

UNIVERSIDADE TIRADENTES – UNIT
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA DE PROCESSOS – PEP

**ESTUDO DA ESTABILIDADE DE REDES METALORGÂNICAS MOF-
177 E ZIF-8 EM SISTEMAS PRESSURIZADOS**

Aluna: Kátilla Monique Costa Santos

Orientador: Prof. Elton Franceschi, D. Sc.

Profª. Silvia Maria Egues Dariva, D. Sc.

ARACAJU, SE
2018

ESTUDO DA ESTABILIDADE DE REDES METALORGÂNICAS MOF-177 E ZIF-8 EM
SISTEMAS PRESSURIZADOS

Kátilla Monique Costa Santos

DISSERTAÇÃO SUBMETIDA AO PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM
ENGENHARIA DE PROCESSOS DA UNIVERSIDADE TIRADENTES COMO PARTE
DOS REQUISITOS NECESSÁRIOS PARA A OBTENÇÃO DO GRAU DE MESTRE EM
ENGENHARIA DE PROCESSOS

Aprovada por:

Elton Franceschi, D.Sc.

Silvia Maria Egues Dariva, D.Sc.



Cesar Costapinto Santana, D. Sc.

Juliana Faccin de Conto, D. Sc.

ARACAJU, SE – BRASIL

FEVEREIRO DE 2018

FICHA CATALOGRÁFICA

S237e Santos, Katilla Monique Costa
Estudo da estabilidade de redes metalorgânica MOF-177 e ZIF-8 em sistemas pressurizados / Katilla Monique Costa Santos ; orientação [de] Profº. Drº. Elton Franceschi, Profª. Drª. Silvia Maria Egues Dariva – Aracaju: UNIT, 2018.

75 f. : il.; 30cm

Tese (Doutorado em Engenharia de Processos) - Universidade Tiradentes, 2018
Inclui bibliografia.

1. MOFs. 2. ZIF. 3. Alta pressão. 4. Estabilidade. 5. CO₂. 6. N₂. I. Santos, Katilla Monique Costa II. Franceschi, Elton. (orient.) III. Dariva, Silvia Maria Egues (orient.). IV. Universidade Tiradentes. V. Título.

CDU: 665.622.071.078

SIB- Sistema Integrado de Bibliotecas

A única maneira de fazer um bom trabalho é amando o que você faz. Se você ainda não encontrou, continue procurando. Não se desespere. Assim como no amor, você saberá quando tiver encontrado. (Steve Jobs)

Agradecimentos

Agradeço, em primeiro lugar, a Deus pela coragem nas vezes em que fraquejei, pelo amor incondicional que sente por mim e, por muitas vezes, ser a minha força. A ti Senhor, toda honra e toda glória. A meu Pai, pela dedicação e pelo empenho que sempre teve para com a família. O senhor é a prova viva da vitória que, com força, com determinação e com fé se pode conquistar o mundo. Aprendi contigo a ser perseverante, a acreditar mais nos meus sonhos e a lutar para realizá-los. Como dizem: ao lado de um grande homem, existe uma grande mulher. Pois bem, ela não ficou atrás. São tantas palavras que passam em minha mente, mas não consigo ao menos mensurar o amor que sinto por ti, Mãe. Um ser humano ímpar, que ama ao próximo sem interesse. Que se doa ao máximo para ver o outro satisfeito e feliz. Admiro tua força e aprendi contigo a ter fé acima de tudo, mesmo com todas as adversidades da vida. Vocês – Pai e Mãe – me ensinaram o que é ter amor, o que é ter caráter e o que é ter honestidade. Agradeço a Deus por não precisar procurar alguém para me inspirar, ele mesmo já colocou em minha vida os meus ídolos e meu motivo de inspiração: a minha família. Além de me dar não só o dom da vida, presenteou-me com os melhores irmãos que eu poderia ter. Dan e Rai, com vocês aprendo a ser uma pessoa melhor a cada dia. Obrigada por terem um coração generoso e sempre estarem presentes. Sem vocês minha vida não teria o mesmo brilho! A Fran, por ser tão amorosa e acolhedora, uma cunhada irmã que quero levar para o resto da vida. Ao príncipe Matheus, meu amor, e sua família por todo apoio e por toda compreensão. Amo vocês. A minha família Santos pelo apoio e pelo incentivo que sempre me deram. Amo vocês também. Em especial, aos meus avós, Sr Antônio e Dona Bio. A meus primos, a minhas primas e a meus tios pelas palavras de conforto. À família Andrade, pela paciência e pela compreensão nos momentos de ausência. Aos meus avós maternos: Dona Raquel, (in memoriam) pelo carinho e ao meu avô Daniel (in memoriam) que, sem dúvida, estão vibrando de alegria no céu. Saudades eternas. Ao grupo de pesquisa NUESC e LSINCROM, pelo acolhimento, pelo apoio e pela compreensão.

Resumo da Dissertação apresentada ao Programa de Pós-graduação em Engenharia de Processos da Universidade Tiradentes como parte dos requisitos necessários para a obtenção do grau de Mestre em Engenharia de Processos.

ESTUDO DA ESTABILIDADE DE REDES METALORGÂNICAS MOF-177 E ZIF-8 EM SISTEMAS PRESSURIZADOS

Kátilla Monique Costa Santos

De maneira a suprir a remoção por adsorção à alta pressão de parte significativa de moléculas indesejáveis que compõem o gás natural, como o CO₂, o estudo da estabilidade de adsorventes metalorgânicos como a MOF-177 e a ZIF-8 faz-se necessário para estabelecer condições operacionais que representem uma maior proximidade em relação à situação real utilizada na indústria do petróleo para separação de gases à alta pressão. Logo, o objetivo deste trabalho foi estudar a estabilidade da MOF-177 comercial em meio a CO₂ e a ZIF-8 sintetizada em meio a CO₂ e N₂, pressurizados, em uma célula de equilíbrio a uma pressão fixa de 200 bar e em diferentes temperaturas 20 °C, 40 °C, 60 °C mantidos por 12 h e 6 h. Posteriormente, a partir das caracterizações, foi possível verificar a cristalinidade (DRX), a área superficial (BET), a perda de massa (TGA), a presença dos grupos funcionais (FTIR) e a morfologia (MEV) do adsorvente antes e após ser submetido à alta pressão em diferentes temperaturas. As análises de difração de raios X e a espectroscopia de infravermelho evidenciaram que a síntese da ZIF-8 foi bem-sucedida e mostrou ser uma estrutura estável, através da identificação dos picos cristalinos e dos grupos funcionais característicos desse adsorvente. As amostras de MOF-177 tratadas e submetidas à alta pressão, com o aumento da temperatura, apresentaram uma cristalinidade inferior à sem tratamento. A MOF-177 apresentou uma área de superfície específica elevada (BET = 3264 m²/g) e a ZIF-8 (BET = 700 m²/g). As amostras de MOF-177 e de ZIF-8 que sofreram tratamento não apresentaram modificações significativas na área superficial para as temperaturas de 20 °C e de 40 °C; porém, para a temperatura de 60 °C, houve uma diminuição expressiva para as amostras tratadas com sorção de CO₂, o que não foi evidenciado nas amostras tratadas com N₂. A análise termogravimétrica confirmou a estabilidade térmica da MOF-177 e das amostras tratadas sob pressão fixa e em diferentes temperaturas. Entretanto, converte-se totalmente em óxido de zinco a 520 °C. Por fim, devido à estrutura ser reversível após os testes de estabilidade à alta pressão, a ZIF-8 mostrou ser uma estrutura mais estável frente à MOF-177.

Palavras-chave: MOFs, ZIF, alta pressão, estabilidade, CO₂, N₂.

Abstract of Dissertation presented to the Process Engineering Graduation Program of Universidade Tiradentes as a partial fulfillment of the requirements for the degree of Master of Science (M.Sc.)

STABILITY STUDY OF METALORGANIC FRAMEWORKS MOF-177 AND ZIF-8 IN PRESSURIZED SYSTEMS

Kátilla Monique Costa Santos

To overcome the high-pressure adsorption of a significant part of undesirable molecules that make up natural gas, such as CO₂, metalorganic adsorbents, such as MOF-177 and ZIF-8, stability study is necessary to establish operating conditions closer to the real situation in the oil industry for the separation of gases at high pressure. Therefore, the objective of this work was to study the stability of commercial MOF-177 in a pressurized CO₂ and ZIF-8 synthesized in a pressurized CO₂ and N₂ medium in an equilibrium cell at a fixed pressure of 200 bar and different temperatures of 20 °C, 40 °C and 60 °C held for 12 h and 6 h. After the characterization, it was possible to verify the crystallinity (DRX), superficial area (BET), mass loss (TGA), presence of functional groups (FTIR) and morphology (MEV) of the adsorbent before and after being submitted to high pressure in different temperatures. The X ray diffraction analysis and the infrared spectroscopy showed that the ZIF-8 synthesis was successful and proved to be a stable structure by identifying the crystalline structures and functional groups characteristic of this adsorbent. The samples of treated MOF-177 subjected to high pressure and higher temperatures presented an inferior crystallinity than the untreated. MOF-177 presented an elevated superficial area (BET = 3264 m²/g) and ZIF-8 (BET = 700 m²/g). The treated samples of MOF-177 and ZIF-8 did not show meaningful modifications in the superficial area for temperatures of 20 °C and 40 °C but had a significant decrease at 60 °C for samples treated with CO₂ sorption, which was not evidenced in samples treated with N₂. The thermogravimetric analysis confirmed the MOF-177 thermal stability and the treated samples under fixed pressure and different temperatures, however, it was totally converted to zinc oxide at 520 °C. Finally, due to its reversible structure after the stability tests under high pressure, the ZIF-8 has shown to be a more stable structure than MOF-177.

Keywords: MOFs, ZIF, Hight pressure, stability, CO₂, N₂.

SUMÁRIO

CAPÍTULO 1	1
1. INTRODUÇÃO	1
1.1 Objetivos	4
1.1.1 Objetivo Geral	4
1.1.2 Objetivos Específicos	4
CAPÍTULO 2	5
2. REVISÃO BIBLIOGRAFICA	5
2.1 Problemática do CO ₂	5
2.2 Tecnologias para captura de CO ₂	6
2.3 Adsorção	9
2.3.1 Fundamentos de Adsorção	9
2.3.2 Isotermas de Adsorção	11
2.4 MOFs (<i>Metal Organic Framework</i>)	13
2.4.1 Nomenclatura das MOFs	16
2.4.2 Flexibilidade das MOFs	16
2.4.3 Capacidade de adsorção de CO ₂ a alta pressão em MOFs	20
2.4.4 Estabilidade das MOFs	23
CAPÍTULO 3	25
3. MATERIAIS E MÉTODOS	25
3.1 MOF-177	25
3.2 Síntese da ZIF-8	25
3.3 Pré-Tratamento do adsorvente	27
3.4 Aparato Experimental para os testes de Estabilidade	28
3.4.1 Condições experimentais para os testes de Estabilidade	30
3.4.2 Procedimento experimental para os testes de Estabilidade	30
3.5 Caracterizações físico-químicas	31
3.5.1 Difração de raios X (DRX)	31
3.5.2 Análise termogravimétrica (TGA/DTA)	32
3.5.3 Isotermas de Adsorção/Dessorção de N ₂	32
3.5.4 Espectroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier	33
3.5.5 Microscopia de Eletrônica de Varredura (MEV)	33
CAPÍTULO 4	34
4. RESULTADOS E DISCUSSÃO	34

4.1	Resultados Experimentais	34
4.1.1	Difração de Raios X	35
4.1.2	Isoterma de Adsorção/Dessorção de N ₂	38
4.1.3	Análise Termogravimétrica	41
4.1.4	Espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier (FTIR).....	43
4.1.5	Microscopia eletrônica de varredura (MEV).....	45
CAPÍTULO 5		49
5. CONCLUSÃO		49
CAPÍTULO 6		51
6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS		51

