CENTRO FEDERAL DE EDUCAÇÃO TECNOLÓGICA DE MINAS GERAIS
CEFET-MG

PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM TECNOLOGIA DE PRODUTOS E PROCESSOS

Dissertação de Mestrado

Pâmela Vicente Martins

ESTUDO DA CAPACIDADE DE ADSORÇÃO DE POLUENTES ATMOSFÉRICOS EM *PELLETS* À BASE DE QUITOSANA E MOF DE FERRO

Belo Horizonte

2022

Pâmela Vicente Martins

ESTUDO DA CAPACIDADE DE ADSORÇÃO DE POLUENTES ATMOSFÉRICOS EM *PELLETS* À BASE DE QUITOSANA E MOF DE FERRO

Dissertação de Mestrado apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Tecnologia de Produtos e Processos do CEFET-MG, na linha de Pesquisa em Sustentabilidade de Processos e Controle Ambiental, como parte integrante dos requisitos para a obtenção do título de Mestre em Tecnologia de Produtos e Processos.

Orientador: Profa. Dr(a). Raquel Vieira Mambrini
Co-orientador: Prof. Dr(a). Patrícia Sueli de Rezende

Agência Financiadora: Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior – Brasil (CAPES)

Martins, Pâmela Vicente.
M386e Estudo da capacidade de adsorção de poluentes atmosféricos em *pellets* à base de quitosana e MOF de ferro / Pâmela Vicente Martins. – 2022.
138 f. : il.
Orientadora: Raquel Vieira Mambrini.
Coorientadora: Patrícia Sueli de Rezende.

Dissertação (mestrado) – Centro Federal de Educação Tecnológica de Minas Gerais, Programa de Pós-Graduação em Tecnologia de Produtos e Processos, Belo Horizonte, 2022.
Bibliografia.

1. Redes metalorgânicas. 2. Ferro. 3. Adsorção. 4. Quitosana. 5. Dióxido de carbono. 6. Amônia. 7. Óxido nitroso. I. Mambrini, Raquel Vieira. II. Rezende, Patrícia Sueli de. III. Título.
CDD: 541.335

Ficha elaborada pela Biblioteca - *campus* Nova Suíça - CEFET-MG
Bibliotecária: Rosiane Maria Oliveira Gonçalves - CRB6-2660

PÂMELA VICENTE MARTINS

ESTUDO DA CAPACIDADE DE ADSORÇÃO DE POLUENTES ATMOSFÉRICOS EM PELLETS À BASE DE QUITOSANA E MOF DE FERRO

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Tecnologia de Produtos e Processos, do Centro Federal de Educação Tecnológica de Minas Gerais, como requisito para a obtenção do título de Mestre em Tecnologia de Produtos e Processos.

Belo Horizonte, 26 de agosto de 2022.

Aprovada pela Banca Examinadora:

Profª. Drª. Raquel Vieira Mambri (Orientadora)

Profª. Drª. Patrícia Sueli de Resende (Coorientadora)

Profª. Drª. Adriana de Almeida Pinto Bracarense

Profª. Drª. Diana Quintão Lima

Profª. Drª. Luzia Sergina de França Neta

RESUMO

ESTUDO DA CAPACIDADE DE ADSORÇÃO DE POLUENTES ATMOSFÉRICOS EM *PELLETS* À BASE DE QUITOSANA E MOF DE FERRO

Palavras-chave: MOF, ferro, adsorção, quitosana, *pellets*, dióxido de carbono, amônia, óxido nitroso.

A emissão de gases poluentes na atmosfera resulta principalmente da queima de combustíveis fósseis em todo mundo e está associada a muitos impactos ambientais como a péssima qualidade do ar. Dentre as técnicas de separação e purificação de gases, o processo de adsorção tem se destacado como uma promissora estratégia de controle de emissões gasosas por apresentar vantagens como alta eficiência, baixo consumo de energia, fácil regeneração, reciclagem dos adsorventes e condições de operação simples, podendo assim ser usada em larga escala. Para contribuir no processo de adsorção estão as redes metalorgânicas. Elas são listadas pela IUPAC como umas das inovações químicas que contribui para um futuro sustentável, devido ao seu alto potencial de aplicação, atuando como adsorventes em tecnologias de separação de gases. Mas pelo fato das redes metalorgânicas normalmente serem um pó fino, geralmente não são usadas em leitos fixos devido à elevada perda de carga que essas partículas finas causam. Para realizar processos de adsorção em maior escala utilizando leito fixo, esses materiais porosos precisam ser moldados em partículas maiores, como os *pellets*. Portanto, o objetivo deste trabalho foi sintetizar uma rede metalorgânica utilizando como ligante o tereftalato e como centro metálico, o ferro. A partir da rede metalorgânica obtida foram sintetizados *pellets* de diferentes proporções utilizando o aglutinante natural quitosana. Os materiais foram caracterizados por espectroscopia na região do infravermelho, análise termogravimétrica, difração de raios x, área superficial e volume de poros. As caracterizações indicaram que os materiais de interesse foram obtidos. Os materiais foram aplicados em testes gravimétricos de adsorção do CO_2, NH_3 e N_2O. Sendo que a rede metalorgânica adsorveu 2,17 mmol g^{-1} de CO_2, os *pellets* (1:1) e *pellets* (2:1) adsorveram 2,35 mmol g^{-1} e 2,33 mmol g^{-1} do gás poluente respectivamente. Nos testes de adsorção de NH_3 e N_2O a rede metalorgânica adsorveu 9,94 mmol g^{-1} e 1,53 mmol g^{-1} respectivamente, mas os *pellets* não apresentaram uma capacidade adsortiva considerável pelos poluentes. Devido ao bom desempenho dos *pellets (1:1)* como adsorventes do CO_2 realizou-se testes de estabilidade, no qual o material reteve 89,3% do poluente após 48 horas de adsorção. Realizou-se também o teste de reuso, e após quatro ciclos de adsorção-dessorção do CO_2, o material ainda manteve uma eficiência de 92,05%. Nos testes preliminares em leito fixo o material apresentou capacidade adsortiva em fluxo dinâmico adsorvendo 0,03 mmol g^{-1} de CO_2. Portanto os materiais sintetizados neste trabalho apresentaram uma boa capacidade adsortiva, indicando potencial promissor de aplicação real para captura de gases.

ABSTRACT

STUDY OF THE ADSORPTION CAPACITY OF ATMOSPHERIC POLLUTANTS IN CHITOSAN-BASED PELLETS AND IRON MOF

Keywords: MOF, iron, adsorption, chitosan, pellets, carbon dioxide, ammonia, nitrous oxide.

The polluting gases emission in the atmosphere results mainly from burning fossil fuels worldwide. They are associated with many environmental impacts, such as poor air quality. Among the gas separation and purification techniques, the adsorption process has stood out as a promising treatment method for presenting advantages such as high efficiency, low energy consumption, easy regeneration and recycling of adsorbents, and simple operating conditions, thus being able to act on a large scale. To contribute to the adsorption process are the metal-organic frameworks. They are listed by IUPAC as one of the chemical innovations that contribute to a sustainable future due to their high application potential, acting as adsorbents in gas separation technologies. But because metal-organic frameworks are a fine powder, they are generally not used in fixed beds due to the pressure drop these fine particles cause. To use adsorption processes on a larger scale using a fixed bed, these porous materials need to be molded into larger particles, such as pellets. Therefore, the objective of this work was to synthesize a metal-organic framework using terephthalate as a ligand and iron as a metallic center. From the metal-organic frameworks, pellets of different proportions were synthesized using the natural binder chitosan. The materials were characterized by infrared spectroscopy, thermogravimetric analysis, x-ray diffraction, surface area and pore volume. The characterizations indicated that the materials of interest were obtained. The materials were applied in gravimetric tests of adsorption of CO_2, NH_3 and N_2O. Since the metal-organic framework adsorbed 2.17 mmol g^{-1} of CO_2, the *pellets (1:1)* and *pellets (2:1)* adsorbed 2.35 mmol g^{-1} and 2.33 mmol g^{-1} of the pollutant gas, respectively. In the NH_3 and N_2O adsorption tests, the metal-organic framework adsorbed 9.94 mmol g^{-1} and 1.53 mmol g^{-1} respectively, but the pellets did not show a considerable adsorption capacity for the pollutants. Due to the good performance of the *pellets (1:1)* as CO_2 adsorbents, stability tests were performed, in which the material retained 89.3% of the pollutant after 48 hours of adsorption. The reuse test was also carried out, and after four cycles of CO_2 adsorption-desorption, the material still maintained an efficiency of 92.05%. In the preliminary tests in a fixed bed, the material showed adsorptive capacity in dynamic flow, adsorbing 0.03 mmol g^{-1} of CO_2. Therefore, the materials synthesized in this work showed a good adsorptive capacity, indicating promising potential for real application for capturing gases.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1. a- Estrutura cristalina da MOF-5, [$Zn_4O(bdc)_3$] (Zn:azul, C:cinza, O:vermelho). b- Estrutura da MOF HKUST-1 mostrando nanocanais com simetria.....20

Figura 2. Esquema da terminologia hierárquica recomendada 21

Figura 3. Representação do diagrama de Venn da relação entre MOMs, CPs, CNs e MOFs.....22

Figura 4. Exemplos de SBUs: (a) triângulo, (b) quadrado plano, (c) tetraedro, (d) octaedro e (e) prisma trigonal 24

Figura 5. Geometrias de coordenação de metais de transição 25

Figura 6. Estruturas de ligantes comuns utilizados na síntese das MOFs.....26

Figura 7. Dimensões das MOFs.....27

Figura 8. Materiais porosos, (a) zeólitas, (b) carvão ativado, (c) sílica mesoporosa.....29

Figura 9. Zeólita mineral mordenita. (a- Poliedros SiO_4 são representados como tetraedros amarelos; poliedros AlO_4 são representados como tetraedros azul turquesa).....30

Figura 10. Exemplos de espaçadores utilizados para aumentar o tamanho dos poros das MOFs.....33

Figura 11. Visão geral dos métodos de síntese, e possíveis temperaturas da reação.....34

Figura 12. Estrutura da MOF MIL-53(Fe).....36

Figura 13. Estrutura da MOF MIL-88B(Fe).....37

Figura 14. Estrutura da MOF MIL-101(Fe).....38

Figura 15. Fontes de emissão de CO_2 41

Figura 16. Formas possíveis de isotermas de adsorção 48

Figura 17. Classificação das isotermas de adsorção 49

Figura 18. Esquema de uma coluna de leito fixo 52

Figura 19. *Pellets* formados por MOFs e o aglutinante quitosana.....54

Figura 20. Monômeros da quitina e quitosana. 55

Figura 21. Estrutura química da quitosana (Fórmula molecular $(C_6H_{11}NO_4)_n$).....56

Figura 22. Esquema da síntese da MOF-Fe(BDC) 62

Figura 23. Esquema do preparo dos *pellets* 63

Figura 24. Esquema do teste de adsorção de dióxido de carbono 66

Figura 25. Coluna de leito fixo empacotada com *pellets (1:1)* 67

Figura 26. Esquema do teste de adsorção de amônia.....69

Figura 27. Reação da formação do tereftalato dissódico em meio básico.73

Figura 28. Estrutura química da quitosana em meio ácido e após a neutralização.....74

Figura 29. Fotos da quitosana, MOF-Fe(BDC), *Pellets* (1:1) e *Pellets* (2:1).....75

Figura 30. Análise termogravimétrica para: a- MOF-Fe(BDC); b - os *Pellets* (1:1), *Pellets* (2:1) e seus precursores 76

Figura 31. Padrões de difração de raios X para: a- MOF-Fe(BDC) e ácido tereftálico; b- *Pellets (1:1), Pellets (2:1)* e seus precursores 78

Figura 32. Espectros de absorção na região do infravermelho para: a- MOF-Fe(BDC); b - *Pellets* (1:1), *Pellets* (2:1), e seus precursores.....80

Figura 33. Isoterma de adsorção/dessorção de N_2 para a MOF-Fe(BDC), *Pellets* (1:1) e *Pellets* (2:1) 83

Figura 34. Distribuição de poros BJH para a MOF-Fe(BDC), *Pellets* (1:1) e *Pellets* (2:1).....85

Figura 35. Imagens MEV da MOF-Fe(BDC) 86

Figura 36. Espectros de absorção na região do Infravermelho para: a- MOF-Fe(BDC), MOF-Fe(BDC)$_{T1}$, e MOF-Fe(BDC)$_{T2}$; b- *Pellets* (1:1), e *Pellets$_T$* (1:1); c- *Pellets* (2:1), e *Pellets$_T$* (2:1);.....88

Figura 37. Análise termogravimétrica para: a- MOF-Fe(BDC), MOF-Fe(BDC)$_{T1}$, e MOF-Fe(BDC)$_{T2}$; b- *Pellets* (1:1), e *Pellets$_T$* (1:1); c- *Pellets* (2:1), e *Pellets$_T$* (2:1).....90

Figura 38. Cinética de adsorção de gás carbônico na presença dos materiais sintetizados e os seus precursores 94

Figura 39. Cinética de adsorção de gás carbônico na presença da MOF-Fe(BDC)$_{T1}$, MOF-Fe(BDC)$_{T2}$, e *Pellets$_T$ (1:1)* 96

Figura 40. Retenção de CO_2 pelos *pellets (1:1)*.....100

Figura 41. Testes de reuso para os pellets (1:1) na adsorção do CO_2....101

Figura 42. Cinética de adsorção de amônia na presença da MOF-Fe(BDC), *Pellets (1:1), Pellets (2:1),* e Quitosana.....103

Figura 43. Cinética de adsorção de amônia na presença da MOF-Fe(BDC)$_T$, *Pellets$_T$ (1:1), Pellets$_T$ (2:1)* 104

Figura 44. Cinética de adsorção de óxido nitroso na presença da MOF-Fe(BDC), *Pellets (1:1), Pellets (2:1),* e Quitosana.....107

Figura 45. Cinética de adsorção de óxido nitroso na presença da MOF-Fe(BDC)$_T$, *Pellets$_T$ (1:1), Pellets$_T$ (2:1)* 108

LISTA DE TABELAS

Tabela 1. Classificação dos poros 29

Tabela 2. Distinção entre a quitina e a quitosana 56

Tabela 3. Quantidade dos materiais utilizados na síntese dos *pellets* 63

Tabela 4. Dados da coluna de leito fixo 68

Tabela 5. Características dos pellets sintetizados.....75

Tabela 6. Quantidade de CO_2 adsorvido por grama de material.....95

Tabela 7. Quantidade de CO_2 adsorvido por grama de material.....96

Tabela 8. Capacidade adsortiva dos materiais pelo CO_2 em $mmolg^{-1}$ ...97

Tabela 9. Atividade das MOFs como adsorventes de CO_2 98

Tabela 10. Quantidade de NH_3 adsorvido por grama de material.....103

Tabela 11. Quantidade de NH_3 adsorvido por grama de material.....104

Tabela 12. Capacidade adsortiva dos materiais pelo NH_3 em mmol g^{-1} 105

Tabela 13. Quantidade de N_2O adsorvido por grama de material.....107

Tabela 14. Quantidade de N_2O adsorvido por grama de material.....108

Tabela 15. Capacidade adsortiva dos materiais pelo N_2O em mmol g^{-1} 109

LISTA DE ABREVIAÇÕES

- **ATR** - Reflectância Total Atenuada
- **BDC -** 1,4-benzenodicarboxilato
- **BET** - Brunauer-Emmett-Teller
- **CCS** - *Carbon Capture and Storage*
- **COF-n** – C*ovalent Organic Framework*
- **CPO-n** – O*slo Coordinating Polymer*
- **CSD -** Cambridge Structural Database
- **DAC –** *Direct air capture*
- **DRX -** Difração de Raios X
- **FTIR –** Espectroscopia de absorção na região do infravermelho
- **HKUST-n** – Hong Kong University of Science and Technology
- **IPCC** – Painel Intergovernamental sobre Mudanças Climáticas
- **IRMOF-n** – *Isoreticular Metallic Organic Framework*
- **IUPAC -** União Internacional de Química Pura e Aplicada
- **MEV** – Microscopia Eletrônica de Varredura
- **MIL-n** – M*aterials From the Lavoisier Institute*
- **MOF-n -** *Metallic Organic Framework*
- **MOFs –** *Metal-Organic Framework*
- **MOMs -** Materiais Orgânico-Metálicos
- **MPF-n –** *Metallic Peptide Framework*
- **ONU** – Organização das Nações Unidas
- **PCMs -** Polímeros de Coordenação Microporosos
- **PCPs -** Polímeros de Coordenação Porosos
- **PCs** - Polímeros de Coordenação
- **PEI –** Polieterimida
- **PS –** Poliestireno
- **PSU –** Polissulfona
- **PVC –** Polivinilcloreto
- **PVF –** polivinilformol
- **RCPs -** Redes de Coordenação Porosas

- **RCs -** Redes de Coordenação
- **RDMOs -** Redes de Coordenação Metal-Orgânicos
- **SBUs** – S*econdary Building Units*
- **TG –** Termogravimetria
- **ZIF-n** – *Zeolitic Imidazole Framework*
- **ZMOF-n** – M*etallic Organic Framework Zeolite*

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO 15

1.1. OBJETIVO 17

1.1.1. Objetivo Geral 17

1.1.2. Objetivos Específicos 17

2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA 19

2.1. REDES METALORGÂNICAS 19

2.1.1. Contexto Histórico 19

2.1.2. Definição e nomenclatura 20

2.1.3. Propriedades 23

2.1.4. Características 28

2.1.5. Métodos de síntese 31

2.1.6. Aplicações 38

2.1.6.1. Adsorção de gases 39

2.2. GASES POLUENTES 40

2.2.1. Dióxido de carbono (CO_2) 40

2.2.2. Amônia (NH_3) 43

2.2.3. Óxido Nitroso (N_2O) 44

2.3. ADSORÇÃO 45

2.3.1. Quimissorção e Fisissorção 46

2.3.2. Isotermas 47

2.3.3. Principais modelos de adsorção-dessorção 50

2.3.3.1. Modelo de Langmuir 50

2.3.3.2. Modelo de Freundlich 51

2.3.4. Coluna de Leito Fixo 52

2.3.5. Pellets 54

2.3.6. Quitosana 55

3. METODOLOGIA 61

3.1. SÍNTESE DA MOF À BASE DE FERRO E TEREFTALATO 61

3.2. TRATAMENTO DA MOF-FE(BDC) – LAVAGEM COM HIDRÓXIDO DE SÓDIO (NAOH) 62

3.3. PREPARO DOS *PELLETS* À BASE DA MOF DE FERRO E QUITOSANA.....62

3.4. CARACTERIZAÇÃO DOS PRECURSORES E DOS MATERIAIS SINTETIZADOS 64

3.4.1. Espectroscopia de absorção na região do Infravermelho..... 64

3.4.2. Análise Termogravimétrica 64

3.4.3. Difração de Raios X..... 64

3.4.4. Área Superficial (BET) e Volume de Poros (BJH) 65

3.4.5. Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)..... 65

3.5. APLICAÇÕES DOS MATERIAIS SINTETIZADOS 65

3.5.1. Teste Gravimétrico da Capacidade Adsortiva dos Materiais para Dióxido de Carbono (CO_2) 65

3.5.1.1. Teste de Estabilidade dos Pellets (1:1): adsorção de CO_2 . 66

3.5.1.2. Testes de Reuso 66

3.5.1.3. Teste em Coluna de Leito Fixo..... 66

3.5.2. Teste Gravimétrico da Capacidade Adsortiva dos Materiais para Amônia (NH_3)..... 68

3.5.3. Teste Gravimétrico da Capacidade Adsortiva dos Materiais pelo Óxido Nitroso (N_2O) 70

4. CARACTERIZAÇÕES DOS MATERIAIS 72

4.1. CARACTERIZAÇÃO DOS MATERIAIS ANTES DO TRATAMENTO DA MOF-FE(BDC) 74

4.1.1. Análise Termogravimétrica 76

4.1.2. Difração de Raios X..... 78

4.1.3. Espectroscopia de absorção na região do Infravermelho..... 80

4.1.4. Área Superficial (BET) e Volume de Poros (BJH) 82

4.1.5. Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)..... 85

4.2. CARACTERIZAÇÃO DOS MATERIAIS APÓS O TRATAMENTO DA MOF-FE(BDC) 86

4.2.1. Espectroscopia de absorção na região do Infravermelho..... 87

4.2.2. Análise Termogravimétrica 89

5. APLICAÇÕES DOS MATERIAIS 94

5.1. TESTE DE ADSORÇÃO: DIÓXIDO DE CARBONO (CO_2) 94

5.1.1. Capacidade Adsortiva dos Materiais para CO_2: Antes do Tratamento.....94

5.1.2. Capacidade Adsortiva dos Materiais pelo CO_2: Depois do Tratamento.....95

5.1.3. Teste de Estabilidade dos Pellets (1:1): adsorção de CO_2.... 100

5.1.4. Testes de Reuso: Capacidade Adsortiva dos Pellets (1:1) pelo poluente CO_2.....101

5.1.5. Coluna de Leito Fixo: Capacidade Adsortiva dos Pellets (1:1) pelo poluente CO_2..... 102

5.2. TESTE DE ADSORÇÃO: AMÔNIA (NH_3)..... 102

5.2.1. Capacidade Adsortiva dos Materiais pela NH_3: Antes do Tratamento.....102

5.2.2. Capacidade Adsortiva dos Materiais pela NH_3: Após o Tratamento.....104

5.3. TESTE DE ADSORÇÃO: ÓXIDO NITROSO (N_2O)..... 106

5.3.1. Capacidade Adsortiva dos Materiais pelo N_2O: Antes do Tratamento.....106

5.3.2. Capacidade Adsortiva dos Materiais pelo N_2O: Após o tratamento.....108

6. CONCLUSÃO.....113

7. PERSPECTIVA FUTURA 114

8. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS 116

9. APÊNDICE.....138

9.1. CÁLCULOS ESTEQUIOMÉTRICOS PARA A REAÇÃO DE OBTENÇÃO DA AMÔNIA (NH_3)..... 138

Capítulo 1

Introdução

1. INTRODUÇÃO

O aumento das emissões atmosféricas, decorrentes do consumo de combustíveis fósseis, produções industriais, desmatamento e degradação das florestas, tem provocado prejuízos para a qualidade do ar, além de causar mudanças globais no clima, as quais têm afetado todo o globo terrestre em diferentes formas e intensidade. E como em cenários futuros há projeções do contínuo aumento dessas emissões, devido ao crescimento econômico e industrial principalmente nas nações em desenvolvimento, ações eficazes devem ser tomadas para reduzir a concentração de gases poluentes na atmosfera.[1–4]

As técnicas de separação e purificação de gases têm o objetivo de recuperar e impedir o lançamento de poluentes gasosos na atmosfera. Dentre elas, o processo de adsorção tem se destacado como uma promissora estratégia de controle por apresentar vantagens como, alta eficiência, baixo consumo de energia, fácil regeneração e reciclagem dos adsorventes, além de ter condições de operação simples, podendo assim atuar em larga escala.[5–7] Para contribuir no processo de adsorção tem-se as redes metalorgânicas, do inglês *metal-organic framework*, MOFs. Elas são listadas pela IUPAC como umas das inovações químicas que contribui para um futuro sustentável, devido ao seu alto potencial de aplicação, particularmente atuando como adsorventes em tecnologias de separação de gases.[8]

As Estruturas Metalorgânicas (MOFs) são materiais cristalinos, formados pela ligação coordenada entre metal e o ligante orgânico. Possuem características como elevada porosidade, com poros variando entre 3 e 100 Å, elevada área superficial, e baixas densidades. Têm atraído grande interesse devido à extensa possibilidade de projetar estruturas topologicamente diferentes, com propriedades físicas e químicas ajustáveis, combinando diversos ligantes com variados metais ou aglomerados de metais.[9–11]

Entretanto pelo fato de as MOFs serem um pó fino, geralmente não são usadas em leitos fixos devido à elevada perda de carga que essas partículas finas causam. E para serem empregadas em processo de adsorção em uma escala maior utilizando leito fixo, esses materiais porosos precisam ser aglomerados em partículas maiores,

como os *pellets*. Os *pellets* podem ser formados com adição de um aglutinante, que são compostos que atuam como adesivo e contribuem para a interligação e coesão das partículas.[12–14]

A quitosana é um aglutinante natural que oferece um amplo potencial de aplicações em diversas áreas. Sua utilização apresenta vantagens como, ampla disponibilidade, viabilidade econômica, sendo uma fonte renovável obtida de resíduo sólido. Promover seu uso como material ecologicamente correto contribui na mitigação de impactos ambientais.[15–18]

Este trabalho visa contribuir com a busca de soluções sustentáveis que possam mitigar as emissões de gases poluentes e em consonância com os Objetivos de Desenvolvimento Sustentável (ODS) das Nações Unidas, que consiste em 17 objetivos que realizam um apelo global à ação para acabar com a pobreza, proteger o meio ambiente e o clima, além de garantir que as pessoas possam desfrutar de paz e prosperidade. O trabalho contribui principalmente com o objetivo ODS nº 13 que visa o combate às alterações climáticas e seus impactos, se estendendo aos objetivos ODS n° 03 (Boa saúde e bem-estar), ODS n° 09 (Indústria, inovação e infraestrutura), ODS n° 11 (Cidades e comunidades sustentáveis). Ademais, o ano corrente, 2022, é o Ano Internacional das Ciências Básicas para o Desenvolvimento Sustentável, a temática do trabalho colaborar com a conscientização em relação a importância das ciências básicas para atingir um desenvolvimento sustentável.

Portanto, a proposta deste projeto foi: sintetizar uma MOF de ferro e tereftalato, utilizando uma rota verde pelo fato de empregar somente água como solvente. E a partir da MOF e do aglutinante natural quitosana sintetizar *pellets* para posterior avaliação da capacidade adsortiva frente aos adsorbatos gasosos, dióxido de carbono (CO_2), amônia (NH_3) e óxido nitroso (N_2O).

1.1. Objetivo

1.1.1. Objetivo Geral

O objetivo deste trabalho foi sintetizar uma MOF à base de ferro e tereftalato, a partir da qual foram sintetizados *pellets* utilizando o aglutinante natural quitosana, para posterior avaliação da capacidade adsortiva frente aos adsorbatos gasosos, dióxido de carbono (CO_2), amônia (NH_3) e óxido nitroso (N_2O).

1.1.2. Objetivos Específicos

- Sintetizar a MOF-Fe(BDC) utilizando o ferro (Fe) como centro metálico e o ligante 1,4-benzenodicarboxilato (BDC).
- Sintetizar os *pellets* utilizando a MOF-Fe(BDC) e o aglutinante natural quitosana em duas proporções (1:1) e (2:1).
- Caracterizar a MOF-Fe(BDC) e os *pellets* produzidos por Espectroscopia de absorção na região do Infravermelho (IV), Termogravimetria (TG), Difração de Raios X (DRX), Área Superficial (BET) e Volume de Poros (BJH).
- Realizar teste gravimétrico da capacidade adsortiva dos materiais pelos gases CO_2, NH_3, N_2O.
- Aplicar os *pellets (1:1)* como adsorventes do gás dióxido de carbono em uma coluna de leito fixo.

Capítulo 2

Revisão Bibliográfica

2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1. Redes Metalorgânicas

2.1.1. Contexto Histórico

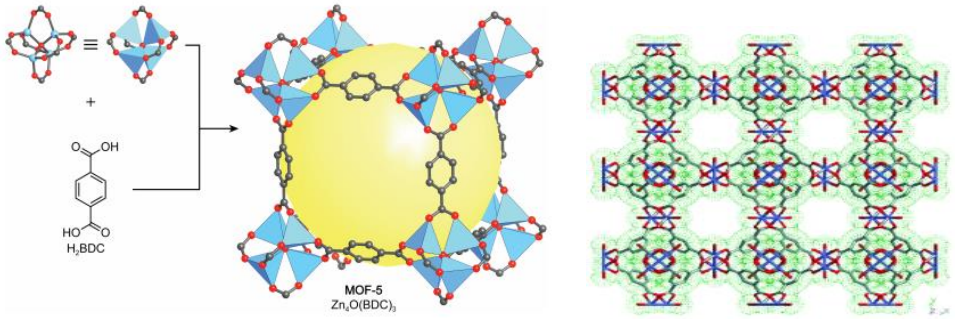
Os químicos do estado sólido, inorgânicos e de coordenação há tempos idealizam projetar e construir materiais sólidos extensos a partir de blocos de construção moleculares, para terem estruturas, composições e propriedades predeterminadas.[19–21] Apesar do avanço histórico de pesquisas nessa área ainda ser recente, o desenvolvimento desses materiais é promissor.[22]

Os polímeros de coordenação porosos que atualmente também são conhecidos como MOFs, tiveram seus primeiros relatos no final dos anos 1950 e início dos anos 1960.[23–26] Foram inicialmente considerados como estruturas inorgânicas cristalinas, formadas pela conexão de íons metálicos agindo como nós, e ligantes orgânicos como espaçadores.[19,23,26,27] Sendo que um dos primeiros trabalhos mencionando esses materiais foi realizado por Kinoshita *et al.* em 1959[28], descrevendo sobre o nitrato de bis (adiponitrilo) cobre (I).[25–27,29,30]

No início dos anos 1990 ocorreu uma significativa evolução nas pesquisas sobre os polímeros de coordenação porosos. Inúmeros trabalhos foram publicados, e estruturas com poros permanentes foram produzidas, além de serem quimicamente e termicamente estáveis.[23,29,31] Um trabalho de destaque daquela época foi de Hoskins e Robson[32], publicado em 1990, em que relataram a construção de uma nova classe de materiais semelhantes a andaimes.[23,24,26]

O termo estruturas metal-orgânicas *(metal-organic framework)* ou MOFs surgiu em 1995 nos trabalhos do grupo liderado por Omar M. Yaghi.[19,33,34] Em 1999[21,35] a química das MOFs foi impulsionada com a síntese da MOF-5 (Figura 1a), composta pelo grupamento de Zn_4O e o ligante tereftalato $[Zn_4O(bdc)_3]$. Ela é uma estrutura cúbica, 3D, que possui alta porosidade, com área BET de 3800 m^2g^{-1}, muito estável.[36,37] Também neste ano, foi relatada a síntese da MOF HKUST-1[38] (Figura 1b), de composição química $[Cu_3(TMA)_2(H_2O)_3]_n$ é uma estrutura tridimensional, altamente porosa, com área de superfície BET de 692,2 m^2g^{-1}, estas MOFs são muito estudadas até hoje.[26,38]

Figura 1. a- Estrutura cristalina da MOF-5, [$Zn_4O(bdc)_3$] (Zn:azul, C:cinza, O:vermelho). b- Estrutura da MOF HKUST-1 mostrando nanocanais com simetria



(a) (b)

Fonte: Guilherme Arroyos, 2018.[26]

A partir de então, as MOFs despertaram intenso interesse em muitos pesquisadores, e nos últimos anos foram sintetizados e publicados vários trabalhos de materiais com diferentes estruturas e propriedades. Recentemente a União Internacional de Química Pura e Aplicada (IUPAC) lançou uma lista de 10 inovações químicas que mudarão o mundo, e as MOFs estão listadas entre essas inovações por causa do seu ótimo desempenho em diversas aplicações. Identificadas como tecnologias emergentes em química com potencial para tornar o planeta mais sustentável.[8] E devido às inúmeras possibilidades de projetar materiais versáteis, ainda há muito o que desenvolver e pesquisar nessa área em ascensão.[37,39]

2.1.2. Definição e nomenclatura

As estruturas metalorgânicas (MOFs) surgiram em áreas de pesquisa interdisciplinares envolvendo a química do estado sólido, a química inorgânica e de coordenação.[29,40] Devido à recente descoberta dessa família de materiais, o crescimento exponencial do número de novas estruturas nos últimos anos, e o campo de pesquisa ser multidisciplinar, ainda não há uma definição que satisfaça toda comunidade científica.[27,41] A IUPAC *(*União Internacional de Química Pura e Aplicada*)*, a partir de 2013, recomendou o uso da definição oficial de MOF como "uma rede de coordenação com ligantes orgânicos contendo potenciais vazios".[36,42,43]

Por essa definição a IUPAC não exige que uma MOF seja obrigatoriamente cristalina, por estar sujeita a sofrer modificações em sua estrutura, dependendo da temperatura em que ela é exposta, da pressão, ou outros estímulos externos.[43]

Dentre os variados termos e definições que abrangem as MOFs estão os polímeros de coordenação (PCs), classificados pela IUPAC como "compostos de coordenação com entidades de coordenação repetidas que se estendem em uma, duas ou três dimensões".[17,27,43] É uma definição que engloba variados materiais que contêm metais e moléculas orgânicas com diversas características.[39] Relacionados aos PCs estão as redes de coordenação (RCs), as quais são definidas pela IUPAC como "compostos de coordenação estendendo-se por repetição de entidades de coordenação em duas ou três dimensões".[36,43] As RCs só não incluem os polímeros de uma dimensão do grupo dos PCs. Assim as MOFs são um subconjunto das RCs, que por sua vez, são um subconjunto dos PCs, como demostrado no esquema da Figura 2.

