JI, Woojung *et al.* Solvothermal depolymerization and recrystallization of imine-linked two-dimensional covalent organic frameworks. **Chemical Science**, v. 12, n. 48, p. 16014–16022, 28 dez. 2021.

JIN, Shangbin *et al.* Two-Dimensional Tetrathiafulvalene Covalent Organic Frameworks: Towards Latticed Conductive Organic Salts. **Chemistry – A European Journal**, v. 20, n. 45, p. 14608–14613, 3 nov. 2014.

KANDAMBETH, Sharath *et al.* Enhancement of chemical stability and crystallinity in porphyrin-containing covalent organic frameworks by intramolecular hydrogen bonds. **Angewandte Chemie - International Edition**, v. 52, n. 49, p. 13052–13056, 2 dez. 2013.

KIM, Soyoung *et al.* Synthesis of a Scalable Two-Dimensional Covalent Organic Framework by the Photon-Assisted Imine Condensation Reaction on the Water Surface. **Langmuir**, v. 34, n. 30, p. 8731–8738, 31 jul. 2018.

KUMAR, Sushil; IGNACZ, Gergo; SZEKELY, Gyorgy. Synthesis of covalent organic frameworks using sustainable solvents and machine learning. **Green Chemistry**, v. 23, n. 22, p. 8932–8939, 21 nov. 2021.

LANNI, Laura M. *et al.* Enhanced hydrolytic stability of self-assembling alkylated two-dimensional covalent organic frameworks. **Journal of the American Chemical Society**, v. 133, n. 35, p. 13975–13983, 7 set. 2011.

LAVILLUNIÈRE, Hugo *et al.* Controlled Microwave-Assisted Synthesis of Covalent Organic Frameworks Opens the Way Toward More Suitable Porous Supercapacitor Electrodes. **ACS Applied Energy Materials**, v. 7, n. 5, p. 1723–1734, 11 mar. 2024.

LE BAIL, A.; DUROY, H.; FOURQUET, J. L. AB-INITIO STRUCTURE DETERMINATION OF LiSbW08 BY X-RAY POWDER DIFFRACTION. **Materials Research Bulletin**, v. 23, p. 447–452, mar. 1988.

LI, Guiyang *et al.* Micro- and mesoporous poly(Schiff-base)s constructed from different building blocks and their adsorption behaviors towards organic vapors and CO₂ gas. **Journal of Materials Chemistry A**, v. 2, n. 44, p. 18881–18888, 28 nov. 2014a.

LI, Hao-Ze *et al.* Pore Size Adjustment Strategy for the Fabrication of Molecularly Imprinted Covalent Organic Framework Nanospheres at Room Temperature for Selective Extraction of Zearalenone in Cereal Samples. **Analytical Chemistry**, v. 96, n. 8, p. 3561–3568, 27 fev. 2024a.

LI, Xin Gui *et al.* Porphyrin-based covalent organic frameworks from design, synthesis to biological applications. **Biomaterials Science**, v. 12, n. 11, p. 2766–2785, 20 abr. 2024b.

LI, Zhongping *et al.* A 2D azine-linked covalent organic framework for gas storage applications. **Chem. Commun.**, v. 50, n. 89, p. 13825–13828, 2014b.

LI, Zhongping *et al.* A robust and luminescent covalent organic framework as a highly sensitive and selective sensor for the detection of Cu²⁺ ions. **Chemical Communications**, v. 52, n. 39, p. 6613–6616, 2016.

LIN, Chun-Yu *et al.* Covalent Organic Framework Electrocatalysts for Clean Energy Conversion. **Advanced Materials**, v. 30, n. 5, 24 fev. 2018.

LIN, Guiqing *et al.* A Pyrene-Based, Fluorescent Three-Dimensional Covalent Organic Framework. **Journal of the American Chemical Society**, v. 138, n. 10, p. 3302–3305, 16 mar. 2016.

LOHSE, Maria S.; BEIN, Thomas. Covalent Organic Frameworks: Structures, Synthesis, and Applications. **Advanced Functional Materials**, v. 28, n. 33, 8 ago. 2018.

LYU, Hao *et al.* Covalent Organic Frameworks for Carbon Dioxide Capture from Air. **Journal of the American Chemical Society**, v. 144, n. 28, p. 12989–12995, 20 jul. 2022.

