

# Conversão de CO<sub>2</sub> a carbonato de propileno catalisada por Zn/Co- ZIFs com estruturas 2D e 3D

Francine Bertella<sup>1\*</sup>, Michèle Oberson de Souza<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Laboratório de Reatividade e Catálise. Instituto de Química. Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Brasil.

\*francinebertella@gmail.com

## Resumo/Abstract

**RESUMO** – Redes zeolíticas de imidazolato (ZIFs, *zeolitic imidazolate frameworks*) são uma subclasse das redes metalorgânicas (MOFs), que apresentam estrutura zeolítica. Esses materiais vêm ganhando destaque devido ao seu uso como catalisadores na cicloadição de CO<sub>2</sub> em epóxidos para formar carbonatos cíclicos. Neste trabalho três ZIFs foram sintetizados nas formas mono (Co) e bimetalicas (Co e Zn) com estruturas 2D (Zn/Co-ZIF-L) e 3D (Zn/Co-ZIF-67), caracterizados e aplicados como catalisadores na conversão de CO<sub>2</sub> a carbonato de propileno. Apesar dos sólidos apresentarem distintas propriedades texturais, capacidades de adsorção de CO<sub>2</sub> e morfologias, todos apresentaram comportamento catalítico semelhante com elevados rendimentos (~ 60 %) e seletividades (~ 94 %) a carbonato de propileno. Esse resultado foi atribuído à reestruturação observada para o catalisador bimetalico ZIF-L após duas reações, para o qual sua estrutura se alterou para ZIF-67 (sodalita).

**Palavras-chave:** ZIF-67, ZIF-L, bimetalico, cicloadição de CO<sub>2</sub>.

**ABSTRACT** – Zeolitic imidazolate frameworks (ZIFs) are a subclass of metal-organic frameworks (MOFs) exhibiting a zeolitic structure. These materials have gained interest due to their use as catalysts in the CO<sub>2</sub> cycloaddition to epoxides to form cyclic carbonates. Three ZIFs were synthesized with mono (Co) and bimetallic (Co and Zn) compositions with 2D (Zn/Co-ZIF-L) or 3D (Zn/Co-ZIF-67) structures and they were characterized and applied as catalysts in the conversion of CO<sub>2</sub> to propylene carbonate. Even though the solids presented different textural properties, CO<sub>2</sub> adsorption capacities, and morphologies, they all showed similar catalytic behavior with high yields (~ 60 %) and selectivities (~ 94 %) to propylene carbonate. This result was attributed to a structure change observed for the bimetallic ZIF-L catalyst occurring after two reactions, leading to the formation of ZIF-67 (sodalite).

**Keywords:** ZIF-67, ZIF-L, bimetallic, CO<sub>2</sub> cycloaddition.

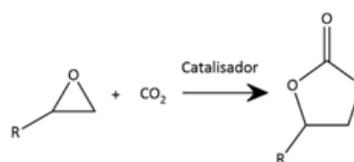
## Introdução

O elevado consumo de combustíveis fósseis durante as últimas décadas tem resultado em um aumento significativo da quantidade de CO<sub>2</sub> presente na atmosfera, o qual é um dos principais responsáveis pelo efeito estufa. Segundo o último relatório divulgado pela *International Energy Agency* (IEA), as emissões globais de CO<sub>2</sub> caíram 5,8 % em 2020 (ou quase 2 Gt CO<sub>2</sub>) como consequência da drástica redução da atividade econômica global devido a pandemia do coronavírus (1). Entretanto, uma recuperação econômica mundial extremamente rápida ocorreu em 2021, fazendo com que as emissões de CO<sub>2</sub> aumentassem mais de 6 % (1). Em 2022, as emissões globais de dióxido de carbono cresceram 0,9 % ou 321 Mt, alcançando um novo recorde histórico de 36,8 Gt (1).

Devido ao grave impacto ambiental causado por essas emissões, estratégias para substituição de combustíveis fósseis por tecnologias limpas (hidroelétrica, eólica, solar, entre outras) vêm sendo incentivadas ao longo dos anos. Além da própria redução nas emissões de CO<sub>2</sub>, outra alternativa para reduzir a presença desse gás na atmosfera é a sua captura e armazenamento (2) ou ainda, sua conversão,

i.e., sua utilização como matéria prima na síntese de substâncias químicas (3).