LISTA DE FIGURAS

Figura 1: Mapa da região de ocorrência de petróleo na camada Pré-Sal. ANP, 2012.	5
Figura 2: Tipos de Isoterma de Adsorção (THOMMES, 2015).....	11
Figura 3: Criação dos MOFs com base nas unidades de formação: a interligação dos centros metálicos (nós) com as moléculas orgânicas (pontes), originando redes de dimensões variáveis (1 D - 3D) (SILVA, 2013).	14
Figura 4: Unidades de construção da MOF-5; a) cluster de zinco (o metal encontra-se no centro e os oxigênios nos vértices do poliedro); b) ligantes orgânicos (ácido tereftálico). A esfera amarela simboliza a cavidade do MOF. Fonte: Adaptado da referência (LI <i>et al.</i> , 1999; SURENDAR e MOISES, 2014).	15
Figura 5: Representação das gerações das MOFs. Fonte: Adaptado de (LIU <i>et al.</i> , 2012). ...	17
Figura 6: Estrutura cristalina da ZIF-8 em que o Zn representa os (poliédricos) com rede ordenada de poros. Fonte: Adaptado de (BANERJEE <i>et al.</i> , 2008; YAN, 2012).	19
Figura 7: Estrutura da MOF-177, $Zn_4O(BTB)_2$, com C_{60} na sua cavidade e o (BTB) benzeno tribenzoato. (CHAE <i>et al.</i> , 2004).	21
Figura 8: Número de publicações encontradas com o termo “ <i>MOFs applied for CO₂ capture at high pressure</i> ” (ISI: <i>Science Direct</i> , acessado em 9 de fevereiro de 2018).	23
Figura 9: Mistura reacional da síntese da rede metalorgânica ZIF-8.	26
Figura 10: Mistura reacional da ZIF-8, com limpeza dos poros por meio do processo de centrifugação e ao fim macerada.	27
Figura 11: Aparato experimental. [1] cilindro, representando o tipo de gás a ser utilizado, [2] válvulas tipo esfera para alimentação da bomba tipo seringa, [3] bomba seringa, [4] válvula dupla tipo agulha para alimentação dos gases no reator, [5] célula de alta pressão, [6] pistão de deslocamento, [7] válvula tipo esfera para pressurização do sistema, [8] transdutor de pressão, [9] indicador de temperatura, [10] bloco de alumínio aquecedor/refrigerador, [11] válvula de alívio, [12] janela de safira. [13] indicador de pressão, [14] banho termostático, [15] indicador de pressão/frente.	28
Figura 12: Unidade experimental utilizada para os testes de estabilidade com a MOF-177 e ZIF-8.	29
Figura 13: Difratomogramas de raios X da MOF-177 e das amostras de MOF-P, nas temperaturas de 20 °C, 40 °C, 60 °C.	35
Figura 14: Difratomogramas de raios X das amostras ZIF-8 comercial e sintetizada e das amostras com tratamento nas temperaturas de 20 °C, 40 °C, 60 °C durante 6 h e 12 h.	37

Figura 15: Isotermas de adsorção/dessorção de N ₂ a 77 K da MOF-177 e MOF-P-20°C, MOF-P-40°C, MOF-P-60°C e ZIF-8 sintetizada.	39
Figura 16: Termograma das amostras de MOF-177 (a), MOF-P-20°C (b), MOF-P-40°C (c) e MOF-P-60°C (d).....	42
Figura 17: Espectros de infravermelho com transformada de Fourier das amostras MOF-177, MOF-P-20°C, MOF-P-40°C e MOF-P-60°C.....	43
Figura 18: Espectros de infravermelho com transformada de Fourier das amostras de ZIF-8 sintetizada, tratadas com CO ₂ e N ₂ durante 6 h em diferentes temperaturas 20 °C, 40 °C e 60 °C, respectivamente e 12 h apenas para a condição de 20 °C para o CO ₂ e N ₂	44
Figura 19: Micrografias das amostras MOF-177, MOF-P-20°C, MOF-P-40°C e MOF-P-60°C.	46
Figura 20: Micrografias das amostras ZIF-8 sintetizada e suas amostras tratadas ZIF-20°C-6h-CO ₂ , ZIF-40°C-6h-CO ₂ e ZIF-60°C-6h-CO ₂	47
Figura 21: Micrografias das amostras ZIF-8 sintetizada e suas amostras tratadas ZIF-20°C-6h-N ₂ , ZIF-40°C-6h-N ₂ , e ZIF-60°C-6h-N ₂ , ZIF-20°C-12h-N ₂ e ZIF-20°C-12h-CO ₂	48

LISTA DE TABELAS

Tabela 1: Característica de adsorção física e química.....	10
Tabela 2: Capacidade de adsorção das MOFs em diferentes pressões em comparação com outros adsorventes.	22
Tabela 3: Nomenclatura e característica do adsorvente de acordo com o fabricante.....	25
Tabela 4: Condições experimentais para cada adsorvente, tipo de gás, temperatura e pressão.	30
Tabela 5: Caracterizações realizadas com a MOF-177 e a ZIF-8.	33
Tabela 6: Propriedades texturais da MOF-177 e suas amostras tratadas a 12 h de exposição MOF-P-20°C, MOF-P-40°C e MOF-P-60°C, ZIF-8 (comercial/sintetizada) e suas amostras tratadas ZIF-20°C-6h-CO ₂ , ZIF-60°C-6h-CO ₂ , ZIF-20°C-12h-CO ₂ , ZIF-20°C-6h-N ₂ , ZIF-60°C-6h.....	40

Capítulo 1

1. INTRODUÇÃO

Diversos são os avanços tecnológicos associados à economia brasileira e mundial que evidenciam o alto consumo de combustíveis de origem fóssil como: petróleo, carvão e gás natural. A descoberta de reservas de petróleo e de gás natural associados abaixo da camada Pré-sal, trouxe excelentes perspectivas para o Brasil. Consequentemente, proporcionou ao país uma elevada produção de petróleo e experiência de exploração em águas profundas e ultra profundas. No entanto, há ainda muitos desafios a serem enfrentados objetivando a exploração desses poços. Uma característica peculiar do petróleo extraído da camada Pré-sal é a quantidade significativa de gases ácidos ricos em dióxido de carbono (CO_2) em níveis muito acima da média das reservas mundiais (SANTOS, 2013). Com isso, pesquisas relacionadas ao desenvolvimento de novas tecnologias para a captura e para o armazenamento de CO_2 da corrente de gás natural tornam-se necessárias para o aproveitamento desses recursos em sua totalidade.

O gás natural corresponde a uma grande porcentagem da demanda energética do mundo, e a quantidade de CO_2 associada é bastante significativa, como por exemplo, no Pré-sal, em que as concentrações de CO_2 variam de 79 a 90% (SANTOS *et al.*, 2017), muito acima das especificações para comercialização no Brasil que exige teores entre 0 a 2% (MELO *et al.*, 2011). Portanto, é de fundamental importância a redução dos seus teores na corrente de gás natural (ROMERO E PEREIRA, 2014), pois prejudica o escoamento, reduz a produtividade, altera seu poder calorífico, afetando a qualidade final do produto. Em contato com a água, causa corrosão em tubulações e em equipamentos da linha de produção. A captura e o armazenamento de CO_2 propiciam diversas aplicações que podem justificar o alto investimento para a sua separação, tais como seu uso nas indústrias de alimentos, na química, em clínicas médicas e na recuperação avançada de poços maduros de petróleo (BAKER, 2002).

Existem algumas alternativas eficientes para a captura e para o armazenamento de CO_2 que vêm sendo utilizadas e aprimoradas como: absorção e adsorção. A técnica mais comumente utilizada é a absorção. Porém, esta exige equipamentos de grandes dimensões, elevados custos energéticos (IDEM *et al.*, 2006), elevadas taxas de corrosão dos

equipamentos, alto consumo de energia durante a regeneração do solvente e baixa capacidade de carregamento de CO₂, tornando-a uma técnica mais onerosa (YANG *et al.*, 2008). O uso da adsorção como técnica de captura do CO₂ mostra-se promissora devido à sua baixa exigência operacional, à facilidade de controle, à alta área de contato entre o gás e o sólido, bem como, a novas classes de adsorventes que apresentam excelente capacidade de adsorção (BELMABKHOUT *et al.*, 2011; TSUYOSHI e KATSUNORI, 2013).

O estudo de adsorção para separação de CO₂, a partir de correntes gasosas, tem feito com que se intensifique a procura e o desenvolvimento de algumas classes de adsorventes. Estes adsorventes incluem zeólitas, sílicas, peneiras moleculares de carbono (CMS), carvão ativado, estruturas metalorgânicas MOFs (em inglês, *Metal Organic Frameworks*), entre outros (GHOULFI *et al.*, 2009; TAGLIABUE *et al.*, 2009; HAMON *et al.*, 2010; KARGARI e RAVANCHI, 2012; HWANG *et al.*, 2015; JOMEKIAN *et al.*, 2016). Dentre os materiais adsorventes utilizados, as MOFs surgem como uma classe de materiais porosos bastante promissores como adsorventes/suportes adequados, devido à sua elevada capacidade de adsorção de CO₂, à facilidade de ajuste de suas propriedades texturais, à estabilidade térmica e à alta área superficial (CHEN *et al.*, 2016).

Segundo MILLWARD e YAGHI (2005), a estrutura metalorgânica, MOF-177, apresenta uma quantidade de armazenamento de CO₂ mais elevada do que os materiais convencionais como a zeólita 13X e a resina MAXSORB. Além disso, as MOFs, em termos de porosidade, conseguem preencher a lacuna entre as zeólitas microporosas e as sílicas mesoporosas, pois possuem três características essenciais como: cristalinidade, alta porosidade e existência de forte interação metal-ligante orgânico (ROWSELL e YAGHI, 2004).

As MOFs apresentam funcionalidades químicas desejáveis, formando estruturas ajustáveis e bem definidas. São constituídas por uma rede de agrupamentos ou de íons metálicos coordenados a ligantes orgânicos, gerando vazios potenciais. A depender da funcionalidade dos ligantes, eles podem controlar o tamanho dos poros na estrutura, e os íons metálicos podem apresentar geometrias diferentes que são responsáveis por definir a topologia da rede metalorgânica (ABUÇAFY, 2016). O recente interesse nesses materiais é uma consequência da junção de importantes características como: elevada área superficial e porosidade ajustável. Essa combinação única de propriedades eleva as MOFs a uma classe especial de compostos, com maior estabilidade térmica e com maior estabilidade mecânica.

Desse modo, as MOFs são materiais com grande potencial para aplicações em adsorção e para purificação de gases.

Essa versatilidade ganhou interesse no final de 1999, quando as MOFs passaram a ser sintetizadas com base no conceito de designer reticular, que pode ser descrito como um processo de rearranjo de blocos de construção molecular, ampliando as possibilidades de aplicações em áreas bem distintas devido à altíssima porosidade e à estabilidade (CAMPOS, 2014; LI *et al.*, 1999). Porém, devido à recente descoberta, a estabilidade das MOFs ainda é uma preocupação, pois o comportamento responsivo ao hóspede em algumas MOFs, por exemplo, a capacidade de alterar o tamanho de poro ou a estrutura – após a introdução de vários gases ou de outras moléculas convidadas – pode, potencialmente, levar a aplicações importantes na sorção e na separação de gás em meios pressurizados ou comprometer a estrutura; e, conseqüentemente, comprometer a seletividade desse material (CARRINGTON *et al.*, 2014; RAMOS *et al.*, 2014).

Com o intuito de melhorar essa estabilidade, foi relatada, pela primeira vez por YAGHI *et al.*, (2006), uma subfamília emergente das redes metalorgânicas: as ZIFs (em inglês, *zeolitic imidazolate frameworks*). As ZIFs são particularmente atraentes para captura e para armazenamento de CO₂, devido à sua elevada estabilidade térmica e química, resultado da junção das características das zeólitas e das MOFs. Algumas subfamílias das ZIFs vêm ganhando maior atratividade, como a ZIF-8, sendo um dos materiais mais estudados devido às suas aplicações no armazenamento de gás, de catálise e de separação de gases (HUANG *et al.*, 2006).

Nesse contexto, a fim de solucionar a problemática da quantidade significativa de CO₂ – presente nas correntes de gás natural – e de desenvolver técnicas para melhorar o desempenho dos adsorventes para captura desse gás da corrente de gás natural, submetido à alta pressão, o estudo da estabilidade de redes metalorgânicas em meio pressurizado têm recebido destaque na comunidade científica e industrial por apresentarem alta capacidade de captura de gases. Pelo fato da alta pressão levar a mudanças na porosidade, na seletividade e na permeação das moléculas convidadas nos adsorventes, o conhecimento sobre a estabilidade mecânica e sobre o comportamento estrutural das MOFs sob alta pressão é de extrema importância. Haja vista que não existem trabalhos experimentais na literatura que envolve o estudo da estabilidade dessa classe de adsorvente à alta pressão, é o que justifica

o estudo de sorção de gases e seu comportamento frente à estabilidade estrutural em meios pressurizados.

1.1 Objetivos

1.1.1 Objetivo Geral

Este trabalho tem como objetivo geral avaliar a estabilidade mecânica e o comportamento estrutural dos adsorventes MOF-177 (comercial) e ZIF-8 (sintetizada) em sistemas pressurizados a 200 bar, quando expostos a diferentes temperaturas, tempo de exposição e tipo de gás, propondo condições reais utilizadas na indústria petrolífera para separação de CO₂ à alta pressão.