MA, Tianqiong *et al.* Diverse crystal size effects in covalent organic frameworks. **Nature Communications**, v. 11, n. 1, 1 dez. 2020.

MACHADO, Tiago F. *et al.* **Covalent organic frameworks: Synthesis, properties and applications-an overview.** **Polymers** MDPI AG, , 2 mar. 2021.

MAIA, Renata A. *et al.* Crystal Engineering of Covalent Organic Frameworks Based on Hydrazine and Hydroxy-1,3,5-Triformylbenzenes. **Crystal Growth and Design**, v. 18, n. 9, p. 5682–5689, 5 set. 2018.

MAIA, Renata Avena *et al.* CO₂ Capture by Hydroxylated Azine-Based Covalent Organic Frameworks. **Chemistry - A European Journal**, v. 27, n. 30, p. 8048–8055, 26 maio 2021.

MARTÍN-ILLÁN, Jesús Á. *et al.* Green synthesis of imine-based covalent organic frameworks in water. **Chemical Communications**, v. 56, n. 49, p. 6704–6707, 2020.

MERKEL, Konrad; GREINER, Johannes; ORTMANN, Frank. Understanding the electronic pi-system of 2D covalent organic frameworks with Wannier functions. **Scientific Reports**, v. 13, n. 1, 1 dez. 2023.

NGUYEN, C.; DO, D. D. New method for the characterization of porous materials. **Langmuir**, v. 15, n. 10, p. 3608–3615, 11 maio 1999.

OLIVEIRA, Felipe L.; ESTEVES, Pierre M. pyCOFBuilder: A Python Package for Automated Creation of Covalent Organic Framework Models Based on the Reticular Approach. **Journal of Chemical Information and Modeling**, v. 64, n. 8, p. 3278–3289, 22 abr. 2024.

PATTERSON, A. L. The Scherrer Formula for I-Ray Particle Size Determination. **PHYSICAL REVIEW**, v. 56, p. 978–982, 15 nov. 1939.

PAWLEY, G. S. Unit-cell refinement from powder diffraction scans. **Journal of Applied Crystallography**, v. 14, n. 6, p. 357–361, 1 dez. 1981.

RABBANI, Mohammad Gulam *et al.* A 2D Mesoporous Imine-Linked Covalent Organic Framework for High Pressure Gas Storage Applications. **Chemistry – A European Journal**, v. 19, n. 10, p. 3324–3328, 4 mar. 2013.

RASHID; OLÉRIA, Ellen. *Se tudo der errado amanhã*. In: —. *Crise* [gravação sonora]. [S.l.]: Foco na Missão Produções; Sony Music Entertainment Brasil Ltda., 2018. 1 faixa sonora (4 min 14 s). Disponível em: https://www.youtube.com/watch?v=p_c0kNKy3C4. Acesso em: 27 jun. 2025.

RAVIKOVITCH, Peter I. *et al.* Unified approach to pore size characterization of microporous carbonaceous materials from N₂, Ar, and CO₂ adsorption isotherms. **Langmuir**, v. 16, n. 5, p. 2311–2320, 7 mar. 2000.

REARDON, Philip James Thomas; HUANG, Jie; TANG, Junwang. Mesoporous calcium phosphate bionanomaterials with controlled morphology by an energy-efficient microwave method. **Journal of Biomedical Materials Research Part A**, v. 103, n. 12, p. 3781–3789, 28 dez. 2015.

RODRÍGUEZ-CARRÍLLO, Cristina *et al.* Novel Microwave-Assisted Synthesis of COFs: 2020–2022. **Molecules**, v. 28, n. 7, 1 abr. 2023.

ROWAN, Stuart J. *et al.* Dynamic covalent chemistry. **Angewandte Chemie - International Edition**, v. 41, n. 6, p. 898–952, 15 mar. 2002.

SHILI, Q. I. N. *et al.* A facile imine-linked covalent organic framework doped with a carbon dot composite for the detection and removal of Hg^{2+} in surface water. **RSC Advances**, v. 12, n. 29, p. 18784–18793, 28 jun. 2022.

SONG, Jing-Ru *et al.* Thermally/hydrolytically stable covalent organic frameworks from a rigid macrocyclic host. **Chemical Communications**, v. 50, n. 7, p. 788–791, 17 dez. 2014.