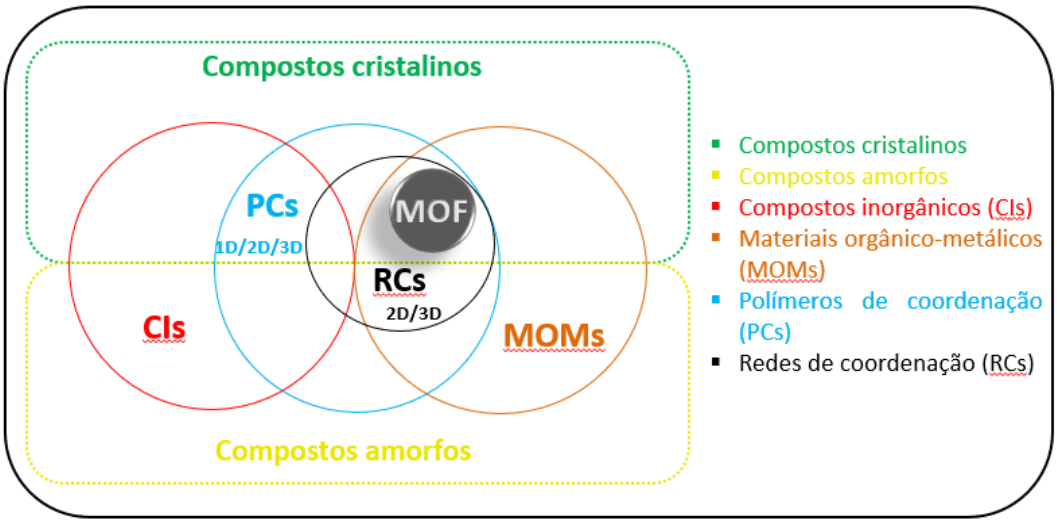
Figura 2. Esquema da terminologia hierárquica recomendada

Fonte: Hiroyasu Furukawa, 2013.[44]

Existem variadas terminologias utilizadas pelos pesquisadores para descrever alguns tipos de MOFs, as mais recorrentes são, materiais orgânico-metálicos (MOMs), polímeros de coordenação (PCs), redes de coordenação (RCs), polímeros de coordenação porosos (PCPs), redes de coordenação porosas (RCPs), polímeros de coordenação microporosos (PCMs) e redes de coordenação metal-orgânicos

(RDMOs).[36] Entretanto essas classes e subclasses estão conectadas, já que possuem características estruturais similares compartilhando algumas propriedades, como pode ser observado no esquema representado pela Figura 3, que relaciona alguns desses grupos.[36, 45]

Figura 3. Representação do diagrama de Venn da relação entre MOMs, CPs, CNs e MOFs



Fonte: Saona Seth, 2017.[36]

Atualmente as MOFs não possuem uma nomenclatura padronizada. Assim pode ser utilizada a nomenclatura empregando a fórmula empírica da estrutura com o metal, ligante, e a estequiometria na unidade repetitiva, por exemplo $[Zn_4(O)(bdc)_3]$(bdc=1,4-benzenodicarboxilato).[27,29,42] Como também é usual um nome descritivo, que consiste em um acrônimo seguido de um número. Os acrônimos podem indicar:

- Tipo de componentes do material como: MOF-n *(metallic organic framework)*, COF-n *(covalent organic framework)*, e MPF-n *(metallic peptide framework)*.[27,42]
- Tipo de estrutura como: ZMOF-n *(metallic organic framework zeolite)*, ZIF-n *(zeolitic imidazole framework)*, e IRMOF-n *(isoreticular metallic organic framework)*.[27,42]

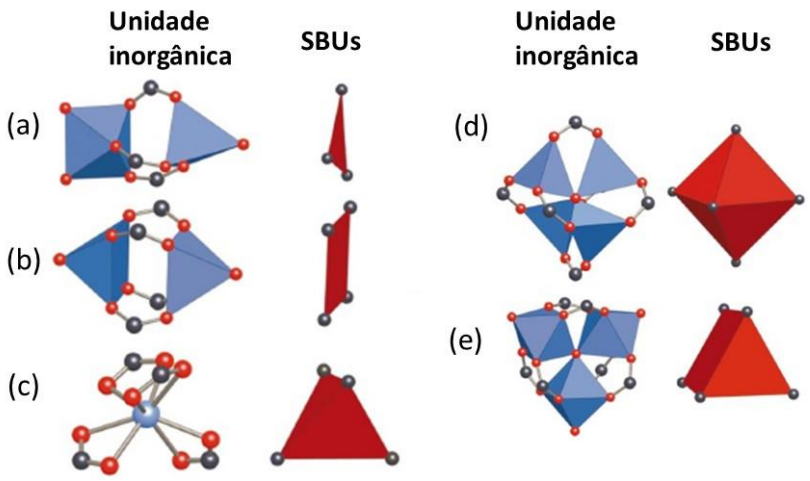
- O laboratório que o material foi preparado como por exemplo: MIL-n *(Materials from the Lavoisier Institute)*, HKUST-n (Hong Kong University of Science and Technology), e CPO-n *(Oslo coordinating Polymer)*.[27,29,42]

2.1.3. Propriedades

A criação das MOFs requer dos químicos, considerável conhecimento teórico, incluindo os princípios da engenharia de cristais, e química supramolecular, além de etapas lógicas de síntese, e práticas bem-sucedidas.[46] A engenharia de cristais objetiva o planejamento e execução da síntese de estruturas cristalinas a partir das moléculas integrantes. E busca entender a montagem desses constituintes, que é a nucleação e o crescimento de um cristal molecular.[47–49] Já a química supramolecular é a química das interações intermoleculares, definida em 1969 por Jean-Marie Lehn como "química além da molécula".[50,51] A qual engloba diversas estruturas que são construídas por meio de interações intermoleculares do tipo íon-dipolo, ligações de hidrogênio, dipolo-dipolo, van der Waals, como os cristais que são considerados "supermoléculas por excelência".[47,49,52]

Um subconjunto da química supramolecular é a automontagem de compostos de coordenação. A partir disso e visando a montagem das MOFs por blocos de construção, o grupo liderado por Omar Yaghi desenvolveu a metodologia 'Síntese Reticular'. Em 2003 publicou um artigo em que definiu a 'Química Reticular' como, a organização de estruturas ordenadas pré-determinadas por blocos de construção moleculares rígidos, as unidades de construção secundária SBUs (*secondary building units*), que se repetem e se mantêm unidas por ligações metal-ligante.[20,26,37] As SBUs são definidas como "complexos moleculares e grupamentos nos quais os modos de coordenação dos ligantes e os ambientes de coordenação dos metais podem ser utilizados para a transformação destes fragmentos em redes porosas estendidas usando ligantes politópicos".[22,26] Essas SBUs são entidades moleculares rígidas e de formas geométricas precisas, (Figura 4) que mantêm sua direcionalidade por meio do processo de automontagem, e assim determinam a topologia final das MOFs.[52]

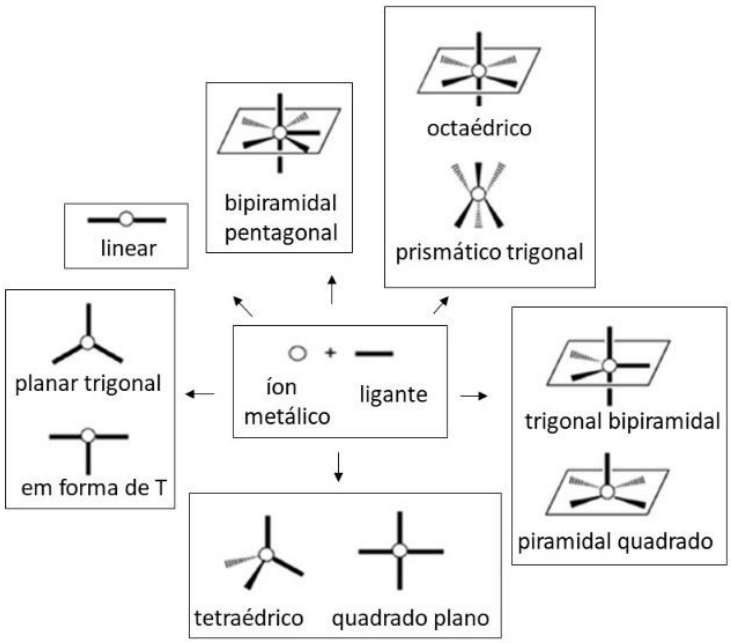
Figura 4. Exemplos de SBUs: (a) triângulo, (b) quadrado plano, (c) tetraedro, (d) octaedro e (e) prisma trigonal



Fonte: Kranthi Kumar Gangu, 2016.[53]

A SBUs podem ser compostas apenas por um átomo de metal, o que é menos usual. Ou por agrupamentos de átomos de metais chamados *clusters*, que comumente são gerados *in situ* sob condições sintéticas definidas durante a formação da MOF.[9,17,37] Os *clusters* quando unidos com ligantes politópicos, por exemplo carboxilato, formam SBUs rígidas, definidas, o que evita a ambiguidade geométrica de quando são empregados os metais sozinhos.[22,54] Diversos metais em seus variados estados de oxidação, como alcalinos, alcalino-terrosos, metais de transição, metais do grupo principal e elementos terras-raras, têm sido aplicados com êxito na síntese das MOFs. Eles também determinam a geometria das SBUs (Figura 5) com base no seu estado de oxidação, e número de coordenação, além da sua configuração eletrônica influenciar na interação da ligação σ-π com o ligante.[29,44,48]

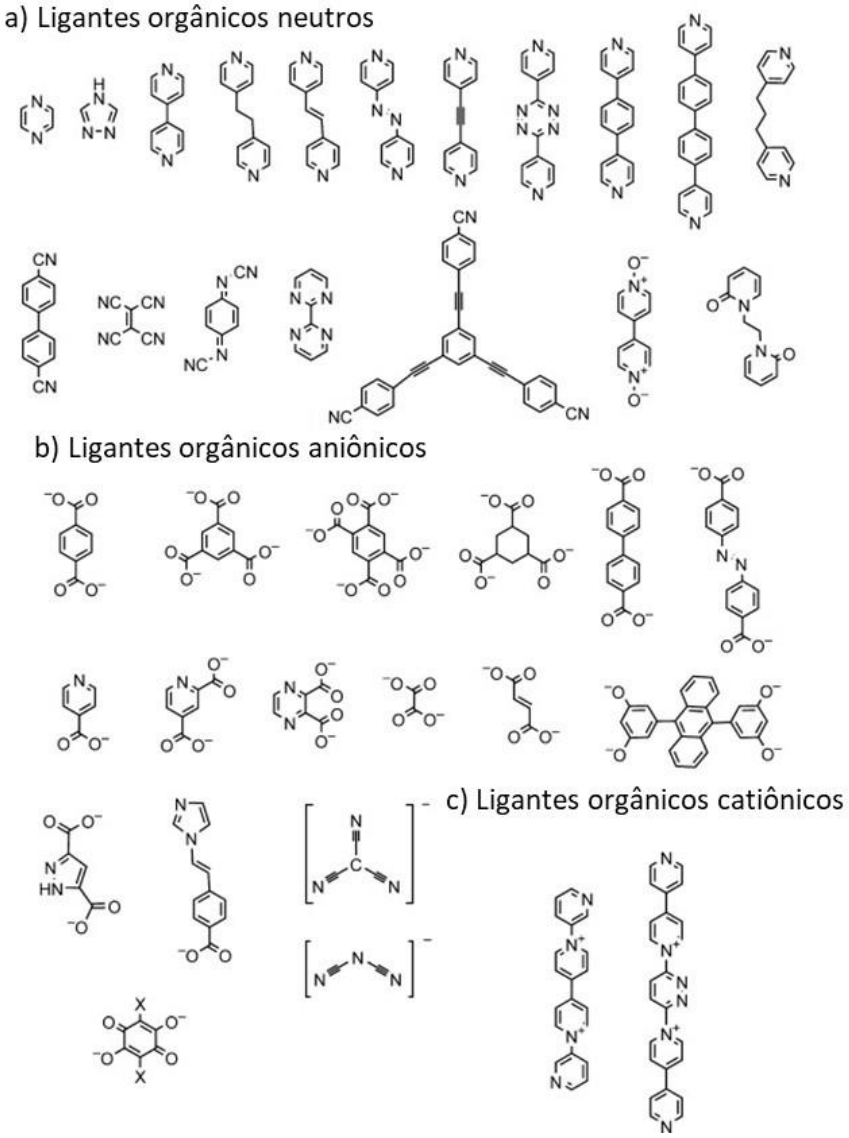
Figura 5. Geometrias de coordenação de metais de transição



Fonte: Mohadeseh Safaei, 2017.[9]

Os ligantes também são empregados na formação das MOFs, atuando como espaçadores entre as SBUs. São classificados pelo número e orientação dos locais básicos de Lewis, os quais determinam o local em que o metal irá coordenar, e como será o crescimento da rede (pelo menos dois sítios de coordenação). Existem diversas estruturas químicas que são utilizadas como ligantes orgânicos (Figura 6). Pode-se empregar moléculas neutras e carregadas, apesar que os ligantes catiônicos são menos comuns devido à baixa afinidade para coordenar com os cátions metálicos.[27,29] Entre os ligantes comuns estão os aromáticos policarboxilados, bipiridinas, e moléculas como imidazol, triazol, tetrazol, pirimidina, pirazinas, sendo que o ácido tereftálico é um dos mais utilizados.[9,53] Pelo fato de as MOFs requererem fortes ligações metal-ligantes para evitar o colapso das estruturas quando as moléculas de solventes são removidas, ou com a troca de moléculas hóspedes. É muito empregado o uso de ligantes multidentados, como os carboxilatos, por formarem estruturas rígidas via ligações do tipo M-O-C.[52]

Figura 6. Estruturas de ligantes comuns utilizados na síntese das MOFs



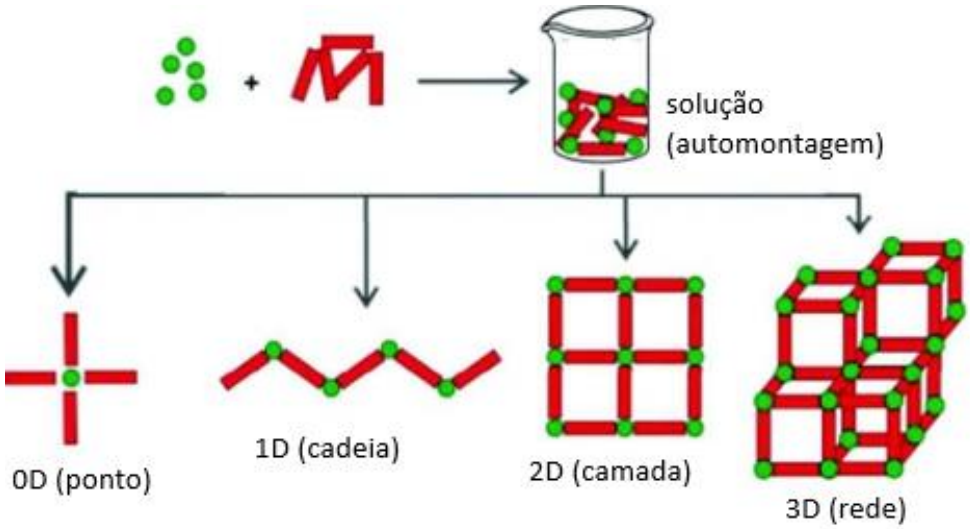
Fonte: Susumu Kitagawa, 2018.[23]

As diferentes topologias e características das MOFs criadas de acordo com as interações metais-ligantes, no processo de evolução desses materiais, permitiu classificá-los em variadas gerações. As MOFs da primeira geração possuíam apenas um íon metálico como vértice da rede, o que não fornecia rigidez para a estrutura. Assim eram sustentadas por moléculas hóspedes, que ao serem removidas causavam o colapso do material. A segunda geração é composta por estruturas robustas, estáveis, formadas pelas SBUs, são rígidas e possuem porosidade permanente, mesmo após a retirada das moléculas hóspedes. Já a terceira geração é referente a

MOFs que possuem sistemas de poros flexíveis, que deformam reversivelmente dependendo da presença de moléculas hóspedes ou em respostas a estímulos externos que podem ser, temperatura, pressão, luz, campo elétrico ou magnético. A quarta e última geração são estruturas que podem sofrer modificações pós-sintéticas sem alterar a topologia do material.[9,55]

Outra classificação empregada nesses materiais híbridos porosos, é quanto à possibilidade de formarem redes de diferentes dimensões[45] (Figura 7). As MOFs 0D são pontos, as 1D são cadeias em que as ligações de coordenação são espalhadas sobre o polímero em uma única direção. Estruturas 2D são camadas sobrepostas por meio de empilhamento, no qual existem interações fracas entre as camadas. E as MOFs 3D são canais de interseção em que, além das interações intermoleculares também há ligações de coordenação espalhadas nas três dimensões, e são estruturas altamente porosas e estáveis.[39,55] A existência de interações como ligações π-π de empilhamento, ligações de hidrogênio, CH-π, interações eletrostáticas e van der Waals, entre as unidades de construção, contribuem para a origem de redes extensas, robustas e flexíveis.[23,47,53]

Figura 7. Dimensões das MOFs



Fonte: Hongjuan Chen, 2019.[56]

A formação das MOFs nada mais é do que a automontagem de blocos de construção moleculares formados por ligações coordenadas entre as SBUs e os ligantes orgânicos que reticulam, isto é, formam redes estendidas que resultam em cristais ("supermoléculas por excelência").[9,17] Esse método de síntese é chamado de *bottom-up*. É uma abordagem atraente por permitir que as reações ocorram sob condições amenas, conservando a integridade estrutural das unidades de construção.

Além de conceder a possibilidade de prever as propriedades físicas e químicas, topologia e o *design* da estrutura final, a partir da escolha precisa dos constituintes dos blocos moleculares. E ainda produzir materiais projetados para desempenhar funções altamente específicas.[17,20,54]

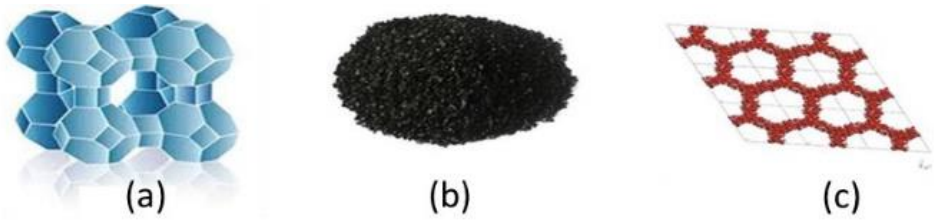
Uma das características marcantes das MOFs é a versatilidade, já que uma pequena alteração nas condições de reação, no metal das SBUs, e no ligante orgânico, pode modificar drasticamente a estrutura, podendo assim levar à formação de variados compostos com diferentes topologias.[37,39,44]

2.1.4. Características

As MOFs são compostos de coordenação formados pela ligação química metal-ligante de natureza predominantemente covalente, do tipo ácido (íon metálico), e base (ligante) de Lewis.[36] Têm atraído grande interesse devido à extensa possibilidade de projetar estruturas topologicamente diferentes, com propriedades e funções ajustáveis, combinando diversos ligantes orgânicos com variados metais ou aglomerados de metais.[57–60] Essa peculiaridade das MOFs distinguem-nas dos demais materiais porosos como as zeólitas.

Das diversas características extraordinárias apresentadas pelas MOFs atualmente, encontram-se, alta cristalinidade, grande área superficial interna de até 6.000 m^2g^{-1}, área de superfície que geralmente varia de 1.000 a 10.000 m^2g^{-1}, ultrapassando materiais porosos tradicionais como as zeólitas, carvão ativado, e sílica mesoporosa[11,31,58,61,62] (Figura 8).

Figura 8. Materiais porosos, (a) zeólitas, (b) carvão ativado, (c) sílica mesoporosa



Fonte: Ross S. Forgan, 2019.[11]

Em relação ao tamanho de poros, as MOFs têm uma faixa de tamanhos maior de 2 a 30 Å, comparado às zeólitas que possuem uma faixa de 2 a 14 Å, preenchendo uma lacuna entre as zeólitas microporosas e os silicatos mesoporosos[29,50] (Tabela 1). As zeólitas são aluminossilicatos cristalinos, hidratados com a fórmula geral $M_{x/n}[(AlO_2)_x(SiO_2)_y].mH_2O$ (M=metal), sua estrutura é construída a partir do tetraedro TO_4 (T= Al/Si) (Figura 9).[63]

Tabela 1. Classificação dos poros

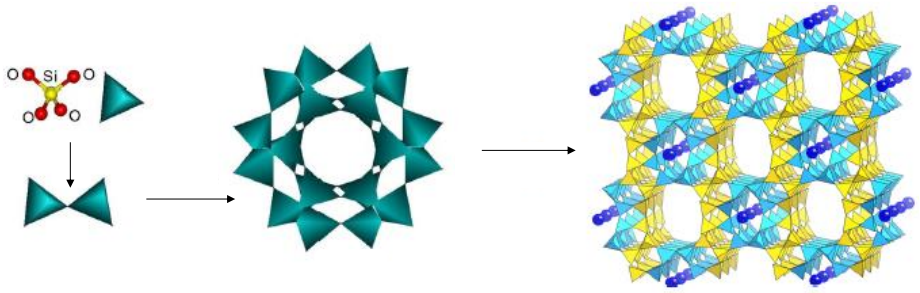
Tipo de poro	**Tamanho do poro (Å)**
Ultramicroporo	**<5**
Microporo	**5–20**
Mesoporo	**20–500**
Macroporo	**>500**

Fonte: Susumu Kitagawa, 2018.[23]

O pequeno tamanho dos poros das zeólitas é uma limitação por exemplo na transformação catalítica de grandes moléculas como carboidratos, triglicerídeos e metaloporfirinas. E pelo fato das zeólitas possuírem ligações rígidas e bem definidas entre átomos de Si/Al com o oxigênio, não é fácil alterar sua composição química, nem sua estrutura, fazendo com que elas não sejam flexíveis. Já os grandes poros dos silicatos impossibilitam os efeitos de confinamento.[35,59,60] E as MOFs por serem conectadas por ligações de coordenação, que são mais fracas em energia, é possível escolher diferentes blocos de construção (metal e ligante orgânico) e a maneira de

conectá-los. Podendo assim controlar o tamanho dos poros, sua forma, dimensionalidade. Isso permite selecionar moléculas que podem se difundir dentro dos poros, atuando como peneiras moleculares, além de adaptar o material para aplicações específicas.[27,59]

Figura 9. Zeólita mineral mordenita. (a- Poliedros SiO_4 são representados como tetraedros amarelos; poliedros AlO_4 são representados como tetraedros azul turquesa)



(a)

Fonte: Li. Y et, al., 2014.[64]

Quimicamente, as MOFs têm potencial de ocupar o espaço entre as zeólitas e as enzimas. Pela possibilidade de terem sítios polinucleares isolados, interação específica sítio ativo-substrato, e devido a estrutura possuir porções orgânicas e inorgânicas, é possível ter um controle do ambiente da cavidade com hidrofobicidade ajustável.[55]

A principal fragilidade das MOFs está na menor estabilidade térmica comparada às zeólitas, limitadas a temperaturas entre 350 °C e 400 °C, raramente há materiais que suportam temperaturas maiores que 500 °C. Isso exclui qualquer aplicação desses materiais em altas temperaturas.[55,60] Além de quando expostas à umidade a área superficial e capacidade de adsorção de algumas MOFs reduzirem drasticamente, porque elas adsorvem a água presente no meio.[39]

2.1.5. Métodos de síntese

A síntese lógica de uma MOF se inicia na escolha de uma rede de destino específica. Após, há uma criteriosa seleção e posteriormente a junção dos precursores. Ocorre então o processo de automontagem *(self-assembly)*, que se dá pela formação da ligação coordenada entre o metal ou *cluster* formando o "nó", e o ligante orgânico a "haste" cedendo elétrons para o centro metálico. Assim como também há interações intermoleculares do tipo Van der Waals ou ligação de hidrogênio entre os componentes não metálicos. E a presença, ou não, de moléculas hóspedes no interior da estrutura[17,19,27,31] O processo de automontagem deve ocorrer com as moléculas se alinhando na superfície, de forma que cada componente adote uma proximidade topológica ideal e distâncias que levam à criação de cavidades. Sendo que uma determinada combinação metal-ligante pode levar à formação de diversas estruturas diferentes, devido a flexibilidade estrutural. Fenômeno esse conhecido como polimorfismo, que corresponde às diferentes formas cristalinas que uma estrutura pode assumir, contendo moléculas de composição e geometria idênticas.[47,48] Por isso é possível que MOFs com a mesma composição, e forma geométrica assumam topologias de redes diferentes.[17]

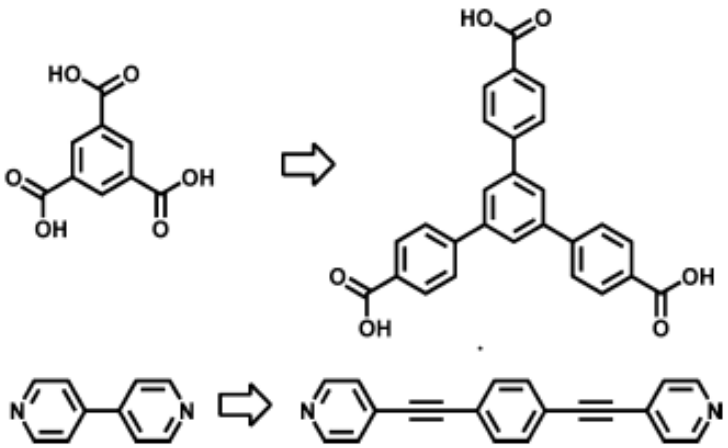
Experimentalmente na síntese convencional, que foi a utilizada neste trabalho, geralmente as reações são realizadas por aquecimento elétrico, consiste em misturar duas soluções, uma contendo o sal do metal e a outra o ligante orgânico. Comumente adiciona-se uma base e/ou um ácido nos materiais de partida para deixar seus sítios ativos disponíveis. O processo de automontagem ocorre em um recipiente único, e em uma única etapa, por isso todas as características desejadas da estrutura final, devem ser transportadas pelo bloco de construção. Sendo procedido por etapas de filtração, lavagem com o solvente apropriado, e como não é recomendada uma etapa de calcinação, devido à baixa estabilidade térmica do material, normalmente é realizada a secagem em estufa.[22,27] É fundamental manter a integridade dos componentes, por isso é necessário estabelecer condições de síntese que formam SBUs definidas *in situ*, sem decompor o ligante orgânico, e reativa o suficiente para estabelecer a ligação metal-ligante permitindo a nucleação e o crescimento da fase desejada.[19]

Os cristais únicos das MOFs são muito desejados, principalmente para análise estrutural. Mas a produção de cristais com estrutura, forma, e tamanhos bem definidos é extremamente importante.[26,52] Depende diretamente das concentrações dos reagentes que podem variar em uma grande faixa, relação molar metal/ligante, pH em que é usado principalmente o ácido, temperatura, pressão, tempo de reação, rota sintética, além dos solventes, sendo que os principais utilizados são água, álcoois, dialquil, formamidas, piridina, e em algumas rotas adicionam-se aminas.[17]

A temperatura é um parâmetro relevante na síntese das MOFs, é usual entre ambiente e 250 °C, pela questão de estabilidade.[52] Em geral utilizam-se duas faixas de temperatura. Nas sínteses solvotérmicas, normalmente acima de 100 ° C, as reações são realizadas em altas temperaturas, superiores ao ponto de ebulição do solvente, e em vasos fechados sob alta pressão. Já as sínteses não solvotérmicas ocorrem, abaixo ou no ponto de ebulição do solvente, sob pressão ambiente.[19,37]

Algumas estratégias de síntese podem ser adotadas durante a formação das MOFs. Uma das primeiras utilizadas é a expansão, que se dá pelo uso de ligantes longos para aumentar a distância entre os vértices da rede, gerando espaços vazios proporcionais ao comprimento do ligante e aumentando assim os poros das MOFs (Figura 10). Entretanto essa abordagem pode levar à catenação, que é o desenvolvimento de várias estruturas separadas uma da outra, que pode ser dividida entre a interpenetração e o entrelaçamento. Em estruturas de MOFs entrelaçadas, a distância entre as duas estruturas é reduzida. Já na interpenetração, uma rede se interpõe a outra reduzindo os espaços vazios e consequentemente a porosidade. Quanto maior o tamanho dos espaços vazios, mais provável da interpenetração ocorrer. Porém o fenômeno não impede a obtenção de materiais com grandes poros, além de estabilizar cristais com poros extralargos fornecendo rigidez ao material. E a utilização de surfactantes como agentes direcionadores de estrutura (*template)*, pode ser uma alternativa para evitar a catenação.[17,22,23,65] Com a expansão é possível desenvolver diversas estruturas altamente porosas preservando o *cluster*, e mantendo a rota sintética, como é realizado na série isoreticular.[9]

Figura 10. Exemplos de espaçadores utilizados para aumentar o tamanho dos poros das MOFs



Fonte: Timothy R. Cook, 2017.[52]

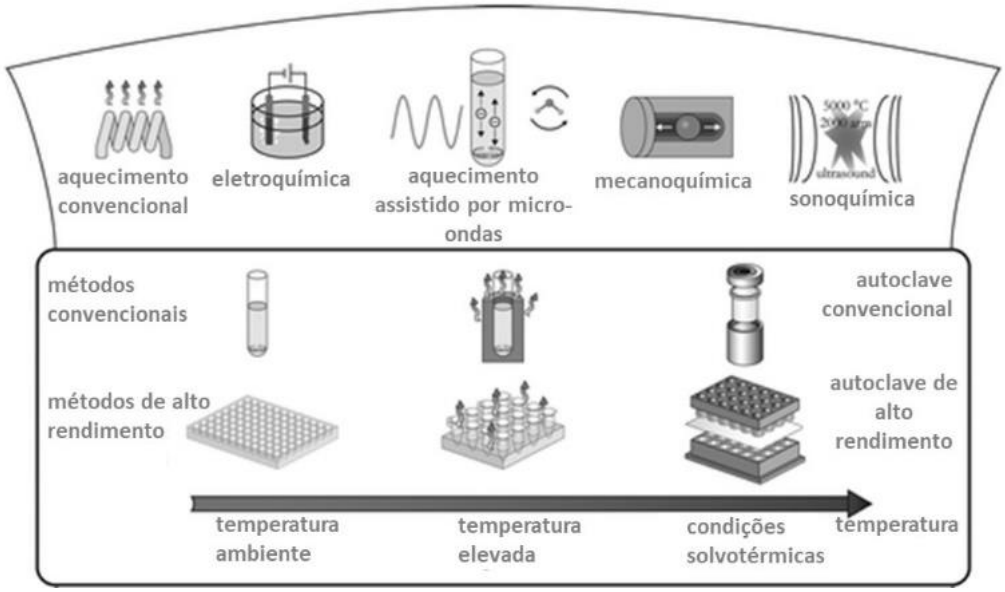
A decoração é outra estratégia de síntese e envolve o uso de *clusters* metálicos em substituição de um único metal nos vértices das redes das MOFs. Contribui para o aumento dos poros da estrutura, formando redes rígidas e sem tendência a interpenetração. Além da troca de *clusters* possibilitar a formação de materiais com topologias distintas sem a necessidade de reinventar completamente as rotas sintéticas.[22,52]

A estratégia de crescimento lento é aplicada para evitar locais de defeitos na síntese das MOFs. Consiste em utilizar nos blocos de construção ácidos carboxílicos em vez de sais de carboxilatos, e introduzir lentamente uma base ou aquecer lentamente as soluções até atingir elevadas temperaturas em vasos de alta pressão. Assim é possível controlar a taxa de desprotonação e a formação de ligações metal-ligante, de modo que a formação adequada do *cluster* e a ordenação de longo alcance dos constituintes sejam corretas por toda a rede.[52]

Atualmente há diversos métodos empregados para sintetizar as MOFs (Figura 11), o que é importante, pois possibilita a formação de novos compostos. Além de disso, partindo dos mesmos precursores rotas alternativas podem levar a diferentes materiais. Por influenciar no tempo de reação, rendimento, tamanho e morfologia das partículas, nas propriedades dos materiais e consequentemente em suas

aplicações.[19,37] Alguns métodos são, o hidrotérmico, ionotérmico, difusão, micro-ondas, eletroquímico e mecanoquímico.

Figura 11. Visão geral dos métodos de síntese, e possíveis temperaturas da reação



Fonte: Norbert Stock, 2012.[19]

Apesar dos muitos trabalhos relatados com inúmeras MOFs diferentes, e diversas aplicações em potencial, a produção em larga escala desses materiais ainda não foi muito abordada. Existem muitos desafios em adaptar as sínteses realizadas em bancada nos laboratórios para produzir MOFs em grandes proporções. Deve-se considerar requisitos como disponibilidade e custo dos materiais de partida; condições de síntese como baixa temperatura, e pressão ambiente; rota de processamento; processo de ativação; redução da quantidade de impurezas; além de uso mínimo de solventes orgânicos, ou se possível, não utilização. É de extrema importância considerar rendimentos espaço-tempo, isto é, a massa do produto formado por volume do reator e tempo, o que deve ser o maior possível. O material formado deve assumir características como alta porosidade, estabilidade térmica e química necessárias para uma MOF. Há vários obstáculos para produzir MOFs em

grandes quantidades e aplicá-las industrialmente. Entretanto, existem trabalhos que alcançaram um aumento de escala bem-sucedido, como descrito para a MOF HKUST-1, além de se ter várias metodologias versáteis em expansão prováveis de serem aplicadas. Portanto, o aumento de escala é uma demanda no campo das MOFs ainda recente, mas promissora e que requer mais atenção dos pesquisadores e indústrias.[19,26,66]

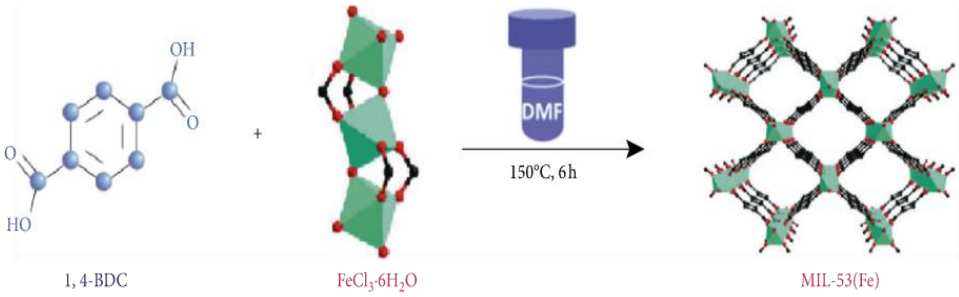
Seja qual for a estratégia aplicada na formação das MOFs, após a síntese é indispensável e de suma importância determinar suas propriedades estruturais e de superfície. E para isso é realizada a caracterização dos materiais. Atualmente existem várias técnicas experimentais que se auxiliam, e se completam nessa descoberta. O principal método para determinar a estrutura do sólido é a difração de raios X de monocristal, mas para esse fim é primordial conseguir obter cristais únicos da MOF, o que não é trivial. Entretanto, pode-se utilizar outros métodos que juntos estabelecem as características do material, tais como ressonância magnética nuclear, difração e dispersão de raios X em pó, adsorção de argônio para determinar a porosidade, espectroscopia de absorção na região do infravermelho, análise termogravimétrica, microscopia eletrônica de varredura, entre outros. A simulação por computador está em ascensão, baseia-se na combinação química e em conceitos de energia, e fornece soluções estruturais, sem a necessidade de cristais únicos. Ou até mesmo antecipa a estrutura de sólidos ainda não sintetizados, o que a torna extremamente promissora no campo das MOFs.[19,26,52,67]

As estruturas metalorgânicas contendo ferro e ácido tereftálico (BDC) têm atraído muita atenção. O elemento ferro é amplamente distribuído na terra, ocupando o quarto lugar na distribuição de elementos no mundo.[68] E o uso de ligantes orgânicos lineares, como o ácido tereftálico (H_2BDC), é muito popular, pois leva a muitos materiais de estrutura aberta com características interessantes.[69] Assim, os carboxilatos de Fe porosos, a maioria sintetizadas em DMF dimetilformamida, estão entre as MOFs mais promissoras devido ao seu baixo preço, baixa toxicidade, sítios metálicos abertos e notável variedade de mesoporosidade.[70] Dentre a ampla variedade de MOFs de ferro e BDC estão, MIL-101(Fe) e amino-MIL-101(Fe), MIL-88B(Fe) e NH_2-MIL-88B(Fe), MOF-235(Fe) e MIL-53(Fe). Além das MOFs

que contém ferro, mas o ligante usado é o trimesato MIL-100(Fe) e Fe-BTC. E a MIL-127(Fe) composta pelo ligante ácido 5,5'-azobenzeno tetracarboxílico.[71] O material Fe-BTC foi uma das primeiras MOFs a ser comercializado, especificamente o chamado Basólito F300 pela BASF/Aldrich. Como consequência, foi utilizado em diferentes aplicações, particularmente em catálise.[70] Algumas das principais MOFs de ferro e BDC são: a MIL-53(Fe), a MIL-88B(Fe) e a MIL-101(Fe).

A MIL-53(Fe) (MIL = Materiais do Instituto Lavoisier) têm uma estrutura tridimensional construída a partir de infinitas ligações unidimensionais −Fe−O−O−Fe−O−Fe− com o ligante bidentado 1,4-benzeno dicarboxilato, com fórmula Fe(III)(OH)(1,4-BDC) (Figura 12). É uma das MOFs que contém estrutura respiratórias, isto é, a estrutura sofre um inchaço estrutural grande e reversível dependendo da presença ou ausência de moléculas hóspedes, ou também pode ser causado pela temperatura ou pressão. A MIL-53(Fe) não possui uma alta área de superfície específica. A influência do tipo e teor de solvente, temperatura, tempo de reação, e a razão molar dos precursores interfere na cristalinidade e na área de superfície específica, promovendo grande variação.[72–74]

Figura 12. Estrutura da MOF MIL-53(Fe)

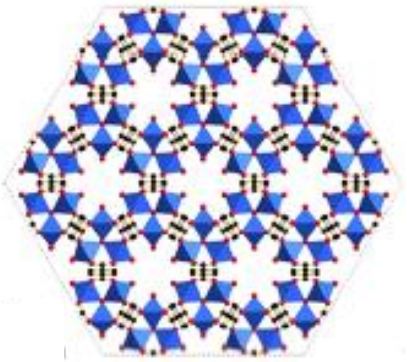


Fonte: Jing-Jing Dul, 2012.[75]

A MIL-88B(Fe) possui fórmula geral $Fe_3(\mu_3\text{-}O)(BDC)_3(H_2O)_2X$ (BDC= ácido 1,4-benzenodicarboxílico; X = ânion de compensação) é construída por poros unidimensionais (1D), túneis hexagonais e gaiolas bipiramidais triangulares. (Figura 13) Os sítios de Fe insaturados coordenadamente ricos ao longo dos canais hexagonais fornecem sítios de adsorção/reação acessíveis abundantes, dotando-a de

grande potencial como excelente catalisador (Figura 13). Assim como a MIL-55(Fe), a também MIL-88(Fe) não possui uma alta área de superfície específica. A influência do tipo e teor de solvente, temperatura, tempo de reação, e a razão molar dos precursores interfere na cristalinidade e na área de superfície específica, promovendo grande variação.[76,77]

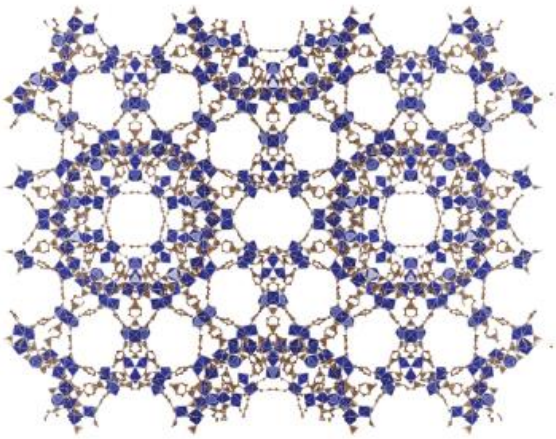
Figura 13. Estrutura da MOF MIL-88B(Fe)



Fonte: Shuping Zhang, 2021.[76]

Outra MOF de tereftalato de ferro(III) bem conhecida é a MIL-101(Fe) com a fórmula molecular $[Fe_3O(OH)(H_2O)_2(1,4\text{-}BDC)_3]$. A MIL-101(Fe) contém duas nanogaiolas de tamanhos diferentes (d = 29 e 34 Å) conectadas por janelas (d = 12 e 16 Å) formando uma estrutura porosa (Figura 14). A MIL-101(Fe) (tereftalato de ferro) apresenta duas vantagens principais sobre o MIL-100(Fe) (trimesato de ferro), o preço mais baixo de seu ligante orgânico e suas propriedades de textura muito mais altas como área de superfície, volume de poros, diâmetro de suas cavidades e entrada para essas cavidades.[78,79]

Figura 14. Estrutura da MOF MIL-101(Fe)



Fonte: Isabelle Simonsson, 2021.[71]

As MOFs de ferro podem ser aplicadas em diversos campos como, na conversão catalítica, capacidade de adsorção de drogas, apresentam alta atividade catalítica foto-Fenton na degradação de corantes orgânicos alaranjado de metila, azul de metileno, vermelho de metila sob irradiação de luz visível, além das áreas de adsorção de gases CO_2, CH_4, H_2S, N_2O, NH_3 e vários outros. Portanto esses materiais têm grande potencial para serem testados para aplicações industriais.[75,80,81]

2.1.6. Aplicações

As MOFs apresentam uma extensa diversidade estrutural por terem a capacidade de sofrer alterações em suas propriedades químicas e físicas, o que permite adequá-las à uma ampla gama de aplicações específicas e tecnológicas.[26,39,65,82] Assim variados estudos sobre as MOFs vêm sendo realizados, e na mesma proporção esses materiais são empregados em diversos campos significativos e promissores. Essas áreas abrangem, separação e armazenamento de gás, catálise, adsorção, células a combustível, supercapacitores, sensores, dispositivos de filme fino, membrana seletivas, revestimentos funcionais, aplicações biomédicas, entre outras.[23,24,28,31,39]

2.1.6.1. Adsorção de gases

A emissão de gases tóxicos antropogênicos na atmosfera principalmente CO_2, CH_4, N_2O e NH_3 é crescente e preocupante. Enquanto isso, gases como H_2, CH_4 e C_2H_2, promissores recursos energéticos, e prováveis em substituir combustíveis fósseis, são perdidos diariamente. Por isso, é necessário desenvolver materiais porosos avançados para separar, purificar, armazenar ou capturar com eficiência esses gases. E assim possibilitar o uso de uma energia verde e a proteção do meio ambiente.[45,67,83]

As MOFs diferem de adsorventes como as zeólitas, óxido inorgânicos e materiais baseados em carbono poroso, por apresentarem alta porosidade, tamanho variável dos poros e altas concentrações de locais de adsorção ativos. O que as tornam atraentes para aplicações importantes na indústria, como captura de CO_2 (CO_2/ar, CO_2/H_2), gás natural (CO_2/CH_4, N_2/CH_4, H_2S/CH_4), purificação do O_2 (O_2/N_2),

separação de hidrocarbonetos (olefinas/parafinas, lineares/isômeros ramificados), e separação de gás nobre.[37,67,83]

Mahdipoor *et. al.* (2015)[72] relatam o desempenho de captura de CO_2 das MOFs MIL-53(Fe) e MIL-101(Fe) ambas compostas por ferro e ácido tereftálico. Sendo que a MOF MIL-101(Fe) possui uma área superficial de 125 $m^2\ g^{-1}$, volume e tamanho médio de poros iguais a 0,05 $cm^3\ g^{-1}$ e 17 Å respectivamente, além do tamanho médio de cristal de 500 Å. Em uma isoterma de adsorção de CO_2 à 25 °C, a 1 bar a MIL-101(Fe) adsorveu 0,23 mmol g^{-1} do poluente, e em 40 bar a capacidade adsortiva dela aumentou para 9,3 mmol g^{-1}. Já a rede metalorgânica MIL-53(Fe) possui tamanho médio de cristal de 65 Å, uma área superficial de 25 $m^2\ g^{-1}$, com volume e tamanho médio dos poros iguais a 0,01 $cm^3\ g^{-1}$, 17 Å. A MIL-53(Fe) adsorveu 0,21 mmol g^{-1} de CO_2 em uma isoterma à 1 bar e 25 °C, já em 40 bar seu desempenho aumentou, adsorvendo 8,6 mmol g^{-1} do poluente.