1.1.2 Objetivos Específicos

Foram traçados os seguintes objetivos específicos:

- Sintetizar a rede metalorgânica ZIF-8.
- Avaliar a estabilidade do adsorvente ZIF-8 sintetizada em condição fixa de pressão a 200 bar, a diferentes temperaturas 20 °C, 40 °C, 60 °C em experimentos com tempo de exposição de 12 h e em experimentos com 6 h com sorção de CO₂ e N₂.
- Avaliar a estabilidade do adsorvente MOF-177 comercial em condição fixa de pressão a 200 bar, a diferentes temperaturas 20 °C, 40 °C, 60 °C em experimentos com 12 h de exposição com sorção de CO₂.
- Caracterização físico-química das amostras da MOF-177 antes e após serem submetidas à alta pressão por meio de diversas técnicas de caracterização: difração de raios X (DRX), microscopia eletrônica de varredura (MEV), análise termogravimétrica (TGA), espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier (FTIR) e com análise textural BET (isotermas de adsorção e dessorção de N₂ a 77K).
- Caracterização físico-química das amostras da ZIF-8 sintetizada antes e após serem submetidas à alta pressão por meio de diversas técnicas de caracterização: difração de raios X (DRX), microscopia eletrônica de varredura (MEV), espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier (FTIR) e com análise textural BET (isotermas de adsorção e dessorção de N₂ a 77 K).

Capítulo 2

2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 Problemática do CO₂

Nas últimas décadas, o aumento das reservas de petróleo e de gás, devido à descoberta de óleo abaixo da camada pré-sal, trouxe perspectivas excelentes para o Brasil. Esse cenário, proporcionou ao país uma elevada produção de petróleo e experiência em águas profundas e ultra profundas como mostra a extensão do polígono do petróleo na Figura 1. Todavia, uma característica peculiar do petróleo extraído da camada pré-sal é a quantidade significativa de gases ácidos, como o CO₂.

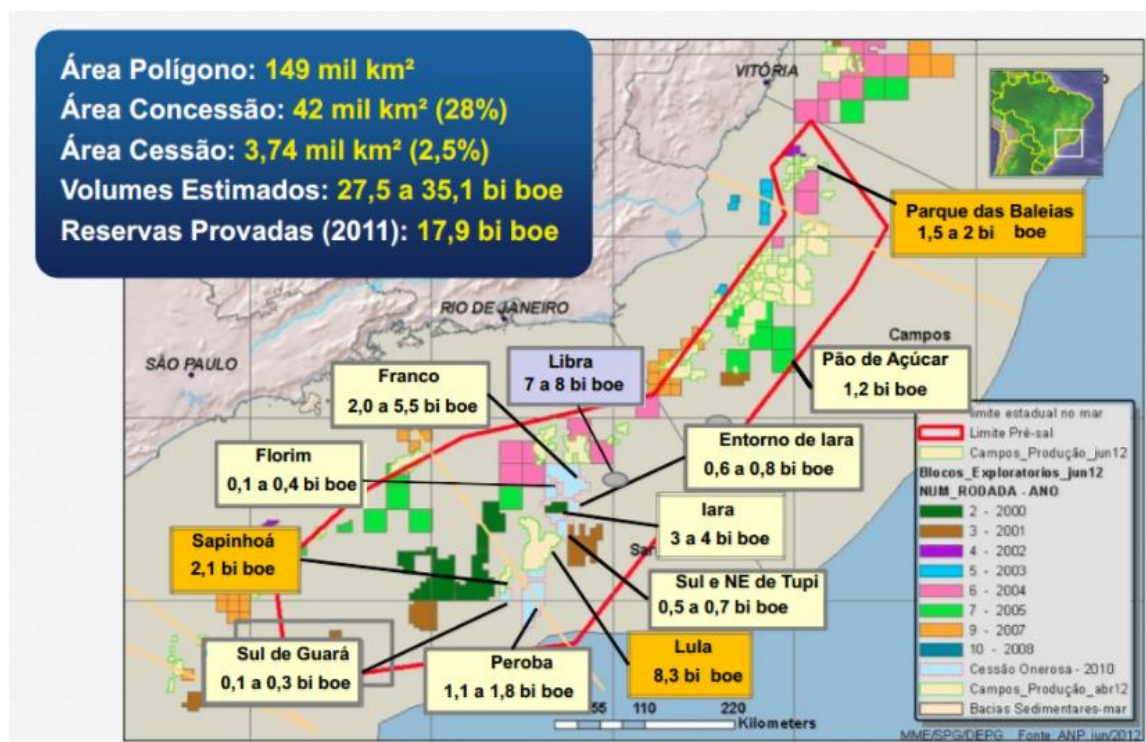


Figura 1: Mapa da região de ocorrência de petróleo na camada Pré-Sal. ANP, 2012.

Existem numerosos desafios intrínsecos à profundidade dos poços do pré-sal, como a necessidade de vencer a extensa lâmina d'água, a 350 km da costa e a dificuldade de desenvolver uma tecnologia que permita minimizar custos de equipamentos para conseguir perfurar a grande camada de sal. Além desses desafios, as reservas de gás natural associadas ao petróleo são geralmente contaminadas com proporções em volume de até 70% de CO₂ e N₂. As estimativas mostram que, no Pré-sal, as concentrações de CO₂ variam de 79 a 90%

(SANTOS *et al.*, 2017), muito acima das especificações para comercialização. Em outros países, este fato, por exemplo, também pode ser observado em poços situados no norte da Austrália, em que a quantidade de CO₂ pode chegar a 50% (GOLOMBOK e CHEWTER, 2004). Entretanto, as especificações para o transporte em gasodutos e para a comercialização do gás no Brasil requerem concentrações de CO₂ entre 0-2% (MELO *et al.*, 2011). De acordo com WANG *et al.*, (2015), nos EUA, a especificação dos gasodutos para comercialização do gás natural e para o transporte é a mesma do Brasil, no entanto, o gás natural bruto pode conter até 18% de CO₂.

Conforme mencionado anteriormente, a quantidade significativa de CO₂ presente no gás natural, em contato com a água livre, torna-se extremamente corrosivo pela formação de ácidos indesejáveis. O CO₂, em contato com as tubulações e com os equipamentos, provoca corrosão às linhas de gasodutos, reduz o poder calorífico deste combustível por unidade de volume e prejudica o escoamento pelas tubulações devido ao aumento de perda de carga, reduzindo a produtividade e aumentando os custos de energia envolvidos no transporte do gás natural (GHOULFI *et al.*, 2009).

Diante dessa problemática, existem três opções para reduzir as emissões de CO₂ desde o âmbito ambiental até as dificuldades na indústria de petróleo e de gás: reduzir a intensidade do uso de energia, reduzir a intensidade do uso de carbono e aumentar a captura de CO₂. Dentre essas opções, a captura de CO₂ da corrente de gás natural – através de tecnologias de separação e de armazenamento – permite ao mundo continuar usando combustíveis fósseis na mesma proporção (KARGARI e RAVANCHI, 2012). Essas tecnologias de captura e de armazenamento reduzem, de maneira significativa, os teores de CO₂, à medida em que fontes de energias com baixa emissão de CO₂ poderiam estar sendo desenvolvidas para emprego em grande escala. Nesse sentido, serão abordadas as técnicas de captura e de armazenamento de CO₂ na corrente de gás natural.

2.2 Tecnologias para captura de CO₂

Diversas tecnologias para separação e para captura de CO₂ nos processos industriais vêm sendo abordadas em diferentes etapas na geração de energia. Conforme explicado, a remoção do CO₂ vem, principalmente, da necessidade de se evitar a corrosão de equipamentos e de tubulações causada pela formação de gases ácidos, a partir de compostos contaminantes com água livre. Existem diversos tipos de sistema de captura de CO₂ que

podem ser estabelecidos de acordo com a concentração do mesmo no gás natural, na sua pressão e no seu estado físico (YU *et al.*, 2012; LINNEEN *et al.*, 2014; SRAVANTHI, 2014).

Apesar da quantidade expressiva de CO₂ nos reservatórios de petróleo e no gás natural, os mesmos ainda são os principais combustíveis fósseis que, juntos, suprem a maior necessidade de consumo energético ao redor do mundo (KISHOR e GHOSHAL, 2015; ULLAH *et al.*, 2015). Todavia, o gás natural (GN) é considerado o melhor recurso energético, devido às suas baixas emissões e às altas reservas. Com base nisto, estudos relatam que, até 2020, o consumo de gás natural alcance a maior taxa de crescimento entre todas as fontes de energia, superando o consumo de carvão (CHEN *et al.*, 2016; POUR *et al.*, 2016).

Para reduzir a quantidade de CO₂, em uma plataforma de exploração de poços do pré-sal, é de essencial importância a existência de uma unidade de remoção de CO₂ do gás natural, dada sua quantidade expressiva nestas correntes. Diante desta problemática, o CO₂ deve ser removido por processos de captura para evitar a corrosão de equipamentos e de tubulações causados pela formação de gases ácidos, além de torná-lo adequado às condições exigidas por norma para seu transporte e para o consumo. As tecnologias disponíveis no mercado são capazes de capturar de 85 a 95% do CO₂ e destacam-se: separação por absorção química, por membrana e por adsorção (YANG *et al.*, 2008; EBNER e RITTER 2009).

A absorção química é a tecnologia mais utilizada no contexto de pós-combustão para remoção de CO₂ em tratamento de gases ácidos. Basicamente, é constituída pelo uso de solventes orgânicos ou inorgânicos que, quando entram em contato com água, reagem, separando a mesma dos demais elementos. Esta reação é realizada com pressões parciais baixas de CO₂. Os solventes mais comuns no processo de separação por absorção são os orgânicos à base de amina (YANG *et al.*, 2008). Todavia, há elevados custos associados a essa técnica para a reposição do solvente (*make up*) e à fabricação de equipamentos com materiais especiais contra corrosão, por conta da quantidade excessiva de CO₂ na corrente de gás natural. Além disso, devido à necessidade de uma baixa temperatura para a absorção de CO₂ e a uma elevada temperatura (250 – 500 °C) para a regeneração dos absorventes, o processo torna-se custoso e complexo por funções de aquecimento, de resfriamento, causando uma perda na estrutura dos absorventes (HANIF *et al.*, 2015; WANG *et al.*, 2015; POUR *et al.*, 2016). Ademais, devido ao gás de combustão, oriundo da queima de

combustíveis fósseis conter quantidades significativas de CO₂ e se encontrar em temperaturas relativamente elevadas, esse processo não favorece a absorção.

Além disso, para quantidades pequenas de CO₂ na corrente de gás natural, estes processos são os mais indicados, devido ao seu menor custo, à sua maior flexibilidade e à maior tolerância a variações no processo, alcançando eficiências muito elevadas, podendo chegar a valores superiores a 99,95% (COELHO, 2007). Desta maneira, a eficiência do processo de absorção depende da concentração e do tipo de solvente utilizado, bem como, do teor de CO₂ no gás natural a ser tratado e da concentração deste composto na corrente de saída da unidade.

Outra técnica que é utilizada desde a década de 80 para captura de CO₂ é a separação por membrana, uma alternativa ao método apresentado anteriormente. Este dispõe de um grande desafio para aliar ambas as propriedades de permeabilidade e de seletividade em uma mesma membrana. Diferente das demais, as membranas não apresentam porosidade e não suportam altas pressões. Por isso, a separação não se dá com base no tamanho das moléculas. Essa técnica envolve a dissolução do CO₂ nas membranas e sua difusão através delas, caracterizando a técnica por diferença de dissolução e a difusão dos compostos da membrana (UOP, 2009).

Essa tecnologia não permite eficiência em altos teores de fluxos de gás, não suportam altas pressões, e a grande maioria das membranas poliméricas permeáveis possuem baixos ou moderados valores de seletividade, desvantagens econômicas e ambientais (KARGARI e RAVANCHI, 2012; YANG *et al.*, 2008; ULLAH *et al.*, 2015). Esta é uma técnica já consolidada, mas necessita de outro processo de captura pós-membrana para reduzir o teor de CO₂ da corrente de gás natural a fim de atingir as especificações da ANP para comercialização.

Uma técnica, que vem ganhando espaço devido à sua importância gradativa na indústria, à sua aplicação na captura de CO₂ e aos seus novos adsorventes, é a técnica de adsorção. A adsorção é um processo de grande destaque, devido à sua baixa exigência de energia e à ampla aplicabilidade (WANG *et al.*, 2015; POUR *et al.*, 2016), consistindo em um fenômeno de superfície, que ocorre por aderência de moléculas de um fluido sobre a superfície de um sólido, fazendo com que as mesmas fiquem acomodadas nos poros do adsorvente. A depender do tamanho específico dos poros das partículas e de sua área

superficial, são capazes de adsorver CO₂ das correntes contaminadas. Portanto, diante da problemática do CO₂ e da necessidade de retirá-lo da corrente de gás natural a altas pressões, o uso da adsorção como técnica promissora faz-se eficiente em termos energéticos, favorável para a manipulação sem risco e com boa regeneração do material adsorvente (TSUYOSHI e KATSUNORI, 2013; OLIVEIRA *et al.*, 2014). Dessa maneira, o estudo da adsorção para captura de CO₂ torna-se necessário para o conhecimento da técnica e dos fenômenos que ocorrem.