Entre as várias reações nas quais o CO<sub>2</sub> vem sendo utilizado como fonte de carbono (3, 4), seu uso na reação de cicloadição em epóxidos para gerar carbonatos cíclicos (Figura 1) têm atraído grande interesse na literatura devido às diversas aplicações industriais desses compostos, por exemplo, como solventes polares apróticos, intermediários na produção de produtos farmacêuticos e de química fina, precursores de policarbonatos, entre outras (5, 6). Esta reação tem vários aspectos positivos no contexto da química verde e sustentável, pois utiliza um reagente renovável, não tóxico e amplamente disponível como o dióxido de carbono, além de exibir 100 % de eficiência atômica, já que todos os reagentes são incorporados no produto (7).



**Figura 1.** Síntese de carbonatos cíclicos a partir de CO<sub>2</sub> e epóxidos.

Muitos catalisadores (8, 9) vêm sendo estudados na literatura para levar a cabo a reação ilustrada na Figura 1, dentre eles merece destaque as redes metalorgânicas (MOFs, do inglês *metal-organic frameworks*). MOFs têm atraído grande interesse devido à elevada versatilidade na modulação da estrutura por auto-montagem (*self-assembly*), o que oferece a possibilidade de desenhar novos materiais metalorgânicos pela combinação de blocos inorgânicos, como íons ou agrupamentos (*clusters*) metálicos (nós) coordenados a espaçadores/conectores (*linkers*) orgânicos.

Uma subclasse dos MOFs conhecida como ZIFs (*zeolitic imidazolate frameworks*) é composta por materiais formados por íons metálicos (comumente Zn e Co) unidos por moléculas de imidazolato (2, 10). Suas estruturas cristalinas são semelhantes à das zeólitas, apresentando excelente estabilidade térmica e química. A estrutura do ZIF-67 consiste em íons de Co em ambiente tetraédrico conectados por ligantes imidazolato, formando uma rede 3D com topologia sodalita (10). Já o ZIF-L apresenta estrutura bidimensional, com morfologia de folhas, e com uma cavidade com dimensões de 9,4 Å X 7,0 Å X 5,3 Å entre as camadas. O ZIF-L é formado pelos mesmos blocos de construção que o ZIF-67, porém, possui uma topologia diferente (11). Além disso, ele pode ser composto tanto pelos metais Zn quanto Co (12, 13).

Recentemente, os ZIFs têm ganhado especial destaque devido à sua enorme capacidade para captura e armazenamento de CO<sub>2</sub> (2, 10). Esses materiais também vêm sendo utilizados na síntese de carbonatos cíclicos a partir de epóxidos e CO<sub>2</sub> e são particularmente interessantes pois além de dispensar o uso de co-catalisador e solvente, eles podem ser facilmente separados do meio reacional o que permite a sua reutilização durante vários outros ciclos (9). Estudos na literatura sugerem que os sítios ácidos de Lewis (Zn e/ou Co presentes na estrutura dos ZIFs) são os responsáveis pela ativação do epóxido enquanto os sítios básicos de Lewis (N do imidazol) favorecem a sorção e ativação do CO<sub>2</sub> (14).

Recentemente foi reportado que ZIFs bimetálicos (contendo ambos Zn e Co em sua estrutura) apresentam maior capacidade de adsorção de CO<sub>2</sub> comparados aos ZIFs monometálicos (ZIF-8, contendo Zn, e ZIF-67, contendo Co, ambos com topologia sodalita) (15). Quando aplicados na conversão de CO<sub>2</sub>, catalisadores derivados de ZIFs bimetálicos apresentaram excelentes resultados catalíticos (16). Entretanto, poucos trabalhos na literatura aplicaram o ZIF-L, ou seus derivados, como catalisadores na conversão de CO<sub>2</sub> a carbonatos cíclicos, apesar da sua excelente capacidade de adsorção de CO<sub>2</sub> (17, 18).

Assim, o objetivo deste trabalho foi sintetizar ZIFs mono (Co) e bimetálicos (Co e Zn) com estruturas 2D e 3D, e avaliar se as distintas composições químicas e/ou estruturas bi ou tridimensionais exercem alguma influência nas propriedades catalíticas (rendimento e seletividade) na

reação de cicloadição de CO<sub>2</sub> em óxido de propileno para gerar carbonato de propileno.

## Experimental

### *Síntese dos ZIFs mono e bimetálicos*

O ZIF-67 monometálico (contendo apenas Co) foi sintetizado a partir da mistura de uma solução aquosa de nitrato de cobalto hexahidratado a uma solução aquosa de 2-metilimidazol na proporção molar 1:20:555 (Co:2-metilimidazol:H<sub>2</sub>O). A mistura resultante, de coloração roxa, permaneceu sob agitação magnética por 3 h a temperatura ambiente. Após, o sólido foi filtrado a vácuo, lavado com água destilada até pH 7 e seco em estufa a 60 °C. Já na síntese dos ZIFs bimetálicos (contendo Zn e Co), a quantidade desejada de nitrato de zinco hexahidratado foi adicionada à solução de nitrato de cobalto e posteriormente, ambas foram misturadas à solução de 2-metilimidazol (mIm), conforme descrito anteriormente. O controle da estrutura (2 ou 3D) do ZIF foi realizado através do ajuste na relação molar dos reagentes. Assim, na síntese do ZIF misto com estrutura 2D (Zn/Co-ZIF-L) a relação usada foi 1:1:20:555 (Zn:Co:mIm:H<sub>2</sub>O), já para o ZIF 3D Zn/Co-ZIF-67 a razão molar usada foi 1:1:40:1110 (Zn:Co:mIm:H<sub>2</sub>O).