Valekar *et. al* (2017)[84], mostraram a capacidade adsortiva da estrutura MOF MIL-100(Fe) pelo gás amônia, sendo que esse material em pó foi moldado em *pellets* de 3,0 mm de diâmetro, sintetizados com adição do aglutinante álcool polivinílico, e prensados em *pellets*. As medidas de adsorção dos materiais foram realizadas em um reator de fluxo (8 cm de diâmetro e 4 mm de altura), sob um fluxo de gás com vazão

de 500 ml min^{-1}. Nestas condições a rede metalorgânica MIL-100(Fe) com área superficial de 1212 $m^2 g^{-1}$, adsorveu 2,8 mmol g^{-1} do gás poluente. Os *pellets* formados com aglutinante tiveram sua área superficial reduzida para 1172 $m^2 g^{-1}$ e adsorveram 2,9 mmol g^{-1} da amônia. E os *pellets* prensados, também com área superficial reduzida de 928 $m^2 g^{-1}$ apresentaram uma capacidade adsortiva de 2,1 mmol g^{-1}.[84]

Diante do exposto, as MOFs têm atraído grande interesse devido às características fascinantes que elas oferecem, podendo realizar transformações químicas altamente seletivas ampliando a gama de aplicações com potencial de causar grande impacto na economia global.[20,22] No entanto, uso comercial desses materiais porosos requer estabelecer rotas simples, de baixo custo, rápidas e comercialmente viáveis. Pois reações rápidas podem levar a sínteses contínuas, que são vantajosas para a produção em larga escala. Reduzir o tempo de reação e a temperatura ocasionaria processos com maior eficiência energética e equipamentos de síntese menos exigentes.[19,26,58] Por isso é importante o contínuo estudo desses materiais, para ajustar suas condições de síntese podendo assim atingir requisitos viáveis de aplicá-los industrialmente, o que trará muitos benefícios para várias tecnologias emergentes.[9,52]

2.2. Gases Poluentes

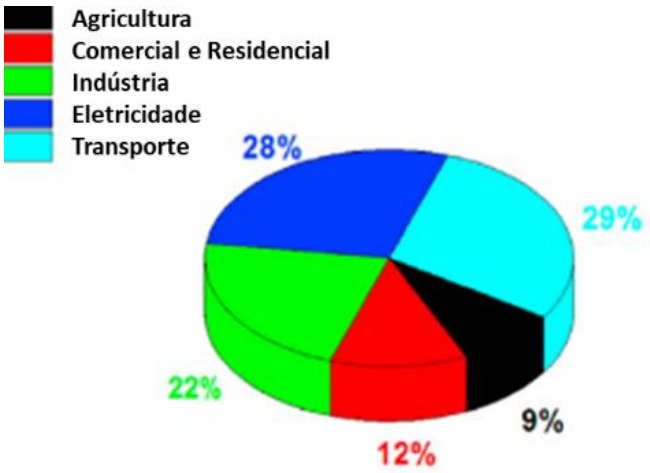
A emissão de gases poluentes na atmosfera como dióxido de carbono, óxido nitroso e amônia é crescente e preocupante, visto que a alta concentração desses gases compromete o meio ambiente além de ser uma ameaça potencial para a saúde humana.

2.2.1. Dióxido de carbono (CO_2)

O aumento do nível de dióxido de carbono (CO_2) na atmosfera é um dos principais problemas ambientais enfrentados pela civilização atualmente. A maior fonte de emissão de CO_2 em todo mundo é proveniente da queima intensiva de combustíveis fósseis[85] (Figura 15). Desde a Revolução Industrial a projeção desse gás poluente aumentou drasticamente chegando a 33 Gt por ano. Nos dias atuais a

concentração atmosférica média de CO_2 é de aproximadamente de 400 ppm, 40% maior do que no século XVIII.[1] Como o CO_2 é um dos principais gases responsável pela intensificação do efeito estufa, o aumento da sua concentração na atmosfera vem causando mudanças climáticas, que acarretam em secas, inundações, ondas de calor e perda de biodiversidade. Estima-se que nos dias atuais a perda econômica devido aos impactos causados pelas mudanças climáticas seja de aproximadamente 20% do produto interno bruto mundial.[1,4,86]

Figura 15. Fontes de emissão de CO_2



Fonte: Kamran U., 2021.[72]

O Painel Intergovernamental sobre Mudanças Climáticas (IPCC), órgão da ONU foi criado em 1988 para fornecer aos governantes e entidades de proteção ambiental avaliações científicas regulares sobre as mudanças climáticas, suas implicações e riscos futuros, além de propor estratégias de mitigação.[87] Em seu Relatório Especial de 2018, o IPCC informou que é provável que o aquecimento global atinja 1,5 °C entre 2030 e 2052, caso continue a aumentar no ritmo atual.[88] Anunciou também que é possível alcançar uma redução de mais de 50% nas emissões de CO_2 até 2050, e capturar 240 bilhões de toneladas CO_2 globalmente até 2050.[2] Umas das principais tecnologias com potencial de atuar em larga escala e reduzir a emissão de CO_2 na atmosfera são as tecnologias de Captura e Sequestro de Carbono (CCS - *Carbon Capture and Sequestration*). As técnicas CCS são capazes de serem implementadas principalmente em fontes de ponto estacionário como, usinas de

carvão e gás natural, usinas siderúrgicas e refinarias, as quais podem oferecer uma considerável redução nas emissões.[89,90]

As CCS consistem basicamente em processos que capturam as emissões de CO_2 sem liberar na atmosfera. Dessa forma, o gás é comprimido, transportado e armazenado. Devido à necessidade de muita energia para a regeneração dos materiais de captura disponíveis atualmente, esta etapa é responsável por 70% do custo da CCS. Portanto, é urgente o desenvolvimento de novos materiais capazes de realizar uma captura mais eficiente e reduzir o custo. Como as quantidades de CO_2 capturado são grandes é viável realizar o armazenamento sustentável. Então o gás é pressurizado formando um líquido, transportado e injetado em ambientes de contenção subterrâneos que facilita o armazenamento sem vazar, limitando assim o impacto no meio ambiente. As formações geológicas mais adequadas para armazenar o dióxido de carbono são os poços de petróleo e gás natural, xisto, carvão e formações salinas, ou abaixo do mar. As CCS têm grande potencial para ser uma das tecnologias verdes mais importantes do futuro.[85,89,91,92]

As tecnologias de captura de dióxido de carbono podem ser de fontes estacionárias como dito anteriormente, e são classificadas de três formas. A primeira é a pós-combustão que realiza a coleta de CO_2 dos gases emitidos após a queima do combustível no ar, predomina a separação de CO_2/N_2 devido ao alto teor de nitrogênio no ar. Na pré-combustão realiza-se a gaseificação do carvão antes da combustão, isso produz um gás de alta pressão contendo H_2 e CO_2 e traz a vantagem de ser uma separação mais fácil. A oxi-combustão é a terceira forma, nela o O_2 puro é utilizado para realizar a queima do combustível fóssil, dessa maneira a separação de N_2/O_2 é realizada antes do processo, e o gás formado após a combustão é uma mistura de CO_2 e H_2O.[93–95]

Outra alternativa de redução de CO_2 na atmosfera é realizar sua captura diretamente do ar, são as tecnologias denominadas DAC (*Direct air capture*). Embora a concentração de CO_2 no ar é de aproximadamente 400 ppm menor que nos gases de combustão, do aspecto termodinâmico a necessidade de energia entre os dois processos é relativamente baixa.[2,96]

O processo de adsorção tem sido empregado nos processos de captura citados anteriormente. Entretanto, os adsorventes de CO_2 aquosos como as soluções de alcalonaminas tem alta demanda de energia para aquecimento e dessorção, além de serem corrosivas e instáveis ao aquecimento. Dessa forma é evidente a necessidade de desenvolver adsorventes sólidos com propriedades adequadas como, alta capacidade de adsorção de CO_2, alta seletividade, boa estabilidade, baixa demanda de energia de regeneração, cinética rápida de adsorção e dessorção. Além de serem viáveis economicamente, e passíveis de serem utilizados em sistemas reais atuando com alto desempenho.[1,97,98]

2.2.2. Amônia (NH_3)

A amônia é o gás alcalino mais dominante na atmosfera, desempenhando assim um papel importante na neutralização da acidez antropogênica. A amônia é um poluente traço que pode ser emitido tanto de fontes antropogênicas quanto naturais. As principais fontes naturais de amônia são representadas por animais selvagens, ecossistemas não perturbados, queima de biomassa em ecossistemas naturais, florestas e outras plantas. As indústrias, humanos, animais de estimação, aterros sanitários e produtos domésticos constituem as principais fontes antrópicas desse gás. Sendo que as emissões agrícolas como resíduos de animais e fertilizantes são um dos principais contribuintes no aumento da carga antropogênica global de amônia, responsáveis por cerca de 90% das emissões.[99–101]

A amônia possui um odor bem característico, extremamente desagradável o que facilita sua detecção. Em níveis de concentração acima de 25 ppm, pode causar dor de cabeça, náuseas e queimaduras severas na pele, nariz e garganta. Pode ser nociva às membranas mucosas se expostas a concentrações de 400 ppm por mais de uma hora. A amônia em forma de base, ou hidróxido de amônio, dissolve-se na água de membranas mucosas e rapidamente causa irritação e danos ao trato respiratório. Pode também alterar a fixação de oxigênio pela hemoglobina devido ao aumento do pH do sangue, o que leva a um decréscimo na oxigenação de tecidos e uma diminuição da função metabólica. [99–101]

Na atmosfera, a amônia, que é muito solúvel em água, dissolve-se facilmente nas gotículas formadoras das nuvens além de aumentar seu pH, é capaz de reagir com uma parte substancial dos ácidos atmosféricos gerados pela oxidação do SO_2 e NO_x neutralizando-os e formando os produtos sais de amônio (sulfato de amônio, nitrato de amônio ou cloreto de amônio). Os aerossóis contendo amônio (NH_4^+) formam a fração de menor tamanho do material particulado atmosférico total, que por sua vez apresenta maior tempo de residência na atmosfera, quando comparado com a espécie gasosa, podendo chegar até 10 dias. Dessa forma, o aerossol pode viajar mais longe e ser depositado a distâncias maiores, sofrendo reações em sua superfície, como oxidações, e sua deposição pode induzir diversos fenômenos ambientais, incluindo eutrofização e acidificação do solo. De acordo com o Painel Intergovernamental sobre Mudanças Climáticas (IPCC), estima-se que 1% do amônio depositado seja reemitido como N_2O, um dos principais gases de efeito estufa. Além do mais pelo fato dessas partículas serem menores que 2,5 μm, não são retidas nos mecanismos naturais existentes no trato superior respiratório e chegam até os pulmões causando riscos à saúde humana.[99,102,103]

A adsorção é um processo capaz de contribuir para a redução de NH_3 na atmosfera, e apresenta vantagens como alta eficiência de remoção, facilidade de operação e baixo consumo de energia. Essas vantagens significativas o tornam um método promissor para ser aplicado em escala comercial. No entanto, o sucesso da técnica depende muito de encontrar materiais adsorventes adequados.[104,105]

2.2.3. Óxido Nitroso (N_2O)

A concentração de óxido nitroso é crescente na atmosfera, nas últimas três décadas a taxa desse poluente aumentou de 0,7-0,8 ppb por ano. O N_2O é um gás de efeito estufa com força radiativa de 0,17 Wm^{-2}, ocupando o terceiro lugar entre os gases de efeito estufa de longa duração na atmosfera. De acordo com o IPCC[106], esse gás tem potencial de aquecimento global quase 300 vezes maior do que o dióxido de carbono (CO_2) em um período de 100 anos. Além de ser uma das principais substâncias destruidoras da camada de ozônio, pois na estratosfera o N_2O sofre fotólise e reage com átomos de oxigênio produzindo óxido nítrico (NO).[106,107]

O óxido nitroso é um gás incolor e não inflamável a temperatura ambiente, também conhecido como gás hilariante porque provoca riso. O consumo de elevadas quantidades de óxido nitroso pode levar à dependência psicológica e anoxia cerebral (falta de oxigénio no cérebro) e o uso continuado pode causar déficits de vitamina B12 e sintomas neurológicos e psicológicos graves.[108]

A adsorção é umas das formas de reduzir a concentração desse gás na atmosfera por ser um processo fácil, prático de alta eficiência e baixo consumo de energia. Por isso é necessário desenvolver materiais eficientes que contribuam no êxito dessa técnica.[109,110]

2.3. Adsorção

A adsorção tem interessado a comunidade científica devido sua importância como um processo de separação e purificação, tornando-se uma ferramenta útil em aplicações práticas em vários setores industriais e na proteção ambiental.[5,6]

A adsorção é um fenômeno de transferência de massa que analisa a habilidade de certos sólidos em concentrar em sua superfície determinadas substâncias existentes em fluidos líquidos ou gasosos, possibilitando a separação dessas substâncias dos componentes desses fluidos. Pelo fato dos componentes adsorvidos se concentrarem sobre a superfície externa do sólido, quanto maior for esta superfície externa por unidade de massa sólida, mais favorável será o processo de adsorção. Por esse motivo é que geralmente os adsorventes são sólidos com partículas porosas. A espécie que se acumula na interface do material é normalmente denominada de adsorvato ou adsorbato, e a superfície sólida em que o adsorvato se acumula, é chamado de adsorvente ou adsorbente.[6,111,112]

Quando o adsorvato é um gás adsorvido, pode-se formar uma camada (monocamada) ou várias camadas, que são de natureza física ou química, enquanto os líquidos adsorvidos normalmente são condensados na superfície ou nos poros capilares. A adsorção de moléculas em multicamadas ocorre normalmente quando a temperatura está perto do ponto de ebulição. E quando se forma uma monocamada, há uma ligação direta entre o adsorvato e adsorvente, e ocorre em temperatura maior

que o ponto de ebulição. Geralmente as moléculas adsorvidas em uma monocamada são muito próximas.[6,112]

Os processos de adsorção são resultados da combinação entre vários tipos de forças envolvidas na adsorção física e química. Assim são variados os fatores que influenciam esse processo como, área superficial, as propriedades do adsorvente e do adsorvato, a temperatura do sistema, natureza do solvente e o pH do meio.[5–7,113]

2.3.1. Quimissorção e Fisissorção

Dependendo da natureza das forças envolvidas, a adsorção pode ser classificada quanto à sua intensidade como adsorção física e adsorção química. Na adsorção física a ligação do adsorvato na superfície do adsorvente envolve uma interação relativamente fraca que pode ser atribuída às forças de Van der Waals, e são semelhantes às forças de coesão molecular. Do ponto de vista termodinâmico, o calor envolvido na fisissorção está situado, em geral, abaixo de 5 kcal mol^{-1}, ou seja, da ordem de uma condensação ou vaporização. A taxa de adsorção em processos de fisissorção é pequena, já que a energia de ativação é pequena 1 kcal mol^{-1}, mas é reversível. Outra característica da adsorção física é que ela ocorre em toda a superfície adsorvente, por isso não é localizada, portanto é inespecífica, podendo ocorrer em todos os sólidos e para a maioria dos gases dependendo apenas da pressão parcial. Na fisissorção, as forças intermoleculares de atração das moléculas na fase fluida e da superfície sólida são maiores que as forças atrativas entre as moléculas do próprio fluido. São processos geralmente rápidos e reversíveis, devido à ação de forças de atração intermoleculares fracas entre o adsorvente e as moléculas adsorvidas, mas pode ser lenta se estiver envolvida com a ocupação de um meio poroso. Como não ocorre formação ou quebra de ligações, a natureza química do adsorvato não é alterada. E há a possibilidade de haver várias camadas de moléculas adsorvidas.[5,6,111,112,114,115]

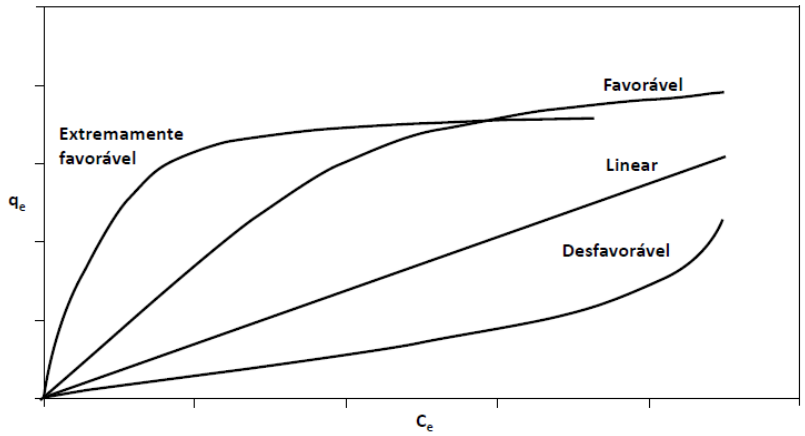
A quimissorção envolve a troca ou partilha de elétrons entre as moléculas do adsorvato e a superfície do adsorvente, originando em uma reação química. Isso resulta essencialmente numa nova ligação química e, portanto, bem mais forte que a

fisissorção. A adsorção química é altamente específica e nem todas as superfícies sólidas possuem sítios ativos capazes de adsorver quimicamente o adsorvato. Nem todas as moléculas presentes no fluido podem ser adsorvidas quimicamente, somente aquelas capazes de se ligar ao sítio ativo. E como a adsorção química só pode ocorrer nos sítios ativos, é dita localizada. Termodinamicamente o calor envolvido na adsorção química é da ordem do calor de reação, portanto acima de 10 kcal mol^{-1}. A taxa de adsorção na quimissorção é muito alta, mas é finita, embora a energia de ativação seja pequena. A quimissorção pode ser rápida se a energia de ativação for nula ou pequena, e pode ser lenta se a energia de ativação for elevada.[5,6,111,112,114,115]

2.3.2. Isotermas

As isotermas são diagramas que mostram a variação da concentração de equilíbrio no sólido adsorvente com a pressão parcial ou concentração da fase líquida, em uma determinada temperatura. A palavra isoterma está relacionada com o fato de que os ensaios são realizados em temperatura constante. O estado de equilíbrio é a igualdade da velocidade em que as moléculas ou íons são adsorvidos/dessorvidos na superfície do adsorvente.[6,111,116] Isto é, no equilíbrio a adsorção e dessorção não deixam de ocorrer, mas as suas velocidades (taxas) são iguais. Assim os gráficos obtidos podem ser apresentados de várias formas, fornecendo informações importantes sobre o mecanismo de adsorção, como mostrado na Figura 16, em que q_e é a capacidade de adsorção e C_e concentração do adsorvato no equilíbrio.[6]

Figura 16. Formas possíveis de isotermas de adsorção



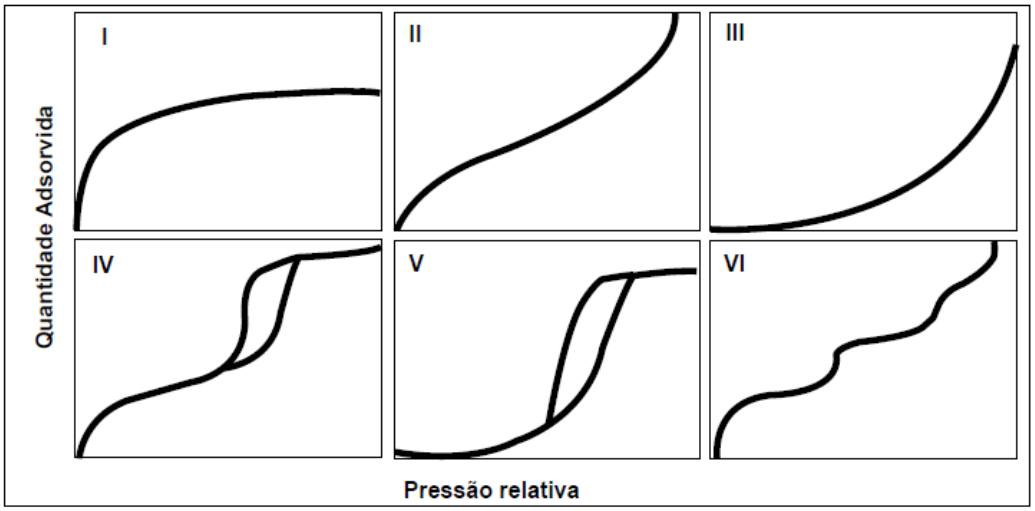
Fonte: (Nascimento R. F., 2020).[6]

Ao analisar as diversas formas de isotermas, pode-se obter informações relevantes sobre o processo de adsorção. A isoterma linear mostra que a massa de adsorvato retida por unidade de massa do adsorvente é proporcional à concentração de equilíbrio do adsorvato na fase líquida, não mostra um limite máximo de capacidade do adsorvente. Já a isoterma favorável e extremamente favorável (concavidade para baixo), informa que a massa do adsorvato retida por unidade de massa do adsorvente é alta para uma baixa concentração de equilíbrio do adsorvato na fase líquida. Da isoterma desfavorável (concavidade para cima) pode-se inferir que a massa de adsorvato retida por unidade de massa do adsorvente é baixa, mesmo para uma alta concentração de equilíbrio do adsorvato na fase líquida. Ou seja, as diversas formas de isotermas podem fornecer informações relevantes sobre o processo de adsorção.[6,112,117]

As isotermas também podem ser obtidas por meio da análise de adsorção de gases, em que é possível determinar a distribuição de poros, tamanhos de poros e a área superficial do material em análise. Elas podem ser obtidas por adsorção não específica de algum gás como nitrogênio, com objetivo de expressar a quantidade de gás adsorvido pelo seu volume em condição padrão de temperatura e pressão (0 °C e 760 Torr), enquanto que a pressão é expressa pela pressão relativa P/P_0, ou seja, a relação entre pressão de trabalho e a pressão de vapor de gás na temperatura

utilizada.[6,118] E quanto ao tipo de isoterma obtida por adsorção de gases, a IUPAC classifica as isotermas em seis tipos como mostrado na Figura 17.

Figura 17. Classificação das isotermas de adsorção



Fonte: (Nascimento R. F., 2020).[6]

A isoterma do tipo I representa a quimissorção e atinge a saturação em baixas pressões relativas, com a formação de uma monocamada completa. É característica de sólidos com microporosidade. E esses materiais microporosos são muito utilizados para estocagem de gases como CO_2, CH_4, NH_3 e H_2 devido à alta seletividade, em que o material adsorvente funciona como verdadeiras peneiras moleculares. As isotermas do tipo II são típicas de sólidos macroporosos, e representam a monocamada incompleta seguida por condensação capilar. As isotermas do tipo III correspondem à fisissorção em multicamadas sobrepostas ocorrendo em materiais não porosos ou materiais macroporosos. As do tipo IV são típicas de materiais mesoporosos, em que atingem a saturação com o aumento da pressão, e correspondem a uma condensação capilar completa. E os volumes de adsorção tendem a um valor finito, indicando poros preenchidos. As isotermas do tipo V são características de sistemas em que moléculas do adsorvato apresentam maior interação entre si do que com o sólido. Assim não são de interesse para análise

de estrutura porosa. A isoterma do tipo VI é obtida via adsorção do gás por um sólido não poroso de superfície quase uniforme. [5,6,117,119]

2.3.3. Principais modelos de adsorção-dessorção

Existem vários modelos propostos, que explicam o fenômeno de adsorção-dessorção. Os modelos mais importantes foram descritos pela introdução de isotermas produzido por Langmuir e Freundlich.[5,6]

2.3.3.1. Modelo de Langmuir

O primeiro modelo de adsorção de gases em sólidos foi proposto por Irving Langmuir em 1916. Langmuir sugeriu as seguintes hipóteses para este modelo:[5,6]

- A superfície sólida precisa de um número definido de locais para a adsorção de gases.
- Cada sítio pode adsorver apenas uma molécula.
- Todos os sítios são energeticamente equivalentes, ou seja, devem ter a mesma entalpia de adsorção. E as moléculas adsorvidas não interagem umas com as outras.
- Adsorção ocorre em uma monocamada.
- A adsorção é independente da espécie adsorvida vizinha, o que significa que a entalpia de adsorção não depende do grau de cobertura.
- No equilíbrio, a taxa de adsorção é igual à taxa de dessorção.
- Em equilíbrio e para temperatura e pressão constantes, existem *n* mols de moléculas adsorvidas na superfície.
- A taxa de adsorção de uma molécula *A* depende da pressão parcial p_A e do número de sítios livres, a uma temperatura constante, e a taxa de dessorção no número de sítios ocupados. [5,6]

A Equação 1 representa a isoterma de Langmuir:

$$\boldsymbol{q = \frac{q_{max} K_L C_e}{1 + K_L C_e}} \qquad \textit{Equação 1}$$

Em que:

- q: quantidade do soluto adsorvido por grama de adsorvente no equilíbrio (mg g^{-1});
- q_{max}: capacidade máxima de adsorção (mg g^{-1});
- K_L: constante de interação adsorvato/adsorvente (L mg^{-1});
- C_e: concentração do adsorvato no equilíbrio (mg L^{-1});

A Equação 1 pode ser rearranjada para outra forma linear para determinar o valor de K_L e q_{max} como mostrado na Equação 2.

$$\frac{1}{q_e} = \frac{1}{q_{max}} + \frac{1}{K_L q_{max} C_e} \qquad \textit{Equação 2}$$

A construção do gráfico (*1/q versus 1/*C_e) irá produzir uma linha reta (a qual é geralmente obtida por um procedimento de ajuste linear por mínimos quadrados) com inclinação $1/(K_L q_{max})$ e interceptação $1/q_{max}$. Conhecendo os valores da inclinação e o intercepto b, é possível calcular valores para os dois parâmetros K_L e q_{max}.[5,6]

2.3.3.2. Modelo de Brunauer, Emmett e Teller (BET)

A teoria de Brunauer, Emmett e Teller (1938) é uma extensão dos fundamentos da teoria de Langmuir para permitir maior adsorção, para a formação de duas ou mais camadas na superfície. A teoria leva em consideração que as forças envolvidas na adsorção física são similares à força de Van Der Waals, e que a adsorção física não está limitada à formação de monocamada, mas pode continuar e formar multicamadas sob a superfície do adsorvente. A equação de BET pode ser representada pela Equação 3.[5,6]

$$q_e = \frac{B C_e Q_{BET}}{(c_s - c_e)\left[1 + (B-1)\left(\frac{C_e}{C_s}\right)\right]} \qquad \textit{Equação 3}$$

Em que:

- C_s: é a concentração de saturação de um adsorvato (mol L^{-1});
- C_e: concentração do adsorvato no equilíbrio (mg L^{-1});
- B: é uma constante relacionada a energia de interação com a superfície;
- Q_{BET}: é a capacidade máxima de adsorção do adsorvato na formação de monocamada (mol g^{-1});

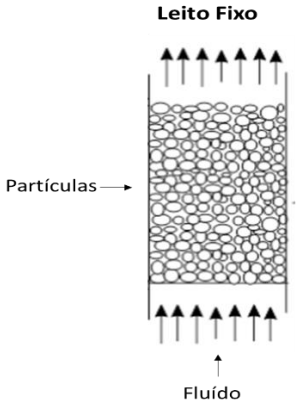
- q_e: quantidade do soluto adsorvido por grama de adsorvente no equilíbrio (mg g^{-1});

Pelo formato da isoterma de BET, é possível obter informações como área específica e estrutura porosa do material. As isotermas são obtidas por adsorção não específica com nitrogênio. O objetivo é expressar a quantidade de gás adsorvida pelo seu volume V em condição padrão de temperatura e pressão (0 °C e 760Torr), enquanto a pressão é expressa pela pressão relativa P/P0, ou seja, a relação entre pressão de trabalho e a pressão de vapor de gás na temperatura utilizada. [5,6]

2.3.4. Coluna de Leito Fixo

No processo de adsorção em leito fixo o adsorvente é empacotado em uma coluna, e o fluido em determinada concentração passa através dela para transferência de massa do adsorbato (Figura 18). O bombeamento através da coluna pode ser feito em uma vazão ascendente ou descendente. E a concentração do adsorvato varia no espaço e no tempo.[6,120]

Figura 18. Esquema de uma coluna de leito fixo



Fonte: (Adaptado: Nascimento R. F., 2014).[6]

Para otimizar os processos de adsorção em uma coluna de leito fixo é necessário obter dados cinéticos em termos da curva de ruptura, também denominada *breakthrough*. Sendo que a curva de ruptura de um adsorbato em um sistema

contínuo consiste em um gráfico da razão de concentração de saída para entrada (C/C_o) em relação ao tempo ou volume de produção. Essa curva explica a dinâmica de um sistema de adsorção contínua. E o comportamento da curva de ruptura está relacionado com a forma da isoterma de adsorção e é afetado pelos estágios de difusão dentro do leito fixo. Uma curva de ruptura típica inclui a zona de transferência de massa em que ocorre a adsorção, sendo que a ruptura acontece no tempo de contato em que $C/C_o = 0,05$.[6,121,122]

Parâmetros como a vazão de escoamento, o mecanismo do processo de adsorção, a natureza do equilíbrio de adsorção, a velocidade do fluido, a concentração de soluto na alimentação, e a altura do leito de adsorvente contribuem para a forma da curva de ruptura. Normalmente o parâmetro tempo de ruptura (*breakthrough time*) diminui com a redução da altura do leito, com o aumento do tamanho das partículas do adsorvente, com o aumento da velocidade do fluido através do leito e com o aumento da concentração inicial do soluto na alimentação. A posição de alimentação do fluido é outro aspecto a ser considerado no projeto da coluna. Embora fluxos descendentes sejam usualmente adotados, fluxos ascendentes oferecem uma distribuição mais uniforme do poluente e minimizam os gradientes de pressão e o potencial de incrustação do adsorvente. Modelos matemáticos podem correlacionar os dados da curva de ruptura. Eles podem determinar o perfil C/C_o para um determinado adsorbato sob todas as condições dentro da coluna. Os modelos mais utilizados para adsorção contínua são os de Adams-Bohart, Thomas e Yoon-Nelson.[6,120,122]

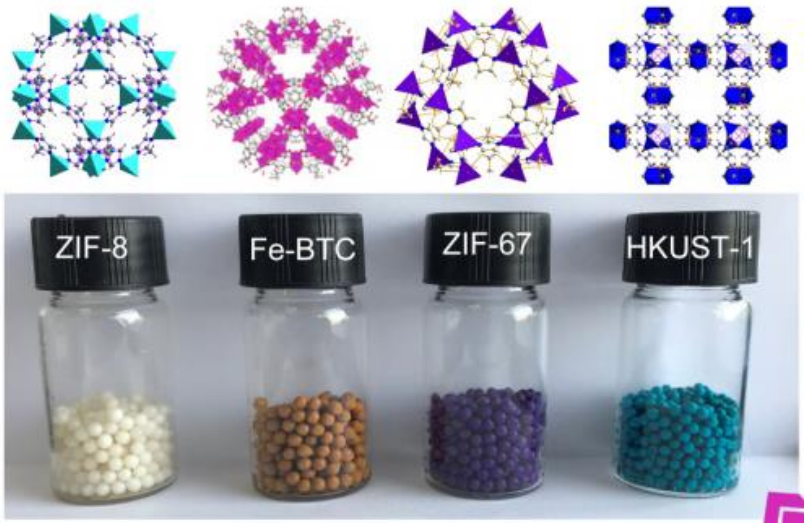
A adsorção em colunas de leito fixo é um modo de operação simples e eficaz por ser capaz de atuar em larga escala, além de permitir ciclos de adsorção-dessorção possibilitando um uso eficiente do adsorvente. Portanto é um processo econômico de fácil operação, baixo custo, e que pode atuar com alta eficiência sem oferecer riscos de formar subprodutos tóxicos.[121,123]

2.3.5. Pellets

Processos contínuos de separação adsortiva são operados em larga escala usando leitos fixos empacotados com partículas adsorventes por meio das quais o fluido é bombeado. Materiais porosos na forma de pequenos cristais ou pó como as MOFs, geralmente não são usados em leitos fixos devido à grande perda de carga que essas partículas finas causam. Em razão disso materiais porosos são aglomerados em partículas maiores, como os *pellets*.[12–14] (Figura 19).

As técnicas comuns de formação de *pellets* são por extrusão, prensagem, ou com adição de aglutinantes. Sendo que essa última foi a técnica utilizada neste trabalho. Os aglutinantes são compostos que atuam como adesivo e contribuem para a interligação e coesão das partículas. As principais características de um aglutinante são, alta taxa de aglomeração, inexistência de material inerte em sua composição, alta resistência mecânica, possuir simplicidade de uso, resistência à umidade e boas condições de operacionalidade.[12,13,124]

Figura 19. *Pellets* formados por MOFs e o aglutinante quitosana



Fonte: Rui Zhao, 2019.[125]

Em processos de aglomeração úmida, a presença do líquido entre as partículas dos aglutinantes causa forças coesivas entre elas, após a secagem dos produtos densificados ocorre a formação de pontes sólidas. Essas forças são de curto alcance

e podem ser, ligações químicas, ligação de hidrogênio, forças de Van der Waals, forças eletrostáticas ou magnéticas, e fazem com que as partículas sólidas sejam aderidas umas às outras.[126,127]

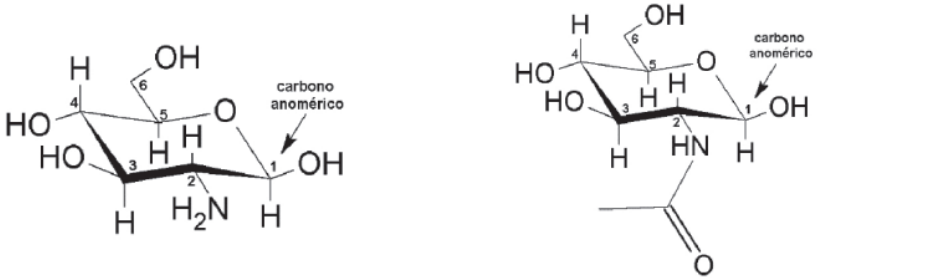
Os aglutinantes podem ser polímeros sintéticos como polivinilcloreto (PVC), polivinilformol (PVF), polieterimida (PEI), poliestireno (PS), polissulfona (PSU). Ou naturais como amido, fécula de mandioca, alginato, lignina, sacarose, pectina e a quitosana que foi o aglutinante utilizado neste trabalho.

2.3.6. Quitosana

Os polímeros são macromoléculas de cadeia longa e de alta massa molecular. Estruturalmente são constituídos por unidades menores, os monômeros. Essas macromoléculas são formadas por polimerização entre os monômeros, e como o número dessas unidades repetidas agrupadas pode variar, elas obtêm diferentes graus de polimerização. Os polímeros podem ser divididos entre homopolímeros, constituídos por um único tipo de monômero, e copolímeros constituído por diferentes tipos de monômeros.[18,128–130]

Os biopolímeros são polímeros naturais considerados a base da vida, são abundantes e bem distribuídos na natureza. Dentre as classes principais estão as proteínas, os ácidos nucléicos, e os polissacarídeos.[131,132] Nessa última classe se encontra a quitina que é um copolímero constituído majoritariamente por meros de N-acetil-D-glicosamina e resíduos de D-glicosamina[18] (Figura 20).

Figura 20. Monômeros da quitina e quitosana.



(A) β-D-glicosamina (GlcN) **(B)** *N*-acetil-D-glicosamina (GlcNac)

Fonte: Lorena O., 2017.[18]

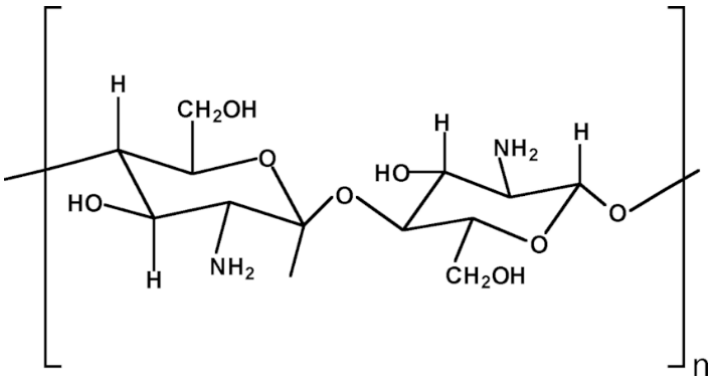
A quitina é precursora da quitosana, outro importante copolímero formado principalmente por meros de D-glicosamina e resíduos de N-acetil-D-glicosamina. Sendo que os meros constituintes da cadeia polimérica dos dois materiais são unidos por ligações glicosídicas β (1→4). A massa molecular média e o grau médio de acetilação (GA) dado pelo teor de N-acetil-D-glicosamina distingue ambos os biopolímeros.[128,131,133] Na Tabela 2 são comparadas a quitina e a quitosana. E a estrutura da quitosana pode ser vista na Figura 21.