2.3 Adsorção

2.3.1 Fundamentos de Adsorção

A adsorção é um método espontâneo e exotérmico que faz com que as moléculas contidas em um gás ou em um líquido se acumulem e se concentrem na superfície de um sólido. Nesse sentido, a adsorção baseia-se no enriquecimento do material sólido ou no aumento da densidade do fluido nas extremidades da interface sólido-fluido. A depender das condições em que o processo de adsorção é exposto, há um aumento considerável na concentração de um componente com partículas porosas, e seu efeito global depende da extensão da área interfacial (RUTHVEN, 1984).

Como na adsorção, há uma diminuição da energia livre superficial do sistema, tornando o processo espontâneo, e as moléculas adsorvidas apresentam menos energia interna do que no fluido livre. A variação da energia livre de Gibbs é negativa, porém há uma diminuição do grau de liberdade do sistema, pois as moléculas do adsorvato só podem se deslocar sobre a superfície do adsorvente, isto é, o ΔS é menor do que zero. Como $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$, o ΔH será negativo, mostrando que a adsorção é também um processo exotérmico à variação da entropia que deve ser menor que zero e, portanto, caracterizando um fenômeno exotérmico o mais negativo possível. (RUTHVEN, 1984). Desta forma, a adsorção está intimamente ligada à tensão superficial das soluções. A intensidade desse fenômeno depende da natureza, da temperatura e da concentração do adsorvato, da natureza e do estado de agregação do adsorvente, do soluto e do solvente, se podem ou não serem dissolvidos e se será capaz de dissolver (SCHMAL, 2011).

O processo de adsorção pode ocorrer em uma única camada de moléculas, em uma monocamada, como também em diversas camadas ou em multicamada (CIOLA, 1981). A

adsorção, muitas vezes, é reversível, de modo que a modificação da temperatura ou a pressão pode provocar a remoção do soluto adsorvido no sólido (FOUST *et al.*, 1980).

A adsorção pode ser classificada como física (fisissorção) que constitui o princípio da maioria dos processos de purificação e de separação. É um fenômeno reversível em que se observa normalmente a deposição de mais de uma camada de adsorvato sobre a superfície do adsorvente. As forças atuantes são idênticas às forças de coesão, forças de Van der Waals, que operam em estado líquido, sólido e gasoso. Pode-se dizer que a energia liberada é relativamente baixa e atinge rapidamente o equilíbrio. A adsorção química (quimissorção) ocorre efetivamente à troca de elétrons entre o sólido e a molécula adsorvida, formando uma única camada sobre a superfície do sólido, sendo irreversível e liberando uma quantidade de energia considerável. Sua classificação irá depender do tipo de interação envolvida entre a superfície do adsorvente e as moléculas do adsorvato (RUTHVEN, 1984; SCHMAL, 2011; CHOI, 2001).

Todavia, vale ressaltar que – em baixas temperaturas – a adsorção é caracterizada por fisissorção. Porém, à medida que se eleva a temperatura, pode-se tornar uma quimissorção, por se haver vencido a energia de ativação necessária ao fenômeno químico (ARAÚJO, 2004). Na Tabela 1, resumem-se as características da adsorção física (fisissorção) e química (quimissorção).

Tabela 1: Característica de adsorção física e química.

Característica	Fisissorção	Quimissorção
Tipo de sólido	Ocorre em todos os sólidos	Depende do fluido
Tipo de gás	Ocorre em todos os gases	Depende do sólido
Temperatura	Significativa apenas a baixa temperatura	Acima da temperatura de ebulição
Cobertura	Ocorre tanto em mono como em multicamada	Somente monocamada
Reversibilidade	Rápida e reversível	Ativada, pode ser lenta e irreversível.
Energia de Ativação	Nula	Maior que zero
Calor de adsorção	Baixo	Alto
Transferência de elétrons	Sem transferência de elétrons, embora possa ocorrer polarização.	Com transferência de elétrons e formação de ligação química com a superfície

Fonte: Adaptado de (SCHMAL, 2011).

Para que possa achar o equilíbrio de um sistema de adsorção, precisa-se analisar o estado de equilíbrio, traçando uma curva de concentração do soluto na fase sólida em função da concentração da fase fluida. Essas curvas dependentes da temperatura são denominadas de isotermas de adsorção, cujo tema será mais detalhado a seguir.

2.3.2 Isotermas de Adsorção

Para determinar a capacidade de adsorção de um dado adsorvente, é necessário ter informações do equilíbrio de adsorção. As isotermas de adsorção estão definidas como a relação de equilíbrio entre a quantidade de moléculas na fase adsorvida, variando sua pressão de equilíbrio ou a concentração da fase fluida sob temperatura constante, caracterizando o sistema em estado de equilíbrio termodinâmico (DABROWSKI, 2001; ROUQUEROL *et al.*, 2014). As isotermas de adsorção podem ser classificadas em uma nova classificação que foi adotada pela IUPAC em 2015, conforme a Figura 2.

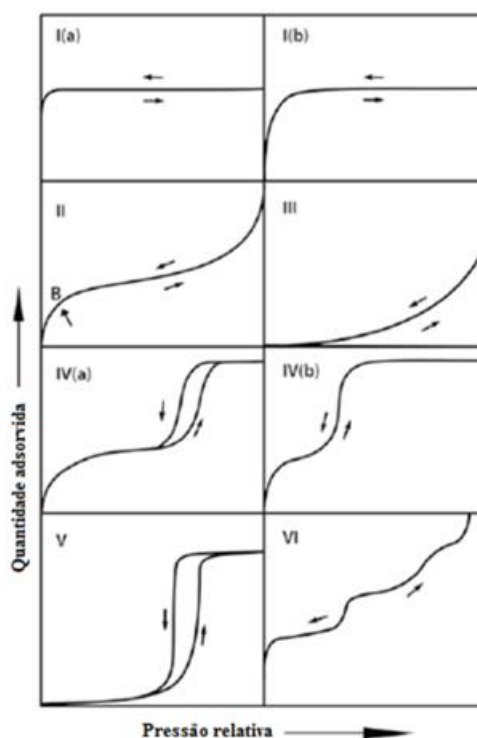


Figura 2: Tipos de Isotherma de Adsorção (THOMMES, 2015).

A partir dela, é possível encontrar a área superficial do adsorvente, o volume de poros, sua distribuição e o calor de adsorção (entalpia). Isso é bastante importante na caracterização textural de sólidos porosos, pois a formação da isoterma fornece informações em relação à estrutura porosa do adsorvente (ROUQUEROL *et al.*, 2014). Por exemplo,

isotermas do tipo I são características de materiais microporosos, como: carvões ativados, zeólitas e estruturas metalorgânicas. Essas têm sua maior taxa de adsorção em regiões de baixa pressão relativa e uma posterior saturação em pressões elevadas. A adsorção em monocamada limita-se somente devido à acessibilidade ao microporo e não à superfície interna do poro. Apresentam tamanho de microporos < 2 nm, nos quais o tamanho de poro não é maior do que o diâmetro da molécula do adsorvato (RUTHVEN, 1984). Ainda, a isoterma do tipo I, referente a materiais microporosos, também se categoriza pela distribuição dos seus poros. A isoterma I (a) está relacionada com a distribuição de seus poros de forma restrita, já na isoterma I (b), a distribuição de seus poros ocorre de maneira mais vasta, incluindo microporos mais largos e mesoporos mais estreitos (THOMMES *et al.*, 2015; ROUQUEROL *et al.*, 2014).

A isoterma do tipo II é reversível e é obtida em adsorventes não porosos ou macroporosos. Sua diferença em relação à isoterma do tipo I é que – após um crescimento acentuado em baixas pressões relativas, ao invés de se estabilizar como a do tipo I, ela continua crescendo, criando as multicamadas (THOMMES *et al.*, 2015). Em pressões elevadas, pode-se notar a saturação dos poros e, posteriormente, a condensação capilar. O modelo mais adequado trata-se do BET (Brunauer, Emmet e Teller), justamente por adequar-se a esse tipo de isoterma na multicamada (BRUNAUER *et al.*, 1938). Normalmente, os adsorventes dessa isoterma são mesoporosos.

Já as isotermas do tipo III são raras, e a adsorção – no início dos poros – é lenta em virtude das forças de adsorção pouco intensas. Adequa-se mais ao modelo de Freundlich, devido ao seu tamanho de poros, macroporos. Apresentam baixas taxas de adsorção a baixas pressões e sofrem um relativo aumento, à medida que a pressão relativa aumenta, devido às interações com o sólido. Esse mesmo mecanismo explica o que ocorre para o início da isoterma do tipo V (HINES e MADDOX, 1985; THOMMES *et al.*, 2015).

As isotermas do tipo IV (a) exibem características de histerese, que é associada à condensação capilar dos seus mesoporos e apresenta perfil de adsorção inicial semelhante à isoterma do tipo II, limitando-se à máxima concentração adsorvida em altas pressões, em que apresentam um estágio de saturação. Tais isotermas – que são típicas de adsorventes mesoporosos – exibem um laço de histerese que está associada ao preenchimento e ao esvaziamento dos mesoporos por condensação capilar como as sílicas e as aluminas. Já as isotermas do tipo IV (b) são menos comuns e completamente reversíveis, apresentando uma

adsorção camada por camada sobre uma superfície uniforme (THOMMES *et al.*, 2015; ROUQUEROL *et al.*, 2014).

Por sua vez, a isoterma do tipo V é, inicialmente, convexa ao eixo de pressão e, em seguida, há um aumento acentuado da pressão, estabilizando-se a elevadas pressões relativas. Similar à isoterma do tipo III, ela resulta de fracas interações entre o adsorvato e o adsorvente; contudo, ela ocorre em adsorventes micro e mesoporosos. Podem ser observadas em isotermas de água em adsorventes hidrofóbicos microporosos ou mesoporosos (THOMMES *et al.*, 2015). Finalmente, isotermas do tipo VI são raramente encontradas e estão associadas à adsorção monocamada em uma superfície extremamente uniforme tal como a superfície de grafites (HINES e MADDOX, 1985; IUPAC, 1985; ROUQUEROL *et al.*, 2014).

2.4 MOFs (*Metal Organic Framework*)

As MOFs, termo empregado a partir da década de 90 nos trabalhos de YAGHI e LI, (1995), consistem em uma nova classe de polímeros de coordenação que compõem uma classe relativamente nova de adsorventes. São formadas pela coordenação de fontes metálicas (íons metálicos ou clusters atuando como “nós”) e ligantes orgânicos (“pontes” entre os íons) que se destacam por apresentarem características como: cristalinidade, porosidade e a existência de uma forte força intermolecular entre o metal-ligante (ROWSELL e YAGHI, 2004; RAMOS *et al.*, 2014; YANG *et al.*, 2012; DHAKSHINAMOORTHY e GARCIA, 2012; JESUS, 2015).

Antes de conhecer as estruturas das MOFs, é necessário compreender o significado de suas redes de coordenação, que permitem com que as MOFs possam originar estruturas que formam desde simples complexos moleculares (0D) até infinitas dimensões de redes como as cadeias (1D), as camadas (2D) (HALDAR, 2014) e as redes inorgânicas (3D). Sua geometria dependerá da forma com que os blocos de construção (ligantes orgânicos, moléculas do solvente e íons metálicos) estão conectados entre si (KNICHAL, 2015) como mostra a Figura 3.