### *Caracterização*

Os ZIFs sintetizados foram caracterizados por difração de raios X (DRX) usando um equipamento Rigaku Ultima IV com radiação CuK $\alpha$  monocromática ( $\lambda = 0.154$  nm). A concentração de metal (Co e/ou Zn) nos ZIFs foi medida em um espectrômetro de absorção atômica com chama, AAAnalyst 200 PerkinElmer. As propriedades texturais foram determinadas através das isotermas de adsorção/dessorção de N<sub>2</sub> em um Micromeritics TriStar II 3020. Previamente à realização das análises, as amostras foram evacuadas a 300 °C por 16 h. As isotermas de adsorção de CO<sub>2</sub> foram realizadas em um equipamento ASAP 2050 da Micromeritics. As morfologias dos materiais foram investigadas usando os microscópios eletrônicos de varredura JEOL JSM 6060 operando a 10 kV e JEOL JSM 5800 operando a 20 kV.

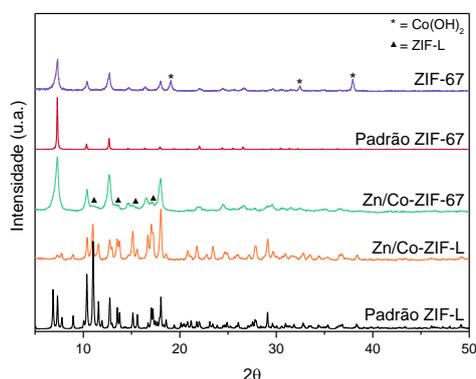
### *Reações de conversão de CO<sub>2</sub> a carbonato cíclico*

Os ZIFs sintetizados foram aplicados na reação de cicloadição de CO<sub>2</sub> a óxido de propileno para gerar carbonato de propileno. Previamente aos testes catalíticos, os catalisadores foram secos a 100 °C sob pressão reduzida durante 1 h. As reações foram realizadas num reator de aço inoxidável (Parr Instruments com módulo controlador 4842) de 100 mL de capacidade. Em uma reação típica foram utilizados 2 % mol (em base a epóxido) de catalisador e 0,143 mols de óxido de propileno. Em seguida, o reator foi pressurizado com 20 bar de CO<sub>2</sub> (Linde, > 98%) e a reação foi realizada a 100 °C durante 24 h sob agitação mecânica. Ao final da reação, o reator foi resfriado até temperatura ambiente, despressurizado e os produtos foram separados do

catalisador por filtração simples. O catalisador foi lavado com acetona, a qual foi separada do produto por evaporação à pressão reduzida. Os produtos da reação foram analisados em um cromatógrafo a gás Shimadzu CG-2010 equipado com um detector FID e uma coluna capilar DB-5 (5% fenil, 95% dimetil polisiloxano), utilizando acetofenona como padrão interno.

## Resultados e Discussão

A Figura 2 apresenta os difratogramas de raios X dos ZIFs sintetizados. A amostra ZIF-67 (contendo apenas Co) apresentou a mesma estrutura cristalina do padrão simulado, comprovando a cristalização da fase sodalita (19). Entretanto, algumas reflexões referentes à  $\text{Co(OH)}_2$  (JCPDS 00-030-0443) puderam ser identificadas (sinalizadas com um asterisco).

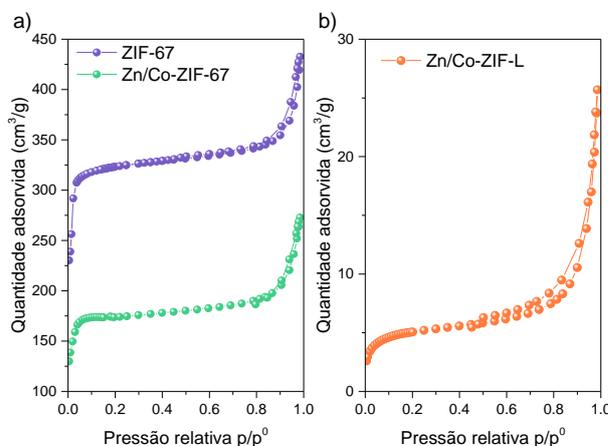


**Figura 2.** Difratogramas de raios X dos ZIFs monometálico (ZIF-67) e bimetálicos (Zn/Co-ZIF-67 e Zn/Co-ZIF-L) comparados com seus respectivos padrões.