Tabela 2. Distinção entre a quitina e a quitosana

Copolímero	Massa molecular média (Daltons)	GA
Quitina	> 1.000.000	90%
Quitosana	10.000 - 1.000.000	< 40%

Fonte: Lorena O., 2017.[18]

Figura 21. Estrutura química da quitosana (Fórmula molecular $(C_6H_{11}NO_4)_n$)



Fonte: Lorena O., 2017.[18]

A quitina é um dos recursos renováveis de considerável abundância no mundo. Constituinte relevante das conchas dos crustáceos, dos exoesqueletos dos insetos, e das paredes celulares dos fungos, em que fornece resistência e estabilidade. É estimado que 10 Gt (gigatoneladas) por ano de quitina seja produzida na biosfera. A atividade pesqueira amplamente praticada no Brasil e no mundo é a principal forma de obtenção crustáceos marinhos, dessa forma milhões de toneladas de crustáceos

marinhos são consumidos anualmente e cerca de 50% dessa quantidade é descartada como resíduos de conchas. Como a composição das cascas de camarão, lagosta e caranguejo é de aproximadamente 15 a 20% de quitina, a disponibilidade desse resíduo se torna muito grande no meio ambiente.[120] Portanto a quitina é um biopolímero de baixo custo, a qual é extremamente interessante promover seu uso como um material ecologicamente correto, agregar valor e contribuir na mitigação do impacto ambiental dos resíduos.[15,16,18,49]

A quitosana é um copolímero que pode ser obtido a partir da desacetilação da matéria-prima renovável quitina. Possui em sua estrutura os grupos amino e hidroxila que são reativos e passíveis de modificação tais como, *N*-acetilação, *N*-alquilação, *N*-carboxilação, *N*-sulfonação e formação de bases de Schiff com aldeídos e cetonas. A quitosana é insolúvel em água, e solúvel em meio ácido abaixo de pH 6,5, sendo que os ácidos acético e fórmico são os mais usados na solubilização deste biopolímero. Após a dissolução em meio ácido, os grupos amino livres da quitosana tornam-se protonados (NH_3^+), o que facilita sua solvatação em água. Por isso, esse biopolímero pode ser classificado como polieletrólito catiônico, isto é, macromoléculas que apresentam grupos ionizáveis na extensão de toda a sua cadeia, e é um dos poucos encontrados na natureza. A quitosana apresenta a capacidade de adsorção e habilidade quelante, além de ser biodegradável, não tóxica, biocompatível.[134–138]

A quitosana pode ser aplicada em diversas áreas como no tratamento de águas residuais em remoção de íons de elementos potencialmente tóxicos, floculação/coagulação de corantes e proteínas, processos de purificação por membranas. Na indústria alimentícia, anticolesterol e ligação de gordura, conservante, material de embalagem, aditivo para ração animal. Na agricultura, em revestimento de sementes e fertilizantes, liberação controlada de agroquímicos. Na indústria de celulose e papel, cosméticos e higiene. Devido suas propriedades biológicas atraentes a sua utilização de maior interesse é na área da medicina e biotecnologia.[139–143]

Materiais à base de quitosana são usados na forma de pós, flocos e géis de diferentes configurações geométricas. A facilidade de produzir géis de quitosana deve-se ao fato que ela se dissolve facilmente em soluções diluídas da maioria dos ácidos orgânicos, incluindo ácidos fórmico, acético, tartárico e cítrico, para formar

soluções viscosas que precipitam com o aumento do pH. Dessa maneira é possível criar géis na forma de grânulos, membranas, revestimentos, cápsulas, fibras, fibras ocas e esponjas.[144–146]

Os métodos de preparação do gel de quitosana são, método de evaporação do solvente, método de neutralização, método de reticulação e método de gelificação ionotrópica. Sendo que o método de neutralização, que foi utilizado neste trabalho, é mais empregado para produzir membranas, fibras, e principalmente esferas de diferentes tamanhos e porosidade. Nele emprega-se uma solução ácida de quitosana que é misturada com álcali, o aumento no pH resulta na precipitação da quitosana sólida. As esferas são obtidas pela adição de uma solução de quitosana gota a gota a uma solução de hidróxido de sódio (NaOH), mais frequentemente preparada em misturas água-etanol, as quais facilitam a solidificação das esferas.[15,147–149]

Portanto, a quitosana oferece um amplo potencial de aplicações em diversas áreas, além de sua utilização apresentar vantagens como ampla disponibilidade, viabilidade econômica, sendo uma fonte renovável e de baixo custo.

Portanto o presente trabalho propôs a síntese de uma rede metalorgânica, utilizando ferro como centro metálico - que é de grande interesse por não ser tóxico, de baixo preço e de ampla disponibilidade-, e, como ligante o tereftalato. Vale enfatizar que a síntese foi realizada via uma rota verde, por empregar somente água como solvente. Um dos principais gargalos para o uso mais amplo de uma MOF é sua modelagem, pois os pós não são convenientes para uso em grandes reatores industriais. Eles causam diversas dificuldades do ponto de vista de processamento, como induzir consequentes perda de carga dentro do leito do reator, induzir a obstrução, geralmente é difícil manuseá-los e recuperá-los, pois envolvem etapas adicionais de separação dispendiosas.[150,151] Para superar esses problemas, e estudar uma possível aplicação desse material em uma escala maior, vislumbrou-se moldar a rede metalorgânica em *pellets*.

Os *pellets* têm como principal objetivo o emprego em grandes reatores do tipo leito fixo, ou aplicações de transporte, pois é mais fácil manusear objetos moldados do que seus análogos em pó. E a utilização de aglutinantes na síntese desses materiais moldados serve para aumentar a estabilidade mecânica dos grânulos, no entanto reduz sua área superficial.[150,152] Dessa forma, os *pellets* foram sintetizados com o

aglutinante natural, quitosana. Esse biopolímero pode ser obtido de fonte renovável, além de sua utilização contribuir na redução de resíduos sólidos. Por meio de uma rota simples, fácil e aplicando também somente água como solvente.

A rede metalorgânica e os *pellets* foram sintetizados para posterior avaliação da capacidade adsortiva frente aos adsorbatos gasosos, dióxido de carbono (CO_2), amônia (NH_3) e óxido nitroso (N_2O).

Capítulo 3

Metodologia

3. METODOLOGIA

A MOF-Fe(BDC) foi sintetizada utilizando um sal de ferro(III) e o tereftalato, e caracterizada por Espectroscopia de Absorção na região do Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR), Análise Termogravimétrica, Difração de Raios X, Área superficial pelo método BET, e Volume de Poros (BJH). Em seguida, foram sintetizados os *pellets* nas proporções de 1:1 e 2:1 utilizando como precursores a MOF-Fe(BDC) e o aglutinante natural quitosana.

3.1. Síntese da MOF à Base de Ferro e Tereftalato

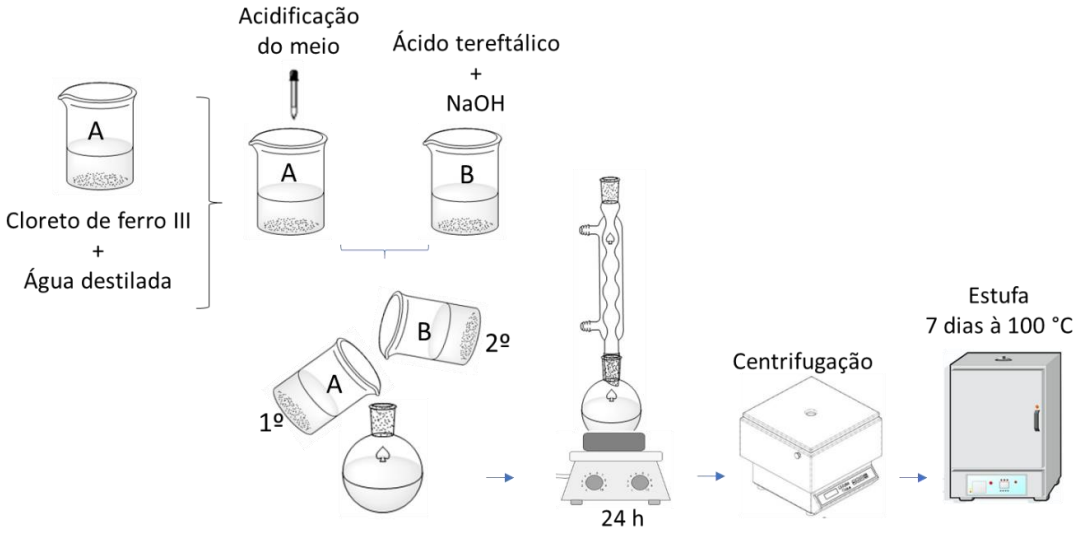
Em um béquer (béquer A) adicionaram-se 2,0000 g do sal de ferro, cloreto de ferro(III) ($FeCl_3$) (Vetec), em água destilada até completa dissolução. Com o auxílio de um pHmetro (Kasvi - Benchtop phmeter), acidificou-se o meio com ácido sulfúrico concentrado (Dinâmica) até pH próximo a 1,0.

Em outro béquer (béquer B), adicionaram-se 2,3000 g de ácido tereftálico comercial (Sigma–Aldrich) e 1,1000 g de hidróxido de sódio (Neon) em água destilada. A mistura foi levada ao ultrassom (Eco-Sonics) até completa dissolução.

Em um balão de fundo redondo adicionou-se a solução contida no béquer A e submeteu-se ao aquecimento. Após a ebulição da solução no balão de fundo redondo, a solução contida no béquer B foi gotejada sobre a solução presente no balão.

Em seguida, ao empregar a proporção molar de 1:1, o balão contendo as duas soluções (béquer A e béquer B) foi aquecido sob refluxo, e agitação (IKA® C-MAG HS7) por 24 horas. Então o material sintetizado, nomeado MOF-Fe(BDC), foi lavado com água destilada, centrifugado (Novatecnica) a 5000 rpm por 5 minutos, e seco em estufa (Sterilife) a 100 °C por 7 dias. Após a secagem, o sólido obtido foi macerado e armazenado.[153] O esquema da síntese da MOF-Fe(BDC) está representado na Figura 22.

Figura 22. Esquema da síntese da MOF-Fe(BDC)



Fonte: Autor próprio.

3.2. Tratamento da MOF-Fe(BDC) – Lavagem com hidróxido de sódio (NaOH)

A MOF-Fe(BDC) foi colocada em um béquer contendo uma solução de hidróxido de sódio 0,1% m/v. Mediu-se o pH da solução, e logo após agitou o sistema por 30 minutos. Dado o tempo, o pH foi medido novamente e repetiu-se o mesmo processo até que se atingiu o pH=7, meio neutro, certificando assim que foi removido todo excesso de ácido tereftálico dos poros do material. Após, a MOF-Fe(BDC) foi lavada com água destilada, e colocada na estufa a 100 °C para secar. A fim de verificar se teria alguma melhoria no processo, uma parte do material foi lavado com clorofórmio (Synth), após a lavagem com água, com o intuito de facilitar a retirada de solvente dos poros do material já que ele evapora a uma temperatura menor que a água. E então a MOF-Fe(BDC) foi colocada na estufa à 100 °C para secar.

3.3. Preparo dos *Pellets* à Base da MOF de Ferro e Quitosana

Inicialmente macerou-se a MOF-Fe(BDC) e em seguida dispersou-se em água sob agitação por 1 hora. Dado o tempo, adicionou-se no sistema ácido acético

(Dinâmica) e quitosana, e deixou-o agitando por mais 1 hora, formando assim uma pasta.[148]

Em seguida preparou-se uma solução de gelificação utilizando hidróxido de sódio (NaOH) a 5% m/m e água. E verteu-se a solução em dois vidros de relógio.

Foram preparados 1 g dos *pellets* de diferentes proporções, sendo eles 2:1 e 1:1 em massa, usando como precursores a MOF-Fe(BDC) e a quitosana, respectivamente.[148] As quantidades dos precursores utilizadas na síntese estão descritas na Tabela 3.

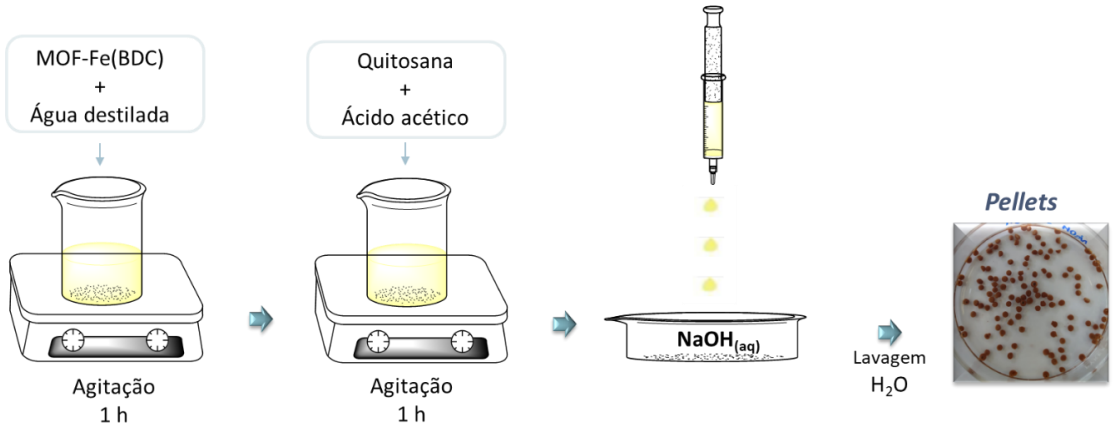
Tabela 3. Quantidade dos materiais utilizados na síntese dos *pellets*

Proporção	MOF-Fe (mg)	Quitosana (mg)	Ácido acético (mL)	Água (mL)
Pellets (2:1)	660,00	340,00	0,170	5,94
Pellets (1:1)	500,00	500,00	0,250	4,50

Fonte: Spjelkavik et. al., 2014.[148]

A pasta contendo MOF-Fe(BDC) e quitosana foi gotejada sobre a solução de gelificação. Os *pellets* formados foram deixados em repouso por 1 hora. Então foram lavados com água destilada, secos a temperatura ambiente e armazenados.[148] Na Figura 23 é mostrado o esquema do preparo dos *pellets* .

Figura 23. Esquema do preparo dos *pellets*



Fonte: Autor próprio.

A MOF-Fe(BDC) sintetizada foi tratada (conforme descrito no item 3.2) devido ao excesso de ácido tereftálico. A partir da MOF-Fe(BDC)$_T$ tratada novos *pellets* foram sintetizados e denominados *Pellets*$_T$ (1:1) e *Pellets*$_T$ (1:2), com o intuito de verificar se a capacidade adsortiva deles mudariam.

3.4. Caracterização dos precursores e dos materiais sintetizados

Os materiais foram caracterizados por Espectroscopia de absorção na região do infravermelho (FTIR), Análise Termogravimétrica (TG), Difração de Raios X (DRX) e Área Superficial (BET) e Volume de Poros (BJH).

3.4.1. Espectroscopia de absorção na região do Infravermelho

Os espectros de FTIR foram obtidos em um aparelho IRPrestige – 21, Shimadzu com acessório FTIR, por transformada de Fourier, com varredura de 4000 a 400 cm^{-1}, utilizando o método de Reflectância Total Atenuada (ATR).

3.4.2. Análise Termogravimétrica

As análises termogravimétricas (TG) foram realizadas no equipamento DTG60H Shimadzu, sob as seguintes condições: massa da amostra em torno de 10 mg, fluxo de ar sintético de 50 mL min^{-1}, submetidos ao aquecimento até 900 ºC, com rampa de aquecimento de 10 ºC min^{-1}.

3.4.3. Difração de Raios X

Os padrões de difração de raios X foram obtidos em um aparelho Shimadzu modelo XRD-7000 X-Ray diffractometer, automático com tubo de Cu, utilizando o método do pó. As análises foram obtidas sob corrente de 30 mA e tensão de 40 kV. Foram feitas varreduras entre os ângulos $10º < 2\theta < 80º$ com velocidade de 4º min^{-1}.

3.4.4. Área Superficial (BET) e Volume de Poros (BJH)

A área de superfície foi obtida pelo emprego do método BET (Brunauer-Emmett-Teller) multiponto em equipamento Nova Station A, Quantachrome Instruments version 11.03, utilizando gás N_2 a 273 K, utilizando a temperatura de gaseificação de 200 °C, por 12 horas.

O volume de poros foi obtido pelo método BJH/DH equipamento Nova Win, Quantachrome Instruments version 11.03, utilizando gás N_2 a 77 K em carbono (poro em fenda, modelo de equilíbrio NLDFT) e massa analisada 0,15 g.[154,155]

3.4.5. Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

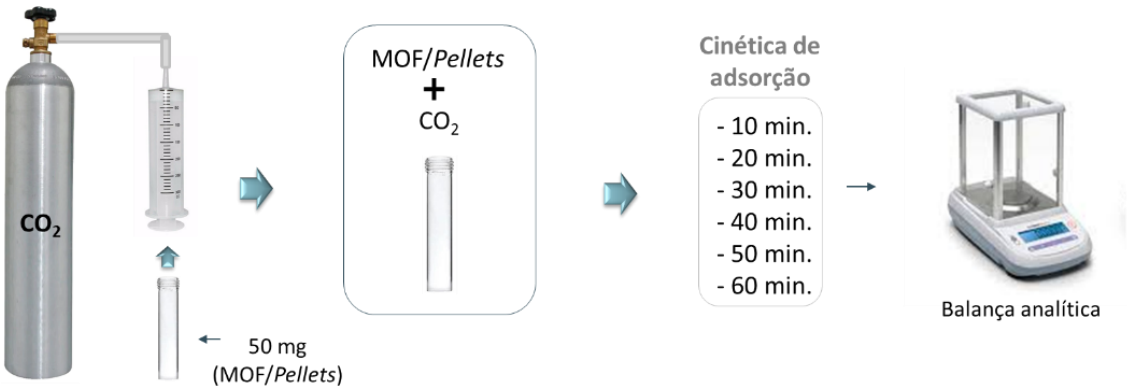
A microscopia eletrônica de varredura (MEV) do material, foi realizada utilizando o equipamento da marca Shimadzu, modelo SSX500 superscan, com as amostras dispersas em uma placa de silício.

3.5. Aplicações dos materiais sintetizados

3.5.1. Teste Gravimétrico da Capacidade Adsortiva dos Materiais para Dióxido de Carbono (CO_2)

Os testes gravimétricos de adsorção de dióxido de carbono (CO_2) foram realizados com a MOF-Fe(BDC), a quitosana e com os *pellets* produzidos. Antes do início dos testes os materiais foram colocados na estufa por 24 horas à temperatura de 100 °C para desobstruir os poros. Após, em um frasco de vidro colocou-se 50 mg dos materiais, em seguida foi medida a massa do conjunto, determinando dessa maneira a massa inicial do teste no tempo de 0 minutos. Depois colocou-se o conjunto sob um fluxo do gás dióxido de carbono (Air Products), e no mesmo instante começou a cronometrar o tempo. A cada 10 minutos corridos, durante 1 hora, mediu-se a massa do sistema, frasco de vidro mais material e gás adsorvido. Estabelecendo assim o acréscimo de massa e a atividade do material testado.[12] Os testes foram realizados em triplicata para cada material sendo eles a MOF-Fe(BDC) e MOF-Fe(BDC)$_T$, quitosana, *Pellets* (1:1) e *Pellets*$_T$ (1:1), e *Pellets* (2:1). O esquema do teste é apresentado na Figura 24.

Figura 24. Esquema do teste de adsorção de dióxido de carbono



Fonte: Autor próprio.

3.5.1.1. Teste de Estabilidade dos Pellets (1:1): adsorção de CO_2

Realizou-se o teste de estabilidade dos *pellets (1:1)* como adsorvente do CO_2, já que ele apresentou a maior capacidade adsortiva pelo poluente. Com o intuito de verificar se o material conseguiria reter o gás poluente, após o teste de adsorção de CO_2 deixou-o em repouso em um frasco de vidro e mediu-se a massa do conjunto *pellets* e frasco a cada 24 horas, por dois dias consecutivos. O teste foi realizado em triplicata.

3.5.1.2. Testes de Reuso

A fim de verificar se a capacidade adsortiva do material se manteria após o uso, realizou-se os testes de reuso dos *pellets (1:1)* como adsorvente do CO_2, já que ele apresentou a maior capacidade adsortiva pelo poluente. Antes do início do teste o material foi colocado na estufa por 24 horas à temperatura de 100 °C para desobstruir os poros. Após o teste de adsorção de CO_2 o mesmo material foi colocado na estufa por 24 horas à temperatura de 100 °C para remover o gás adsorvido e iniciou-se o teste novamente. Quatro ciclos de adsorção do CO_2 foram realizados e em triplicata.

3.5.1.3. Teste em Coluna de Leito Fixo

Testou-se a capacidade adsortiva dos *pellets (1:1)* pelo CO_2 em um fluxo dinâmico, submetendo-os a uma coluna de leito fixo. Como coluna utilizou-se uma

seringa de 5 mL, em que foram colocadas três placas porosas de teflon duas no início, antes dos *pellets*, e uma no fim da coluna. A Figura 25 apresenta a foto do sistema.

Figura 25. Coluna de leito fixo empacotada com *pellets (1:1)*

Fonte: Autor próprio.

A primeira placa foi colocada a fim de distribuir o gás na entrada do leito, favorecendo sua dispersão e assim sua inserção na coluna de forma homogênea. A segunda placa foi colocada para servir como um obstáculo e reduzir a força de entrada do fluxo do gás na coluna, e evitar a projeção dos *pellets*. Já a última placa, sua função foi servir como uma barreira impedindo que o material saísse da coluna. Sendo que a primeira e a última placa continham um anel de vedação do tipo "*o-ring*" para aderir as extremidades da coluna. Antes do início do teste, os *pellets (1:1)* foram colocados na estufa por 24 horas à temperatura de 100 °C para desobstruir os poros. Após empacotou-se a coluna com o material e mediu-se a massa de todo sistema (seringa + 3 placas de teflon + *pellets*), então submeteu-se a coluna a um fluxo ascendente do dióxido de carbono por 10 minutos. Dado o tempo, mediu-se novamente a massa do sistema estabelecendo assim o acréscimo de massa e o desempenho do material testado. O teste foi realizado quatro vezes. Na Tabela 4 estão apresentados dados da coluna.

Tabela 4. Dados da coluna de leito fixo

Dados do adsorvente (*Pellets 1:1*)	Densidade das partículas Adsorventes	2,0 g mL^{-1}
	Diâmetro médio das partículas adsorventes	2,5 mm
Dados do leito (com placas)	Diâmetro do leito: - Interno - Externo	1,2 cm 1,4 cm
	Altura do leito	4,8 cm
	Área do leito	20,34 cm^2
	Volume do leito	5,42 cm^3
	Massa (média) de adsorvente no leito (g)	3,6000 g
	Volume útil do leito (sem placas)	7,12 cm^3
Dados de operação	Pressão de operação	1 atm
	Temperatura do fluido na entrada do leito	25 °C
	Vazão do fluido na entrada do leito	1 L min^{-1} aproximadamente
	Tempo de operação	10 minutos
	Tempo de residência	0,32 s

Fonte: Autor próprio.

3.5.2. Teste Gravimétrico da Capacidade Adsortiva dos Materiais para Amônia (NH_3)

Realizaram-se os testes gravimétricos de adsorção de amônia (NH_3) com a MOF-Fe(BDC), a quitosana e com os *pellets (1:1) e pellets (2:1).* Antes do início dos testes os materiais foram colocados na estufa por 24 horas à temperatura de 100 °C para desobstruir os poros. Após em um frasco de vidro colocou-se 50 mg dos materiais, em seguida foi medida a massa do conjunto, determinando dessa maneira a massa

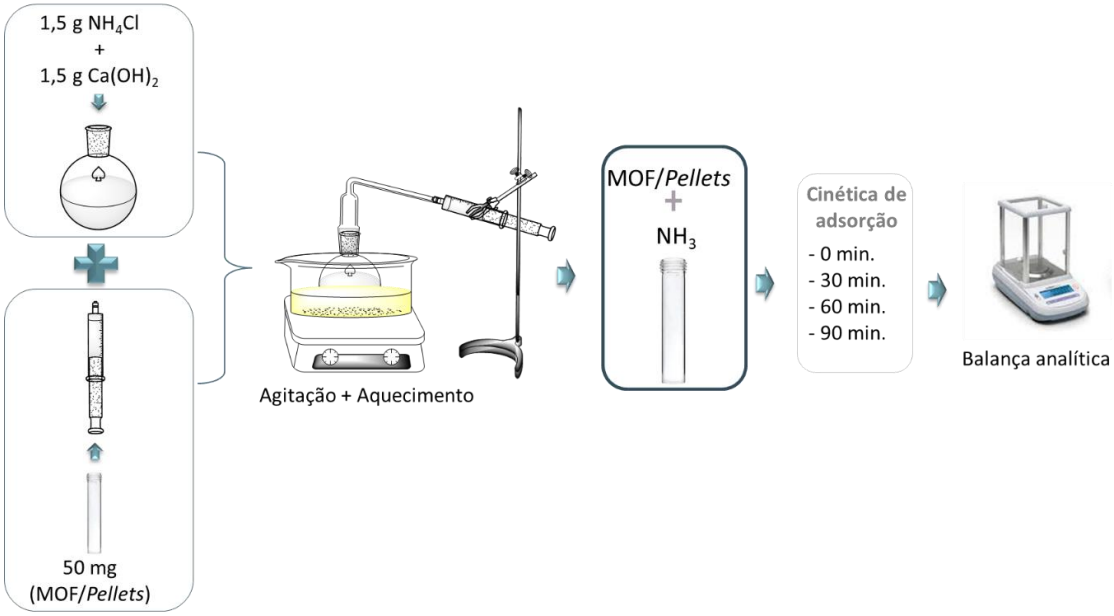
inicial do teste no tempo de 0 minutos. Para obter o gás NH_3 reagiu-se 1,5 g de cloreto de amônio (NH_4Cl) com 1,5 g de ($Ca(OH)_2$) de acordo com a equação 5.

$$2\ NH_4Cl(s) + Ca(OH)_2(s) \rightarrow 2\ H_2O(g) + 2\ NH_3(g) + CaCl_2(s) \qquad \text{Equação 5}$$

A partir das quantidades utilizadas é possível produzir até 0,680 g (680 mg) de NH_3, o que acredita-se ser suficiente para realizar o teste de adsorção. Os cálculos estequiométricos estão apresentados no Apêndice 1.

Os sólidos foram colocados em um balão de fundo redondo, e submeteu-se o conjunto a um banho de areia, aquecimento e agitação. No balão encaixou-se uma conexão para conduzir o gás até o recipiente em que estava o material, promovendo o contato entre a amônia e o material, e consequentemente a possibilidade de acontecer a adsorção. No mesmo instante começou a cronometrar o tempo. A cada 30 minutos corridos, durante 1 hora e 30 minutos, foi medida a massa do sistema, frasco de vidro mais material e gás adsorvido. Estabelecendo assim, o acréscimo de massa e a capacidade adsortiva do material testado. O teste foi realizado em triplicata para cada material sendo eles a MOF-Fe(BDC) e MOF-Fe(BDC)$_T$, quitosana, *Pellets* (1:1) e *Pellets*$_T$ (1:1), *Pellets* (2:1) e *Pellets*$_T$ (2:1). O esquema do teste de adsorção da amônia está representado na Figura 26.

Figura 26. Esquema do teste de adsorção de amônia



Fonte: Autor próprio.

3.5.3. Teste Gravimétrico da Capacidade Adsortiva dos Materiais pelo Óxido Nitroso (N_2O)

Os testes gravimétricos de adsorção do óxido nitroso (N_2O) (Air Products) foram realizados com a MOF-Fe(BDC), a quitosana e com os *pellets* produzidos. Realizou-se o mesmo procedimento descrito para o teste com o CO_2, descrito no item 3.5.1.

O teste foi realizado em triplicata para cada material sendo eles a MOF-Fe(BDC) e MOF-Fe(BDC)$_T$, quitosana, *Pellets* (1:1) e *Pellets*$_T$ (1:1), *Pellets* (2:1) e *Pellets*$_T$ (2:1).

Capítulo 4

Caracterização dos Materiais

4. CARACTERIZAÇÕES DOS MATERIAIS

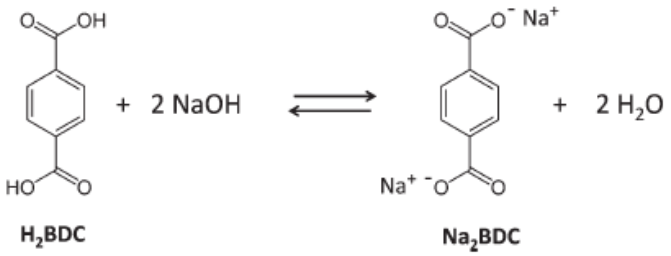
Neste trabalho realizou-se a síntese da MOF-Fe(BDC) em meio aquoso utilizando ferro (a partir do sal cloreto férrico) como centro metálico e o tereftalato (proveniente do ácido tereftálico) como ligante, sob aquecimento e refluxo por 24 horas.

Geralmente na síntese das MOFs são utilizados solventes orgânicos, que em sua maioria são tóxicos e prejudiciais para o meio ambiente. Sendo o solvente dimetilformamida (DMF) o mais empregado. Porém, a fim de sintetizar uma MOF via uma rota verde usou-se apenas água como solvente. Na qual empregou-se o tereftalato (BDC) como ligante e o ferro como centro metálico, por ser não tóxico, barato e de ampla disponibilidade. A MOF-Fe(BDC) foi sintetizada com o objetivo de testar a sua capacidade adsortiva em gases que causam a poluição atmosférica, como o CO_2, NH_3 e N_2O. A fim de ampliar a escala de aplicação desse material, aplicou-o na formação de *pellets* com o aglutinante natural quitosana, que é um biopolímero e pode ser obtido de fontes renováveis. Sendo que na rota de síntese dos *pellets* também utilizou-se somente água com solvente.

Na literatura há relatos de MOFs sintetizadas utilizando água e sais orgânicos (em vez de seus ligantes orgânicos protonados homólogos) como fontes de ligantes aniônicos, de modo que sua solubilidade e a etapa de desprotonação, que necessariamente ocorrem na formação de MOFs, sejam favorecidas em solução aquosa.[156]

Devido a solubilidade em água do ácido tereftálico (H_2BDC), que é um ligante muito utilizado em sínteses de MOFs, ser praticamente insignificante (0,0017 g/100 mL a 25 °C), pode-se obter o sal de sódio, tereftalato dissódico (Na_2BDC), a partir do ácido carboxílico disponível correspondente, seguindo a reação para a gerar o ânion ligante orgânico BDC^{2-} (Figura 27). Portanto, deve-se destacar que usar o tereftalato dissódico (Na_2BDC) na presença de uma fonte de metal solúvel pode levar à formação de MOFs por processos de precipitação/cristalização em água. [156]

Figura 27. Reação da formação do tereftalato dissódico em meio básico.



Fonte: Sánchez S. M et al., 2015.[156]

Flores *et al.*(2021)[70] e Dinh Du *et al.* .(2021)[74] realizaram um estudo da possível formação das MOFs MIL-53(Fe) e Fe-BDC respectivamente, em diferentes solventes, sendo que um destes solventes foi a água. Ambos trabalhos relataram que não foi possível formar as MOFs utilizando água como solvente, porém eles empregaram o ácido tereftálico como material de partida para obtenção do tereftalato, e como ele é praticamente insolúvel em água o material de interesse não é formado.

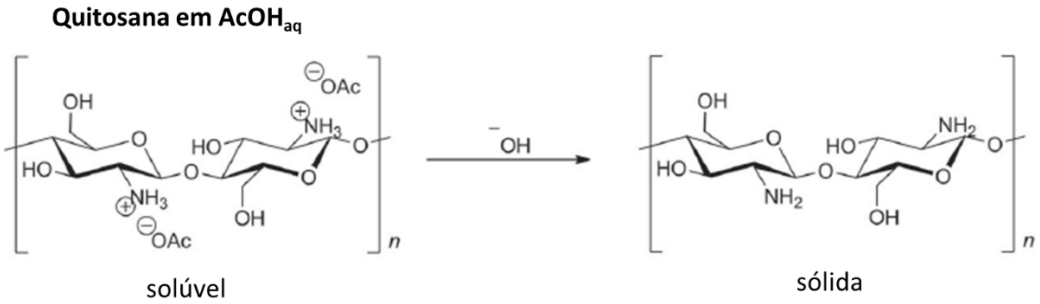
A MOF-Fe(BDC) sintetizada neste trabalho, devido à rota de síntese utilizada, poderia conter ácido tereftálico residual em seus poros. No entanto, com o intuito de reduzir os gastos energéticos, a princípio, utilizou-se a MOF-Fe(BDC) sem realizar um tratamento prévio, então sintetizou-se os *Pellets (1:1)* e os *Pellets (2:1)* com o objetivo de analisar a capacidade de adsorção dos gases dióxido de carbono, amônia e óxido nitroso. Eles foram caracterizados empregando-se as técnicas de Espectroscopia de absorção na região do infravermelho (FTIR), Análise Termogravimétrica (TG), Difração de Raios X (DRX) e Área Superficial (BET) e Volume de Poros (BJH). Apresentou-se também as imagens de Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) da MOF-Fe(BDC).

Posteriormente, para fins de comparação realizou-se o tratamento da MOF-Fe(BDC) com hidróxido de sódio para desobstrução dos poros (conforme descrito no item 3.2), e sintetizou-se novamente os *pellets*, denominados então *Pellets$_T$ (1:1)* e *Pellets$_T$ (2:1)* a partir da MOF-Fe(BDC)$_T$ tratada. Estes também foram caracterizados empregando-se Espectroscopia de absorção na região do infravermelho (FTIR) e Análise Termogravimétrica (TG).

4.1. Caracterização dos Materiais Antes do Tratamento da MOF-Fe(BDC)

Os *pellets* foram sintetizados utilizando a MOF-Fe(BDC) e o aglutinante natural quitosana, com o intuito de aumentar o tamanho das partículas para atuarem em uma escala maior. Pelo fato do precursor quitosana se ionizar em meio ácido, e assim se tornar solúvel em água, utilizou-se o ácido acético para a acidificação do meio, e com a MOF-Fe(BDC) em água formou-se uma emulsão. Após, foi realizada a neutralização da quitosana com uma solução de hidróxido de sódio, dessa forma ela foi convertida em uma molécula neutra, e então precipitou formando os *pellets* com a MOF-Fe(BDC).[148] Na Figura 28 são apresentadas as estruturas da quitosana acidificada e neutralizada.

Figura 28. Estrutura química da quitosana em meio ácido e após a neutralização



Fonte: Aud I. Spjelkavik, 2014. [148]

Na Figura 29 são apresentadas fotos dos materiais sintetizados e da quitosana. Na Tabela 5 são mostradas as características dos *pellets* sintetizados.

Figura 29. Fotos da quitosana, MOF-Fe(BDC), *Pellets* (1:1) e *Pellets* (2:1)

Fonte: Autor próprio.

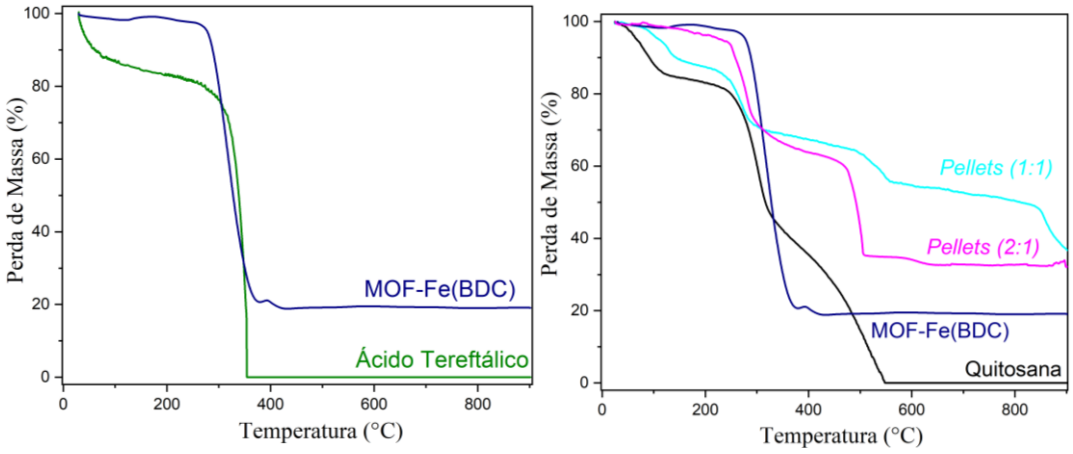
Tabela 5. Características dos pellets sintetizados

Materiais	*Pellets (1:1)*	*Pellets (2:1)*
Formato	Esferas irregulares com algumas pontas e orifícios	Esferas irregulares com alguns orifícios
Diâmetro	2,5 mm	1 mm
Densidade	2,0 g mL^{-1}	1,0 g mL^{-1}

4.1.1. Análise Termogravimétrica

As curvas termogravimétricas para a MOF-Fe(BDC) os *Pellets* (1:1) e (2:1) e seus precursores são apresentadas na Figura 30.