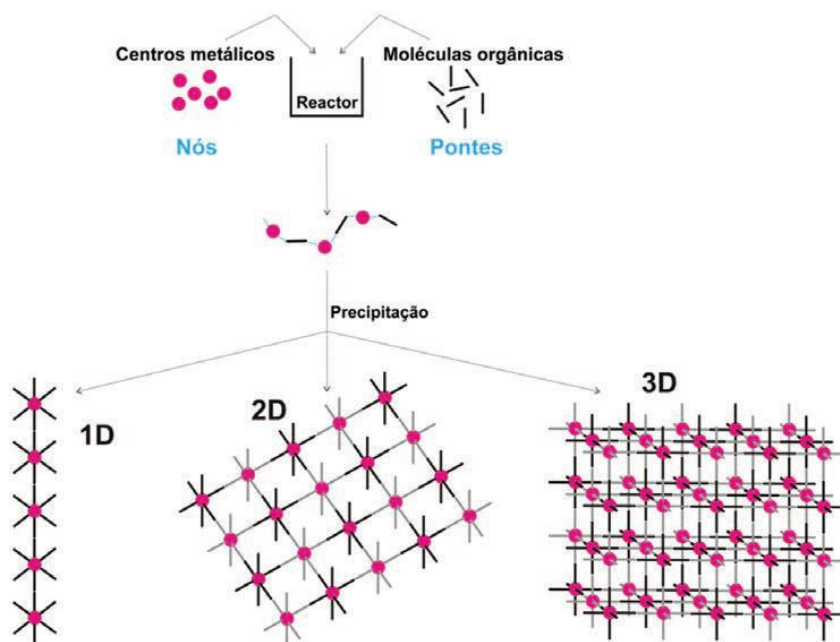


Figura 3: Criação dos MOFs com base nas unidades de formação: a interligação dos centros metálicos (nós) com as moléculas orgânicas (pontes), originando redes de dimensões variáveis (1D – 3D) (SILVA, 2013).

O grande interesse em redes metalorgânicas se deve ao fato da grande aplicabilidade, da elevada área superficial, das propriedades estruturais bem definidas, da versatilidade e da rigidez que se destaca comparado a outros tipos de adsorventes. Devido a essas propriedades, as MOFs têm apresentado um grande potencial para aplicação em adsorção, em armazenamento de gases e catálise (EDDAOUDI *et al.*, 2002).

Contudo, para que uma MOF possa ser considerada um polímero de coordenação, as ligações entre os metais e os ligantes orgânicos devem ser fortes o suficiente para oferecer rigidez à molécula, apresentar uma geometria bem definida, ser um material cristalino, versátil (facilidade para realizar alteração nos espaçadores orgânicos) e possuir – em sua estrutura – cavidades potencialmente vazias (ROWSELL e YAGHI, 2004). Além disto, as combinações ilimitadas entre os metais e os ligantes orgânicos permitem manipulações das propriedades físico-químicas das MOFs para várias aplicações específicas (DELLA ROCCA *et al.*, 2011).

Entretanto, existem algumas MOFs que não apresentam cavidades potencialmente vazias e cristalinidade, contrariando sua definição. Segundo BATTEN (2012), essa característica está rigorosamente correlacionada à particularidade da estrutura de cada

sólido. Suas propriedades dependem parcialmente da escolha do ligante orgânico e da forma com que eles estão coordenados ao metal. Isto porque muitas MOFs possuem uma dinâmica para com a sua estrutura. Consequentemente, a depender do estímulo que o sólido recebe como: pressão, temperatura, solvente e hospedeiros em suas cavidades, sua estrutura é alterada, modificando seu sistema poroso, podendo ou não ser reversível. Essa resposta é atribuída a cada tipo de MOFs (BATTEN *et al.*, 2013; YOT *et al.*, 2012). Foi devido ao estudo de LI *et al.* (1999) sobre a MOF-5, Figura 4, que as MOFs obtiveram uma repercussão no mundo acadêmico correspondente a uma nova estrutura dinâmica.

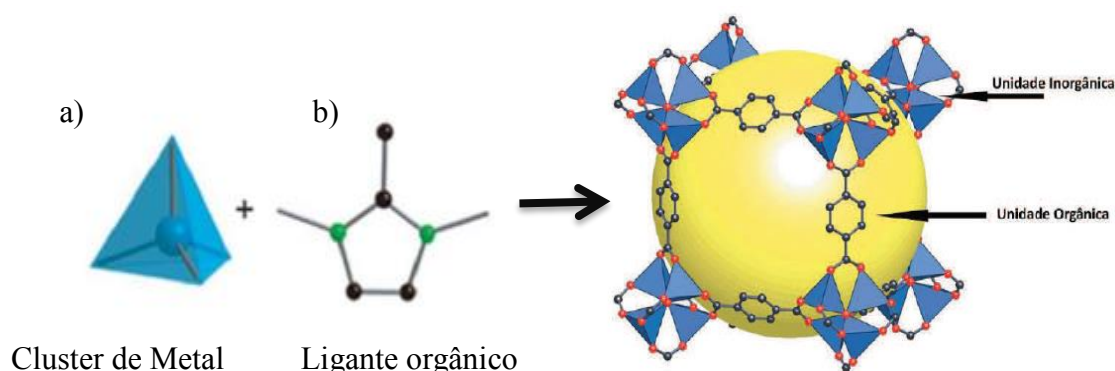


Figura 4: Unidades de construção da MOF-5; a) cluster de zinco (o metal encontra-se no centro, e os oxigênios nos vértices do poliedro); b) ligantes orgânicos (ácido tereftálico). A esfera amarela simboliza a cavidade do MOF. Fonte: Adaptado da referência (LI *et al.*, 1999; SURENDAR e MOISES, 2014).

Segundo LI *et al.* (1999), a síntese diferenciada – com base no conceito de designer reticular (baseando-se na estrutura do cluster de zinco (ZnO_4) e no ácido 1,4-benzoldicarboxílico (tereftálico) como ligante orgânico – foi o primeiro composto a permitir a passagem de espécies químicas em suas cavidades em virtude da sua estrutura porosa, possuindo estabilidade após a remoção ou após a troca de moléculas hóspedes (JESUS, 2015; LI *et al.*, 1999). Apesar da variedade de ligantes orgânicos e de metais para realizar a sínteses das MOFs, os metais “não nobres” parecem relativamente mais atraentes para sua preparação em virtude da sua disponibilidade. Normalmente, são utilizados: ferro, cobalto, titânio, cobre, zircônio e zinco (LIN *et al.*, 2015). Os ligantes orgânicos mais comumente utilizados são os tetrazolatos, triazolatos, imidazolatos ou pirazolatos que lhes oferecem uma maior estabilidade térmica e química, do que as sintetizadas à base de carboxilatos (ALBANESE *et al.*, 2012). Assim, devido à diversidade de metais e de ligantes orgânicos

existentes, novas propriedades podem ser geradas a estes materiais que podem gerar diferentes estruturas de MOFs com diversas aplicações.

2.4.1 Nomenclatura das MOFs

Ainda não existe uma nomenclatura padrão para as MOFs devido ao curto tempo de descobrimento desse material e ao fato de que ainda não existe uma definição geral aceita. Todavia, vem sendo descrita uma abreviatura com nome descritivo para materiais preparados em seus laboratórios, seguidas de um número que representa a ordem de como foram sintetizadas.

Em 2009, a IUPAC iniciou um projeto de unificação de nomenclatura recomendada para melhorar a descrição das estruturas dos cristais das MOFs e dos polímeros de coordenação 3-D, segundo descrito no trabalho de O’Keeffe *et al.* (2008). Até o momento, as MOFs são nomeadas com um acrônimo, seguido de um número sequencial em termos de descoberta. Os acrônimos podem indicar o tipo de material (Ex.: MOF = *metal organic framework*; COF=*covalent organic framework*; RPF = *rare earth polymeric framework*, o tipo de estrutura (Ex.: ZMOF=MOF com estrutura similar à uma zeólita; ZIF= *zeolitic imidazole framework*; IRMOF=MOF isorecticular) ou o laboratório que o material foi preparado (Ex.: CPO = *coordination polymer of Oslo*). Uma alternativa para a nomenclatura é o uso da fórmula empírica, expressando o (s) metal (is), o (s) ligante (s) e a estequiometria na célula unitária (RAMOS *et al.*, 2014; CORMA, 2010).

2.4.2 Flexibilidade das MOFs

Devido ao poder de flexibilidade, o número de MOFs potenciais é bastante grande uma vez que – com a mudança dos ligantes, da estrutura secundária, ou dos metais – novos materiais podem ser gerados com propriedades distintas. A escolha dos grupos metálicos e os ligantes orgânicos são de extrema importância para determinar as características estruturais dos compostos, pois eles possibilitam desenvolver e projetar sólidos com morfologia controlada para exercer funções específicas (XUAN *et al.*, 2012). Seus precursores devem ser minuciosamente escolhidos.

Suas estruturas, os poros e sua funcionalidade são manipuláveis pela escolha do metal, dos ligantes orgânicos e da forma como eles vão se organizar (MUELLER *et al.*, 2006). Quando comparada às zeólitas, ao carvão ativado e a outros materiais, as MOFs se

destacam em relação à sua forma de síntese modular que origina estruturas diferenciadas. Essa forma de síntese é uma das maiores vantagens desse material em relação aos tradicionalmente utilizados nos processos de adsorção (MUELLER *et al.*, 2006; CUI *et al.*, 2012).

Essa variedade de escolha dos seus constituintes para formação de diferentes MOFs, permite algumas tentativas de categorização dessa classe de materiais porosos. Segundo KITAGAWA e KONDO, (1998), as MOFs podem ser divididas em quatro gerações como se pode observar na Figura 5. A primeira geração remete aos materiais em que a sua estrutura se colapsa quando as moléculas hospedeiras (solventes) são retiradas dos poros.

As MOFs de segunda geração apresentam um sistema de poros mais resistente, permitindo que as moléculas hospedeiras sejam removidas sem prejuízo da sua integridade estrutural. Já as MOFs de terceira geração, são materiais mais flexíveis. Seus poros se adequam a perturbações externas como: pressão, temperatura, solventes e outros. São conhecidos como MOFs dinâmicos, devido à facilidade de aumentar ou de diminuir a dimensão de seus poros (processo conhecido como ‘respiração’), sem alterar a topologia de rede (YANG *et al.*, 2012). Além de possuírem as características das MOFs de terceira geração, as de quarta geração permitem modificações pós-síntese dos ligantes orgânicos, do sistema de poros ou até dos sítios ou clusters metálicos (LIU *et al.*, 2014).

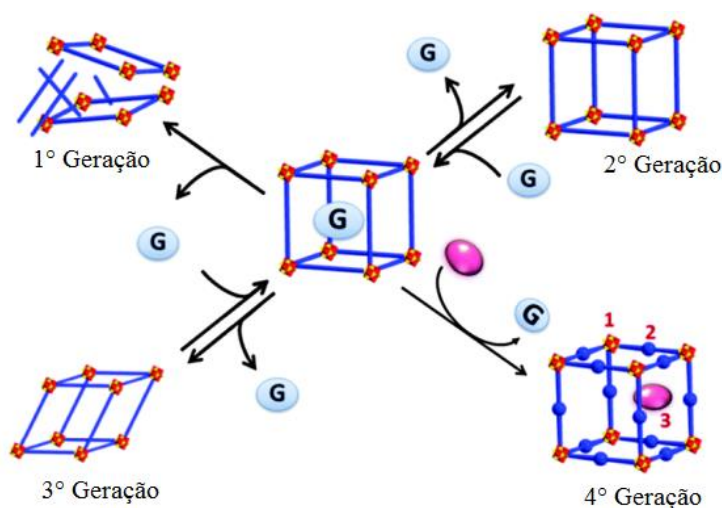


Figura 5: Representação das gerações das MOFs. Fonte: Adaptado de (LIU *et al.*, 2012).

As zeólitas, diferentemente das MOFs, são sintetizadas sob condições drásticas e são pouco susceptíveis a ajustes, tais como: funcionalização química e quiralidade. Já as MOFs são sintetizadas sob condições amenas e permite a modulação sistemática de propriedades físicas e químicas via modificação de seus blocos constituintes, oferecendo às MOFs uma diversidade de topologia, de estabilidade e de funcionalidade química ajustável (VALENTE *et al.*, 2010). Entretanto, as zeólitas apresentam uma estabilidade estrutural superior às MOFs.

Em virtude disso, uma subfamília das MOFs, reportada pela primeira vez por HUANG *et al.*, (2006), emergiu de forma promissora: as ZIFs (em inglês, *zeolitic imidazolate framework*), pois combinam as vantagens específicas das MOFs como: alta porosidade e área superficial com a alta estabilidade térmica e química das zeólitas. Suas estruturas são baseadas em metais coordenados a imidazolatos, e suas propriedades podem ser ajustáveis através de modificações do ligante orgânico, tornando-os adsorventes promissores para o armazenamento e para a separação de gases.

Essa flexibilidade que as estruturas ZIFs possuem é fundamentalmente importante, uma vez que modifica a difusividade de moléculas hóspedes como os gases, através da rede porosa (JIMENEZ *et al.*, 2011). Estas características fazem da subfamília ZIF uma boa candidata para aplicações de armazenamento de hidrogênio e de dióxido de carbono (MOGGACH *et al.*, 2009).