SPAULDING, Veronica *et al.* A self-assembling, biporous, metal-binding covalent organic framework and its application for gas separation. **Materials Advances**, v. 2, n. 10, p. 3362–3369, 2021.

STEGBAUER, Linus *et al.* Tunable Water and CO_2 Sorption Properties in Isostructural Azine-Based Covalent Organic Frameworks through Polarity Engineering. **Chemistry of Materials**, v. 27, n. 23, p. 7874–7881, 2 out. 2015.

STEGBAUER, Linus; SCHWINGHAMMER, Katharina; LOTSCH, Bettina V. A hydrazone-based covalent organic framework for photocatalytic hydrogen production. **Chem. Sci.**, v. 5, n. 7, p. 2789–2793, 17 mar. 2014.

SU, Yajiao *et al.* Solvothermal Shaping of Imine-Linked Covalent Organic Frameworks by a Two-Step Solvent Feeding Process. **Advanced Functional Materials**, v. 34, n. 33, ago. 2024.

SUN, Jing; WANG, Wenlong; YUE, Qinyan. Review on microwave-matter interaction fundamentals and efficient microwave-associated heating strategies. **Materials**, v. 9, n. 4, 5 mar. 2016.

THOMMES, Matthias *et al.* Physisorption of gases, with special reference to the evaluation of surface area and pore size distribution (IUPAC Technical Report). **Pure and Applied Chemistry**, v. 87, n. 9–10, p. 1051–1069, 1 out. 2015.

TWIDALE, Susanna. Global carbon removal market could reach \$100 billion/yr from 2030-35, report says. **Reuters**, 27 jun. 2024. Disponível em: <<https://www.reuters.com/sustainability/climate-energy/global-carbon-removal-market-could-reach-100-billion-yr-2030-35-report-says-2024-06-27/>>. Acesso em: 03 jul. 2025.

TWIDALE, Susanna. Mundo deve extrair 1 bi de toneladas de CO₂ até 2025 para atingir meta ambiental. **CNN Brasil**, 30 jun. 2021. Disponível em: <<https://www.cnnbrasil.com.br/internacional/mundo-deve-extrair-1-bi-de-toneladas-de-co2-ate-2025-para-atingir-meta-ambiental/>>. Acesso em: 03 jul. 2025.

URIBE-ROMO, Fernando J. *et al.* A crystalline imine-linked 3-D porous covalent organic framework. **Journal of the American Chemical Society**, v. 131, n. 13, p. 4570–4571, 8 abr. 2009.

VALLET-REGÍ, María; BALAS, Francisco; ARCOS, Daniel. Mesoporous Materials for Drug Delivery. **Angewandte Chemie International Edition**, v. 46, n. 40, p. 7548–7558, 8 out. 2007.

VAN GELE, Samuel; BETTE, Sebastian; LOTSCH, Bettina V. The Devil Is in the Details: Pitfalls and Ambiguities in the Analysis of X-ray Powder Diffraction Data of 2D Covalent Organic Frameworks. **JACS Au**, v. 5, p. 388–398, 27 jan. 2024.

WADA, Yuji *et al.* Microwave-assisted size control of CdS nanocrystallites. **Journal of Materials Chemistry**, v. 11, n. 7, p. 1936–1940, 2001.

WALLER, Peter J.; GÁNDARA, Felipe; YAGHI, Omar M. Chemistry of Covalent Organic Frameworks. **Accounts of Chemical Research**, v. 48, n. 12, p. 3053–3063, 18 nov. 2015.

WANG, Xiangqiong *et al.* Oxygen plasma-assisted contra-diffusion self-assembly of covalent organic framework pervaporation membranes for organic-solvent dehydration. **Journal of Membrane Science**, v. 665, p. 121129, jan. 2023.

WEN, Lian *et al.* Spherical mesoporous covalent organic framework as a solid-phase extraction adsorbent for the ultrasensitive determination of sulfonamides in food and water samples by liquid chromatography-tandem mass spectrometry. **Journal of Chromatography A**, v. 1625, p. 461275, ago. 2020.

WINKLER, Christian; KAMENCEK, Tomas; ZOJER, Egbert. Understanding the origin of serrated stacking motifs in planar two-dimensional covalent organic frameworks. **Nanoscale**, v. 13, n. 20, p. 9339–9353, 2021.