Figura 30. Análise termogravimétrica para: a- MOF-Fe(BDC); b - os *Pellets* (1:1), *Pellets* (2:1) e seus precursores



(a) **(b)**

Na curva TG do ácido tereftálico (Figura 30-a) observam-se duas perdas significativas de massa. A 100 °C ocorre a primeira perda de aproximadamente 10% da massa total, referente à água de hidratação. A segunda perda de massa, de aproximadamente 90%, se inicia a partir de 260 °C até 350 °C, referente à oxidação completa do ácido tereftálico, com a formação de gás carbônico (CO_2) e água (H_2O), com 0% de massa residual.[157,158]

Na curva referente à MOF-Fe(BDC) (Figura 30-a) em aproximadamente 260 °C inicia a perda de massa do ligante tereftalato utilizado na síntese, que se oxida até 375 °C. Isso mostra que a estrutura é estável até 260 °C, e então inicia-se seu colapso. É possível verificar também a presença de uma massa residual de 18% da massa inicial devido aos óxidos metálicos formados, provavelmente óxido de ferro.[70,156–159]

A temperatura em que as estruturas das MOFs formadas por ferro e ácido tereftálico se colapsam (inicia a perda do ligante) varia, e depende da razão molar

dos reagentes, da temperatura em que o material foi sintetizado e ainda do tempo de síntese. Nas curvas TG da MOF MIL-53(Fe), a saída do ligante pode iniciar a 265 °C ou 300 °C e ocorre até 410 °C.[72,159] Nas análises termogravimétricas da estrutura da MIL-101(Fe) o início da decomposição do ligante pode ocorrer a 250 °C[78], ou a 100 °C[72], e ainda a 350 °C até 500 °C.[70] Já a saída do ligante na estrutura MIL-88B(Fe) pode iniciar na faixa de temperatura de 380 °C a 440 °C.[157] A MOF-Fe(BDC) sintetizada neste trabalho apresentou-se estável até 260 °C temperatura em que iniciou-se a perda do ligante tereftalato, estabilidade bem parecida com a da estrutura MIL-53(Fe) em que a perda do ligante BDC iniciou a 265 °C.[159]

Na curva TG da quitosana (Figura 30-b) é possível identificar três principais perdas de massa. O primeiro evento ocorre em aproximadamente 62 °C com uma perda de 15% de massa total que corresponde à desidratação, isto é, a perda de moléculas de água adsorvidas ou fracamente ligadas à cadeia polimérica. Após, são observados dois eventos consecutivos, o segundo em aproximadamente 325 °C com perda de 35% de massa da quitosana, quando se inicia a decomposição do biopolímero. E em aproximadamente 565 °C, o terceiro com perda total da massa que resta do material, atribuída a sua completa decomposição térmica.[133,140,146,160]

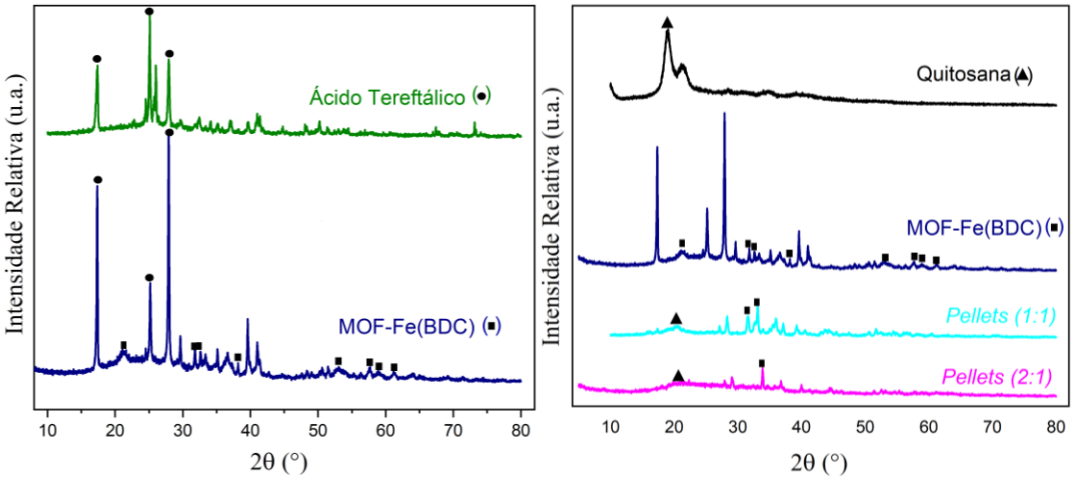
Na curva termogravimétrica dos *pellets* (1:1) e *pellets* (2:1) (Figura 30-b), é possível identificar que a primeira perda de massa ocorre em aproximadamente 125 °C e 135 °C, com perda de 10% e 6% da massa total referente a moléculas de água adsorvidas no material, respectivamente. O segundo evento ocorre em aproximadamente 270 °C e 288 °C com perda de 20% e 34% respectivamente da massa total que pode estar relacionado com a oxidação do tereftalato presente na MOF-Fe(BDC). Já a terceira e quarta perdas acontecem em aproximadamente 555 °C e 490 °C com perda de 20% e 25% de massa, e em aproximadamente 857 °C e 604 °C com perda de 19% e 3% da massa total, respectivamente. Estes dois últimos eventos podem estar atribuídos, ao início da decomposição do biopolímero e consecutivamente a sua completa decomposição, pois a quitosana é uma molécula orgânica. É possível observar também uma massa residual de 36% na TG dos *pellets* (1:1) e 32% na TG dos *pellets* (2:1), maior que os resíduos obtidos da TG da MOF-Fe(BDC).

No processo de síntese dos *pellets* é utilizada a solução de gelificação de NaOH, acredita-se que essa solução de gelificação também realiza a lavagem da MOF-Fe(BDC) retirando todo excesso de BDC presente na estrutura. Por isso, os *pellet*s apresentaram uma massa residual maior que a MOF-Fe(BDC) não tratada, pois a retirada de BDC em excesso aumentou a proporção de ferro na estrutura, e consequentemente a quantidade de óxidos de ferro como resíduos. E na TG da MOF-Fe(BDC) não tratada, como apresenta excesso de BDC não é possível calcular a porcentagem real de resíduo.

4.1.2. Difração de Raios X

Na Figura 31 são apresentados os difratogramas de Raios X para a MOF-Fe(BDC), para os *pellets (1:1) e (2:1)* e seus precursores.

Figura 31. Padrões de difração de raios X para: a- MOF-Fe(BDC) e ácido tereftálico; b- *Pellets (1:1), Pellets (2:1)* e seus precursores



Os padrões de difração de Raios X do ácido tereftálico (Figura 31-a) exibem picos de difração com maior intensidade em 2θ = 17,3°, 25,0°, 27,9°, característicos do H_2BDC.[70,74,161,162] Os padrões de difração também foram identificados utilizando

do banco de dados (PDF 2) do software Xpowder® de maneira satisfatória com o *cards* JPDS 22-1921.

Os padrões de difração de Raios X da MOF-Fe(BDC) apresentaram os picos de difração com maior intensidade em 2θ = 17,3°, 25,1°, 27,9°, coincidentes com os picos de difração típicos para o H_2BDC. Esta evidência indica que uma quantidade de H_2BDC não reagiu, ou seja, está livre. Entretanto o material apresenta picos de difração menos intensos em 2θ = 21,1°, 31,7°, 32,6°, 38,1°, 53,1°, 57,6°, 58,9°, 61,2°, que indicam a formação de um novo material. Entretanto esses picos não corresponderam as MOF de ferro e BDC vistas na literatura atualmente.

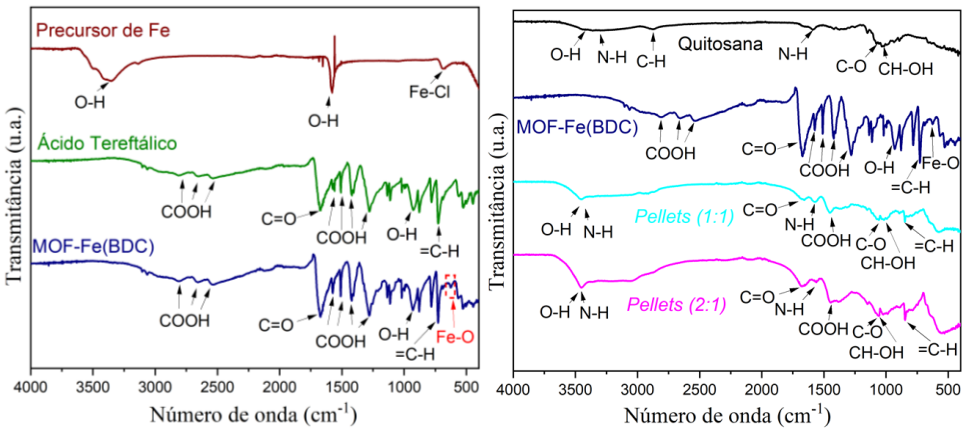
Os padrões de difração para a quitosana apresentado na (Figura 31-b) mostrou-se semelhante aos descritos na literatura. [136,146,147] É possível ver o padrão de uma estrutura amorfa, exibindo somente um pico largo em cerca de 2θ = 20,4°. Os padrões de difração de raios X dos *pellets (1:1) e (2:1)* (Figura 31-b), exibiram um pico largo em cerca de 2θ = 20,4° e 2θ = 20,5° respectivamente, mostrando uma característica semelhante à quitosana.[136,146,147] Foi possível observar também alguns picos que podem ser atribuídos à estrutura cristalina da MOF-Fe(BDC), em 2θ = 31,7°, 32,9°; e em 2θ = 33,7° respectivamente. Portanto, observa-se uma mudança no perfil do padrão de difração dos *pellets* comparado com os precursores, indicando a formação de um novo material. Os picos de difração exibidos por esse novo material também não correspondem aos picos de difração dos óxidos de ferro Fe_3O_4, Fe_2O_3, FeO citados na literatura.[69,70,72,74,162–164]

Os padrões de difração de raios X dos *pellets* não apresentaram os picos intensos do ácido tereftálico, indicando assim que a solução de gelificação de NaOH usada no processo de formação dos materiais, também retirou o excesso de BDC da MOF-Fe(BDC).

4.1.3. Espectroscopia de absorção na região do Infravermelho

A MOF-Fe(BDC), os *pellets* de diferentes proporções e seus precursores foram analisados por espectroscopia de absorção na região do infravermelho, e os resultados estão indicados na Figura 32.

Figura 32. Espectros de absorção na região do infravermelho para: a- MOF-Fe(BDC); b - *Pellets* (1:1), *Pellets* (2:1), e seus precursores



No espectro referente ao precursor de ferro, $FeCl_3$ (Figura 32-a), é possível verificar uma banda próxima ao número de onda 3420 cm^{-1} característica da deformação angular das ligações O–H, outra banda próxima ao número de onda 1635 cm^{-1} referente às vibrações de estiramento também das ligações H–O, indicando assim a presença das moléculas de água coordenadas ao ferro.[165] É possível observar uma banda próxima ao número de onda 685 cm^{-1} devido às vibrações transversais das ligações de Fe–Cl. [165,166]

No espectro do ácido tereftálico (Figura 32-a) as bandas nos números de onda 2815 cm^{-1}, 2648 cm^{-1}, 2540 cm^{-1}, 1563 cm^{-1}, 1512 cm^{-1}, 1417 cm^{-1}, e 1280 cm^{-1} correspondem às vibrações do alongamento assimétrico dos grupos carboxílicos (COOH). A banda no número de onda 1671 cm^{-1} é atribuída às vibrações da ligação dupla da carbonila (C=O). Percebe-se também a banda no número de 729 cm^{-1} que

corresponde às vibrações de flexão do anel aromático (=C-H). E a banda no número de onda 925 cm^{-1} é referente à vibração da flexão do grupo hidroxila (O-H).[74,158,161]

O espectro de absorção na região do infravermelho referente a MOF-Fe(BDC) é mostrado na Figura 32-a. É possível identificar bandas presentes do ácido tereftálico, já que foi o ligante utilizado na síntese da MOF-Fe(BDC), nos números de onda 2800 cm^{-1}, 2656 cm^{-1}, 2540 cm^{-1}, 1577 cm^{-1}, 1512 cm^{-1}, 1425 cm^{-1}, e 1280 cm^{-1}, as quais correspondem as vibrações do alongamento assimétrico dos grupos carboxílicos (COOH). Verifica-se, a banda no número de onda 1671 cm^{-1}, que é atribuída às vibrações da ligação dupla da carbonila (C=O). Há também a banda no número de 729 cm^{-1}, que corresponde às vibrações de flexão do anel aromático (=C-H). Há ainda a banda no número de onda 932 cm^{-1}, referente à vibração da flexão do grupo hidroxila (O-H).[74,158,161]

Observa-se ainda uma banda no número de onda 620 cm^{-1}, que não aparece no espectro do ácido tereftálico. Essa banda apresenta-se localizada dentro da faixa que normalmente aparecem as bandas de coordenação entre o Fe-O das estruturas metalorgânicas descritas na literatura e é um indício que a estrutura metalorgânica foi formada**.** A banda de maior importância que indica a formação da ligação metal-oxo entre o grupo carboxílico do ligante e o Fe(III), e consequentemente a presença da estrutura metalorgânica, já foi relatada na literatura na faixa de números de onda de 500 cm^{-1} a 700 cm^{-1}.[69,74,79,164,167] Esta banda no número de onda 620 cm^{-1} que corresponde à possível coordenação Fe-O no espectro FTIR da MOF-Fe(BDC) sintetizada neste trabalho, apresentou-se em uma região semelhante a também banda de coordenação Fe-O no espectro FTIR da MIL-Fe(101), que apareceu no número de onda 590 cm^{-1}.[79]

No espectro da quitosana (Figura 32-b) é possível verificar uma banda larga no número de onda 3.400 cm^{-1} aproximadamente, referente ao estiramento axial do O–H sobreposta à banda de estiramento N–H. Observa-se a banda no número de onda 2870 cm^{-1} que indica o estiramento C–H. Além da banda no número de onda 1590 cm^{-1}, aproximadamente, que está associada ao estiramento N–H do grupo amida. Percebe-se também a banda de número de onda 1073 cm^{-1}, que indica o estiramento dos grupos C–O e CH–OH.[130,140,147,160]

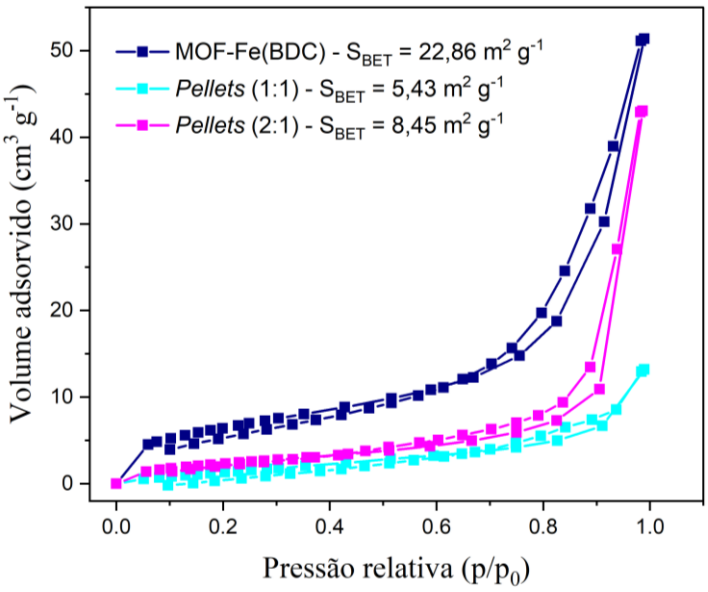
A Figura 32-b apresenta os espectros de absorção na região do infravermelho dos *pellets* sintetizados em que é possível observar bandas referente à MOF-Fe(BDC) e à quitosana. A banda no número de onda 3450 cm^{-1} aproximadamente, é atribuída ao estiramento axial do O–H sobreposta à banda de estiramento N–H da quitosana. No número de onda 1670 cm^{-1}, aproximadamente, verifica-se a banda atribuída às vibrações da ligação dupla da carbonila (C=O) da rede metalorgânica. No número de onda 1560 cm^{-1}, aproximadamente, está uma banda associada ao estiramento N–H do grupo amida também do aglutinante. Já a banda no número de onda 1445 cm^{-1}, aproximadamente, corresponde às vibrações do alongamento assimétrico dos grupos carboxílicos (COOH) da MOF-Fe(BDC). Verifica-se também uma banda larga no número de onda 1035 cm^{-1}, aproximadamente, que indica o estiramento dos grupos C–O e CH–OH presentes na quitosana. No número de onda 845 cm^{-1} há uma banda que corresponde às vibrações de flexão do anel aromático (=C-H).

Com as análises termogravimétricas e da difração de raios X dos *pellets*, foi possível inferir que a solução de gelificação de NaOH usada na síntese desses materiais também retirou todo excesso de ácido tereftálico da MOF-Fe(BDC). No entanto, nos espectros FTIR dos *pellets* é possível ver bandas referentes ao BDC, o que indica que esse BDC faz parte da estrutura da rede metalorgânica.

4.1.4. Área Superficial (BET) e Volume de Poros (BJH)

Na Figura 33 são apresentadas as isotermas de adsorção/dessorção de N_2 na temperatura de 273 K e para a MOF-Fe(BDC) e os *pellets* (1:1), *pellets* (2:1), respectivamente.

Figura 33. Isoterma de adsorção/dessorção de N_2 para a MOF-Fe(BDC), *Pellets* (1:1) e *Pellets* (2:1)



A isoterma de adsorção e dessorção foi identificada como tipo IV para a MOF-Fe(BDC) e os *pellets*. As isotermas do tipo IV são típicas de materiais mesoporosos, em que a curva de adsorção apresenta histerese (fenômeno que ocorre devido à diferença entre as curvas de adsorção e dessorção), e os volumes de adsorção tendem a um valor finito, indicando poros preenchidos.[5,6,117] A área específica encontrada, com o método BET, foi de 22,86 $m^2\ g^{-1}$ para a MOF-Fe(BDC), para os *pellets* (1:1) a área específica obtida foi 5,43 $m^2\ g^{-1}$ e para os *pellets* (2:1) foi 8,45 $m^2\ g^{-1}$. A área específica dos *pellets* foi reduzida quando comparada com a MOF-Fe(BDC), o que era esperado com a adição do aglutinante, pois ele obstrui os poros da MOF-Fe(DBC).[14,168] E os *pellets* (2:1) obtiveram uma área específica maior que os *pellets* (1:1), o que também era previsto já que os primeiros têm maior teor de MOF-Fe(BDC).

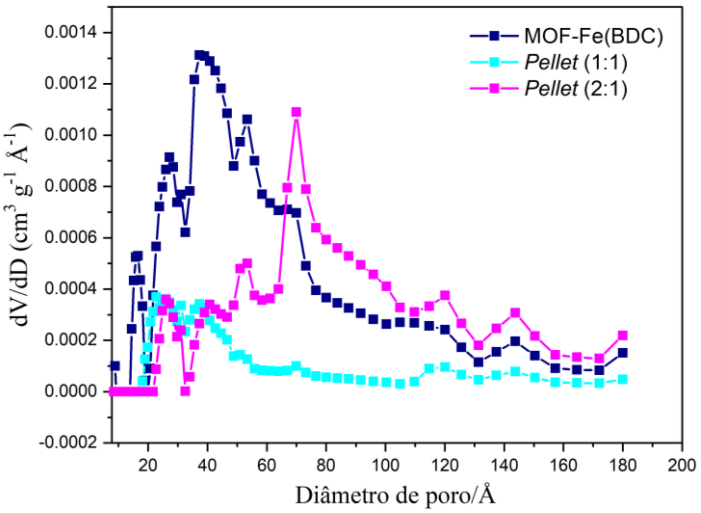
A princípio, com a intenção de diminuir os gastos energéticos, a MOF-Fe(BDC) foi utilizada sem realizar tratamento prévio. No entanto, foi realizado o BET da MOF-Fe(BDC) tratada, e sua área aumentou para S_{BET} = 127,0 $m^2\ g^{-1}$, o que indica que os poros do material sem tratamento estão obstruídos com excesso de ácido tereftálico. Para a limpeza dos poros da MOF, o tratamento foi realizado com hidróxido de sódio (NaOH) 0,1%.

Apesar de uma das características marcantes das MOFs ser o fato delas possuírem áreas superficiais grandes, algumas MOFs citadas na literatura não dispõem dessa propriedade. A MOF Co-BDC possui área superficial de 21,7 $m^2 g^{-1}$,[169] a MOF MIL-88 pode apresentar áreas superficiais menores que 30 $m^2 g^{-1}$.[170] As redes metalorgânicas compostas por ferro e ácido tereftálico como a MIL-53(Fe) dependendo das condições da síntese como, temperatura, razão molar dos reagentes, solvente e tempo de reação pode adquirir uma área superficial que varia de 5,5 $m^2 g^{-1}$ a 89,7 $m^2 g^{-1}$.[69,74,159,164,167,171] A MIL-101(Fe) também pode ter área pequena de 125 $m^2 g^{-1}$.[72] A área superficial da MIL-88B(Fe) pode variar de 19,8 $m^2 g^{-1}$ a 222,8 $m^2 g^{-1}$ também dependendo das condições de síntese.[157] A área superficial da MOF-Fe(BDC) (S_{BET} = 127,0 $m^2 g^{-1}$), apesar de ser considerada uma área pequena, corresponde às áreas das redes metalorgânicas relatadas anteriormente. Sendo que as estruturas MIL-53(Fe), MIL-88B(Fe) e MIL-101(Fe) também são compostas por Fe e BDC, e podem apresentar áreas menores que a MOF-Fe(BDC). Portanto a área superficial encontrada para a estrutura sintetizada neste trabalho condiz com as áreas das redes metalorgânicas de ferro e BDC encontradas na literatura, mais um indício da formação de uma MOF.

Zhao *et. al.* (2020)[125] sintetizaram *pellets* de várias MOFs com o aglutinante quitosana para adsorção de antibióticos em água. A área superficial dos *pellets* de quitosana pura foi de 15,3 $m^2 g^{-1}$. As áreas superficiais dos *pellets* formados com as MOFs e quitosana foram (na ordem da maior para a menor): (S_{BET} ZIF-8 = 1209 $m^2 g^{-1}$) ZIF-8-quitosana 221,4 $m^2 g^{-1}$ > (S_{BET} ZIF-67 = 1470 $m^2 g^{-1}$) ZIF-67-quitosana 163,7 $m^2 g^{-1}$ > (S_{BET} HKUST-1 = 1700 $m^2 g^{-1}$) HKUST-1-quitosana 156,0 $m^2 g^{-1}$ > (S_{BET} Fe-BTC = 789 $m^2 g^{-1}$) Fe-BTC-quitosana 112,8 $m^2 g^{-1}$. Todos os *pellets* apresentaram área superficial menor que suas respectivas MOFs puras. É possível ver também que a rede metalorgânica de ferro apresentou a menor área superficial em relação as outras MOFs, tanto o pó da Fe-BTC puro quanto o seu respectivo *pellet*. Entretanto o artigo diz que apesar da MOF de ferro ter menor área, ela apresenta a segunda maior capacidade adsortiva pelo poluente, sendo (na ordem da maior para a menor): ZIF-8-quitosana > Fe-BTC-quitosana > HKUST-1-quitosana > ZIF-67-quitosana.[125]

A distribuição de poros BJH para a MOF-Fe(BDC) e os *pellets* (1:1), *pellets* (2:1) são apresentadas na Figura 34.

Figura 34. Distribuição de poros BJH para a MOF-Fe(BDC), *Pellets* (1:1) e *Pellets* (2:1)



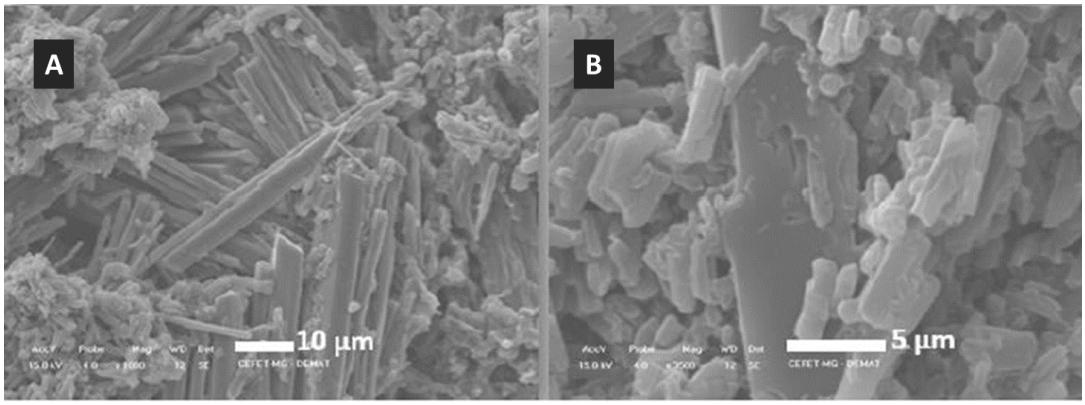
Os materiais apresentaram poros na ordem de mesoporos, bastante heterogêneos. A MOF-Fe(BDC) mostrou majoritariamente o diâmetro de poro perto de 37 Å, além de 52, 27 e 16 Å, essa variação do tamanho dos poros da MOF-Fe(BDC) se deve à obstrução dos poros com excesso de ácido tereftálico.

Os *pellets* (1:1) apresentaram diâmetro de poros majoritariamente em 38 e 22 Å e os *pellets* (2:1) exibiram majoritariamente o diâmetro de poro perto de 22 Å, 40, 52 e 70 Å. Apesar de os *pellets* não terem excesso de BDC devido à remoção pela solução de gelificação, eles também apresentaram tamanhos de poros variados, devido à heterogeneidade dos materiais.

4.1.5. Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

As imagens de microscopia eletrônica de varredura obtidas em diferentes ampliações da MOF-Fe(BDC) estão apresentadas na Figura 35.

Figura 35. Imagens MEV da MOF-Fe(BDC)



As imagens da Figura 35 mostram que a MOF-Fe(BDC) apresenta morfologia em forma de haste, de tamanhos variados, superfície lisa, com trincas/fraturas, e pequenas partículas aderidas à superfície. A morfologia da MOF-Fe(BDC) sintetizada neste trabalho é bem parecida com a da MOF MIL-53(Fe) de acordo com a literatura.[74,164,167] E as redes metalorgânicas MIL-88B(Fe) também podem apresentar estrutura em formato de bastão, cujo tamanho depende da temperatura e tempo de síntese.[76]

Du. D *et al.* (2021)[74] relata que não foi possível formar a MOF utilizando água como solvente. As imagens de microscopia mostram que o material obtido, possui uma estrutura com formato de cubos que provavelmente são aglomerados de óxidos de ferro. A MOF-Fe(BDC) sintetizada neste trabalho apresentou morfologia semelhante às redes metalorgânicas da literatura. Além do mais, na síntese da MOF-Fe(BDC) em água, o ligante usado foi o ânion orgânico BDC^{2-}, já que o ácido tereftálico foi desprotonado. Portanto, as caracterizações realizadas indicam que o material obtido pode ser uma rede metalorgânica.

4.2. Caracterização dos Materiais Após o Tratamento da MOF-Fe(BDC)

Devido a MOF-Fe(BDC) sintetizada conter excesso de ácido tereftálico, que causavam obstrução de poros, realizou-se o tratamento da mesma com uma solução de NaOH (0,1% m/v) para removê-lo. Após, sintetizou-se novamente os *Pellets*$_T$ *(1:1)* e *Pellets*$_T$ *(2:1)* com a MOF-Fe(BDC)$_T$ tratada com o intuito de verificar se a

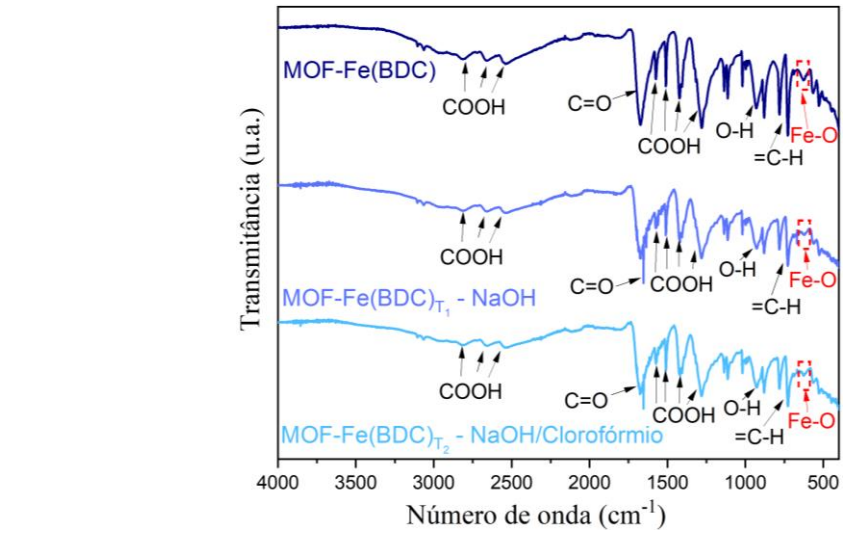
capacidade adsortiva do material mudaria. A MOF-Fe(BDC)$_T$ tratada e os *Pellets$_T$ (1:1)* e *(2:1)* foram caracterizados empregando-se as técnicas de Espectroscopia de absorção na região do infravermelho (FTIR) e Análise Termogravimétrica (TG).

No entanto, no procedimento de formação dos *pellets* é empregada uma solução de gelificação de NaOH (5% m/m), na qual acredita-se que também realizou a lavagem da MOF-Fe(BDC) retirando todo excesso de BDC dos poros do material. Assim a pré-lavagem da rede metalorgânica para a posterior síntese dos *pellets* não fez diferença.

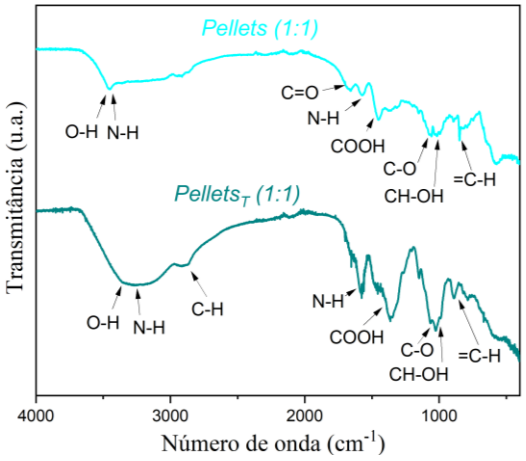
4.2.1. Espectroscopia de absorção na região do Infravermelho

Os materiais tratados, MOF-Fe(BDC)$_T$, *Pellets$_T$ (1:1) e (2:1)* foram analisados por espectroscopia de absorção na região do infravermelho, e os resultados estão indicados na Figura 36.

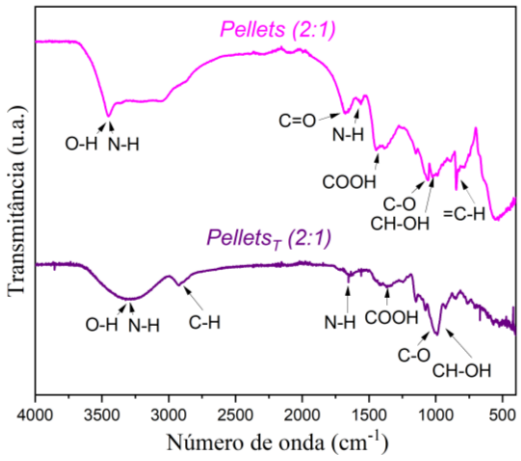
Figura 36. Espectros de absorção na região do Infravermelho para: a- MOF-Fe(BDC), MOF-Fe(BDC)$_{T1}$, e MOF-Fe(BDC)$_{T2}$; b- *Pellets* (1:1), e *Pellets*$_T$ (1:1); c- *Pellets* (2:1), e *Pellets*$_T$ (2:1);



(a)



(b)



(c)

A MOF-Fe(BDC) foi tratada com uma solução de hidróxido de sódio, a fim de verificar se teria alguma melhoria no processo, uma parte do material foi lavado com clorofórmio após a lavagem com água. Os espectros na região do infravermelho para MOF-Fe(BDC) antes de realizar o tratamento, para a MOF-Fe(BDC)$_{T1}$ tratada apenas com hidróxido de sódio, e a MOF-Fe(BDC)$_{T2}$ tratada com hidróxido de sódio e clorofórmio são mostrados na Figura 36-a. Comparando os espectros da MOF-

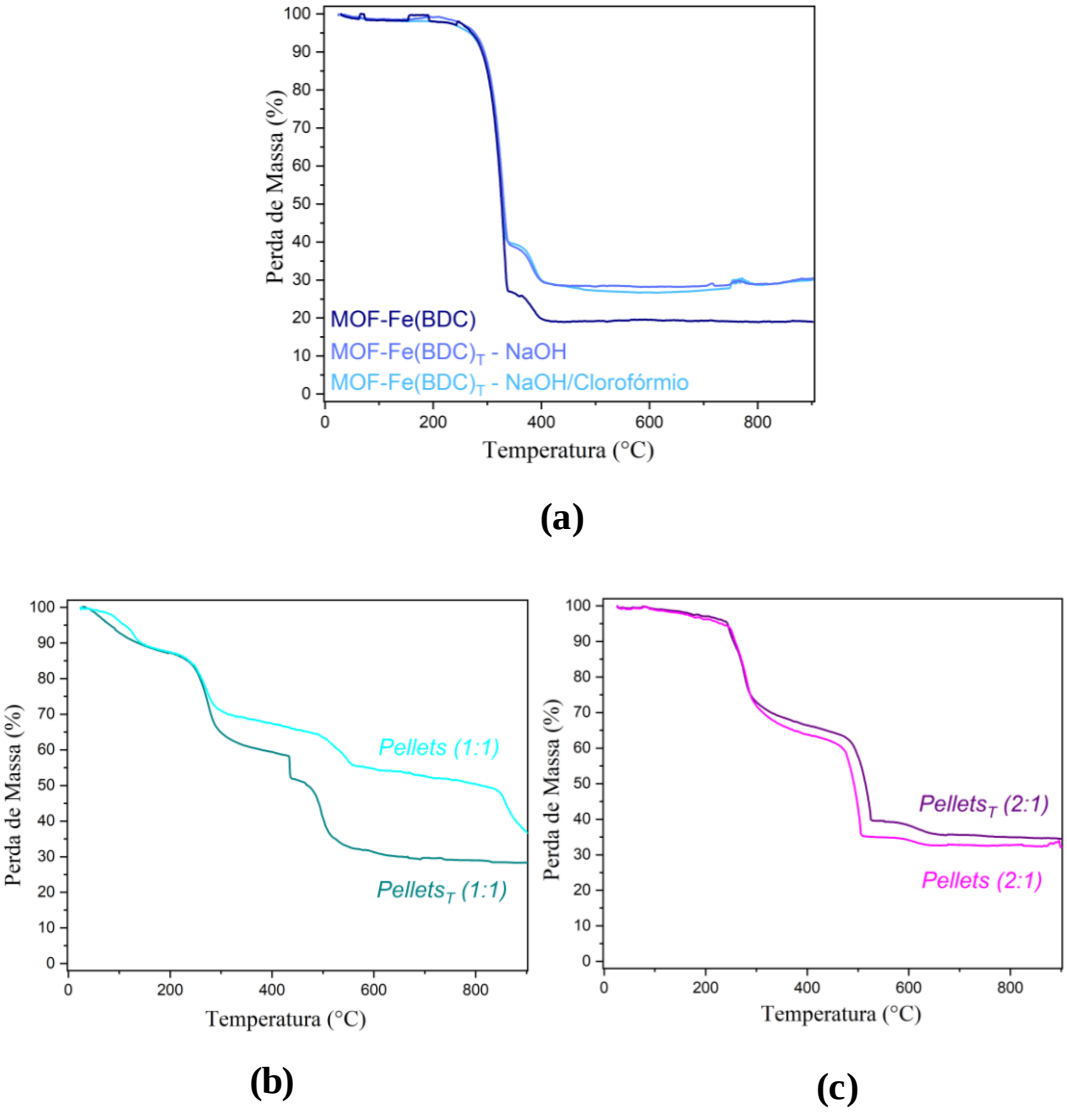
Fe(BDC) tratada e não tratada, é possível ver que todas as bandas presentes no espectro do material não tratado estão nos espectros dele tratado, demonstrando que o método usado para retirar o excesso de ácido tereftálico, com adição ou não do clorofórmio, não danificou a estrutura.

Os espectros FTIR para os *Pellets$_T$ (1:1)* e *Pellets (1:1)* são apresentados na Figura 36-b. E na Figura 36-c são mostrados os espectros FTIR para os *Pellets$_T$ (2:1)* e *Pellets (2:1)*. Comparando os espectros dos *pellets* tratados e não tratados é possível ver que eles são semelhantes, com algumas bandas menos e outras mais intensas, mas bem parecidos. Nos espectros dos *pellets* tratados não foi possível ver a banda no número de onda 1671 cm^{-1} aproximadamente que é atribuída às vibrações da ligação dupla da carbonila (C=O). E apareceu uma pequena banda no número de onda 2900 cm^{-1} aproximadamente que indica o estiramento C–H da quitosana. Assim o tratamento realizado na MOF-Fe(BDC) não modificou a estrutura dos *pellets*.

4.2.2. Análise Termogravimétrica

Os materiais tratados, MOF-Fe(BDC)T, PelletsT (1:1) e (2:1) foram caracterizados via análise termogravimétrica, e os resultados estão indicados na Figura 37.