Ao inserir Zn na síntese do ZIF-67 (amostra Zn/Co-ZIF-67, Figura 2), a topologia identificada também foi sodalita, comprovando a formação da estrutura 3D do sólido, porém sem a presença de impurezas de  $\text{Co(OH)}_2$ . Por outro lado, algumas reflexões de baixa intensidade referentes ao ZIF-L (com estrutura 2D) também puderam ser observadas no Zn/Co-ZIF-67 (sinalizadas com um triângulo), o que sugere a presença da fase 2D como impureza, ou seja, em pequena quantidade. Por fim, a amostra Zn/Co-ZIF-L cristalizou na estrutura 2D referente ao ZIF em camadas (padrão ZIF-L), o que era esperado devido à relação mIm/metal utilizada na síntese (razões próximas a 8 favorecem a formação do ZIF-L) (11).

A porosidade dos materiais foi analisada a partir das suas isotermas de adsorção/dessorção de  $\text{N}_2$  (Figura 3). De acordo com a Figura 3(a), as amostras com estrutura 3D (ZIF-67 e Zn/Co-ZIF-67) apresentaram uma combinação das isotermas do tipo I e IV, sendo a do tipo I característica de sólidos microporosos (devido à elevada quantidade adsorvida de  $\text{N}_2$  a baixas pressões) e a do tipo IV característica de materiais mesoporosos (devido a presença

de uma histerese na região de altas pressões relativas) (20). Além disso, foi observado um aumento na quantidade de  $\text{N}_2$  adsorvida a altos valores de pressão relativa (0,9 – 1), o qual se deve à adsorção interpartícula.



**Figura 3.** Isotermas de adsorção/dessorção de  $\text{N}_2$  do ZIF-67 e Zn/Co-ZIF-67 (a) e do Zn/Co-ZIF-L (b).

Em relação à amostra Zn/Co-ZIF-L, representada separadamente na Figura 3(b), a isoterma se assemelha à do tipo IV(a), característica de materiais mesoporosos, com histerese do tipo H3, representativa de materiais com poros em formato de fenda ou ainda, agregados de partículas em forma de placas ou folhas, reforçando os resultados obtidos por DRX quanto à estrutura 2D do material (20). As propriedades texturais dos ZIFs sintetizados estão apresentadas na Tabela 1.

**Tabela 1.** Propriedades texturais dos ZIFs monometálico (ZIF-67) e bimetálicos (Zn/Co-ZIF-67 e Zn/Co-ZIF-L).

Amostra	$S_{\text{BET}}^a$ ( $\text{m}^2/\text{g}$ )	$S_{\text{ext}}^b$ ( $\text{m}^2/\text{g}$ )	$V_{\mu}^c$ ( $\text{cm}^3/\text{g}$ )	VTP <sup>d</sup> ( $\text{cm}^3/\text{g}$ )
ZIF-67	1351	45	0,48	0,67
Zn/Co-ZIF-67	702	44	0,25	0,42
Zn/Co-ZIF-L	19	6	0,01	0,04

<sup>a</sup> = área superficial específica BET; <sup>b</sup> = área externa; <sup>c</sup> = volume de microporo; <sup>d</sup> = volume total de poro.

A amostra monometálica apresentou alta área superficial específica (1351  $\text{m}^2/\text{g}$ ), sendo majoritariamente referente à presença de microporos (com baixa área externa de 45  $\text{m}^2/\text{g}$ , Tabela 1). A mesma tendência foi observada com o volume total de poros (VTP), sendo que grande parte do volume medido se deve à presença de microporos ( $V_{\mu}$ ) no material. Esses resultados estão de acordo com os dados reportados na literatura para o ZIF-67 (15). Ao inserir Zn concomitantemente na estrutura, observou-se uma redução tanto nas áreas quanto nos volumes calculados. Essa diminuição nas propriedades texturais está relacionada, provavelmente, à presença da impureza de ZIF-L, à qual

apresenta baixa porosidade, conforme se observa na Tabela 1 para a amostra Zn/Co-ZIF-L. A baixa área superficial do ZIF-L é devido à sua estrutura 2D, a qual apresenta um tamanho de poro menor e uma densidade maior (densidade de átomos de metal por unidade de volume) em comparação ao ZIF-67 (11). O valor de área específica encontrado nesse trabalho está de acordo com a literatura (21). Entretanto, valores maiores já foram reportados, os quais dependem das condições de síntese do material (22).