Dentre as estruturas de ZIFs – devido às suas vantagens estruturais e energéticas que contribuem para o desenvolvimento de captura e de armazenamento de gases – uma estrutura que vem emergindo como um novo tipo de material poroso é a ZIF-8. É formada por um anel imidazol que se coordena ao íon Zn^{2+} através dos átomos N nas posições 1,3 do anel, formando um ângulo de 145° entre o metal-ligante-metal como pode ser observado na Figura 6. Além de possuir microporosidade, elevada área superficial e estabilidade cinética, possui ainda alguns diferenciais em relação às zeólitas, pois apresenta poros acessíveis com aberturas de 3,4 Å, uma cavidade central (volume potencialmente vazio) de 11,6 Å e é fortemente hidrofóbica o que leva ao aumento da seletividade para separação de gases (LI *et al.*, 2011).

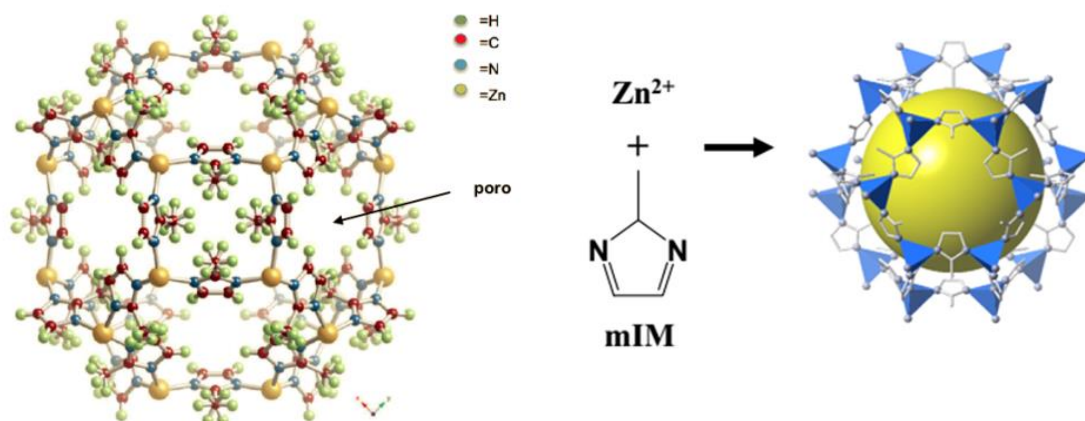


Figura 6: Estrutura cristalina da ZIF-8 em que o Zn representa os (poliédricos) com rede ordenada de poros. Fonte: Adaptado de (BANERJEE *et al.*, 2008; YAN, 2012).

Essa versatilidade faz com que as MOFs tenham três características interessantes a serem estudadas: cristalinidade, porosidade e a existência de forte interação metal-ligantes. São classificadas como estruturas microporosas que podem alcançar uma área superficial de cerca de $5900 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$ e de volumes específicos de poro de $2 \text{ cm}^3\text{g}^{-1}$ junto com uma grande variedade de dimensões de poros e de topologias. Por ter um elevado número de poros, suscitou uma extensa investigação na aplicação em estocagem e na separação de gases (OLIVEIRA, 2013).

Em comparação com outros sólidos inorgânicos tradicionais, a grande motivação das MOFs partiu da sua porosidade. É diverso o número de possibilidades de combinação de inorgânicos e de orgânicos para atingir um material poroso, e isto se reflete na quantidade de estudos publicados com esse tipo de compostos nos últimos 20 anos (LI *et al.*, 2012). Sua natureza cristalina permite que sua estrutura seja caracterizada facilmente por um único cristal por difração de raios X, além de proporcionar – através da sua estrutura altamente regular aliada a diversas propriedades – um novo e melhorado material MOF (KITAGAWA e MATSUDA, 2007). Como resultado, esses materiais estão ganhando muito interesse devido à sua flexibilidade na concepção de novas estruturas e também por métodos de preparação simples e pela estabilidade estrutural.

2.4.3 Capacidade de adsorção de CO₂ a alta pressão em MOFs

Alguns adsorventes, que oferecem características atraentes para a separação de CO₂ a partir de corrente gasosa, estão sendo estudados em condições de gases de combustão e de purificação do gás natural. Entre os estudados estão: zeólitas, peneiras moleculares de carbono, carvão ativado, estruturas metalorgânicas (MOFs) e outros (TAGLIABUE *et al.*, 2009; HAMON *et al.*, 2008; GHOUFI *et al.*, 2009).

Materiais mais robustos que tenham uma alta capacidade de adsorção de gases, considerável área superficial e alta porosidade são os materiais mais apropriados nesse cenário. As MOFs vêm se destacando, pois possuem alta capacidade de adsorção de CO₂ devido à sua elevada área superficial, à cristalinidade, à porosidade, ao tamanho de partícula, ao volume livre de estrutura, à entalpia de adsorção moderada, ao eficiente empacotamento e ao acesso adequado das moléculas do adsorvato à superfície do poro. Haja vista que, segundo MILLWARD e YAGHI, (2005), a 35 bar, a captura de CO₂ para a MOF-177 alcançou uma densidade de armazenamento de 320 cm³ (STP)/cm³, que corresponde à quantidade de CO₂ armazenada 9 vezes em um recipiente sem o adsorvente, comparada aos adsorventes convencionais como o carvão ativado e a zeólita que adsorve apenas 2 vezes à quantidade de CO₂ armazenada em um recipiente sem o adsorvente. Este relato mostra que as MOFs representam uma nova direção para captura e para armazenamento de CO₂.

De acordo com CHAE *et al.*, (2004), uma nova MOF foi sintetizada, atingindo uma área superficial de 4500 m²/g, superando a zeólita Y, que possui 904 m²/g. Esta estrutura foi denominada de MOF-177 – Figura 7, a qual combina a excepcional área superficial, com uma estrutura coordenada e estável, que possui poros capazes de adsorver moléculas orgânicas grandes como C₆₀.

Segundo MILLWARD e YAGHI (2005), a MOF-177 apresenta uma capacidade de armazenamento de CO₂ mais elevada do que os materiais convencionais utilizados para tal aplicação, nomeadamente, a zeólita 13X e MAXSORB (carvão ativado).

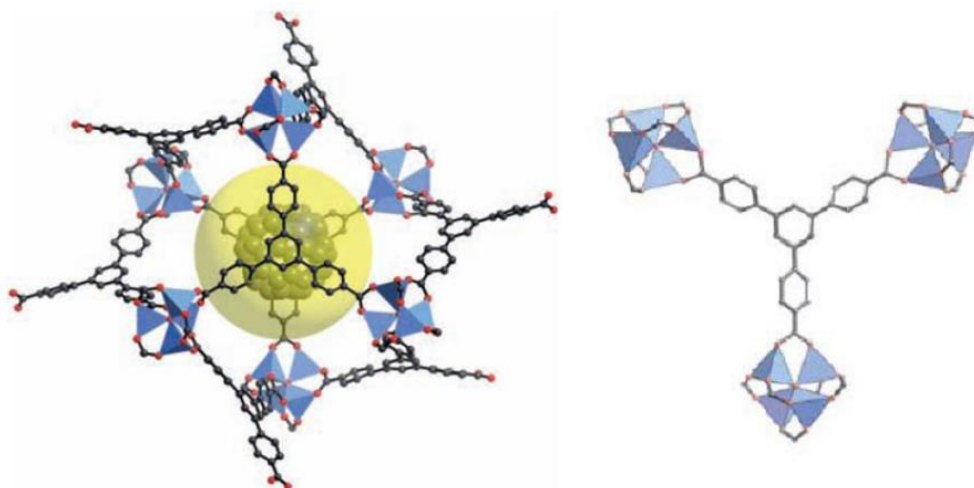


Figura 7: Estrutura da MOF-177, $\text{Zn}_4\text{O}(\text{BTB})_2$, com C_{60} na sua cavidade e o (BTB) benzeno tribenzoato. (CHAE *et al.*, 2004).

Pode-se observar que as melhores capacidades são exibidas nos adsorventes que possuem grandes áreas superficiais, contudo excelentes propriedades de adsorção foram analisadas também em MOFs com superfícies moderadas e a pressões mais baixas como pode ser observado na Tabela 2. Entretanto, em pressões mais elevadas e utilizando adsorventes com elevada área superficial, a capacidade de adsorção tende a aumentar devido às condições de pressão e de temperatura do sistema que são definidas a partir das características químicas da superfície do adsorvente (SUMIDA *et al.*, 2012).

De uma maneira geral, a eficiência do processo depende do comportamento do adsorvente tanto no equilíbrio quanto na cinética. De forma simplificada, um bom adsorvente apresenta uma boa capacidade de adsorção e uma boa velocidade de captura quando exposta a condições termodinâmicas específicas. Haja vista que não existem trabalhos na literatura da estabilidade das MOFs na sorção de gases à alta pressão, é interessante intensificar esse estudo para propor condições específicas de adsorção de gases à alta pressão. Considerando-se que – em sistemas pressurizados e em baixa temperatura – a capacidade de adsorção dos gases na superfície de um sólido aumenta até chegar ao equilíbrio. Na sequência, faz-se uma descrição da estabilidade de adsorventes cristalinos que vem sendo foco de estudo e de desenvolvimento na área científica e industrial devido à sua alta aplicação.

Tabela 2: Capacidade de adsorção das MOFs em diferentes pressões em comparação com outros adsorventes.

Material	A _{BET} (m ² /g)	Temperatura /Pressão (°C/bar)	Adsorção de CO ₂ (mol/kg)	Referência
HKUST-1	1400	25/35	10,7	MILLWARD e YAGHI, 2005
MIL-53(Al)	960	31/25	10	BOURRELLY <i>et al.</i> , 2005
MIL-100	1900	31/50	18	LLEWELLYN <i>et al.</i> , 2008
MOF-177	4508	25/35	33,5	MILLWARD e YAGHI, 2005
MOF-5	2833	25/35	21,7	MILLWARD e YAGHI, 2005
IRMOF-3	2160	25/35	18,7	MILLWARD e YAGHI, 2005
MIL-101	4230	31/50	40	LLEWELLYN <i>et al.</i> , 2008
ZIF-8	1150	20/1	2,6	VENNA e FERREY, 2008
SAPO-34	700	20/1	3	VENNA e CARREON, 2013
DD3R	602	25/1,85	2,8	MAGHSOUDI <i>et al.</i> , 2013
H-ZSM-5	-	8/0,81	2,15	CALLEJA <i>et al.</i> , 1998
Zeolite-13X	-	25/21	5,2	DUNNE e MYERS, 1994
Zeolite 5A	-	30/10	3,55	PAKSERESHT, 2002

Portanto, para selecionar qual material possui boa capacidade de armazenamento de gases, faz-se necessária a construção das isotermas de equilíbrio. Nesse contexto, as MOFs surgem como uma nova classe de materiais porosos bastante promissores como um adsorvente/suporte adequado, devido à sua alta aplicação na separação de gases à alta pressão e, como consequência, o número de publicações relacionadas com o termo “*MOFs applied for CO₂ capture at high pressure*” aumentou de forma significativa, como mostra a Figura 8.

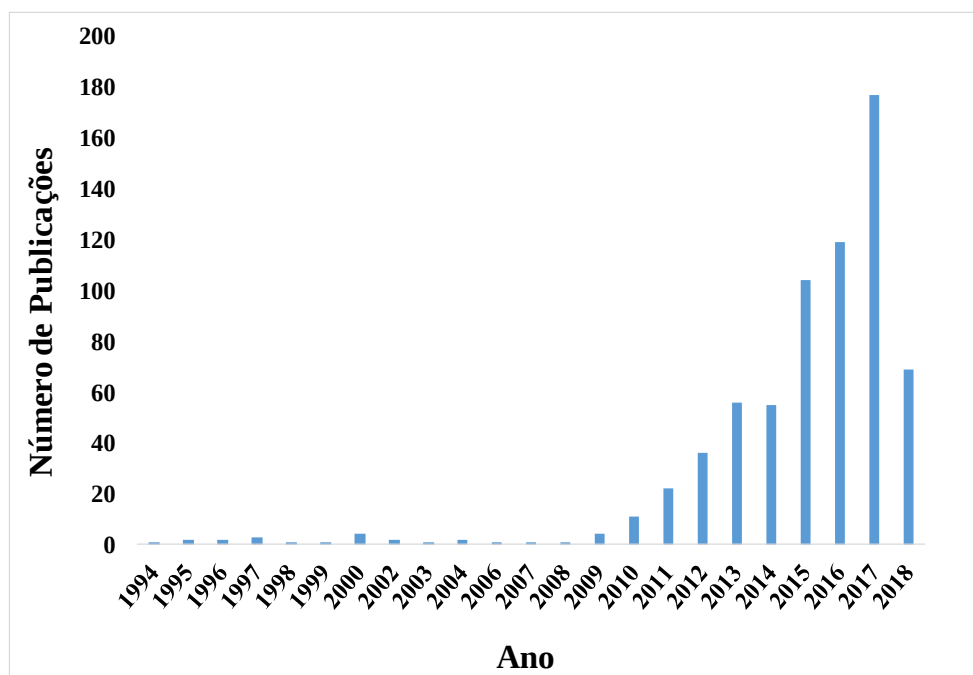


Figura 8: Número de publicações encontradas com o termo “*MOFs applied for CO₂ capture at high pressure*” (ISI: Science Direct, acessado em 9 de fevereiro de 2018).