WU, Yang *et al.* A π -electronic covalent organic framework catalyst: π -walls as catalytic beds for Diels–Alder reactions under ambient conditions. **Chemical Communications**, v. 51, n. 50, p. 10096–10098, 2015.

XU, Hong; GAO, Jia; JIANG, Donglin. Stable, crystalline, porous, covalent organic frameworks as a platform for chiral organocatalysts. **Nature Chemistry**, v. 7, n. 11, p. 905–912, 1 nov. 2015.

YAGHI, O. M.; KALMUTZKI, M. J.; DIERCKS, C. S. Introduction to reticular chemistry: metal–organic frameworks and covalent organic frameworks. **1. ed. Weinheim: Wiley-VCH**, 2019. ISBN 9783527345021.

YAGHI, Omar M. *et al.* Reticular synthesis and the design of new materials. **Nature**, v. 423, p. 705–714, 12 jun. 2003.

YAGHI, Omar M. Reticular Chemistry - Construction, Properties, and Precision Reactions of Frameworks. **Journal of the American Chemical Society**, v. 138, n. 48, p. 15507–15509, 7 dez. 2016.

YAN, Tongan *et al.* Screening and Design of Covalent Organic Framework Membranes for CO₂/CH₄ Separation. **ACS Sustainable Chemistry & Engineering**, v. 7, n. 1, p. 1220–1227, 7 jan. 2019.

YANG, Cheng-Xiong; ZHENG, Yu-Zhen; YAN, Xiu-Ping. γ -Cyclodextrin metal–organic framework for efficient separation of chiral aromatic alcohols. **RSC Advances**, v. 7, n. 58, p. 36297–36301, 2017.

YANG, Seung-Tae *et al.* Facile synthesis of covalent organic frameworks COF-1 and COF-5 by sonochemical method. **RSC Advances**, v. 2, n. 27, p. 10179, 2012a.

YANG, Sihai *et al.* Selectivity and direct visualization of carbon dioxide and sulfur dioxide in a decorated porous host. **Nature Chemistry**, v. 4, n. 11, p. 887–894, 23 nov. 2012b.

YIN, Meilin; WANG, Lipeng; TANG, Shaokun. Amino-Functionalized Ionic-Liquid-Grafted Covalent Organic Frameworks for High-Efficiency CO₂ Capture and Conversion. **ACS Applied Materials & Interfaces**, v. 14, n. 50, p. 55674–55685, 21 dez. 2022.

YU, Shang Bo *et al.* A polycationic covalent organic framework: A robust adsorbent for anionic dye pollutants. **Polymer Chemistry**, v. 7, n. 20, p. 3392–3397, 28 maio 2016.

ZENG, Yongfei; ZOU, Ruqiang; ZHAO, Yanli. Covalent Organic Frameworks for CO₂ Capture. **Advanced Materials**, v. 28, n. 15, p. 2855–2873, 29 abr. 2016.

ZHANG, Yue-Biao *et al.* Single-Crystal Structure of a Covalent Organic Framework. **Journal of the American Chemical Society**, v. 135, n. 44, p. 16336–16339, 6 nov. 2013.

ZHANG, Yugen; RIDUAN, Siti Nurhanna; WANG, Jinquan. Redox Active Metal–and Covalent Organic Frameworks for Energy Storage: Balancing Porosity and Electrical

Conductivity. **Chemistry – A European Journal**, v. 23, n. 65, p. 16419–16431, 21 nov. 2017.

ZHAO, Xiaoying *et al.* Dipole moment regulation for enhancing internal electric field in covalent organic frameworks photocatalysts. **Chemosphere**, v. 356, p. 141947, maio 2024.

ZHAO, Yingbo *et al.* A Synthetic Route for Crystals of Woven Structures, Uniform Nanocrystals, and Thin Films of Imine Covalent Organic Frameworks. **Journal of the American Chemical Society**, v. 139, n. 37, p. 13166–13172, 20 set. 2017.

ZHU, Youlong *et al.* Desymmetrized Vertex Design for the Synthesis of Covalent Organic Frameworks with Periodically Heterogeneous Pore Structures. **Journal of the American Chemical Society**, v. 137, n. 43, p. 13772–13775, 4 nov. 2015.

ZWANEVELD, Nikolas A. A. *et al.* Organized formation of 2D extended covalent organic frameworks at surfaces. **Journal of the American Chemical Society**, v. 130, n. 21, p. 6678–6679, 28 maio 2008.