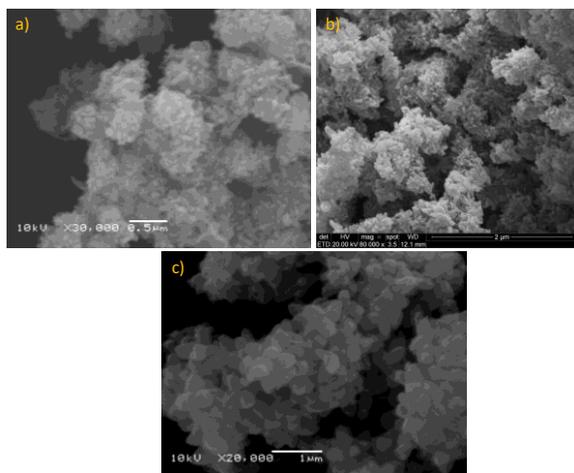
O conteúdo metálico das amostras foi analisado por absorção atômica, e os dados correspondentes estão reportados na Tabela 2.

**Tabela 2.** Teor metálico (AA) e quantidade de CO<sub>2</sub> adsorvida dos ZIFs sintetizados.

Amostra	Teor metálico		Quantidade adsorvida de CO <sub>2</sub> , mmol/g	
	Zn (%)	Co (%)	1 bar	10 bar
ZIF-67	-	31,9	0,684	4,738
Zn/Co-ZIF-67	14,4	10,0	0,951	5,095
Zn/Co-ZIF-L	7,8	8,8	1,031	2,426

O teor de cobalto obtido para o ZIF-67 (31,9 %, Tabela 2) é levemente superior ao valor teórico (26,6 %), calculado a partir da sua fórmula química C<sub>8</sub>H<sub>10</sub>N<sub>4</sub>Co. Essa discrepância pode ser explicada pela presença de Co(OH)<sub>2</sub> como impureza (identificada por DRX, Figura 2), o que aumenta o teor total de Co. Nas amostras bimetalicas, apesar de terem sido utilizadas concentrações iguais de ambos os metais, observou-se uma maior incorporação de Zn na amostra Zn/Co-ZIF-67, enquanto na amostra 2D (Zn/Co-ZIF-L) a incorporação de Co foi ligeiramente superior.

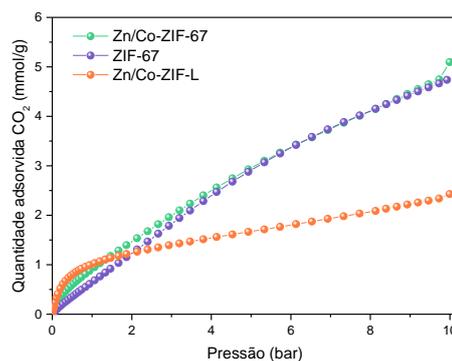
A morfologia das amostras foi estudada por microscopia eletrônica de varredura e imagens representativas de cada material estão apresentadas na Figura 4.



**Figura 4.** Imagens de microscopia eletrônica de varredura do ZIF-67 (a), Zn/Co-ZIF-67 (b) e Zn/Co-ZIF-L (c).

Os cristais obtidos para a amostra ZIF-67, Figura 4(a), exibem um formato granular, sendo que a mesma morfologia foi obtida para a amostra Zn/Co-ZIF-67. Morfologias semelhantes já foram reportadas para cristais de ZIF-67 (23). A forma dos cristais pode ser controlada através dos parâmetros de síntese (solvente, fonte do sal de cobalto, ou ainda, através da adição de outras moléculas durante a síntese, como surfactantes) (13, 18, 23). Já a amostra Zn/Co-ZIF-L apresenta morfologia de folhas, a qual é característica dessa estrutura (11).

A capacidade adsorviva das amostras foi avaliada através das isotermas de adsorção de CO<sub>2</sub> a temperatura ambiente (22 °C) até a pressão de 10 bar (Figura 5).