Figura 37. Análise termogravimétrica para: a- MOF-Fe(BDC), MOF-Fe(BDC)$_{T1}$, e MOF-Fe(BDC)$_{T2}$; b- *Pellets* (1:1), e *Pellets*$_T$ (1:1); c- *Pellets* (2:1), e *Pellets*$_T$ (2:1)



As curvas termogravimétricas para MOF-Fe(BDC) antes de realizar o tratamento, para a MOF-Fe(BDC)$_{T1}$ tratada apenas com hidróxido de sódio, e a MOF-Fe(BDC)$_{T2}$ tratada com hidróxido de sódio e clorofórmio são apresentadas na Figura 37-a. Comparando as curvas das estruturas, é possível ver que na curva referente a MOF-Fe(BDC) não tratada, que contém excesso de ácido tereftálico, há uma massa residual de 18% da massa inicial, devido aos óxidos metálicos formados provavelmente óxido de ferro.[157,158] Já as curvas referentes às MOF-Fe(BDC)$_{T1}$ e

MOF-Fe(BDC)$_{T2}$ apresentaram uma massa residual maior, 28% da massa inicial, indicando que parte do BDC que estava em excesso no material foi removido. Pois aumentou a proporção de ferro. É possível ver que a lavagem não alterou a estrutura do material, removeu parte do ácido tereftálico que estava em excesso, e o clorofórmio usado após a lavagem com água não aumentou a eficiência do tratamento, pois a MOF-Fe(BDC)$_{T1}$ e MOF-Fe(BDC)$_{T2}$ apresentaram a mesma quantidade de resíduos, por isso não é necessário utilizá-lo.

As redes metalorgânicas compostas pelo ferro e o ácido tereftálico descritas na literatura apresentam variadas proporções de resíduos nas curvas termogravimétricas. A MOF MIL-101(Fe) pode apresentar 24,37% de resíduos, a MIL-53(Fe) 37,82%.[73] E as TG da estrutura MIL-88B(Fe) podem apresentar massas residuais variando de 28,1 a 56,3%.[77] A curva da MOF-Fe(BDC) apresentou uma porcentagem de resíduos (28%) bem parecido com a quantidade de resíduos também formados na TG da MIL-88B(Fe), que foi de 28,1%.

Na Figura 37-b são mostradas as curvas termogravimétricas dos *Pellets$_T$ (1:1)* e *Pellets (1:1)*. A curva do *Pellets$_T$ (1:1)* apresentou-se diferente da curva do material não tratado, porém as duas apresentaram perdas de massa referentes a MOF-Fe(BDC) e a quitosana. É possível observar também que na curva dos *Pellets$_T$ (1:1)* obteve-se uma massa residual de 28%, mesma quantidade de resíduo presente na curva termogravimétrica da MOF-Fe(BDC)$_T$ tratada referente aos óxidos de ferro formado.

Na Figura 37-c são apresentadas as curvas termogravimétricas dos *Pellets$_T$ (2:1)* e *Pellets (2:1)*. A curva do *Pellets$_T$ (2:1)* apresentou-se similar a curva do material não tratado. É possível observar também uma massa residual de 34%, pouco maior que a quantidade de resíduo presente na curva termogravimétrica da MOF-Fe(BDC)$_T$ tratada. Assim pode-se dizer que além dos óxidos de ferro resultantes da MOF-(BDC)$_T$, há também um pouco do resíduo de hidróxido de sódio (NaOH) usado na síntese dos *pellets*.

Portanto, a partir das caracterizações realizadas foi possível inferir pelas análises TG da MOF-Fe(BDC), que o tratamento do material de fato removeu parte do ácido tereftálico em excesso, que a porcentagem de resíduos obtido e a estabilidade térmica do material está dentro da encontrada em MOFs Fe-BDC da

literatura. Com o DRX, foi possível observar que o material apresenta ácido tereftálico em excesso. Porém exibiu também alguns picos pouco intensos indicando a formação de um novo material. O espectro FTIR apresentado do material sintetizado neste trabalho, apesar de ser bem parecido com o espectro do ácido tereftálico, devido ao excesso deste componente no meio, exibiu uma pequena banda que pode ser atribuída à coordenação Fe-O indicando a formação da estrutura. E os espectros FTIR da MOF-Fe(BDC)$_T$ mostrou que o tratamento não alterou a estrutura do material. As análises BET mostraram que a área superficial apesar de pequena são comparáveis com as redes metalorgânicas descritas na literatura. E a análise de volume de poros BJH mostrou poros bem heterogêneos para a MOF-Fe(BDC) devido ao excesso de ácido tereftálico. A morfologia do material nas imagens MEV mostrou-se em formato de bastões, o que também coincide com a morfologia de algumas MOFs descritas na literatura.

Nas caracterizações dos *pellets (1:1) e (2:1)*, as análises termogravimétricas apresentaram perdas de massa que coincidem com os precursores, e que a solução de gelificação também retirou o excesso de BDC da MOF-Fe(BDC). O DRX apresentou-se partes amorfo devido à quitosana, picos referentes à estrutura metalorgânica, e não apresentou picos intensos de BDC indicando também que o excesso foi removido pela solução de gelificação. Os espectros FTIR apresentou bandas referentes à quitosana e ao BDC (mesmo após a retirada do excesso), indicando que ele está presente na estrutura do material. As análises BET mostraram a redução da área superficial dos *pellets* em relação a MOF-Fe(BDC), o que era esperado devido à adição do aglutinante na estrutura. E pela técnica BJH, foi possível observar que os *pellets* também apresentaram poros heterogêneos, apesar da solução de gelificação remover todo excesso de BDC, no entanto essa variação corresponde aos *pellets* de quitosana e MOF da literatura. Os *pellets* apresentaram evidências dos seus precursores indicando assim a formação de um novo material.

Capítulo 5

Aplicação dos Materiais

5. APLICAÇÕES DOS MATERIAIS

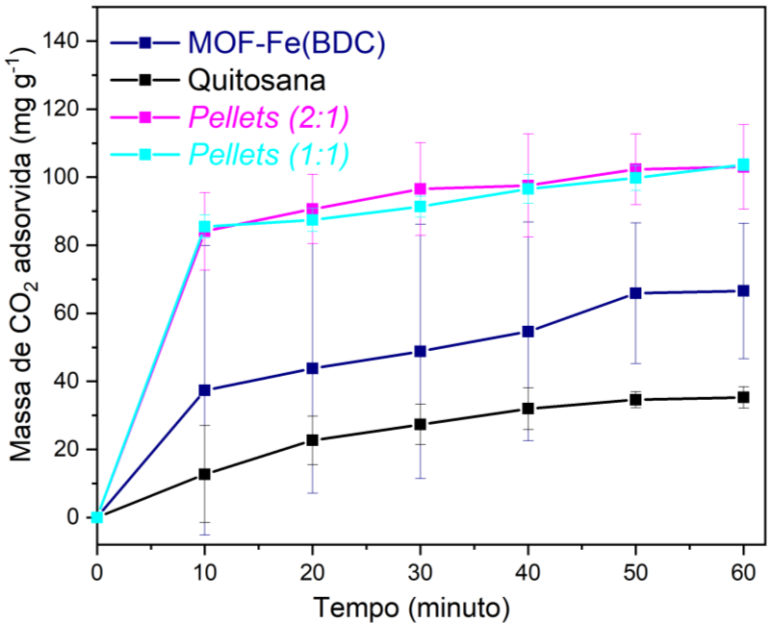
Os materiais sintetizados MOF-Fe(BDC), *Pellets (1:1)* e *Pellets (2:1)* não tratados e tratados, e a quitosana, foram aplicados em testes gravimétricos de adsorção dos gases poluentes dióxido de carbono (CO_2), amônia (NH_3) e óxido nitroso (N_2O), com o intuito de verificar a capacidade adsortiva dos materiais.

5.1. Teste de Adsorção: Dióxido de Carbono (CO_2)

5.1.1. Capacidade Adsortiva dos Materiais para CO_2: Antes do Tratamento

Na Figura 38 estão apresentados os resultados do teste adsortivo do poluente CO_2 pelos materiais MOF-Fe(BDC) sem tratamento, pelos *Pellets (1:1) e (2:1)* sintetizados sem realizar o tratamento prévio da MOF-Fe(BDC), e a quitosana.

Figura 38. Cinética de adsorção de gás carbônico na presença dos materiais sintetizados e os seus precursores



Na Figura 38 são apresentadas as quantidades em massa (miligrama – mg) em que 1 g de cada material testado adsorveu de CO_2. É possível observar que a quitosana adsorveu 35,20 mg g^{-1} de CO_2, a MOF-Fe(BDC) adsorveu de 66,60 mg g^{-1}, os *Pellets* (1:1) e *Pellets* (2:1) adsorveram 103,60 mg g^{-1} e

102,40 mg g^{-1} do gás poluente, respectivamente. Verifica-se então que os *pellets* foram mais eficientes que seus precursores, apesar da MOF-Fe(BDC) ter adsorvido uma quantidade considerável do poluente e maior que a quitosana. Os *pellets* mostraram atividades similares, uma vez que a adsorção de CO_2 foi bastante próxima para os dois materiais. A cinética de adsorção foi realizada por uma hora, durante esse tempo foi possível observar que o equilíbrio foi estabelecido.

Os *pellets* adsorveram maior quantidade do poluente em relação à MOF-Fe(BDC). Porém, era esperado o contrário pelo fato de o aglutinante empregado na síntese dos *pellets* obstruir os poros da MOF-Fe(BDC). Como já foi discutido nas caracterizações, devido à rota de síntese dos *pellets* empregar uma solução de hidróxido de sódio (NaOH) 5%, que é a solução de gelificação, a solução de NaOH reagiu com o ácido tereftálico em excesso na MOF-Fe(BDC), desobstruindo seus poros, tornando-os propícios para adsorver o dióxido de carbono e aumentando a capacidade adsortiva dos *pellets*.

As quantidades de CO_2 adsorvido em mg e mmol por grama de adsorvente são apresentadas na Tabela 6.

Tabela 6. Quantidade de CO_2 adsorvido por grama de material

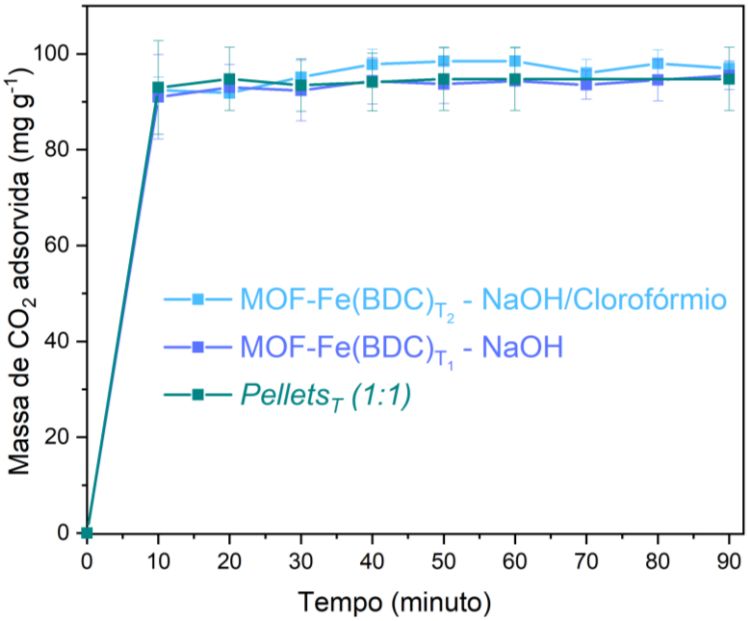
Material	Adsorção de CO_2 em mg g^{-1}	Adsorção de CO_2 em mmol g^{-1}
Quitosana	35,20	0,80
MOF-Fe(BDC)	66,60	1,51
Pellets (1:1)	103,60	2,35
Pellets (2:1)	102,40	2,33

Fonte: Autor próprio.

5.1.2. Capacidade Adsortiva dos Materiais pelo CO_2: Depois do Tratamento

Na Figura 39 estão apresentados os resultados do teste adsortivo do poluente CO_2 pelos materiais tratados, a MOF-Fe(BDC)$_{T1}$ tratada apenas com hidróxido de sódio, e a MOF-Fe(BDC)$_{T2}$ tratada com hidróxido de sódio e clorofórmio, e *Pellets$_T$ (1:1)* porque foram os mais eficientes como adsorvente do dióxido de carbono.

Figura 39. Cinética de adsorção de gás carbônico na presença da MOF-Fe(BDC)$_{T1}$, MOF-Fe(BDC)$_{T2}$, e *Pellets$_T$ (1:1)*



Na Figura 39 são apresentadas as quantidades em massa (miligrama – mg) em que 1 g de cada material testado adsorveu de CO_2. É possível observar que a MOF-Fe(BDC)$_{T1}$ adsorveu 95,60 mg g^{-1} de CO_2, a MOF-Fe(BDC)$_{T2}$ adsorveu de 97,00 mg g^{-1}, e os *Pellets$_T$* (1:1) adsorveram 94,80 mg g^{-1} do gás poluente. Verifica-se que as MOF-Fe(BDC)$_{T1}$ e MOF-Fe(BDC)$_{T2}$ apresentaram praticamente a mesma capacidade adsortiva do poluente, indicando assim que o clorofórmio não melhorou o processo de tratamento, por isso não é necessário utilizá-lo . As quantidades de CO_2 adsorvido em mg e mmol por grama de adsorvente são apresentadas na Tabela 7.

Tabela 7. Quantidade de CO_2 adsorvido por grama de material

Material	Adsorção de CO_2 em mg g^{-1}	Adsorção de CO_2 em mmol g^{-1}
MOF-Fe(BDC)$_{T1}$	95,60	2,17
MOF-Fe(BDC)$_{T2}$	97,00	2,20
Pellets$_T$ (1:1)	94,80	2,15

Fonte: Autor próprio.

A capacidade adsortiva da MOF-Fe(BDC)$_T$ pelo CO_2 aumentou em comparação com ela não tratada (Tabela 8) mostrando que o tratamento contribuiu na desobstrução dos poros do material. E o desempenho dos *pellets$_T$ (1:1)* foi o mesmo que dos *pellets (1:1)* não tratados, isso indica que o processo de gelificação durante a síntese dos *pellets*, no qual usa-se o NaOH, é suficiente para remover o ácido tereftálico em excesso da MOF-Fe(BDC). A cinética de adsorção foi realizada por 90 minutos, durante esse tempo é possível observar que o equilíbrio foi estabelecido.

Tabela 8. Capacidade adsortiva dos materiais pelo CO_2 em mmolg^{-1}

Adsorção de CO_2			
Não tratados		***Tratados***	
Materiais	**Adsorção**	**Materiais**	**Adsorção**
Pellets (1:1)	2,35	*Pellets$_T$ (1:1)*	2,15
Pellets (2:1)	2,33	MOF-Fe(BDC)$_{T1}$	2,17
MOF-Fe(BDC)	1,51	MOF-Fe(BDC)$_{T2}$	2,20
Quitosana	0,80		

Fonte: Autor próprio.

Na literatura há registros da capacidade adsortiva de algumas redes metalorgânicas, também formadas por ferro e ácido tereftálico, para dióxido de carbono. A MIL-101(Fe) possui uma área superficial de 125 m^2 g^{-1} (bem próxima à área superficial da MOF-Fe(BDC) sintetizada neste trabalho, S_{BET} = 127,0 m^2 g^{-1}), e adsorveu 0,23 mmol g^{-1} de CO_2. A MIL-53(Fe) com área superficial de 25 m^2 g^{-1} adsorveu 0,21 mmol g^{-1} do poluente, as isotermas de ambas foram realizadas a 1 bar e 25 °C.[72,73] Outro artigo mostra a adsorção gravimétrica de CO_2 (1 bar e 29 °C) pela rede metalorgânica MIL-88B(Fe) que apresenta uma área superficial de 400,4 m^{2}g^{-1}, e adsorveu 1,27 mmol g^{-1}.[77] Portanto MOF-Fe(BDC) sintetizadas neste trabalho apresentou uma melhor capacidade adsortiva após o tratamento (2,17 mmol g^{-1}) comparada com a redes metalorgânicas citadas.

Yang et. al (2019) [172] mostra a capacidade adsortiva de dióxido de carbono da MOF MIL-100(Cr) em pó e em *pellets* prensados. Antes dos testes, os dois materiais

foram ativados por 12 horas à temperatura de 150 °C sob vácuo. Na isoterma de CO_2 (1 bar e 25 °C) a MOF MIL-100(Cr) adsorveu 2,40 mmol g^{-1} de CO_2, e os *pellets* de MIL-100(Cr) prensados adsorveram 2,09 mmol g^{-1} de CO_2. Foi realizado também teste gravimétrico de adsorção de CO_2 para a MOF MIL-100(Cr) (1 bar e 25 °C), e ela adsorveu 1,80 mmol g^{-1} de CO_2. Este artigo também mostra a atividade de algumas MOFs comuns na literatura como adsorventes de CO_2 (Tabela 9).

Tabela 9. Atividade das MOFs como adsorventes de CO_2

Amostra	**Capacidade de CO_2 (mmol g^{-1}) 1 bar**	**T (°C)**
MOF-74-Mg	7,42	25
MOF-74-Co	6,96	23
MIL-100(Cr)250	5,80	25
MOF-74-Zn	5,45	23
MOF-74-Ni	4,72	25
UTSA-16	4,18	25
ZIF-78	2,67	25
UiO-66	2,17	25
MIL-101(Cr)	1,98	25
NH_2-MIL-53	1,51	25

Fonte: Yang et al., 2019.[172]

Ding et. al (2019)[173] mostram a adsorção de dióxido de carbono da estrutura orgânica covalente (COF) denominada COF-IL em pó, e dos materiais obtidos com o aglutinante quitosana, denominados respectivamente de quitosana-SH (anexada ao tiol) e COF-IL@quitosana. Na isoterma de CO_2 (1 atm e 298 K) o COF-IL adsorveu 2,67 mmol g^{-1} de CO_2, a quitosana-SH adsorveu 0,23 mmol g^{-1} do poluente, e os materiais COF-IL@quitosana adsorveram 1,16 mmol g^{-1} de CO_2.[173]

Comparando os resultados obtidos neste trabalho com os da literatura citados anteriormente, é possível observar que a MOF-Fe(BDC) sem tratamento e tratada, apesar de apresentar uma área superficial pequena de 22,86 m^2 g^{-1} e 127,0 m^2 g^{-1} respectivamente, mostrou uma capacidade adsortiva relevante do gás dióxido de carbono adsorvendo 1,51 mmol g^{-1} e 2,17 mmol g^{-1}. A MOF MIL-101(Cr) que tem

uma área superficial consideravelmente maior de 5.900 $m^2 g^{-1}$ [174] adsorveu 1,80 mmol g^{-1} de CO_2 no teste gravimétrico.[173]

Os *pellets* aqui obtidos apresentaram tiveram uma capacidade adsortiva maior do gás dióxido de carbono, quando comparado com os dados da literatura. Além disso, na literatura a capacidade adsortiva dos *pellets* contendo MOF em relação ao pó da MOF reduziu, seja com adição de aglutinante ou por prensagem, e neste trabalho a atividade dos *pellets* mantiveram parecidas com a da MOF-Fe(BDC) após o tratamento.

Quando o poro do adsorvente é grande o suficiente para permitir a passagem do gás componente, como os poros da MOF-Fe(BDC) sintetizada são maiores que o diâmetro cinético da molécula (definido como a distância intermolecular da aproximação mais próxima para duas moléculas colidindo com energia cinética inicial zero) de CO_2, que é 3,3 Å, a interação entre o adsorvato e a superfície do adsorvente é crucial para determinar a adsorção. A força da interação é decidida pelas características da superfície do adsorvente e pelas propriedades da molécula de adsorvato alvo, incluindo, mas não se limitando à polarizabilidade, suscetibilidade magnética, momento de dipolo permanente e momento de quadrupolo.

De acordo com *Li et. al.* (2009)[172], o uso de ligantes que contém carboxilato como 1,4-benzenodicarboxilatos (BDC) (que contém grupos polarizadores fortes como os ácidos carboxílicos), com cátions metálicos de alta valência como Fe^{3+} coordenativamente insaturados, grupos polares e elétrons π, podem dar origem a um campo elétrico induzindo um dipolo no CO_2. Além da interação dipolar induzida, o momento quadrupolar do CO_2 interagiria com o gradiente do campo elétrico, contribuindo ainda mais para a energia potencial de adsorção. Assim o CO_2 é adsorvido devido à diferença nas interações entre o adsorvato e a superfície do adsorvente, e o mecanismo de adsorção é o equilíbrio termodinâmico. Portanto, é uma possível explicação para a afinidade da MOF-Fe(BDC) em adsorver o poluente dióxido de carbono. Já o fato de a adição do aglutinante quitosana, apesar de obstruir os poros do material, ter um impacto insignificante na adsorção do CO_2. Uma possível justificativa se deve que, na estrutura desse aglutinante conter grupos aminas e amidas, o que pode acarretar fortes interações quadrupolares do CO_2 com os átomos de nitrogênio.[72,84,175]

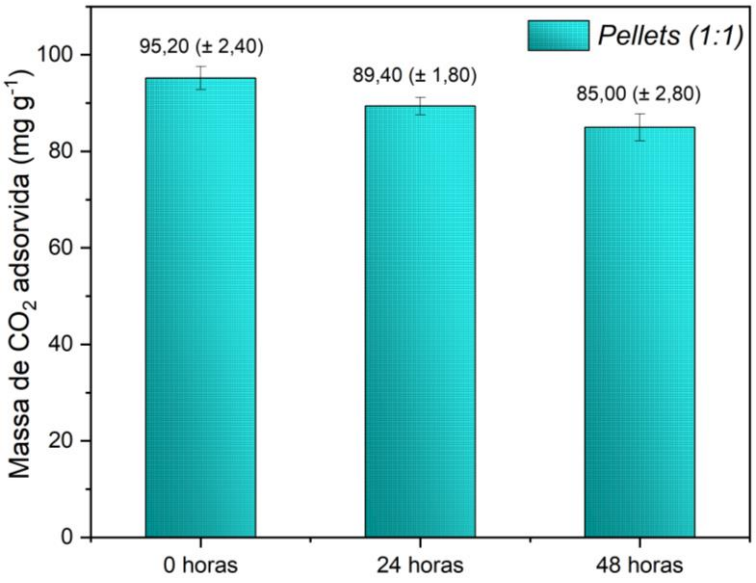
5.1.3. Teste de Estabilidade dos Pellets (1:1): adsorção de CO_2

O teste de estabilidade foi realizado para verificar se os *pellets (1:1)* seriam capazes de reter o gás poluente, para uma posterior dessorção e aproveitamento desse gás.

Assim no primeiro teste de adsorção, em que foi realizado com 1 g de material, os *pellets (1:1)* adsorveram 95,20 (± 2,40) mg g^{-1} do poluente, após 24 horas mediu-se a massa novamente, e o material retido era de 89,40 (± 1,80) mg g^{-1} perdendo 5,80 mg g^{-1} de CO_2. Após 48 horas os *pellets (1:1)* ainda conseguiram reter 85,00 (± 2,80) mg g^{-1}, perdendo mais 4,40 mg g^{-1} do gás adsorvido. Então após 48 horas o material manteve 89,3% do dióxido de carbono adsorvido. Na Figura 40 estão apresentados os resultados.

A capacidade dos *pellets (1:1)* em reter o CO_2 é importante por possibilitar a captura desse gás por dessorção, e sua posterior aplicação em indústrias alimentícias. O CO_2 é empregado na carbonatação de bebidas como refrigerantes, cervejas, e água gaseificada, pois contribui no aumento da vida útil desses produtos.[176]

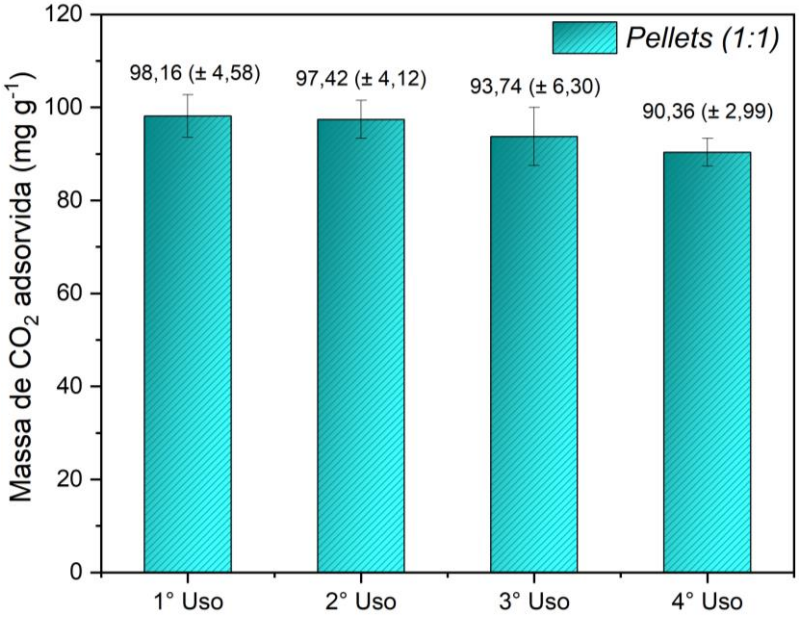
Figura 40. Retenção de CO_2 pelos *pellets (1:1)*



5.1.4. Testes de Reuso: Capacidade Adsortiva dos Pellets (1:1) pelo poluente CO_2

Realizou-se o teste de reuso dos *pellets (1:1)* a fim de verificar a reciclabilidade do material após vários ciclos de adsorção. Foram realizados 4 ciclos de adsorção-dessorção, e os resultados estão apresentados na Figura 41.

Figura 41. Testes de reuso para os *pellets (1:1)* na adsorção do CO_2



O gráfico da Figura 41 mostra que após o primeiro uso o material adsorveu 98,16 (± 4,58) mg g^{-1} de CO_2. No segundo, terceiro e quarto uso a capacidade adsortiva do material caiu sucessivamente para 97,42 (± 4,12) mg g^{-1}; 93,74 (± 6,30) mg g^{-1}; e 90,36 (± 2,99) mg g^{-1}. Percebe-se que o desempenho dos *pellets (1:1)* reduziu ligeiramente a cada ciclo realizado. E no último ciclo os *pellets* mantiveram uma eficiência de 92,05%, perdendo apenas 7,95% da eficiência inicial, o que é pouco. Uma possibilidade de isso ter ocorrido é a regeneração dos poros do material não estar sendo tão eficiente, ou seja, a dessorção realizada não foi suficiente para remover todo CO_2 dos poros tornando-os indisponíveis nos próximos ciclos.

Na literatura, os *pellets* da rede metalorgânica ZIF-8 com quitosana, que possuem área superficial de 99,33 m^2 g^{-1} adsorveram 100,32 mg g^{-1} (2,28 mmol g^{-1}) de CO_2 a 3,95 atm e 16 °C, e após o terceiro ciclo de reciclagem a eficiência como

adsorvente de CO_2 foi avaliada em 86,3%. Os *pellets (1:1)* formado pela MOF-Fe(BDC) e quitosana, neste trabalho, possuem uma área superficial de 5,43 m^2 g^{-1}, bem menor que o relatado da literatura. Em condições normais de temperatura e pressão, os *pellets* (1:1) adsorveram 98,16 (± 4,58) mg g^{-1} de CO_2, e após o quarto ciclo de reciclagem ainda apresentou uma eficiência de 92,05%, uma atividade considerável comparada com os *pellets* de ZIF-8 e quitosana.[177]

5.1.5. Coluna de Leito Fixo: Capacidade Adsortiva dos Pellets (1:1) pelo poluente CO_2

Foram realizados testes de adsorção em uma coluna de leito fixo utilizando os *pellets (1:1)* como adsorventes, com o intuito de verificar o desempenho do material sob condições de adsorção dinâmica. Esse teste foi realizado 4 vezes, e a massa média de CO_2 adsorvido por 3,600 g de *pellets (1:1)* sob condições de adsorção dinâmica, foi de 4,5 (± 0,15) mg, que equivale a 1,28 mg g^{-1} e a 0,03 mmol g^{-1}.

A capacidade adsortiva dos *pellets (1:1)* sob condições de adsorção dinâmica 0,03 mmol g^{-1}, reduziu comparada com a adsorção estática 2,15 mmol g^{-1}, o que era esperado pois a interação do adsorvato com o adsorvente nas condições dinâmicas, tempo de residência 0,32 s, é reduzido quando comparado com as condições da adsorção estática, assim reduz a capacidade de ocorrer a adsorção.

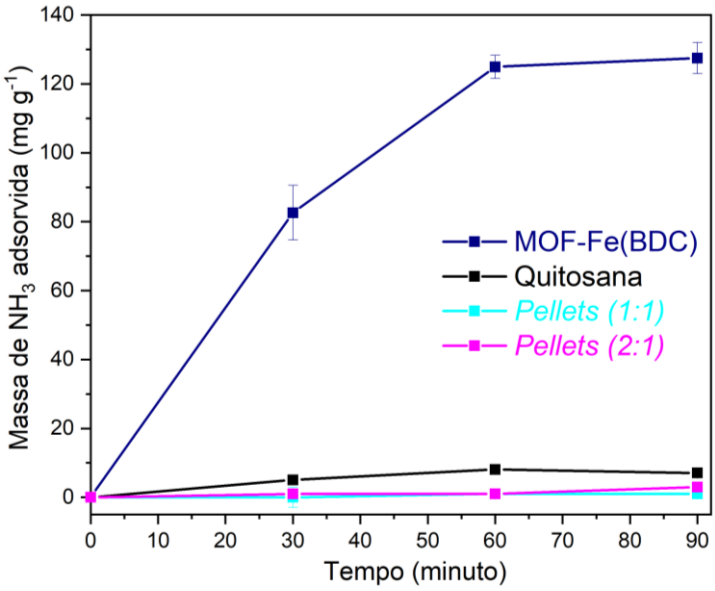
Devido ter realizado somente testes preliminares, é necessário realizar novos testes visando otimizar as condições operacionais do leito fixo, como reduzir a vazão de CO_2 utilizada e aumentar a altura da coluna. E assim tentar aumentar a capacidade adsortiva dos *pellets (1:1)* sob condições de adsorção dinâmica.

5.2. Teste de Adsorção: Amônia (NH_3)

5.2.1. Capacidade Adsortiva dos Materiais pela NH_3: Antes do Tratamento

Na Figura 42 são apresentados os resultados do teste adsortivo da amônia pelos materiais, MOF-Fe(BDC) sem tratamento, e pelos *Pellets (1:1) e (2:1)* sintetizados sem realizar o tratamento prévio da MOF-Fe(BDC) e a quitosana.

Figura 42. Cinética de adsorção de amônia na presença da MOF-Fe(BDC), *Pellets (1:1), Pellets (2:1),* e Quitosana



Na Figura 42 são apresentadas as quantidades em massa (miligrama – mg) em que 1 g de cada material testado adsorveu de NH_3. É possível observar que a quitosana adsorveu 7,00 mg g^{-1} de NH_3, a MOF-Fe(BDC) adsorveu de 127,40 mg g^{-1}, os *Pellets (1:1)* e *Pellets (2:1)* adsorveram 1,00 mg g^{-1} e 3,00 mg g^{-1} do gás poluente, respectivamente. A cinética de adsorção foi realizada por 90 minutos, durante esse tempo foi possível observar que o equilíbrio foi estabelecido.

As quantidades de NH_3 adsorvida em mg e mmol por grama de adsorvente são apresentadas na Tabela 10.

Tabela 10. Quantidade de NH_3 adsorvido por grama de material

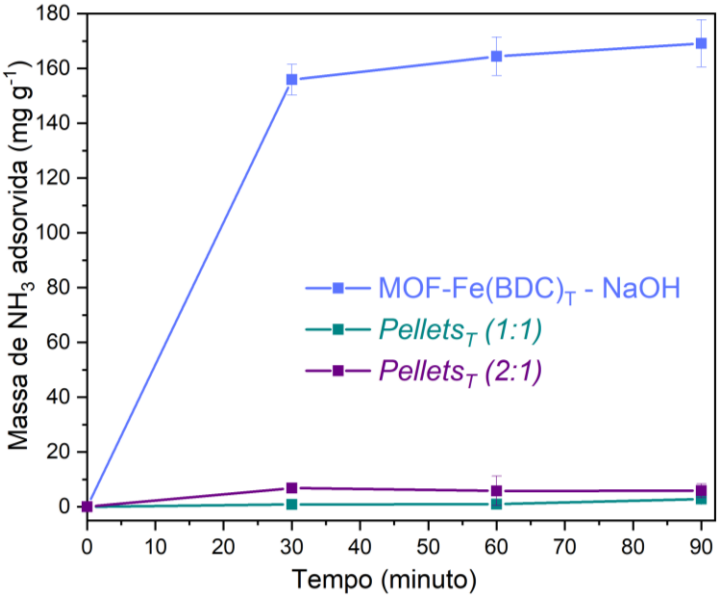
Material	Adsorção de NH_3 em mg g^{-1}	Adsorção de NH_3 em mmol g^{-1}
Quitosana	7,00	0,41
MOF-Fe(BDC)	127,40	7,49
Pellets (1:1)	1,00	0,06
Pellets (2:1)	3,00	0,18

Fonte: Autor próprio.

5.2.2. Capacidade Adsortiva dos Materiais pela NH_3: Após o Tratamento

Na Figura 43 estão apresentados os resultados do teste adsortivo da amônia pelos materiais tratados, a MOF-Fe(BDC)$_T$, *Pellets$_T$ (1:1)* e *Pellets$_T$ (2:1)*.

Figura 43. Cinética de adsorção de amônia na presença da MOF-Fe(BDC)$_T$, *Pellets$_T$ (1:1)*, *Pellets$_T$ (2:1)*



Na Figura 43 foram apresentadas as quantidades em massa (miligrama – mg) em que 1 mg de cada material testado adsorveu de NH_3. É possível observar que a MOF-Fe(BDC)$_T$ adsorveu 169,00 mg g^{-1} de NH_3, os *Pellets$_T$* (1:1) e *Pellets$_T$ (2:1)* adsorveram 2,80 mg g^{-1} e 5,80 mg g^{-1} do gás poluente respectivamente. As quantidades de NH_3 adsorvido em mg e mmol por grama de adsorvente são apresentadas na Tabela 11.

Tabela 11. Quantidade de NH_3 adsorvido por grama de material

Material	Adsorção de NH_3 em mg g^{-1}	Adsorção de NH_3 em mmol g^{-1}
MOF-Fe(BDC)$_T$	169,00	9,94
Pellets$_T$ (1:1)	2,80	0,16
Pellets$_T$ (2:1)	5,80	0,34

Fonte: Autor próprio.

A capacidade adsortiva da MOF-Fe(BDC)$_T$ pela amônia aumentou em comparação com ela não tratada (Tabela 12) mostrando que o tratamento contribuiu com a desobstrução dos poros do material, tornando-os mais disponíveis para a adsorção. E o desempenho dos *Pellets$_T$ (1:1)* e *Pellets$_T$ (2:1)* aumentou um pouco também devido à contribuição do tratamento com a desobstrução dos poros, mas ainda não foram eficientes para uma adsorção considerável desse gás.

Tabela 12. Capacidade adsortiva dos materiais pelo NH_3 em mmol g^{-1}

Adsorção de NH_3			
Não tratados		***Tratados***	
Materiais	**Adsorção**	**Materiais**	**Adsorção**
Pellets (1:1)	0,06	*Pellets$_T$ (1:1)*	0,16
Pellets (2:1)	0,18	*Pellets$_T$ (2:1)*	0,34
MOF-Fe(BDC)	7,49	MOF-Fe(BDC)$_T$	9,94
Quitosana	0,41		

Fonte: Autor próprio.

Na literatura há registros da capacidade adsortiva de algumas redes metalorgânicas pela amônia. As MOF-5(Zn) e MOF-177(Zn), que possuem área superficial de 2449 $m^2 g^{-1}$ e 3275 $m^2 g^{-1}$ respectivamente adsorveram 12,2 mmol g^{-1} de NH_3, a isoterma foi construída a 1,05 atm e 24,85 °C.[178] A isoterma de NH_3 (1,05 atm e 24,85 °C) a rede metalorgânica UiO-67(Zr) que apresenta uma área superficial de 2500 $m^2 g^{-1}$ adsorveu 6,1 mmol g^{-1}.[179] Outro artigo apresentou isotermas de adsorção da amônia (1,05 atm e 24,85 °C) das MOFs MIL-100(Al), MIL-101(Al) e MIL-53(Al), cujas áreas superficiais são 1220 $m^2 g^{-1}$, 3740 $m^2 g^{-1}$ e 945 $m^2 g^{-1}$ e adsorções de NH_3 8 mmol g^{-1}, 10 mmol g^{-1} e 4,4 mmol g^{-1}, respectivamente.[100] Comparando o material sintetizado neste trabalho com os da literatura, percebe-se que apesar da MOF-Fe(BDC) apresentar baixa área superficial (127,0 $m^2 g^{-1}$ após o tratamento), ainda se pode dizer que um bom desempenho na adsorção do poluente foi alcançado.

Neste trabalho apesar da MOF-Fe(BDC) apresentar uma capacidade adsortiva relevante pela NH_3, comparado com a literatura, os *pelltes* com adição do aglutinante quitosana não adsorveram uma quantidade considerável do poluente.