2.4.4 Estabilidade das MOFs

A estabilidade das MOFs ainda é um fator que vem sendo estudado no meio científico. Essa estabilidade está diretamente ligada à sua finalidade em diferentes aplicações, incluindo o armazenamento de gases. Divide-se em estabilidade estrutural, estabilidade térmica e estabilidade química. A estabilidade estrutural está relacionada à manutenção das redes abertas das MOFs, após a remoção dos compostos indesejados, após sofrerem alterações ambientais ou estímulos externos (LI *et al.*, 2012).

Em geral, as MOFs com pequenos poros ou com baixa porosidade são mais estáveis, capazes de manter sua cristalinidade após remoção de solventes à temperatura de 150 °C. Estruturas que possuem Zn como ligante inorgânico, conseguem manter sua cristalinidade após um aquecimento prolongado a 350 °C. Porém, sua estrutura, geralmente, sofre instabilidade quando existe um aumento de volume ou aumento de tamanho do poro (WANG *et al.*, 2009; FURUKAWA *et al.*, 2010).

Para melhorar a estabilidade de algumas MOFs, muitas estratégias vêm sendo adotadas para os materiais com elevado tamanho de poro. Essa instabilidade pode ser corrigida com a escolha de certos grupos metálicos e ligantes orgânicos que oferecem maior

interação e flexibilidade à estrutura da MOF. Os íons metálicos são utilizados como unidades de formação, determinando as propriedades finais como magnetismo, fotoluminescência, catálise e oferecem dimensionalidade (1D – 3D) a MOF. De fato, as geometrias de coordenação dos metais de transição, geralmente são rígidas, contrastando a maior flexibilidade das MOFs com Ln (lantanídeo) (LI *et al.*, 2012).

Estudos recentes propõem que a flexibilidade dos ligantes orgânicos em MOFs pode ser considerada uma vantagem ou uma desvantagem, depende da ligação que a molécula hóspede pode ter com a estrutura da MOF. Sendo assim, em casos negativos, a configuração da estrutura resultante tende a ficar menos rígida e pode diminuir a estabilidade térmica do sistema. Ou seja, a porosidade das MOFs indica a sua estabilidade. A noção de porosidade está intimamente associada ao termo "estrutura orgânica de metal aberto", que é usada para descrever as MOFs, contendo moléculas de solventes livremente móveis dentro de sua estrutura. Neste tipo de armações, os poros podem ser estreitados depois da sorção de moléculas hóspedes e podem ser alargados após a sua dessorção. A resposta da estrutura porosa é determinada pela química da molécula convidada. Esta estabilidade térmica é importante para o uso prático de MOFs (CARRINGTON, 2014).

O comportamento responsivo ao hóspede em algumas MOFs, por exemplo, a capacidade de alterar o tamanho de poro ou a estrutura após a introdução de vários gases ou outras moléculas convidadas pode, potencialmente, levar a aplicações importantes na sorção, no armazenamento e na separação de gases. Os efeitos são frequentemente evidentes a partir da forma das isotermas de adsorção, mas também podem ser seguidos por métodos cristalográficos. Tais processos envolvem – usualmente – uma alteração das dimensões de célula unitária que é identificável pelos deslocamentos dos picos de Bragg no padrão de difração raio X. Mudanças na estrutura podem ser reversíveis após a dessorção do gás, e esse comportamento é, muitas vezes, chamado de "respiração" (CARRINGTON, 2014).

Devido à necessidade de se conhecer a estrutura da MOF-177 e da ZIF-8, em específico, quando submetidas à alta pressão, a diferentes temperaturas, ao tempo de exposição e à influência que os gases CO₂ e N₂ podem interferir nos poros da ZIF-8 e a sorção de CO₂ nos poros da MOF-177, é de extrema importância um estudo prévio do reconhecimento desses materiais no que diz respeito à estabilidade para posteriormente aplicar os mesmos em processos de adsorção.

Capítulo 3

3. MATERIAIS E MÉTODOS

Neste capítulo, serão descritos os materiais e os procedimentos experimentais empregados para aquisição e para discussão dos resultados. Serão apresentados também os procedimentos de síntese da ZIF-8. As análises de estabilidade das estruturas metalorgânicas – comercial MOF-177 e ZIF-8 sintetizada – foram submetidas à alta pressão e a diferentes temperaturas. Por fim, serão descritas as metodologias de análise como difração de raios X (DRX), isoterma de adsorção/dessorção de N_2 , análise termogravimétrica (TGA), espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier (FTIR) e microscopia eletrônica de varredura (MEV).

3.1 MOF-177

Neste trabalho, a estrutura metalorgânica comercial MOF-177 foi adquirida junto à Sigma Aldrich e suas características são apresentadas na Tabela 3.

Tabela 3: Nomenclatura e característica do adsorvente de acordo com o fabricante.

Adsorvente	Nome comercial	Sinônimo	Aparência	Área superficial (BET m^2/g)
MOF	Basolite Z377	MOF-177	Pó	3000-4000

3.2 Síntese da ZIF-8

Os materiais utilizados para a síntese da ZIF-8 foram os reagentes nitrato de zinco hexahidratado (99%, Sigma Aldrich), 2-metilimidazol (99% Sigma Aldrich) e o metanol (99,8% J.T.Baker). A ZIF-8 foi sintetizada e adaptada de acordo com a metodologia proposta por CRAVILLON *et al.*, 2009. Nesta etapa, foi preparada uma solução de 2,933 g de nitrato de zinco ($Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$) (9,87 mmol) dissolvidos em 200 mL de metanol e uma solução contendo 6,489 g de metilimidazol ($C_4H_6N_2$) (79,04 mmol) também dissolvidos em 200 mL de metanol.

Posteriormente, essas soluções foram rapidamente misturadas em um béquer e mantidas sob agitação por uma hora em temperatura ambiente. Passado o tempo de reação, a solução passou de um estado transparente (a) para um aspecto ‘leitoso’ (b) como pode ser observado na Figura 9.

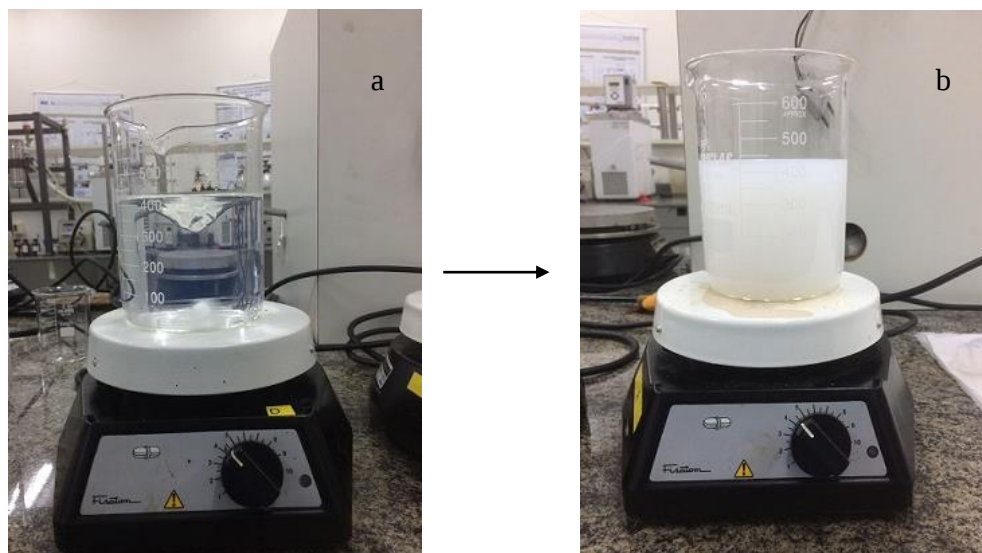


Figura 9: Mistura reacional da síntese da rede metalorgânica ZIF-8.

Em seguida, a solução foi armazenada em tubos para etapa de centrifugação a 3000 rpm durante 10 min. Após a centrifugação, a solução foi lavada com metanol para remover as impurezas presentes referentes ao material não reagido. A Figura 10 mostra os procedimentos em que a solução da reação foi encaminhada diretamente para a centrífuga (a); depois, essa solução foi lavada com metanol e centrifugada (b). Para obter um material livre de impurezas, essa solução foi novamente lavada e centrifugada (c) e, após essa lavagem, o produto remanescente que ficou depositado no fundo dos tubos foi levado para a estufa a 40 °C durante 48 h, aproximadamente, até que o adsorvente ZIF-8 ficasse no estado sólido e livre de metanol (d).

Depois que o adsorvente for macerado, obtém-se aproximadamente 0,7 g em cada síntese; para atingir a massa necessária para realização dos testes de estabilidade, foram feitas 20 sínteses, resultando em 14 g do adsorvente. Após coletada, o adsorvente ZIF-8 foi armazenado em um dessecador para realizar as caracterizações antes e após aos testes de estabilidade.

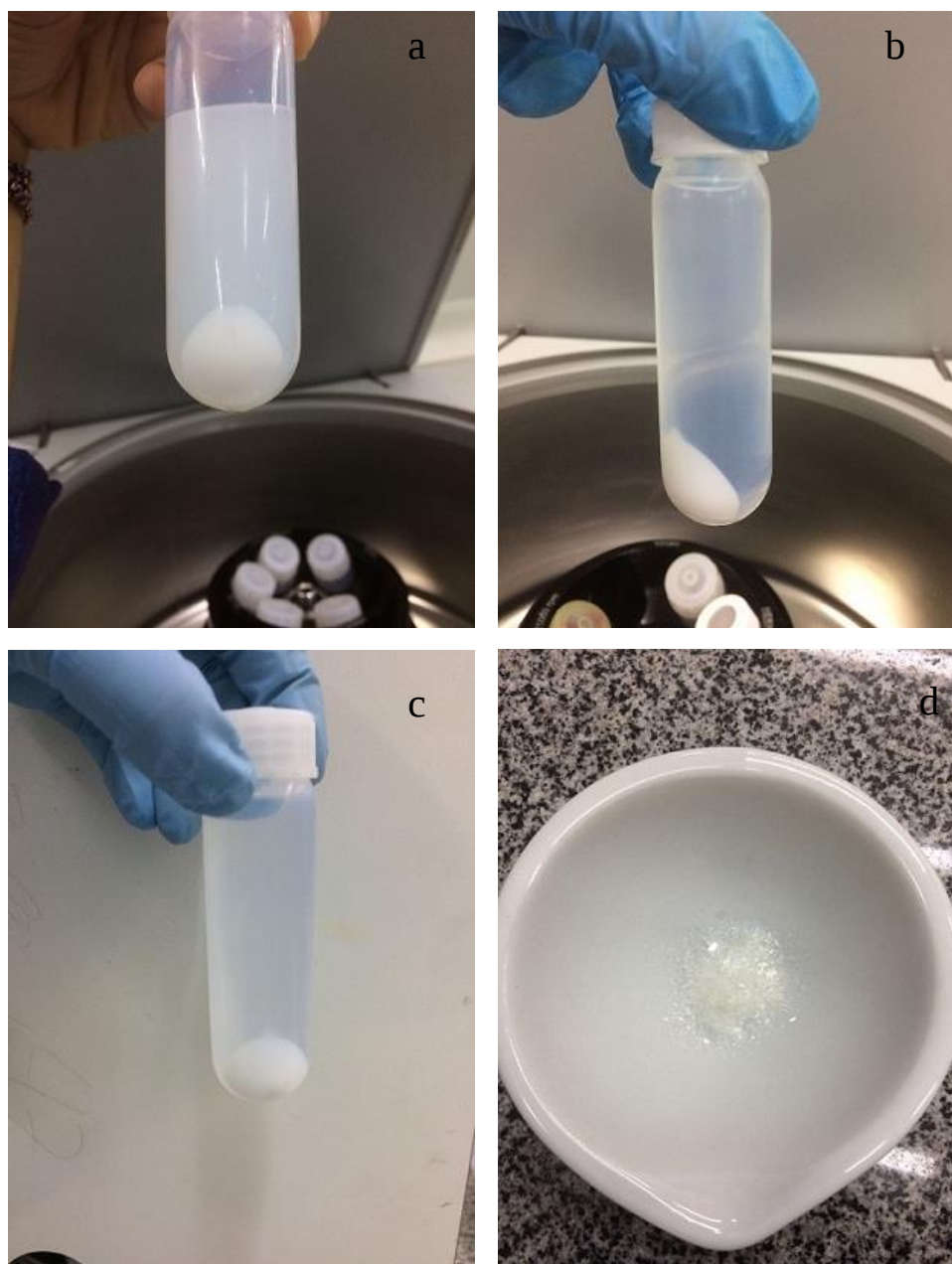


Figura 10: Mistura reacional da ZIF-8, com limpeza dos poros por meio do processo de centrifugação e ao fim macerada.