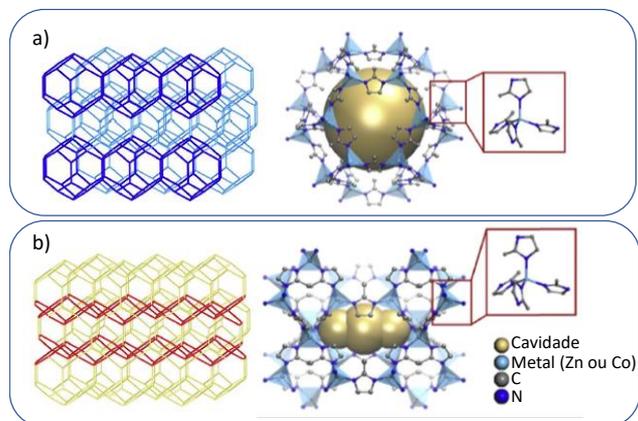


**Figura 5.** Isotermas de adsorção de CO<sub>2</sub> a temperatura ambiente.

Para os ZIFs 3D (ZIF-67 e Zn/Co-ZIF-67), a capacidade de adsorção de CO<sub>2</sub> aumentou quase linearmente com o aumento da pressão. Já a amostra 2D (Zn/Co-ZIF-L) apresentou uma capacidade de adsorção de CO<sub>2</sub> elevada a baixas pressões, porém, com o aumento da pressão, sua capacidade de adsorção diminuiu consideravelmente em comparação às amostras 3D. A 1 bar, a amostra bimetalica de ZIF-L apresentou a maior capacidade de adsorção de CO<sub>2</sub>, seguida das amostras bimetalica e monometalica com estrutura 3D (Tabela 2). Entretanto, ao elevar a pressão até 10 bar, a capacidade de adsorção de CO<sub>2</sub> seguiu a ordem Zn/Co-ZIF-67 > ZIF-67 > Zn/Co-ZIF-L.

A maior adsorção de CO<sub>2</sub> registrada para a amostra Zn/Co-ZIF-L a 1 bar pode estar relacionada à sua estrutura (Figura 6b). O ZIF-L apresenta uma cavidade em “formato de almofada”, à qual é consideravelmente mais flexível que a estrutura tetraédrica do ZIF-67 (Figura 6a), pois a cavidade está localizada entre as camadas 2D que são fracamente conectadas por moléculas de 2-metilimidazol terminais, as quais interagem fortemente com as moléculas de CO<sub>2</sub> (11). Ao aumentar a pressão até 10 bar, as amostras com estrutura 3D passam a adsorver mais CO<sub>2</sub>, atingindo valores de 4,738 e 5,095 mmol/g para as amostras ZIF-67 e Zn/Co-ZIF-67, respectivamente, o que provavelmente é devido à sua maior porosidade (Tabela 1). A maior capacidade de adsorção exibida pelo ZIF bimetalico pode estar relacionada à sua

heterogeneidade química da rede estrutural, contendo  $\text{Co}^{2+}$  e  $\text{Zn}^{2+}$ , uma vez que a capacidade de adsorção de um gás por um material não depende apenas da sua área superficial, mas também de interações favoráveis entre as paredes dos poros e as moléculas do gás (15, 24).



**Figura 6.** Topologia estrutural do ZIF-67 (a) e ZIF-L (b). Adaptado da referência (21).

Os ZIFs sintetizados foram aplicados como catalisadores na reação de cicloadição de  $\text{CO}_2$  em óxido de propileno para gerar carbonato de propileno. Os resultados das reações catalíticas estão apresentados na Tabela 3.

**Tabela 3.** Resultados catalíticos (rendimento e seletividade a carbonato de propileno) dos catalisadores aplicados na reação de cicloadição de  $\text{CO}_2$ .

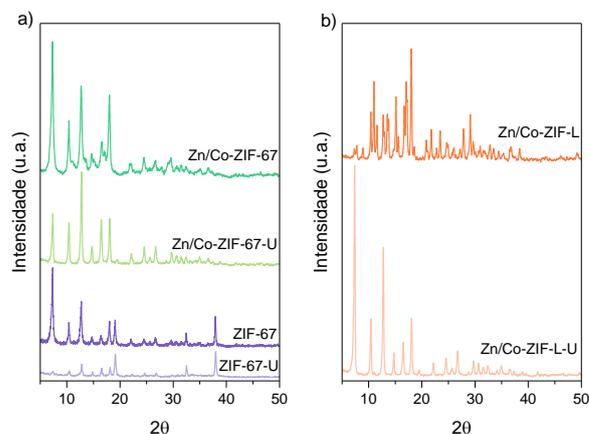
#	Catalisador	Rendimento (%)	Seletividade (%)
1	ZIF-67	58	94
2	Zn/Co-ZIF-67	60	94
3	Zn/Co-ZIF-L	65	92
4	ZIF-67(2)	62	96
5	Zn/Co-ZIF-67(2)	63	84
6	Zn/Co-ZIF-L(2)	64	83

(2) = catalisadores usados em uma 2ª reação (reciclo).