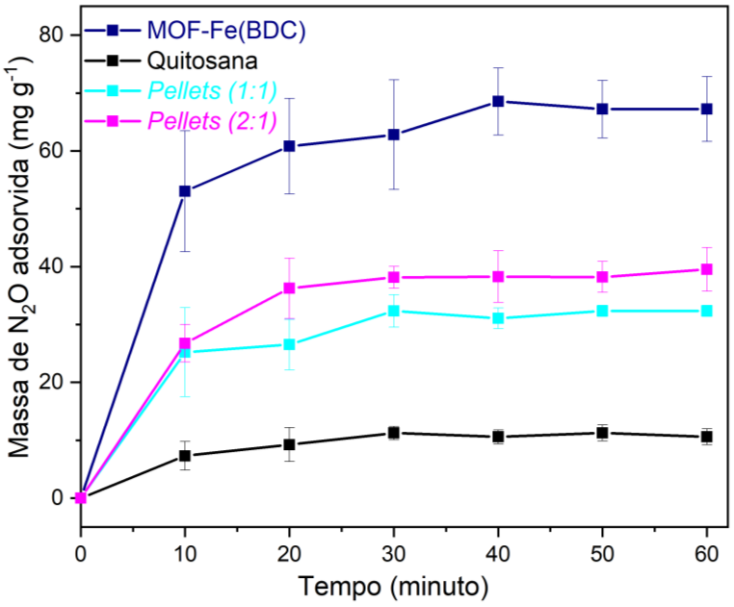
A adsorção de gás por um material poroso é geralmente alcançada por um ou vários mecanismos. Acredita-se que o bom desempenho da MOF-Fe(BDC) se deve pela formação de interações químicas fracas, como ligações de hidrogênio entre moléculas de amônia e o adsorvente. Os sítios metálicos de Fe^{3+} podem atuar como ácido de Lewis (recebendo um par de elétrons), que interage com moléculas que contêm bases de Lewis (doando um par de elétrons livres), como a amônia.[101,179,180] Nos *pellets* o aglutinante quitosana contém hidroxilas, aminas e amidas em sua estrutura, e por isso apresentam sítios de elétrons livres, que podem ter ligado ao metal da rede metalorgânica tornando-os indisponíveis e dificultando assim a adsorção do poluente. Por isso a MOF-Fe(BDC) apresentou a maior capacidade adsortiva pela NH_3, seguida da quitosana que pode fazer ligação de hidrogênio com a amônia, e por fim os *pellets* que adsorveram uma quantidade baixa do gás. Os *pellets (2:1)* que apresenta maior quantidade de MOF-Fe(BDC) em sua estrutura adsorveu mais amônia que os *pellets (1:1)*.[12,72,150,175]

5.3. Teste de Adsorção: Óxido Nitroso (N_2O)

5.3.1. Capacidade Adsortiva dos Materiais pelo N_2O: Antes do Tratamento

Na Figura 44 estão apresentados os resultados do teste adsortivo do óxido nitroso pelos materiais, MOF-Fe(BDC) sem tratamento, e pelos *Pellets (1:1) e (2:1)* sintetizados sem realizar o tratamento prévio da MOF-Fe(BDC), e a quitosana.

Figura 44. Cinética de adsorção de óxido nitroso na presença da MOF-Fe(BDC), *Pellets (1:1), Pellets (2:1),* e Quitosana



Na Figura 44 foram apresentadas as quantidades em massa (miligrama – mg) em que 1 g de cada material testado adsorveu de N_2O. É possível observar que a quitosana adsorveu 10,60 mg g^{-1} de N_2O, a MOF-Fe(BDC) adsorveu de 67,20 mg g^{-1}, os *Pellets (1:1)* e *Pellets (2:1)* adsorveram 32,40 mg g^{-1} e 39,40 mg g^{-1} do gás poluente, respectivamente. A MOF-Fe(BDC) apresentou uma capacidade adsortiva maior que os *pellets*. A cinética de adsorção foi realizada por 1 hora, durante esse tempo foi possível observar que o equilíbrio foi estabelecido.

As quantidades de N_2O adsorvido em mg e mmol por grama de adsorvente são apresentadas na Tabela 13.

Tabela 13. Quantidade de N_2O adsorvido por grama de material

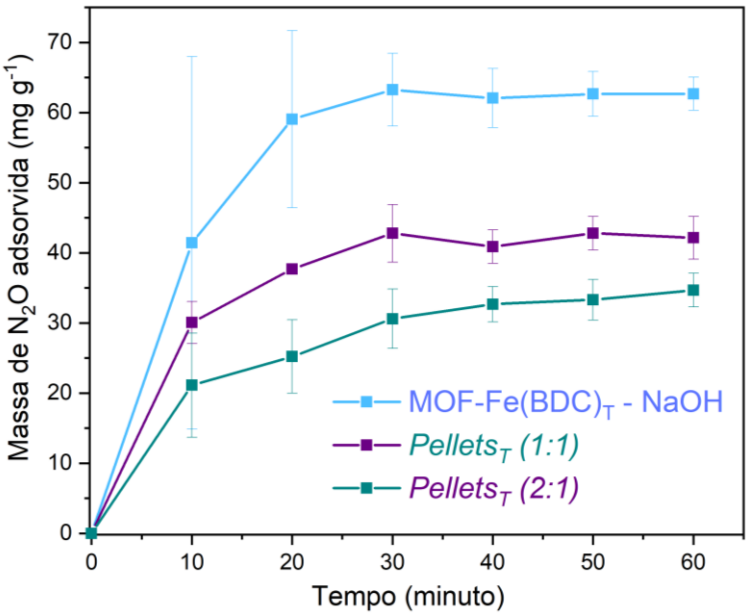
Material	Adsorção de N_2O em mg g^{-1}	Adsorção de N_2O em mmol g^{-1}
Quitosana	10,60	0,24
MOF-Fe(BDC)	67,20	1,53
Pellets (1:1)	32,40	0,74
Pellets (2:1)	39,40	0,89

Fonte: Autor próprio.

5.3.2. Capacidade Adsortiva dos Materiais pelo N_2O: Após o tratamento

Na Figura 45 estão apresentados os resultados do teste adsortivo do óxido nitroso pelos materiais tratados, a MOF-Fe(BDC)$_T$, *Pellets$_T$ (1:1)* e *Pellets$_T$ (2:1)*.

Figura 45. Cinética de adsorção de óxido nitroso na presença da MOF-Fe(BDC)$_T$, *Pellets$_T$ (1:1)*, *Pellets$_T$ (2:1)*



Na Figura 45 foram apresentadas as quantidades em massa (miligrama – mg) em que 1 g de cada material testado adsorveu. É possível observar que a MOF-Fe(BDC)$_T$ adsorveu 62,68 mg g^{-1} de N_2O, os *Pellets$_T$* (1:1) e *Pellets$_T$ (2:1)* adsorveram 34,68 mg g^{-1} e 42,20 mg g^{-1} do gás poluente respectivamente. As quantidades de N_2O adsorvido em mg e mmol por grama de adsorvente são apresentadas na Tabela 14.

Tabela 14. Quantidade de N_2O adsorvido por grama de material

Material	Adsorção de N_2O em mg g^{-1}	Adsorção de N_2O em mmol g^{-1}
MOF-Fe(BDC)$_T$	62,68	1,42
Pellets$_T$ (1:1)	34,68	0,79
Pellets$_T$ (2:1)	42,20	0,96

Fonte: Autor próprio.

A capacidade adsortiva da MOF-Fe(BDC)$_T$ pelo óxido nitroso ficou praticamente a mesma em comparação com ela não tratada (Tabela 15) mostrando que o tratamento não alterou o desempenho do material. E o desempenho dos *Pellets$_T$ (1:1)* e *Pellets$_T$ (2:1)* aumentou um pouco. A cinética de adsorção foi realizada por 1 hora, durante esse tempo foi possível observar que o equilíbrio foi estabelecido.

Tabela 15. Capacidade adsortiva dos materiais pelo N_2O em mmol g^{-1}

Adsorção de N_2O			
Não tratados		***Tratados***	
Materiais	**Adsorção**	**Materiais**	**Adsorção**
Pellets (1:1)	0,74	*Pellets$_T$ (1:1)*	0,79
Pellets (2:1)	0,89	*Pellets$_T$ (2:1)*	0,96
MOF-Fe(BDC)	1,53	MOF-Fe(BDC)$_T$	1,42
Quitosana	0,24		

Fonte: Autor próprio.

Na literatura, a rede metalorgânica NU-1000-PhTz(Zr) com poro funcionalizado possui uma área superficial de 1560 m^2 g^{-1} adsorveu a 1 bar e 24,85 °C 1,6 mmol g^{-1} do N_2O, e na temperatura de -0,15 °C sua capacidade adsortiva aumentou para 2,1 mmol g^{-1} do poluente.[109] A MOF-Fe(BDC) sintetizada neste trabalho possui área superficial (S_{BET} = 127,0 m^2 g^{-1}) bem menor que a relatada na literatura, e adsorveu 1,53 mmol g^{-1} do óxido nitroso à temperatura ambiente e 1 atm, uma atividade considerável comparada com a MOF da literatura.

Acredita-se que o bom desempenho da MOF-Fe(BDC) da adsorção do N_2O se deve o uso de ligantes que contém carboxilato como 1,4-benzenodicarboxilatos BDC (que contém grupos polarizadores fortes como os ácidos carboxílicos), com cátions metálicos de alta valência como Fe^{3+} coordenativamente insaturados, grupos polares e elétrons π, podem dar origem a um campo elétrico induzindo um dipolo no N_2O. Além da interação dipolar induzida, o momento dipolar do óxido nitroso interagiria com o gradiente do campo elétrico, contribuindo para adsorção. Mas como o momento dipolo dessa molécula é pequeno (0,166 D) a interação não é tão forte

quanto a do dióxido de carbono. E o baixo desempenho dos *pellets* na adsorção do N_2O se deve ao fato de o aglutinante reduzir a origem do campo elétrico na MOF-Fe(BDC) devido ligar-se ao Fe^{3+} tornando-o menos disponível, e como o momento dipolo da molécula do poluente é baixa, não foi o suficiente para interagir com os grupos aminas e amidas do aglutinante. [72,84,175]

Portanto, a MOF-Fe(BDC), sintetizada neste trabalho, empregando somente água como solvente, apresenta o ferro como um centro metálico que é de grande interesse por não ser tóxico, baixo custo e de ampla disponibilidade. Apesar da baixa área superficial, a necessidade de uma etapa de purificação para a retirada do excesso de ácido tereftálico, obteve-se um polímero de coordenação mesoporoso, com grande probabilidade de ter formado uma MOF, que apresentou uma capacidade adsortiva relevante para os gases poluentes CO_2, NH_3 e N_2O, comparado com a literatura, em condições simples de aplicação (temperatura ambiente e a 1 atm) e ativação (aquecimento a 100 °C, 24 horas). Um dos principais gargalos para o uso mais amplo de uma MOF é sua modelagem, pois os pós não são convenientes para uso em grandes reatores industriais, eles causam diversas dificuldades do ponto de vista de processamento, como induzir consequentes perda de carga dentro do leito do reator, induzir a obstrução geralmente é difícil manuseá-los e recuperá-los, pois envolvem etapas adicionais de separação dispendiosas.[150,151] Para solucionar esses problemas, e estudar uma possível aplicação desse material em uma escala maior, vislumbrou-se moldar a MOF-Fe(BDC) em *pellets*.

Os *pellets* têm como principal objetivo o emprego em grandes reatores do tipo leito fixo, ou aplicações de transporte, pois é mais fácil manusear objetos moldados do que seus análogos em pó. E a utilização de aglutinantes na síntese desses materiais moldados serve para aumentar a estabilidade mecânica dos grânulos, no entanto reduz sua área superficial.[150,152] Dessa forma, os *pellets (1:1)* e *pellets (2:1)* foram sintetizados com o aglutinante natural, quitosana. Esse biopolímero pode ser obtido de fonte renovável, além de sua utilização contribuir na redução de resíduos sólidos. Por meio de uma rota simples, fácil e aplicando também somente água como solvente. Apesar dos *pellets* não apresentarem eficiência na adsorção da NH_3 e N_2O, eles mostraram um desempenho considerável na adsorção do poluente CO_2 comparado com a literatura.

Portanto acredita-se que é viável o desenvolvimento da MOF-Fe(BDC) para aplicá-la como adsorvente dos três poluentes testados. E os *pellets (1:1)* e *pellets (2:1)* podem ser desenvolvidos para serem aplicados na adsorção do dióxido de carbono. Pois o efeito da peletização em MOFs decorre do estado de oxidação do metal e do ligante associado, dessa forma dependendo da aplicação pretendida é importante estudar qual aglutinante afetaria o desempenho do material. [150,152]

Capítulo 6

Conclusão

6. CONCLUSÃO

O presente trabalho teve como objetivo sintetizar a MOF-Fe(BDC) e a partir dela preparar *pellets* com aglutinante natural quitosana, para empregá-los como adsorventes dos gases poluentes dióxido de carbono, amônia e óxido nitroso em escala maior, como em uma coluna de leito fixo.

A MOF-Fe(BDC) foi caracterizada por FTIR em que o espectro apresentado, apesar de ser bem parecido com o espectro do ácido tereftálico, devido ao excesso deste componente no meio, exibiu uma pequena banda que pode ser atribuída à coordenação Fe-O indicando a formação da estrutura. As análises TG mostraram que o tratamento do material de fato removeu uma parte do ácido tereftálico em excesso, que a porcentagem de resíduos obtido e a estabilidade térmica do material encontram-se dentro do reportado para MOFs na literatura. Pelo difratograma obtido pelo DRX foram observados alguns picos pouco intensos provavelmente relacionados com a formação da MOF, além de picos de ácido tereftálico em excesso. As análises BET e BJH mostraram que a área superficial apesar de pequena, e os volumes de poros embora bem heterogêneos devido à presença de ácido tereftálico residual nos poros do material sintetizado, equiparam-se com as redes metalorgânicas descritas na literatura. A estrutura do material nas imagens MEV mostrou formato de bastões, o que também coincide com a morfologia de algumas MOFs já descritas na literatura.

Nas caracterizações dos *pellets (1:1) e (2:1)*, os espectros de absorção na região do infravermelho mostraram bandas referentes a MOF-Fe(BDC) e à quitosana. As análises termogravimétricas apresentaram perdas de massa que coincidem com as de seus precursores. O DRX apresentou partes amorfas devido à quitosana, e picos referente à estrutura metalorgânica. As análises BET mostraram a redução da área superficial dos *pellets* em relação a MOF-Fe(BDC), o que era esperado devido à adição do aglutinante na estrutura. E com a técnica BJH, foi possível constatar a presença tamanho de poros variados. Os *pellets* apresentaram evidências dos seus precursores indicando assim a formação de um novo material.

Após as caracterizações, a MOF-Fe(BDC) e os *pellets* foram aplicados em testes gravimétricos de adsorção do dióxido de carbono. Sendo que a MOF-Fe(BDC) adsorveu 1,51 mmol g^{-1} de CO_2, os *pellets* (1:1) e *pellets* (2:1) adsorveram 2,35 mmol g-1 e 2,33 mmol g^{-1} do gás poluente, respectivamente.

Nos testes de adsorção com a amônia, a MOF-Fe(BDC) adsorveu 7,49 mmol g^{-1} do poluente, sendo este um bom desempenho comparado a outras MOFs da literatura empregadas na adsorção de amônia. Já os *pellets* não tiveram uma atividade considerável na adsorção deste poluente. A rede metalorgânica e os *pellets* também foram aplicados na adsorção do óxido nitroso. Os *pellets* não apresentaram capacidade adsortiva considerável por esse poluente, e a rede metalorgânica adsorveu 1,53 mmol g^{-1} que é uma atividade considerável.

Devido ao bom desempenho dos *pellets (1:1)* como adsorventes do CO_2 realizou-se testes de estabilidade, no qual o material reteve 89,3% do poluente após 48 horas de adsorção. Realizou-se também o teste de reuso com os *pellets (1:1)*, e após quatro ciclos de adsorção-dessorção do CO_2 o material ainda manteve uma eficiência de 92,05%, perdendo apenas 7,95% da eficiência inicial.

No teste em leito fixo com os *pellets (1:1)*, o material apresentou uma baixa capacidade adsortiva em fluxo dinâmico quando comparado com o teste em condições estáticas, adsorvendo 1,28 mg g^{-1} (0,03 mmol g^{-1}) de CO_2. Recomenda-se que novos testes sejam realizados visando otimizar as condições operacionais do sistema.

Conclui-se então que os materiais sintetizados neste trabalho apresentaram boa capacidade adsortiva comparado com dados da literatura e que indicam potencial promissor de aplicação real para captura de gases.

7. PERSPECTIVA FUTURA

- Otimizar as condições de operação da coluna de leito fixo.

Capítulo 8

Referências

8. REFERÊNCIAS

(1) Piscopo, C. G.; Loebbecke, S. Strategies to Enhance Carbon Dioxide Capture in Metal-Organic Frameworks. *Chempluschem* 2020, *85* (3), 538–547. https://doi.org/10.1002/cplu.202000072.

(2) Rackley, S. Carbon Capture and Storage. *Carbon Capture and Storage* 2009, *325* (September), 1–392. https://doi.org/10.1016/C2009-0-19306-6.

(3) Rubin, E. S.; Mantripragada, H.; Marks, A.; Versteeg, P.; Kitchin, J. The Outlook for Improved Carbon Capture Technology. *Prog. Energy Combust. Sci.* 2012, *38* (5), 630–671. https://doi.org/10.1016/j.pecs.2012.03.003.

(4) Hurlbert, M.; Krishnaswamy, J.; Davin, E.; Johnson, F. X.; Mena, C. F.; Morton, J.; Myeong, S.; Viner, D.; Warner, K.; Wreford, A.; Zakieldeen, S.; Zommers, Z. Risk Management and Decision Making in Relation to Sustainable Development. In: Climate Change and Land: An IPCC Special Report on Climate Change, Desertification, Land Degradation, Sustainable Land Management, Food Security, and Greenhouse Gas Fluxes In . *A Man Without Words* 2019, 1–128.

(5) Schmal, M. *Heterogeneous Catalysis and Its Industrial Applications*; 2016. https://doi.org/10.1007/978-3-319-09250-8.

(6) Nascimento, R. F. do; Lima, A. C. A. de; Vidal, C. B.; Melo, D. de Q.; Raulino, G. S. C. *Adsorção: Aspectos Teóricos e Aplicações Ambientais*; 2014.

(7) Kuroki, A.; Hiroto, M.; Urushihara, Y.; Horikawa, T.; Sotowa, K. I.; Alcántara Avila, J. R. Adsorption Mechanism of Metal Ions on Activated Carbon. *Adsorption* 2019, *25* (6), 1251–1258. https://doi.org/10.1007/s10450-019-00069-7.

(8) Gomollón-Bel, F. Ten Chemical Innovations That Will Change Our World. *Chem. Int.* 2020, *42* (4), 3–9. https://doi.org/10.1515/ci-2020-0402.

(9) Safaei, M.; Foroughi, M. M.; Ebrahimpoor, N.; Jahani, S.; Omidi, A.; Khatami, M. A Review on Metal-Organic Frameworks: Synthesis and Applications. *TrAC - Trends Anal. Chem.* 2019, *118*, 401–425. https://doi.org/10.1016/j.trac.2019.06.007.

(10) Mezenov, Y. A.; Krasilin, A. A.; Dzyuba, V. P.; Nominé, A.; Milichko, V. A.

Metal–Organic Frameworks in Modern Physics: Highlights and Perspectives. *Adv. Sci.* 2019, *6* (17). https://doi.org/10.1002/advs.201900506.

(11) Forgan, R. S. The Surface Chemistry of Metal-Organic Frameworks and Their Applications. *Dalt. Trans.* 2019, *48* (25), 9037–9042. https://doi.org/10.1039/c9dt01710k.

(12) Cousin-Saint-Remi, J.; Finoulst, A. L.; Jabbour, C.; Baron, G. V.; Denayer, J. F. M. Selection of Binder Recipes for the Formulation of MOFs into Resistant Pellets for Molecular Separations by Fixed-Bed Adsorption. *Microporous Mesoporous Mater.* 2020, *304* (December 2018), 109322. https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2019.02.009.

(13) Cousin-Saint-Remi, J.; Denayer, J. F. M. Applying the Wave Theory to Fixed-Bed Dynamics of Metal-Organic Frameworks Exhibiting Stepped Adsorption Isotherms: Water/Ethanol Separation on ZIF-8. *Chem. Eng. J.* 2017, *324*, 313–323. https://doi.org/10.1016/j.cej.2017.04.126.

(14) Yang, S.; Peng, L.; Syzgantseva, O. A.; Trukhina, O.; Kochetygov, I.; Justin, A.; Sun, D. T.; Abedini, H.; Syzgantseva, M. A.; Oveisi, E.; Lu, G.; Queen, W. L. Preparation of Highly Porous Metal-Organic Framework Beads for Metal Extraction from Liquid Streams. *J. Am. Chem. Soc.* 2020, *142* (31), 13415–13425. https://doi.org/10.1021/jacs.0c02371.

(15) González, J. A.; Villanueva, M. E.; Peralta Ramos, M. L.; Pérez, C. J.; Piehl, L. L.; Copello, G. J. Chitin Based Hybrid Composites Reinforced with Graphene Derivatives: A Nanoscale Study. *RSC Adv.* 2015, *5* (78), 63813–63820. https://doi.org/10.1039/c5ra13563j.

(16) Wisser, D.; Wisser, F. M.; Raschke, S.; Klein, N.; Leistner, M.; Grothe, J.; Brunner, E.; Kaskel, S. Biological Chitin-MOF Composites with Hierarchical Pore Systems for Air-Filtration Applications. *Angew. Chemie - Int. Ed.* 2015, *54* (43), 12588–12591. https://doi.org/10.1002/anie.201504572.

(17) Rowsell, J. L. C.; Yaghi, O. M. Metal-Organic Frameworks: A New Class of Porous Materials. *Microporous Mesoporous Mater.* 2004, *73* (1–2), 3–14. https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2004.03.034.

(18) Departament, A.; Departament, A. Quitosana: Da Química Básica à Bioengenharia. 2017, *39*, 312–320.

(19) Stock, N.; Biswas, S. Synthesis of Metal-Organic Frameworks (MOFs): Routes to Various MOF Topologies, Morphologies, and Composites. *Chem. Rev*. 2012, *112* (2), 933–969. https://doi.org/10.1021/cr200304e.

(20) Yaghi, O. M.; O'Keeffe, M.; Ockwig, N. W.; Chae, H. K.; Eddaoudi, M.; Kim, J. Reticular Synthesis and the Design of New Materials. *Nature* 2003, *423* (6941), 705–714. https://doi.org/10.1038/nature01650.

(21) Yaghi, O. M.; O'Keeffe, M.; Kanatzidis, M. Design of Solids from Molecular Building Blocks: Golden Opportunities for Solid State Chemistry. *J. Solid State Chem*. 2000, *152* (1), 1–2. https://doi.org/10.1006/jssc.2000.8733.

(22) Eddaoudi, M.; Moler, D. B.; Li, H.; Chen, B.; Reineke, T. M.; O'Keeffe, M.; Yaghi, O. M. Modular Chemistry: Secondary Building Units as a Basis for the Design of Highly Porous and Robust Metal-Organic Carboxylate Frameworks. *Acc. Chem. Res.* 2001, *34* (4), 319–330. https://doi.org/10.1021/ar000034b.

(23) Kitagawa, S.; Kitaura, R.; Noro, S. I. Functional Porous Coordination Polymers. *Angew. Chemie - Int. Ed.* 2004, *43* (18), 2334–2375. https://doi.org/10.1002/anie.200300610.

(24) Czaja, A. U.; Trukhan, N.; Müller, U. Industrial Applications of Metal-Organic Frameworks. *Chem. Soc. Rev*. 2009, *38* (5), 1284–1293. https://doi.org/10.1039/b804680h.

(25) Rogge, S. M. J.; Bavykina, A.; Hajek, J.; Garcia, H.; Olivos-Suarez, A. I.; Sepúlveda-Escribano, A.; Vimont, A.; Clet, G.; Bazin, P.; Kapteijn, F.; Daturi, M.; Ramos-Fernandez, E. V.; Llabrés Xamena, F. X. I.; Van Speybroeck, V.; Gascon, J. Metal-Organic and Covalent Organic Frameworks as Single-Site Catalysts. *Chem. Soc. Rev*. 2017, *46* (11), 3134–3184. https://doi.org/10.1039/c7cs00033b.

(26) Frem, R. C. G.; Arroyos, G.; Da Silva Flor, J. B.; Alves, R. C.; Lucena, G. N.; Da Silva, C. M.; Coura, M. F. Mofs (Metal-Organic Frameworks): A Fascinating Class of Porous Inorganic Materials. *Quim. Nova* 2018, *41* (10), 1178–1191. https://doi.org/10.21577/0100-4042.20170285.

(27) Corma, A.; García, H.; Llabrés I Xamena, F. X. Engineering Metal Organic Frameworks for Heterogeneous Catalysis. *Chem. Rev*. 2010, *110* (8), 4606–

4655. https://doi.org/10.1021/cr9003924.

(28) Kinoshita, Y.; Matsubara, I.; Higuchi, T.; Saito, Y. The Crystal Structure of Bis(Adiponitrilo)Copper(I) Nitrate. *Bull. Chem. Soc. Jpn.* 1959, *32* (11), 1221–1226. https://doi.org/10.1246/bcsj.32.1221.

(29) Dantas Ramos, A. L.; Tanase, S.; Rothenberg, G. Redes Metalorgânicas e Suas Aplicaçõões Em Catálise. *Quim. Nova* 2014, *37* (1), 123–133. https://doi.org/10.1590/S0100-40422014000100021.

(30) O'Keeffe, M.; Peskov, M. A.; Ramsden, S. J.; Yaghi, O. M. The Reticular Chemistry Structure Resource (RCSR) Database of, and Symbols for, Crystal Nets. *Acc. Chem. Res.* 2008, *41* (12), 1782–1789. https://doi.org/10.1021/ar800124u.

(31) Zhou, H. C.; Long, J. R.; Yaghi, O. M. Introduction to Metal-Organic Frameworks. *Chem. Rev.* 2012, *112* (2), 673–674. https://doi.org/10.1021/cr300014x.

(32) Hoskins, B. F.; Robson, R. Design and Construction of a New Class of Scaffolding-like Materials Comprising Infinite Polymeric Frameworks of 3D-Linked Molecular Rods. A Reappraisal of the Zn(CN)2 and Cd(CN)2 Structures and the Synthesis and Structure of the Diamond-Related Framework. *J. Am. Chem. Soc.* 1990, *112* (4), 1546–1554. https://doi.org/10.1021/ja00160a038.

(33) Yaghi, O. M.; Li, H.; Davis, C.; Richardson, D.; Groy, T. L. Synthetic Strategies, Structure Patterns, and Emerging Properties in the Chemistry of Modular Porous Solids. *Acc. Chem. Res.* 1998, *31* (8), 474–484. https://doi.org/10.1021/ar970151f.

(34) Yaghi, O. M.; Li, H. Hydrothermal Synthesis of a Metal-Organic Framework Containing Large Rectangular Channels. *J. Am. Chem. Soc.* 1995, *117* (41), 10401–10402. https://doi.org/10.1021/ja00146a033.

(35) Design and Synthesis of an Exceptionally Stable and Highly. 1999, *402* (November), 276–279.

(36) Seth, S.; Matzger, A. J. Metal-Organic Frameworks: Examples, Counterexamples, and an Actionable Definition. *Cryst. Growth Des.* 2017, *17* (8), 4043–4048. https://doi.org/10.1021/acs.cgd.7b00808.

(37) Sahoo, B. Synthesis and Characterizations of Novel Metal-Organic Frameworks (MOFs). In *Visible Light Photocatalyzed Redox-Neutral Organic Reactions*; 2017; pp 109–126. https://doi.org/10.1007/978-3-319-48350-4_5.

(38) Chui, S. S. Y.; Lo, S. M. F.; Charmant, J. P. H.; Orpen, A. G.; Williams, I. D. A Chemically Functionalizable Nanoporous Material [Cu3(TMA)2 (H2O)3](N). *Science (80-.).* 1999, *283* (5405), 1148–1150. https://doi.org/10.1126/science.283.5405.1148.

(39) Xue, Y.; Zheng, S.; Xue, H.; Pang, H. Metal-Organic Framework Composites and Their Electrochemical Applications. *J. Mater. Chem. A* 2019, *7* (13), 7301–7327. https://doi.org/10.1039/C8TA12178H.

(40) Batten, S. R.; Champness, N. R.; Chen, X. M.; Garcia-Martinez, J.; Kitagawa, S.; Öhrström, L.; O'Keeffe, M.; Suh, M. P.; Reedijk, J. Coordination Polymers, Metal-Organic Frameworks and the Need for Terminology Guidelines. *CrystEngComm* 2012, *14* (9), 3001–3004. https://doi.org/10.1039/c2ce06488j.

(41) Griffin, S. L.; Champness, N. R. A Periodic Table of Metal-Organic Frameworks. *Coord. Chem. Rev.* 2020, *414*, 213295. https://doi.org/10.1016/j.ccr.2020.213295.

(42) Longo, E.; de Almeida La Porta, F. *Recent Advances in Complex Functional Materials*; Longo, E., La Porta, F. de A., Eds.; Springer International Publishing: Cham, 2017. https://doi.org/10.1007/978-3-319-53898-3.

(43) Batten, S. R.; Champness, N. R.; Chen, X.; Garcia-martinez, J.; Kitagawa, S.; Öhrström, L.; Keeffe, M. O.; Suh, M. P.; Reedijk, J. Terminology of Metal–Organic Frameworks and Coordination Polymers. *Pure Appl. Chem.* 2013, *85* (8), 1715–1724. https://doi.org/10.1351/PAC-REC-12-11-20.

(44) Furukawa, H.; Cordova, K. E.; O'Keeffe, M.; Yaghi, O. M. The Chemistry and Applications of Metal-Organic Frameworks. *Science (80-.).* 2013, *341* (6149). https://doi.org/10.1126/science.1230444.

(45) Hou, C. C.; Xu, Q. Metal–Organic Frameworks for Energy. *Adv. Energy Mater.* 2019, *9* (23), 1–18. https://doi.org/10.1002/aenm.201801307.

(46) O'Keeffe, M. Design of MOFs and Intellectual Content in Reticular Chemistry: A Personal View. *Chem. Soc. Rev.* 2009, *38* (5), 1215–1217.

https://doi.org/10.1039/b802802h.

(47) Moulton, B.; Zaworotko, M. J. From Molecules to Crystal Engineering: Supramolecular Isomerism and Polymorphism in Network Solids. *Chem. Rev*. 2001, *101* (6), 1629–1658. https://doi.org/10.1021/cr9900432.

(48) Braga, D.; Grepioni, F.; Desiraju, G. R. Crystal Engineering and Organometallic Architecture. *Chem. Rev*. 1998, *98* (4), 1375–1405. https://doi.org/10.1021/cr960091b.

(49) Martins, V.; Ronconi, C. M. Coordination Networks: Design, Synthesis, Topology and Photophysical Properties. *Rev. Virtual Quim*. 2017, *9* (3), 1318–1341. https://doi.org/10.21577/1984-6835.20170077.

(50) Zukerman-Schpector, J.; Haiduc, I.; Tiekink, E. R. T. Supramolecular Self-Assembly of Transition Metal Carbonyl Molecules Through M-CO(Lone Pair)...π(Arene) Interactions. In *Advances in Organometallic Chemistry*; 2012; Vol. 60, pp 49–92. https://doi.org/10.1016/B978-0-12-396970-5.00002-5.

(51) Desiraju, G. R. Chemistry beyond the Molecule. *Nature* 2001, *412* (6845), 397–400. https://doi.org/10.1038/35086640.

(52) Cook, T. R.; Zheng, Y. R.; Stang, P. J. Metal-Organic Frameworks and Self-Assembled Supramolecular Coordination Complexes: Comparing and Contrasting the Design, Synthesis, and Functionality of Metal-Organic Materials. *Chem. Rev*. 2013, *113* (1), 734–777. https://doi.org/10.1021/cr3002824.

(53) Gangu, K. K.; Maddila, S.; Mukkamala, S. B.; Jonnalagadda, S. B. A Review on Contemporary Metal-Organic Framework Materials. *Inorganica Chim. Acta* 2016, *446*, 61–74. https://doi.org/10.1016/j.ica.2016.02.062.

(54) Kim, J.; Chen, B.; Reineke, T. M.; Li, H.; Eddaoudi, M.; Moler, D. B.; O'Keeffe, M.; Yaghi, O. M. Assembly of Metal-Organic Frameworks from Large Organic and Inorganic Secondary Building Units: New Examples and Simplifying Principles for Complex Structures. *J. Am. Chem. Soc.* 2001, *123* (34), 8239–8247. https://doi.org/10.1021/ja010825o.

(55) Férey, G. Hybrid Porous Solids: Past, Present, Future. *Chem. Soc. Rev*. 2008, *37* (1), 191–214. https://doi.org/10.1039/b618320b.

(56) Chen, H.; Fan, P.; Tu, X.; Min, H.; Yu, X.; Li, X.; Zeng, J. L.; Zhang, S.; Cheng, P. A Bifunctional Luminescent Metal–Organic Framework for the Sensing of Paraquat and Fe3+ Ions in Water. *Chem. - An Asian J.* 2019, *14* (20), 3611–3619. https://doi.org/10.1002/asia.201900682.

(57) Lu, G.; Huang, X.; Li, Y.; Zhao, G.; Pang, G.; Wang, G. Covalently Integrated Core-Shell MOF@COF Hybrids as Efficient Visible-Light-Driven Photocatalysts for Selective Oxidation of Alcohols. *J. Energy Chem.* 2020, *43*, 8–15. https://doi.org/10.1016/j.jechem.2019.07.014.

(58) Mohammadian, R.; Amini, M. M.; Shaabani, A. Thiourea-Functionalized MIL-101(Cr) Metal-Organic Framework as a Hydrogen-Bond-Donating Heterogeneous Organocatalyst for the Friedel-Crafts Alkylation and Biginelli Reactions. *Catal. Commun.* 2020, *136*. https://doi.org/10.1016/j.catcom.2019.105905.

(59) Papaefstathiou, G. S.; MacGillivray, L. R. Inverted Metal-Organic Frameworks: Solid-State Hosts with Modular Functionality. *Coord. Chem. Rev.* 2003, *246* (1–2), 169–184. https://doi.org/10.1016/S0010-8545(03)00122-X.

(60) Farrusseng, D.; Aguado, S.; Pinel, C. Metal-Organic Frameworks: Opportunities for Catalysis. *Angew. Chemie - Int. Ed.* 2009, *48* (41), 7502–7513. https://doi.org/10.1002/anie.200806063.

(61) Li, S.; Tan, J.; Jiang, Z.; Wang, J.; Li, Z. MOF-Derived Bimetallic Fe-Ni-P Nanotubes with Tunable Compositions for Dye-Sensitized Photocatalytic H2 and O2 Production. *Chem. Eng. J.* 2020, *384*. https://doi.org/10.1016/j.cej.2019.123354.

(62) Liu, F.; Ma, X.; Li, H.; Wang, Y.; Cui, P.; Guo, M.; Yaxin, H.; Lu, W.; Zhou, S.; Yu, M. Dilute Sulfonic Acid Post Functionalized Metal Organic Framework as a Heterogeneous Acid Catalyst for Esterification to Produce Biodiesel. *Fuel* 2020, *266* (January). https://doi.org/10.1016/j.fuel.2020.117149.

(63) Abate, S.; Barbera, K.; Centi, G.; Lanzafame, P.; Perathoner, S. Disruptive Catalysis by Zeolites. *Catal. Sci. Technol.* 2016, *6* (8), 2485–2501. https://doi.org/10.1039/c5cy02184g.

(64) Li, Y.; Yu, J. New Stories of Zeolite Structures: Their Descriptions, Determinations, Predictions, and Evaluations. *Chem. Rev.* 2014, *114* (14), 7268–7316. https://doi.org/10.1021/cr500010r.

(65) Kuc, A.; Enyashin, A.; Seifert, G. Metal-Organic Frameworks: Structural, Energetic, Electronic, and Mechanical Properties. *J. Phys. Chem. B* 2007, *111* (28), 8179–8186. https://doi.org/10.1021/jp072085x.

(66) Yuan, S.; Feng, L.; Wang, K.; Pang, J.; Bosch, M.; Lollar, C.; Sun, Y.; Qin, J.; Yang, X.; Zhang, P.; Wang, Q.; Zou, L.; Zhang, Y.; Zhang, L.; Fang, Y.; Li, J.; Zhou, H. C. Stable Metal–Organic Frameworks: Design, Synthesis, and Applications. *Adv. Mater.* 2018, *30* (37), 1–35. https://doi.org/10.1002/adma.201704303.

(67) Llewellyn, P. L.; Bourrelly, S.; Serre, C.; Vimont, A.; Daturi, M.; Hamon, L.; De Weireld, G.; Chang, J. S.; Hong, D. Y.; Hwang, Y. K.; Jhung, S. H.; Férey, G. High Uptakes of CO2 and CH4 in Mesoporous Metal-Organic Frameworks MIL-100 and MIL-101. *Langmuir* 2008, *24* (14), 7245–7250. https://doi.org/10.1021/la800227x.

(68) Zheng, S.; Li, X.; Yan, B.; Hu, Q.; Xu, Y.; Xiao, X.; Xue, H.; Pang, H. Transition-Metal (Fe, Co, Ni) Based Metal-Organic Frameworks for Electrochemical Energy Storage. *Adv. Energy Mater.* 2017, *7* (18), 1–27. https://doi.org/10.1002/aenm.201602733.

(69) Vu, T. A.; Le, G. H.; Dao, C. D.; Dang, L. Q.; Nguyen, K. T.; Nguyen, Q. K.; Dang, P. T.; Tran, H. T. K.; Duong, Q. T.; Nguyen, T. V.; Lee, G. D. Arsenic Removal from Aqueous Solutions by Adsorption Using Novel MIL-53(Fe) as a Highly Efficient Adsorbent. *RSC Adv.* 2015, *5* (7), 5261–5268. https://doi.org/10.1039/c4ra12326c.

(70) Flores, J. G.; Delgado-García, R.; Sánchez-Sánchez, M. Semiamorphous Fe-BDC: The Missing Link between the Highly-Demanded Iron Carboxylate MOF Catalysts. *Catal. Today* 2021, No. October. https://doi.org/10.1016/j.cattod.2021.11.004.

(71) Simonsson, I.; Gärdhagen, P.; Andrén, M.; Tam, P. L.; Abbas, Z. Experimental Investigations into the Irregular Synthesis of Iron(Iii) Terephthalate Metal-Organic Frameworks MOF-235 and MIL-101. *Dalt.*

Trans. 2021, *50* (14), 4976–4985. https://doi.org/10.1039/d0dt04341a.

(72) Mahdipoor, H. R.; Halladj, R.; Ganji Babakhani, E.; Amjad-Iranagh, S.; Sadeghzadeh Ahari, J. Synthesis, Characterization, and CO2adsorption Properties of Metal Organic Framework Fe-BDC. *RSC Adv*. 2021, *11* (9), 5192–5203. https://doi.org/10.1039/d0ra09292d.

(73) Guillou, N.; Bourrelly, S.; Llewellyn, P. L.; Walton, R. I.; Millange, F. Location of CO2 during Its Uptake by the Flexible Porous Metal-Organic Framework MIL-53(Fe): A High Resolution Powder X-Ray Diffraction Study. *CrystEngComm* 2015, *17* (2), 422–429. https://doi.org/10.1039/c4ce01393j.

(74) Dinh Du, P.; Ngoc Hoai, P. Synthesis of MIL-53(Fe) Metal-Organic Framework Material and Its Application as a Catalyst for Fenton-Type Oxidation of Organic Pollutants. *Adv. Mater. Sci. Eng.* 2021, *2021*. https://doi.org/10.1155/2021/5540344.

(75) Du, J. J.; Yuan, Y. P.; Sun, J. X.; Peng, F. M.; Jiang, X.; Qiu, L. G.; Xie, A. J.; Shen, Y. H.; Zhu, J. F. New Photocatalysts Based on MIL-53 Metal-Organic Frameworks for the Decolorization of Methylene Blue Dye. *J. Hazard. Mater.* 2011, *190* (1–3), 945–951. https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2011.04.029.

(76) Zhang, S.; Zhuo, Y.; Ezugwu, C. I.; Wang, C. C.; Li, C.; Liu, S. Synergetic Molecular Oxygen Activation and Catalytic Oxidation of Formaldehyde over Defective MIL-88B(Fe) Nanorods at Room Temperature. *Environ. Sci. Technol.* 2021, *55* (12), 8341–8350. https://doi.org/10.1021/acs.est.1c01277.

(77) Yurduşen, A.; Yürüm, Y. A Controlled Synthesis Strategy to Enhance the CO2 Adsorption Capacity of MIL-88B Type MOF Crystallites by the Crucial Role of Narrow Micropores. *Ind. Eng. Chem. Res.* 2019, *58* (31), 14058–14072. https://doi.org/10.1021/acs.iecr.9b01653.

(78) Xie, Q.; Li, Y.; Lv, Z.; Zhou, H.; Yang, X.; Chen, J.; Guo, H. Effective Adsorption and Removal of Phosphate from Aqueous Solutions and Eutrophic Water by Fe-Based MOFs of MIL-101. *Sci. Rep.* 2017, *7* (1), 1–15. https://doi.org/10.1038/s41598-017-03526-x.

(79) Li, J.; Wang, L.; Liu, Y.; Zeng, P.; Wang, Y.; Zhang, Y. Removal of Berberine

from Wastewater by MIL-101(Fe): Performance and Mechanism. *ACS Omega* 2020, *5* (43), 27962–27971. https://doi.org/10.1021/acsomega.0c03422.

(80) Bauer, S.; Serre, C.; Devic, T.; Horcajada, P.; Marrot, J.; Férey, G.; Stock, N. High-Throughput Assisted Rationalization of the Formation of Metal Organic Frameworks in the Iron(III) Aminoterephthalate Solvothermal System. *Inorg. Chem*. 2008, *47* (17), 7568–7576. https://doi.org/10.1021/ic800538r.

(81) Yilmaz, E.; Sert, E.; Atalay, F. S. Synthesis, Characterization of a Metal Organic Framework: MIL-53 (Fe) and Adsorption Mechanisms of Methyl Red onto MIL-53 (Fe). *J. Taiwan Inst. Chem. Eng.* 2016, *65*, 323–330. https://doi.org/10.1016/j.jtice.2016.05.028.

(82) Dhaka, S.; Kumar, R.; Deep, A.; Kurade, M. B.; Ji, S. W.; Jeon, B. H. Metal–Organic Frameworks (MOFs) for the Removal of Emerging Contaminants from Aquatic Environments. *Coord. Chem. Rev*. 2019, *380*, 330–352. https://doi.org/10.1016/j.ccr.2018.10.003.

(83) Wang, B.; Xie, L. H.; Wang, X.; Liu, X. M.; Li, J.; Li, J. R. Applications of Metal–Organic Frameworks for Green Energy and Environment: New Advances in Adsorptive Gas Separation, Storage and Removal. *Green Energy Environ*. 2018, *3* (3), 191–228. https://doi.org/10.1016/j.gee.2018.03.001.

(84) Hindocha, S.; Poulston, S. Study of the Scale-up, Formulation, Ageing and Ammonia Adsorption Capacity of MIL-100(Fe), Cu-BTC and CPO-27(Ni) for Use in Respiratory Protection Filters. *Faraday Discuss.* 2017, *201*, 113–125. https://doi.org/10.1039/c7fd00090a.

(85) Sumida, K.; Rogow, D. L.; Mason, J. A.; McDonald, T. M.; Bloch, E. D.; Herm, Z. R.; Bae, T. H.; Long, J. R. Carbon Dioxide Capture in Metal-Organic Frameworks. *Chem. Rev*. 2012, *112* (2), 724–781. https://doi.org/10.1021/cr2003272.

(86) Kamran, U.; Park, S. J. Chemically Modified Carbonaceous Adsorbents for Enhanced CO2 Capture: A Review. *J. Clean. Prod.* 2021, *290*, 125776. https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2020.125776.

(87) Fuentes-Cabrera, M.; Nicholson, D. M.; Sumpter, B. G.; Widom, M. Electronic Structure and Properties of Isoreticular Metal-Organic Frameworks: The Case of M -IRMOF1 (M=Zn, Cd, Be, Mg, and Ca). *J. Chem.*

Phys. 2005, *123* (12). https://doi.org/10.1063/1.2037587.

(88) IPCC. Global Warming of 1.5°C. An IPCC Special Report on the Impacts of Global Warming of 1.5°C above Pre-Industrial Levels and Related Global Greenhouse Gas Emission Pathways, in the Context of Strengthening the Global Response to the Threat of Climate Change,. *Ipcc - Sr15* 2018, *2* (October), 17–20.

(89) Lee, S. Y.; Park, S. J. A Review on Solid Adsorbents for Carbon Dioxide Capture. *J. Ind. Eng. Chem.* 2015, *23*, 1–11. https://doi.org/10.1016/j.jiec.2014.09.001.

(90) Jia, G.; Shevliakova, E.; Artaxo, P.; De Noblet-Ducoudré, N.; Houghton, R.; Anderegg, W.; Bernier, P.; Carlo Espinoza, J.; Semenov, S.; Xu, X.; Shevliakova, E.; Artaxo, P.; De Noblet-Ducoudré, N.; Houghton, R.; House, J.; Kitajima, K.; Lennard, C.; Popp, A.; Sirin, A.; Sukumar, R.; Shukla, P.; Skea, J.; Calvo Buendia, E.; Masson-Delmotte, V.; Pörtner, H.; Roberts, D.; Zhai, P.; Slade, R.; Connors, S.; van Diemen, R.; Ferrat, M.; Haughey, E.; Luz, S.; Neogi, S.; Pathak, M.; Petzold, J.; Portugal Pereira, J.; Vyas, P.; Huntley, E.; Kissick, K.; Malley, J. Land-Climate Interactions Coordinating. *Clim. Chang. L. an IPCC Spec. Rep. Clim. Chang. Desertif. L. Degrad. Sustain. L. Manag. food Secur. Greenh. gas fluxes Terr. Ecosyst.* 2019, 131–248.

(91) Fracaroli, A. M.; Furukawa, H.; Suzuki, M.; Dodd, M.; Okajima, S.; Gándara, F.; Reimer, J. A.; Yaghi, O. M. Metal-Organic Frameworks with Precisely Designed Interior for Carbon Dioxide Capture in the Presence of Water. *J. Am. Chem. Soc.* 2014, *136* (25), 8863–8866. https://doi.org/10.1021/ja503296c.

(92) Flaig, R. W.; Osborn Popp, T. M.; Fracaroli, A. M.; Kapustin, E. A.; Kalmutzki, M. J.; Altamimi, R. M.; Fathieh, F.; Reimer, J. A.; Yaghi, O. M. The Chemistry of CO2 Capture in an Amine-Functionalized Metal-Organic Framework under Dry and Humid Conditions. *J. Am. Chem. Soc.* 2017, *139* (35), 12125–12128. https://doi.org/10.1021/jacs.7b06382.

(93) Liu, X.; Liu, J.; Sun, C.; Liu, H.; Wang, W.; Smith, E.; Jiang, L.; Chen, X.; Snape, C. Design and Development of 3D Hierarchical Ultra-Microporous CO2-Sieving Carbon Architectures for Potential Flow-through CO2capture at

Typical Practical Flue Gas Temperatures. *J. Mater. Chem. A* 2020, *8* (33), 17025–17035. https://doi.org/10.1039/d0ta01417f.

(94) Liu, M.; Nothling, M. D.; Webley, P. A.; Jin, J.; Fu, Q.; Qiao, G. G. High-Throughput CO2 Capture Using PIM-1@MOF Based Thin Film Composite Membranes. *Chem. Eng. J.* 2020, *396* (January), 125328. https://doi.org/10.1016/j.cej.2020.125328.

(95) Belmabkhout, Y.; Guillerm, V.; Eddaoudi, M. Low Concentration CO2 Capture Using Physical Adsorbents: Are Metal-Organic Frameworks Becoming the New Benchmark Materials? *Chem. Eng. J.* 2016, *296*, 386–397. https://doi.org/10.1016/j.cej.2016.03.124.

(96) Yang, M.; Ma, C.; Xu, M.; Wang, S.; Xu, L. Recent Advances in CO2 Adsorption from Air: A Review. *Curr. Pollut. Reports* 2019, *5* (4), 272–293. https://doi.org/10.1007/s40726-019-00128-1.

(97) Sayari, A.; Belmabkhout, Y.; Serna-Guerrero, R. Flue Gas Treatment via CO2 Adsorption. *Chem. Eng. J.* 2011, *171* (3), 760–774. https://doi.org/10.1016/j.cej.2011.02.007.

(98) Aaron, D.; Tsouris, C. Separation of CO2 from Flue Gas: A Review. *Sep. Sci. Technol.* 2005, *40* (1–3), 321–348. https://doi.org/10.1081/SS-200042244.

(99) Phan, N. T.; Kim, K. H.; Shon, Z. H.; Jeon, E. C.; Jung, K.; Kim, N. J. Analysis of Ammonia Variation in the Urban Atmosphere. *Atmos. Environ.* 2013, *65*, 177–185. https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2012.10.049.

(100) Chen, Y.; Zhang, F.; Wang, Y.; Yang, C.; Yang, J.; Li, J. Recyclable Ammonia Uptake of a MIL Series of Metal-Organic Frameworks with High Structural Stability. *Microporous Mesoporous Mater.* 2018, *258*, 170–177. https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2017.09.013.

(101) Britt, D.; Tranchemontagne, D.; Yaghi, O. M. Metal-Organic Frameworks with High Capacity and Selectivity for Harmful Gases. *Proc. Natl. Acad. Sci. U. S. A.* 2008, *105* (33), 11623–11627. https://doi.org/10.1073/pnas.0804900105.

(102) Regina, S. Concentrações de Amônia Na Atmosfera Na Cidade de São Paulo e Sua Relação Com a Poluição Veicular. 2015.

(103) Felix, E. P.; Cardoso, A. A. Amônia (NH3) Atmosférica: Fontes,

Transformação, Sorvedouros e Métodos de Análise. *Quim. Nova* 2004, *27* (1), 123–130. https://doi.org/10.1590/s0100-40422004000100022.

(104) Han, B.; Butterly, C.; Zhang, W.; He, J. zheng; Chen, D. Adsorbent Materials for Ammonium and Ammonia Removal: A Review. *J. Clean. Prod.* 2021, *283*, 124611. https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2020.124611.

(105) Keshvardoostchokami, M.; Majidi, M.; Zamani, A.; Liu, B. A Review on the Use of Chitosan and Chitosan Derivatives as the Bio-Adsorbents for the Water Treatment: Removal of Nitrogen-Containing Pollutants. *Carbohydr. Polym.* 2021, *273* (August), 118625. https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2021.118625.

(106) Xiao, Q.; Xu, X.; Zhang, M.; Duan, H.; Hu, Z.; Wang, W.; Xiao, W.; Lee, X. Coregulation of Nitrous Oxide Emissions by Nitrogen and Temperature in China's Third Largest Freshwater Lake (Lake Taihu). *Limnol. Oceanogr.* 2019, *64* (3), 1070–1086. https://doi.org/10.1002/lno.11098.

(107) Saha, D.; Bao, Z. On MOF-5 , MOF-177 , and Zeolite 5A. *Environ. Sci. Technol.* 2010, *44* (5), 1820–1826.

(108) Garakani, A.; Jaffe, R. J.; Savla, D.; Welch, A. K.; Protin, C. A.; Bryson, E. O.; McDowell, D. M. Neurologic, Psychiatric, and Other Medical Manifestations of Nitrous Oxide Abuse: A Systematic Review of the Case Literature. *Am. J. Addict.* 2016, *25* (5), 358–369. https://doi.org/10.1111/ajad.12372.

(109) Mercuri, G.; Moroni, M.; Galli, S.; Tuci, G.; Giambastiani, G.; Yan, T.; Liu, D.; Rossin, A. Temperature-Dependent Nitrous Oxide/Carbon Dioxide Preferential Adsorption in a Thiazolium-Functionalized NU-1000 Metal-Organic Framework. *ACS Appl. Mater. Interfaces* 2021, *13* (49), 58982–58993. https://doi.org/10.1021/acsami.1c21437.

(110) Yang, P.; Lu, M.; Tang, K. W.; Yang, H.; Lai, D. Y. F.; Tong, C.; Chun, K. P.; Zhang, L.; Tang, C. Coastal Reservoirs as a Source of Nitrous Oxide: Spatio-Temporal Patterns and Assessment Strategy. *Sci. Total Environ.* 2021, *790*, 147878. https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2021.147878.

(111) Letterman, S. 4 Adsorção 4.1. 1999, 43–58.

(112) Dąbrowski, A. Adsorption - From Theory to Practice. *Adv. Colloid Interface Sci.* 2001, *93* (1–3), 135–224. https://doi.org/10.1016/S0001-8686(00)00082-

8.

(113) Chen, L.; Watanabe, T.; Kanoh, H.; Hata, K.; Ohba, T. Cooperative CO2 Adsorption Promotes High CO2 Adsorption Density over Wide Optimal Nanopore Range. *Adsorpt. Sci. Technol.* 2018, *36* (1–2), 625–639. https://doi.org/10.1177/0263617417713573.

(114) Fletcher, A. J.; Kennedy, M. J.; Zhao, X. B.; Bell, J. B.; Thomas, K. M. Adsorption of Organic Vapour Pollutants on Activated Carbon. *Recent Adv. Adsorpt. Process. Environ. Prot. Secur.* 2007, 29–54. https://doi.org/10.1007/978-1-4020-6805-8_4.

(115) Carraro, P. M.; Soria, F. A.; Vaschetto, E. G.; Sapag, K.; Oliva, M. I.; Eimer, G. A. Effect of Nickel Loading on Hydrogen Adsorption Capacity of Different Mesoporous Supports. *Adsorption* 2019, *25* (7), 1409–1418. https://doi.org/10.1007/s10450-019-00103-8.

(116) Men'shchikov, I. E.; Shkolin, A. V.; Fomkin, A. A.; Khozina, E. V. Thermodynamics of Methane Adsorption on Carbon Adsorbent Prepared from Mineral Coal. *Adsorption* 2021, *27* (7), 1095–1107. https://doi.org/10.1007/s10450-021-00338-4.

(117) Wang, J.; Guo, X. Adsorption Kinetic Models: Physical Meanings, Applications, and Solving Methods. *J. Hazard. Mater.* 2020, *390* (January), 122156. https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2020.122156.

(118) Yang, M.; Ma, C.; Xu, M.; Wang, S.; Xu, L. Avanços Recentes Na Adsorção de CO2 Do Ar : Uma Revisão. 2019.

(119) Amrhar, O.; El Gana, L.; Mobarak, M. Calculation of Adsorption Isotherms by Statistical Physics Models: A Review. *Environ. Chem. Lett.* 2021, *19* (6), 4519–4547. https://doi.org/10.1007/s10311-021-01279-8.

(120) Lemus, J.; Moya, C.; Gilarranz, M. A.; Rodriguez, J. J.; Palomar, J. Fixed-Bed Adsorption of Ionic Liquids onto Activated Carbon from Aqueous Phase. *J. Environ. Chem. Eng.* 2017, *5* (6), 5347–5351. https://doi.org/10.1016/j.jece.2017.10.014.

(121) Ahmed, M. J.; Hameed, B. H. Removal of Emerging Pharmaceutical Contaminants by Adsorption in a Fixed-Bed Column: A Review. *Ecotoxicol. Environ. Saf.* 2018, *149* (December 2017), 257–266.

https://doi.org/10.1016/j.ecoenv.2017.12.012.

(122) Han, H.; Rafiq, M. K.; Zhou, T.; Xu, R.; Mašek, O.; Li, X. A Critical Review of Clay-Based Composites with Enhanced Adsorption Performance for Metal and Organic Pollutants. *J. Hazard. Mater.* 2019, *369* (October 2018), 780–796. https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2019.02.003.

(123) De Andrade, J. R.; Oliveira, M. F.; Da Silva, M. G. C.; Vieira, M. G. A. Adsorption of Pharmaceuticals from Water and Wastewater Using Nonconventional Low-Cost Materials: A Review. *Ind. Eng. Chem. Res.* 2018, *57* (9), 3103–3127. https://doi.org/10.1021/acs.iecr.7b05137.

(124) Finsy, V.; Ma, L.; Alaerts, L.; De Vos, D. E.; Baron, G. V.; Denayer, J. F. M. Separation of CO2/CH4 Mixtures with the MIL-53(Al) Metal-Organic Framework. *Microporous Mesoporous Mater.* 2009, *120* (3), 221–227. https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2008.11.007.

(125) Zhao, R.; Ma, T.; Zhao, S.; Rong, H.; Tian, Y.; Zhu, G. Uniform and Stable Immobilization of Metal-Organic Frameworks into Chitosan Matrix for Enhanced Tetracycline Removal from Water. *Chem. Eng. J.* 2020, *382*, 122893. https://doi.org/10.1016/j.cej.2019.122893.

(126) Purewal, J. J.; Liu, D.; Yang, J.; Sudik, A.; Siegel, D. J.; Maurer, S.; Müller, U. Increased Volumetric Hydrogen Uptake of MOF-5 by Powder Densification. *Int. J. Hydrogen Energy* 2012, *37* (3), 2723–2727. https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2011.03.002.

(127) Li, L.; Yao, J.; Xiao, P.; Shang, J.; Feng, Y.; Webley, P. A.; Wang, H. One-Step Fabrication of ZIF-8/Polymer Composite Spheres by a Phase Inversion Method for Gas Adsorption. *Colloid Polym. Sci.* 2013, *291* (11), 2711–2717. https://doi.org/10.1007/s00396-013-3024-8.

(128) Ahmad, M.; Manzoor, K.; Ikram, S. Versatile Nature of Hetero-Chitosan Based Derivatives as Biodegradable Adsorbent for Heavy Metal Ions; a Review. *Int. J. Biol. Macromol.* 2017, *105*, 190–203. https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2017.07.008.

(129) Mo, R.; Jiang, T.; Di, J.; Tai, W.; Gu, Z. Emerging Micro- and Nanotechnology Based Synthetic Approaches for Insulin Delivery. *Chem. Soc. Rev.* 2014, *43* (10), 3595–3629. https://doi.org/10.1039/c3cs60436e.

(130) Bispo, V. M.; Mansur, A. A. P.; Mansur, H. S. Caracterização Por Espectroscopia de Infravermelho de Filmes de Quitosana Com Diferentes Quantidades de Agente Reticulante. *Congr. Bras. Polímeros* 2009, 1–10.

(131) Krajewska, B. Application of Chitin- and Chitosan-Based Materials for Enzyme Immobilizations: A Review. *Enzyme Microb. Technol.* 2004, *35* (2–3), 126–139. https://doi.org/10.1016/j.enzmictec.2003.12.013.

(132) Rafique, A.; Mahmood Zia, K.; Zuber, M.; Tabasum, S.; Rehman, S. Chitosan Functionalized Poly(Vinyl Alcohol) for Prospects Biomedical and Industrial Applications: A Review. *Int. J. Biol. Macromol.* 2016, *87*, 141–154. https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2016.02.035.

(133) Santos, C. P. F.; Dantas, S. L. A. Avaliação de Uma Amostra de Quitosana Comercial Para Uso No Tratamento de Efluentes Têxteis. *48th Brazilian Chem. Meet.* 2008, 3–5.

(134) For, D. S.; Ho, N. H.; Ho, N. H. Revisão. 2011, *34* (7), 1215–1223.

(135) Müller, C.; Rahmat, D.; Sarti, F.; Leithner, K.; Bernkop-Schnürch, A. Immobilization of 2-Mercaptoethylamine on Oxidized Chitosan: A Substantially Mucoadhesive and Permeation Enhancing Polymer. *J. Mater. Chem.* 2012, *22* (9), 3899–3908. https://doi.org/10.1039/c2jm15164b.

(136) Wang, K.; Tao, X.; Xu, J.; Yin, N. Novel Chitosan-MOF Composite Adsorbent for the Removal of Heavy Metal Ions. *Chem. Lett.* 2016, *45* (12), 1365–1368. https://doi.org/10.1246/cl.160718.

(137) Wang, J.; Wang, L.; Yu, H.; Zain-ul-Abdin; Chen, Y.; Chen, Q.; Zhou, W.; Zhang, H.; Chen, X. Recent Progress on Synthesis, Property and Application of Modified Chitosan: An Overview. *Int. J. Biol. Macromol.* 2016, *88*, 333–344. https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2016.04.002.

(138) Joseph, S. M.; Krishnamoorthy, S.; Paranthaman, R.; Moses, J. A.; Anandharamakrishnan, C. A Review on Source-Specific Chemistry, Functionality, and Applications of Chitin and Chitosan. *Carbohydr. Polym. Technol. Appl.* 2021, *2* (September 2020), 100036. https://doi.org/10.1016/j.carpta.2021.100036.

(139) Tovar Jimenez, G. I.; Valverde, A.; Mendes-Felipe, C.; Wuttke, S.; Fidalgo-Marijuan, A.; Larrea, E. S.; Lezama, L.; Zheng, F.; Reguera, J.; Lanceros-

Méndez, S.; Arriortua, M. I.; Copello, G.; de Luis, R. F. Chitin/Metal-Organic Framework Composites as Wide-Range Adsorbent. *ChemSusChem* 2021, *14* (14), 2892–2901. https://doi.org/10.1002/cssc.202100675.

(140) Nie, J.; Wang, Z.; Zhang, K.; Hu, Q. Biomimetic Multi-Layered Hollow Chitosan-Tripolyphosphate Rod with Excellent Mechanical Performance. *RSC Adv*. 2015, *5* (47), 37346–37352. https://doi.org/10.1039/c5ra00936g.

(141) Bakshi, P. S.; Selvakumar, D.; Kadirvelu, K.; Kumar, N. S. Chitosan as an Environment Friendly Biomaterial – a Review on Recent Modifications and Applications. *Int. J. Biol. Macromol.* 2020, *150*, 1072–1083. https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2019.10.113.

(142) Negm, N. A.; Hefni, H. H. H.; Abd-Elaal, A. A. A.; Badr, E. A.; Abou Kana, M. T. H. Advancement on Modification of Chitosan Biopolymer and Its Potential Applications. *Int. J. Biol. Macromol.* 2020, *152*, 681–702. https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2020.02.196.

(143) Saheed, I. O.; Oh, W. Da; Suah, F. B. M. Chitosan Modifications for Adsorption of Pollutants – A Review. *J. Hazard. Mater.* 2021, *408* (December 2020), 124889. https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2020.124889.

(144) Jia, X.; Zhang, B.; Chen, C.; Fu, X.; Huang, Q. Immobilization of Chitosan Grafted Carboxylic Zr-MOF to Porous Starch for Sulfanilamide Adsorption. *Carbohydr. Polym.* 2021, *253* (October 2020), 117305. https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2020.117305.

(145) Li, S.; Jia, M.; Guo, H.; Hou, X. Development and Application of Metal Organic Framework/Chitosan Foams Based on Ultrasound-Assisted Solid-Phase Extraction Coupling to UPLC-MS/MS for the Determination of Five Parabens in Water. *Anal. Bioanal. Chem.* 2018, *410* (25), 6619–6632. https://doi.org/10.1007/s00216-018-1269-2.

(146) Nie, J.; Xie, H.; Zhang, M.; Liang, J.; Nie, S.; Han, W. Effective and Facile Fabrication of MOFs/Cellulose Composite Paper for Air Hazards Removal by Virtue of in Situ Synthesis of MOFs/Chitosan Hydrogel. *Carbohydr. Polym.* 2020, *250* (February), 116955. https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2020.116955.

(147) Luo, Z.; Chen, H.; Wu, S.; Yang, C.; Cheng, J. Enhanced Removal of

Bisphenol A from Aqueous Solution by Aluminum-Based MOF/Sodium Alginate-Chitosan Composite Beads. *Chemosphere* 2019, *237*, 124493. https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2019.124493.

(148) Spjelkavik, A. I.; Aarti; Divekar, S.; Didriksen, T.; Blom, R. Forming MOFs into Spheres by Use of Molecular Gastronomy Methods. *Chem. - A Eur. J.* 2014, *20* (29), 8973–8978. https://doi.org/10.1002/chem.201402464.

(149) Kou, S. (Gabriel); Peters, L. M.; Mucalo, M. R. Chitosan: A Review of Sources and Preparation Methods. *Int. J. Biol. Macromol.* 2021, *169*, 85–94. https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2020.12.005.

(150) Yeskendir, B.; Dacquin, J. P.; Lorgouilloux, Y.; Courtois, C.; Royer, S.; Dhainaut, J. From Metal-Organic Framework Powders to Shaped Solids: Recent Developments and Challenges. *Mater. Adv.* 2021, *2* (22), 7139–7186. https://doi.org/10.1039/d1ma00630d.

(151) Wang, Z.; Liu, L.; Li, Z.; Goyal, N.; Du, T.; He, J.; Li, G. K. Shaping of Metal-Organic Frameworks: A Review. *Energy and Fuels* 2022, *36* (6), 2927–2944. https://doi.org/10.1021/acs.energyfuels.1c03426.

(152) Yang, S.; Karve, V. V.; Justin, A.; Kochetygov, I.; Espín, J.; Asgari, M.; Trukhina, O.; Sun, D. T.; Peng, L.; Queen, W. L. Enhancing MOF Performance through the Introduction of Polymer Guests. *Coord. Chem. Rev.* 2021, *427*, 213525. https://doi.org/10.1016/j.ccr.2020.213525.

(153) Pallarés, J.; González-Cencerrado, A.; Arauzo, I. Production and Characterization of Activated Carbon from Barley Straw by Physical Activation with Carbon Dioxide and Steam. *Biomass and Bioenergy* 2018, *115* (April), 64–73. https://doi.org/10.1016/j.biombioe.2018.04.015.

(154) Nassor, E. C. O.; Mambrini, R. V.; dos Santos, E. N.; Moura, F. C. C.; Araujo, M. H. NiMo/C Used as Magnetic Support for SILP Catalysts. *J. Inorg. Organomet. Polym. Mater.* 2018, *28* (6), 2288–2296. https://doi.org/10.1007/s10904-018-0911-y.

(155) Diniz, C. V.; Nascimento, J. V.; Binatti, I.; Freitas, P. E.; Mambrini, R. V. Hybrid Catalysts Based on Waste Electrical and Electronic Equipment Supported on Bentonite for the Removal of Contaminants Compounds in Liquid Phase. *Catal. Today* 2020, *344* (April 2018), 75–83.

https://doi.org/10.1016/j.cattod.2018.10.030.

(156) Sánchez-Sánchez, M.; Getachew, N.; Díaz, K.; Díaz-García, M.; Chebude, Y.; Díaz, I. Synthesis of Metal-Organic Frameworks in Water at Room Temperature: Salts as Linker Sources. *Green Chem*. 2015, *17* (3), 1500–1509. https://doi.org/10.1039/c4gc01861c.

(157) Lin, S. Y.; Lin, T. H.; Cheng, Y. C.; Hsueh, K. H.; Shu, C. M. Assessment of Dust Explosion with Adipic Acid and P-Terephthalic Acid in the Powdered Resin Process. *J. Loss Prev. Process Ind.* 2016, *43*, 92–97. https://doi.org/10.1016/j.jlp.2016.05.003.

(158) Mancini, S. D.; Zanin, M. Influência de Meios Reacionais Na Hidrólise de PET Pós-Consumo. *Polímeros* 2002, *12* (1), 34–40. https://doi.org/10.1590/s0104-14282002000100010.

(159) Nguyen, M. T. H.; Nguyen, Q. T. Efficient Refinement of a Metal-Organic Framework MIL-53(Fe) by UV-Vis Irradiation in Aqueous Hydrogen Peroxide Solution. *J. Photochem. Photobiol. A Chem*. 2014, *288*, 55–59. https://doi.org/10.1016/j.jphotochem.2014.05.006.

(160) Zhang, Y.; Cai, J.; Zhang, D.; Ke, X.; Zhang, L. Shaping Metal-Organic Framework Materials with a Honeycomb Internal Structure. *Chem. Commun.* 2018, *54* (30), 3775–3778. https://doi.org/10.1039/c8cc01289j.

(161) Jung, K. W.; Kim, J. H.; Choi, J. W. Synthesis of Magnetic Porous Carbon Composite Derived from Metal-Organic Framework Using Recovered Terephthalic Acid from Polyethylene Terephthalate (PET) Waste Bottles as Organic Ligand and Its Potential as Adsorbent for Antibiotic Tetracycline Hydrochlo. *Compos. Part B Eng.* 2020, *187* (January), 107867. https://doi.org/10.1016/j.compositesb.2020.107867.

(162) Dyosiba, X.; Ren, J.; Musyoka, N. M.; Langmi, H. W.; Mathe, M.; Onyango, M. S. Feasibility of Varied Polyethylene Terephthalate Wastes as a Linker Source in Metal-Organic Framework UiO-66(Zr) Synthesis. *Ind. Eng. Chem. Res.* 2019, *58* (36), 17010–17016. https://doi.org/10.1021/acs.iecr.9b02205.

(163) Chirita, M.; Kiss, M. L.; Ieta, A.; Ercuta, A.; Grozescu, I. Synthesis of Micrometric Single Crystalline Magnetite with Superparamagnetic Properties for Biomedical Applications. *Tech. Proc. 2013 NSTI Nanotechnol. Conf.*

Expo, NSTI-Nanotech 2013 2013, *1* (June), 378–381.

(164) Nguyen, D. T. C.; Le, H. T. N.; Do, T. S.; Pham, V. T.; Tran, D. L.; Ho, V. T. T.; Tran, T. Van; Nguyen, D. C.; Nguyen, T. D.; Bach, L. G.; Ha, H. K. P.; Doan, V. T. Metal-Organic Framework MIL-53(Fe) as an Adsorbent for Ibuprofen Drug Removal from Aqueous Solutions: Response Surface Modeling and Optimization. *J. Chem.* 2019, *2019*. https://doi.org/10.1155/2019/5602957.

(165) Pereira, E.; Oliveira, L. C. A.; Vallone, A.; Sapag, K.; Pereira, M. Preparation of Activated Carbon at Low Carbonization Temperatures: Utilization of FeCl3 as an Alternative Activating Agent. *Quim. Nova* 2008, *31* (6), 1296–1300. https://doi.org/10.1590/S0100-40422008000600004.

(166) Rodrigues, N. SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE MOFs À BASE DE ÁCIDO TEREFTÁLICO OBTIDO ATRAVÉS DO PET E SUA UTILIZAÇÃO NA REMOÇÃO DE CONTAMINANTES DO PETRÓLEO. *Dissertação* 2019, *8* (5), 55.

(167) Naeimi, S.; Faghihian, H. Application of Novel Metal Organic Framework, MIL-53(Fe) and Its Magnetic Hybrid: For Removal of Pharmaceutical Pollutant, Doxycycline from Aqueous Solutions. *Environ. Toxicol. Pharmacol.* 2017, *53* (February), 121–132. https://doi.org/10.1016/j.etap.2017.05.007.

(168) Peterson, G. W.; Decoste, J. B.; Glover, T. G.; Huang, Y.; Jasuja, H.; Walton, K. S. Effects of Pelletization Pressure on the Physical and Chemical Properties of the Metal-Organic Frameworks Cu3(BTC)2 and UiO-66. *Microporous Mesoporous Mater.* 2013, *179*, 48–53. https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2013.02.025.

(169) Hu, X.; Hu, H.; Li, C.; Li, T.; Lou, X.; Chen, Q.; Hu, B. Cobalt-Based Metal Organic Framework with Superior Lithium Anodic Performance. *J. Solid State Chem.* 2016, *242*, 71–76. https://doi.org/10.1016/j.jssc.2016.07.021.

(170) Horcajada, P.; Salles, F.; Wuttke, S.; Devic, T.; Heurtaux, D.; Maurin, G.; Vimont, A.; Daturi, M.; David, O.; Magnier, E.; Stock, N.; Filinchuk, Y.; Popov, D.; Riekel, C.; Férey, G.; Serre, C. How Linker's Modification Controls Swelling Properties of Highly Flexible Iron(III) Dicarboxylates

MIL-88. *J. Am. Chem. Soc.* 2011, *133* (44), 17839–17847. https://doi.org/10.1021/ja206936e.

(171) Ai, L.; Zhang, C.; Li, L.; Jiang, J. Iron Terephthalate Metal-Organic Framework: Revealing the Effective Activation of Hydrogen Peroxide for the Degradation of Organic Dye under Visible Light Irradiation. *Appl. Catal. B Environ.* 2014, *148–149*, 191–200. https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2013.10.056.

(172) Yang, J.; Bai, H.; Zhang, F.; Liu, J.; Winarta, J.; Wang, Y.; Mu, B. Effects of Activation Temperature and Densification on Adsorption Performance of MOF MIL-100(Cr). *J. Chem. Eng. Data* 2019, *64* (12), 5814–5823. https://doi.org/10.1021/acs.jced.9b00770.

(173) Ding, L. G.; Yao, B. J.; Li, F.; Shi, S. C.; Huang, N.; Yin, H. B.; Guan, Q.; Dong, Y. Bin. Ionic Liquid-Decorated COF and Its Covalent Composite Aerogel for Selective CO 2 Adsorption and Catalytic Conversion. *J. Mater. Chem. A* 2019, *7* (9), 4689–4698. https://doi.org/10.1039/c8ta12046c.

(174) Férey, C.; Mellot-Draznieks, C.; Serre, C.; Millange, F.; Dutour, J.; Surblé, S.; Margiolaki, I. Chemistry: A Chromium Terephthalate-Based Solid with Unusually Large Pore Volumes and Surface Area. *Science (80-.).* 2005, *309* (5743), 2040–2042. https://doi.org/10.1126/science.1116275.

(175) Li, J. R.; Kuppler, R. J.; Zhou, H. C. Selective Gas Adsorption and Separation in Metal-Organic Frameworks. *Chem. Soc. Rev.* 2009, *38* (5), 1477–1504. https://doi.org/10.1039/b802426j.

(176) Pagamisse, F. A.; Palladino, Ms. F. CO2 e Sua Contribuição Para o Grande Desenvolvimento Das Indústrias de Bebidas Carbonatadas e Suas Principais Aplicações Nas Indústrias Brasileiras. *Rev. Eng.* 2012, *6*, 61–79.

(177) Li, C.; He, N.; Zhao, X.; Zhang, X.; Li, W.; Zhao, X.; Qiao, Y. Chitosan/ZIF-8 Composite Beads Fabricated by In Situ Growth of MOFs Crystals on Chitosan Beads for CO2 Adsorption. *ChemistrySelect* 2022, *7* (4), 1–9. https://doi.org/10.1002/slct.202103927.

(178) Saha, D.; Deng, S. Ammonia Adsorption and Its Effects on Framework Stability of MOF-5 and MOF-177. *J. Colloid Interface Sci.* 2010, *348* (2), 615–620. https://doi.org/10.1016/j.jcis.2010.04.078.

(179) Binaeian, E.; Li, Y.; Tayebi, H. A.; Yuan, D. Enhancing Toxic Gas Uptake Performance of Zr-Based MOF through Uncoordinated Carboxylate and Copper Insertion; Ammonia Adsorption. *J. Hazard. Mater.* 2021, *416* (December 2020), 125933. https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2021.125933.

(180) Valekar, A. H.; Lee, S. G.; Cho, K. H.; Lee, U. H.; Lee, J. S.; Yoon, J. W.; Hwang, Y. K.; Cho, S. J.; Chang, J. S. Shaping of Porous Metal-Organic Framework Granules Using Mesoporous ρ-Alumina as a Binder. *RSC Adv.* 2017, *7* (88), 55767–55777. https://doi.org/10.1039/c7ra11764g.

9. APÊNDICE

9.1. Cálculos estequiométricos para a reação de obtenção da amônia (NH_3)

Os cálculos estequiométricos mostram que 1,5 g de cada reagente produz 0,680 g (680 mg) de NH_3, o suficiente para realizar o teste de adsorção.

- Em 1,5 g NH_4Cl

  2 mols – 106,9 g

  x – 1,5 g

  x = 0,028 mol de NH_4Cl

  (reagente em excesso)

- Em 1,5 g $Ca(OH)_2$

  1 mol – 74 g

  x – 1,5 g

  x = 0,020 mol

  (reagente limitante)

- Formação de NH_3

  1 mol de $Ca(OH)_2$ – 2 mols de NH_3

  0,020 mol – x

  x = 0,040 mol de NH_3 = 0,680 g (680 mg) de NH_3