Os dados da Tabela 3 evidenciam que todos os catalisadores apresentaram altas seletividades a carbonato de propileno (92 – 94 %), bem como elevados rendimentos ao produto de interesse (58 – 65 %). Porém, devido às distintas propriedades texturais, capacidades de adsorção de  $\text{CO}_2$  e composição química da estrutura, era esperado que os sólidos apresentassem distintas atividades catalíticas. Assim, a fim de investigar se os sólidos iriam manter as suas propriedades catalíticas, os materiais foram secos e reutilizados em uma nova reação (reciclo), entradas 4 - 6 da Tabela 3. Todos os catalisadores mantiveram altos valores de rendimento (62 – 64 %), entretanto, para as amostras bimetalicas, a seletividade passou de 94 a 84 % (amostra 3D) e de 92 a 83 % (amostra 2D), sendo que o ZIF

monometálico manteve uma alta seletividade a carbonato de propileno (96 %).

A literatura reporta que ZIFs bimetalicos são, geralmente, mais ativos que os ZIFs monometálicos (19). Entretanto, esse não foi o comportamento observado neste estudo. Assim, para explicar as atividades catalíticas semelhantes, os catalisadores usados nos testes de reciclo foram caracterizados por DRX (Figura 7).



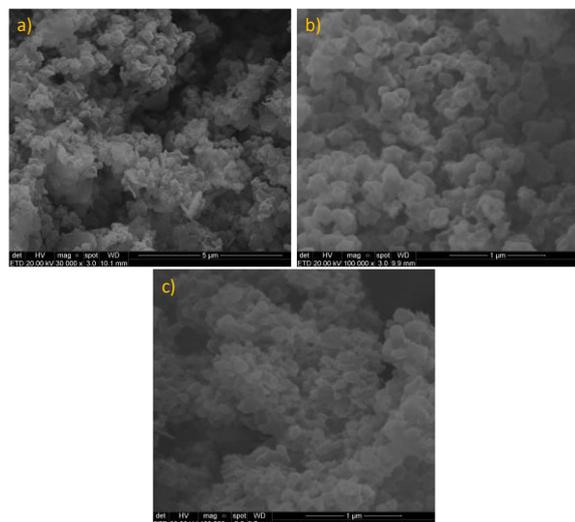
**Figura 7.** Difratogramas de raios X dos catalisadores usados (-U) comparados aos sólidos de partida.

A Figura 7(a) exibe os difratogramas de raios X das amostras 3D de partida e após 2 usos (reciclo). Observa-se que a amostra ZIF-67-U apresentou uma perda de cristalinidade em comparação com a amostra de partida ZIF-67. Já a amostra Zn/Co-ZIF-67 que apresentava pequenas reflexões correspondentes à uma impureza de ZIF-L, após ser utilizada em duas reações catalíticas, apresentou apenas os picos referentes à topologia ZIF-67. Surpreendentemente, o mesmo ocorreu para a amostra Zn/Co-ZIF-L-U, a qual após reação sofreu uma reestruturação, apresentando apenas as reflexões características da estrutura ZIF-67.

Sabe-se que o ZIF-L pode sofrer reestruturação e cristalizar na fase ZIF sodalita, entretanto, esse comportamento foi estudado durante sínteses em fase aquosa (13). Delgado-Marin et al. (18) relataram que o difratograma de raios X de uma amostra de ZIF-L, após reação, continuava apresentando a estrutura característica de camadas, entretanto, vale ressaltar que as condições de reação utilizadas não foram as mesmas das aplicadas neste trabalho.

Assim, uma possível explicação para as atividades catalíticas semelhantes, observadas para os diversos materiais testados (Tabela 3), é que o catalisador Zn/Co-ZIF-L esteja sofrendo reestruturação durante a reação catalítica, recristalizando na forma sodalita, apresentando, portanto, a mesma estrutura do ZIF-67, levando assim a atividades catalíticas similares.

A Figura 8 apresenta as imagens de MEV dos catalisadores após serem usados em 2 reações catalíticas.



**Figura 8.** Imagens de microscopia eletrônica de varredura do ZIF-67 (a), Zn/Co-ZIF-67 (b) e Zn/Co-ZIF-L (c) após os testes de reciclo.

Observa-se pelas imagens de MEV da Figura 8 que todos os catalisadores apresentaram uma morfologia similar entre eles após serem utilizados em duas reações catalíticas. Portanto, independentemente da morfologia do sólido de partida (Figura 4), as condições de reação utilizadas neste estudo provocaram uma mudança não só na fase cristalina dos catalisadores (Figura 7), como também na sua morfologia.

Recentemente foi reportado na literatura que o ZIF-67 sofre lixiviação de Co durante a reação de cicloadição de CO<sub>2</sub> em epóxidos, e que a mesma ocorre com mais facilidade nas faces {100}, a qual é a principal face exposta no ZIF-L (18). Em vista disso, o produto obtido nas reações de reciclo (entradas 4 - 6 da Tabela 3) foi analisado por absorção atômica e as concentrações de cobalto detectadas foram 14,2; 4,6 e 3,5 ppm, para os catalisadores ZIF-67, Zn/Co-ZIF-67 e Zn/Co-ZIF-L, respectivamente. Assim, o ZIF-67 foi o catalisador que sofreu maior lixiviação, em contraste ao que foi reportado na literatura (18). Entretanto, vale ressaltar que a quantidade de testes de reciclo executada na referência (18) foi superior aos testes realizados no presente estudo.

Além disso, não foi detectado Zn nos produtos de reação, apenas Co. Assim, mais reações de reciclo e caracterizações do catalisador usado estão sendo realizadas a fim de aprofundar o estudo da estabilidade e reatividade dos catalisadores.

## Conclusões

Os ZIFs mono (ZIF-67) e bimetalicos (Co/Zn-ZIF-67 e Co/Zn-ZIF-L) sintetizados contendo estruturas 2D e 3D

exibiram comportamento similar na conversão de CO<sub>2</sub> a carbonato de propileno (rendimentos superiores a 60 % e seletividades entre 83 e 96 %), apesar de possuírem composição química, estrutura, porosidade e morfologia distintas. As caracterizações dos catalisadores usados indicam que o material Zn/Co-ZIF-L sofre uma modificação de sua estrutura original levando à formação da estrutura sodalita (ZIF 3D) após dois ensaios catalíticos. Sendo assim, todos os catalisadores exibiram a mesma estrutura cristalina e morfologia em condições de reação, o que pode estar levando a resultados catalíticos similares.

## Agradecimentos

Francine Bertella agradece a CAPES pela bolsa de pós-doutorado, ao LABPEMOL pelas análises de adsorção de CO<sub>2</sub> e à PUCRS pelas análises de MEV.

## Referências

- (1) IEA Global Energy Review 2022, Disponível em: <<https://www.iea.org/reports/co2-emissions-in-2022>>, Acesso em: 07/03/2023.
- (2) R. Banerjee *et al.*, *Science*. **2008**, *319*, 939-943.
- (3) A. Dibenedetto; A. Angelini; P. Stufano, *J. Chem. Technol. Biotechnol.* **2014**, *89*, 334-353.
- (4) W. Zhou *et al.*, *Chem. Soc. Rev.* **2019**, *48*, 3193-3228.
- (5) A.J. Kamphuis; F. Picchioni; P.P. Pescarmona, *Green Chem.* **2019**, *21*, 406-448.
- (6) J. Ma *et al.*, *Catal. Today*. **2009**, *148*, 221-231.
- (7) P.P. Pescarmona, *Curr. Opin. Green Sustain. Chem.* **2021**, *29*, 100457.
- (8) F. D. Bobbink; P.J. Dyson, *J. Catal.* **2016**, *343*, 52-61.
- (9) B. Mousavi *et al.*, *New J. Chem.* **2016**, *40*, 5170-5176.
- (10) A. Phan *et al.*, *Acc. Chem. Res.* **2010**, *43*, 58-67.
- (11) R. Chen *et al.*, *Chem. Commun. (Camb)*, **2013**, *49*, 9500-9502.
- (12) A. Deacon *et al.*, *Commun. Chem.* **2022**, *5*, 18.
- (13) J. Zhang *et al.*, *Cryst. Eng. Comm.* **2015**, *17*, 8212-8215.
- (14) S. Chaemchuen *et al.*, *J. Catal.* **2017**, *354*, 84-91.
- (15) G. Kaur *et al.*, *J. Mater. Chem.* **2016**, *4*, 14932-14938.
- (16) S. Chaemchuen *et al.*, *J. Catal.* **2019**, *370*, 38-45.
- (17) M. Ciprian *et al.*, *Microporous Mesoporous Mater.* **2019**, *285*, 80-88.
- (18) J.J. Delgado-Marín *et al.*, *Chem. Mater.* **2023**, *35*, 692-699.
- (19) K. Zhou *et al.*, *J. Mater. Chem.* **2017**, *5*, 952-957.
- (20) M. Thommes *et al.*, *Pure Appl. Chem.* **2015**, *87*, 1051-1069.
- (21) M.-J. Chen *et al.*, *Microporous Mesoporous Mater.* **2016**, *236*, 202-210.
- (22) B. Ding *et al.*, *J. Colloid Interface Sci.* **2018**, *519*, 38-43.
- (23) X. Guo *et al.*, *J. Solid State Chem.* **2016**, *235*, 107-112.
- (24) J.A. Botas *et al.*, *Langmuir*, **2010**, *26*, 5300-5303.