Pode-se observar que, à medida com que a solução vai sendo purificada (lavada) com metanol e centrifugada, o sobrenadante fica mais translúcido, indicando uma maior limpeza. Para os testes de estabilidade desse adsorvente à alta pressão, foram utilizados os gases CO₂ (White Martins S.A., 99,9%) e N₂ (White Martins S.A., 99,5%).

3.3 Pré-Tratamento do adsorvente

Para remover as substâncias indesejadas e, principalmente, remover a umidade de dentro dos poros da MOF-177 comercial e ZIF-8 sintetizada, fez-se necessário seu pré-

tratamento térmico para ativação das amostras. Por ser um adsorvente termicamente estável, a Sigma Aldrich recomenda realizar a ativação da MOF-177 durante 16 h a 200 °C. Antes de dar início aos experimentos de estabilidade à alta pressão, a ZIF-8 também sofreu um pré-tratamento durante 24 h a 100 °C para garantir que as moléculas de metanol tenham sido todas evaporadas, já que seu ponto de ebulição é em torno de 64,7 °C. O processo de ativação, previamente, foi mantido como atividade padrão a todos os experimentos de estabilidade para minimizar os efeitos de umidade e as impurezas que, porventura, possam comprometer as estruturas das redes metalorgânicas.

3.4 Aparato Experimental para os testes de Estabilidade

Os experimentos de estabilidade com a MOF-177 e a ZIF-8 foram realizados em uma unidade de bancada baseada no método estático sintético e utilizado para medidas de equilíbrio de fases à alta pressão (BORGES *et al*, 2015). Esquematicamente, a unidade é apresentada na Figura 11.

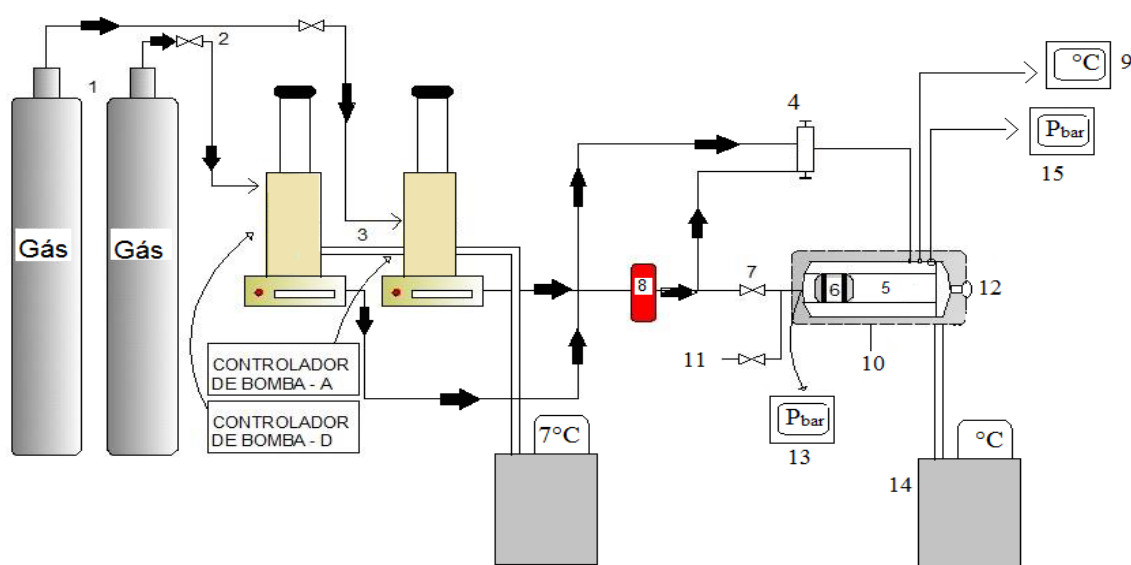


Figura 11: Aparato experimental. [1] cilindro, representando o tipo de gás a ser utilizado, [2] válvulas tipo esfera para alimentação da bomba tipo seringa, [3] bomba seringa, [4] válvula dupla tipo agulha para alimentação dos gases no reator, [5] célula de alta pressão, [6] pistão de deslocamento, [7] válvula tipo esfera para pressurização do sistema, [8] transdutor de pressão, [9] indicador de temperatura, [10] bloco de alumínio aquecedor/refrigerador, [11] válvula de alívio, [12] janela de safira. [13] indicador de pressão, [14] banho termostático, [15] indicador de pressão/frente.

O método estático sintético utiliza uma célula de alta pressão [5] com um volume interno de 27 cm³. A célula possui uma janela frontal de safira [12] para a visualização do

interior e para manter a segurança do aparato experimental, e um pistão de deslocamento [6]. Para pressurizar e despressurizar o sistema por meio do pistão, utiliza-se uma bomba tipo seringa [3] (Marca ISCO, modelo 500D), associada a uma válvula tipo esfera [7]. A bomba possui um controlador que monitora o volume de gás que é inserido na célula, sendo conectada a um cilindro [1] que armazena o gás que é utilizado para pressurizar e alimentar o sistema. O cilindro e a bomba são interligados por uma válvula do tipo esfera [2] (Marca SWAGELOK, modelo SS-83KE2). Para manter a bomba refrigerada, utilizou-se um banho termostático (Marca JULABO, modelo F32) a uma temperatura fixa de 7 °C.

O gás proveniente do cilindro, que está na bomba seringa, é alimentado para a célula de alta pressão, utilizando a uma válvula de agulha [4] (Marca HIP, modelo 316 SS). A pressão interna da célula é monitorada por um transdutor [8] que possui um indicador de pressão [13]. É utilizada também uma válvula de alívio [11] a qual é responsável pela despressurização total da célula. Para garantir o aquecimento ou o resfriamento do sistema ao redor da célula de equilíbrio, utilizou-se um bloco de alumínio [10] que permite a circulação de água no seu interior através do banho termostático [14] (Marca JULABO, modelo F32). A temperatura do sistema foi controlada por um termopar (Marca SALCAS, tipo J) conectado a um indicador universal de temperatura [13] (Marca NOVUS, modelo N1500). Pode ser observado, através da Figura 12, a unidade experimental que foi utilizada para realizar os testes de estabilidade.



Figura 12: Unidade experimental utilizada para os testes de estabilidade com a MOF-177 e ZIF-8.

3.4.1 Condições experimentais para os testes de Estabilidade

Antes de iniciar cada experimento, foi necessário efetuar o planejamento das condições experimentais para os testes de estabilidade com a MOF-177 e com a ZIF-8 que ocorreram individualmente em diferentes temperaturas, com tempo de exposição e com sorção de gases a uma pressão fixa de 200 bar. Assim, as condições experimentais são demonstradas na Tabela 4.

Tabela 4: Condições experimentais para cada adsorvente, tipo de gás, temperatura e pressão.

Adsorvente	Massa (g)	Gás	Temperatura (°C)	Tempo (h)	Pressão (bar)
MOF-177	0,5	CO ₂	20	12	200
			40		
			60		
ZIF-8	0,7	CO ₂	20	6 / 12	
			40	6	
			60	6	
ZIF-8	0,7	N ₂	20	6 / 12	
			40	6	
			60	6	

Como pode ser observado na Tabela 4, para os experimentos feitos com a MOF-177, pesou-se 0,5 g do adsorvente e, para a ZIF-8 sintetizada, pesou-se 0,7 g em uma balança analítica. Os experimentos foram realizados individualmente. Como demonstrado na Tabela 4, os testes de estabilidade com a MOF-177 foram realizados separadamente em cada condição de 20 °C, de 40 °C e de 60 °C sob efeito da sorção de CO₂ durante 12 h. Para os experimentos com a ZIF-8, foram feitos testes com sorção de CO₂ e N₂, em particular, durante 6 h para cada temperatura de 20 °C, de 40 °C e de 60 °C.

Ainda, com o propósito de fazer uma comparação entre a MOF-177 com a ZIF-8 em uma mesma condição, foi realizado o teste de estabilidade a 20 °C com sorção de CO₂ durante 12 h. Além disto, foi realizada a sorção de N₂ no teste com a ZIF-8 a 20 °C durante 12 h a fim de descobrir se há interação entre o gás inerte e a estrutura desse adsorvente.

3.4.2 Procedimento experimental para os testes de Estabilidade

Antes de iniciar cada experimento, foi necessário efetuar a montagem da célula de alta pressão para depois ser inserida no bloco de alumínio o qual é conectado a um banho

termostático a uma temperatura definida sob as condições que já foram mencionadas no tópico 3.4.1. Em paralelo, o adsorvente escolhido foi pesado, e sua massa transferida através do acesso à parte frontal da célula de alta pressão. Logo em seguida, a célula foi fechada, e o sistema acoplado para dar início aos testes.

Com o sistema montado e a temperatura do experimento atingida, foi adicionado o gás ao sistema, na condição escolhida, através da bomba seringa. Em seguida, a pressão no interior da célula foi elevada gradualmente até 200 bar através do deslocamento do pistão. Após a estabilização da pressão e da temperatura, o sistema foi mantido durante o tempo pré-estabelecido para cada condição experimental. Findando o tempo estabelecido, o sistema foi despressurizado lentamente, e o sólido que sofreu tratamento foi coletado e armazenado em dessecador sob ambiente inerte para posterior caracterização. O mesmo procedimento foi realizado para todas as condições experimentais, e todos os testes de estabilidade foram realizados em duplicata. Como a ZIF-8 foi sintetizada neste trabalho, a quantidade de massa gerada não foi um fator limitante para o controle de massa utilizada em cada experimento. Sendo assim, a fim de realizar o máximo de análises e estudar o efeito de um gás inerte (N₂), além do CO₂ na estrutura do adsorvente, a massa do mesmo foi elevada para 0,7 g.

3.5 Caracterizações físico-químicas

3.5.1 Difração de raios X (DRX)

As MOFs e as ZIFs são estruturas metalorgânicas cristalinas e, portanto, apresentam padrões de difração de raios X característicos. Com base nisto, análises de difração de raios X da MOF-177 e da ZIF-8 foram realizadas a fim de verificar se a estrutura cristalina do material se manteve após os testes de estabilidade do adsorvente, além de comprovar a existência de outros picos ou a transição de fases dos já existentes.

Todas as amostras (MOF-177 e ZIF-8) submetidas à alta pressão foram comparadas qualitativamente com a matriz da MOF-177 comercial e com a ZIF-8 (sintetizada). Para as análises, foi utilizado um difratômetro de raios X, modelo Empyrean, do fabricante PANalytical, com radiação de cobre, com tensão 40 kv e com corrente de 40 mA. Com velocidade de varredura 1 grau^o/min, entre o ângulo 4 ° a 10 ° para a MOF-177 e de 5 ° a 45 ° para a ZIF-8 com o incremento de passo 0,013 ° e com o tempo de parada por passo 225

segundos. A análise foi realizada na Universidade Regional Integrada do Alto Uruguai e das Missões (URI), Erechim-RS.

3.5.2 Análise termogravimétrica (TGA/DTA)

Através da análise termogravimétrica, foi possível monitorar a perda de massa com a elevação da temperatura a partir do fluxo de gás N₂ apenas para o material MOF-177, e suas amostras com tratamento MOF-P-20°C, MOF-P-40°C e MOF-P-60°C. Neste trabalho, esta técnica foi analisada de forma simultânea com a Análise Térmica Diferencial (DTA) em um equipamento Shimadzu DTG-60H (DTA-TG simultâneo), que determinou a diferença entre as temperaturas da amostra e do material de referência termicamente estável, à medida que ambos estão sendo aquecidos.

Essas diferenças resultaram em picos endotérmicos e exotérmicos que mostram as transições de fases devido às variações de calor. Essas transições podem ser oriundas de desidratações, de redução e de certas reações de decomposição que produzem os efeitos endotérmicos. Por outro lado, a cristalização, a oxidação e algumas reações de decomposição produzem efeitos exotérmicos, liberando calor (IONASHIRO, 2004). As amostras foram aquecidas em um recipiente de platina na temperatura ambiente até 1000 °C sob uma taxa de aquecimento constante de 20 °C min⁻¹. A análise foi realizada na Universidade Tiradentes (UNIT), Sergipe.

3.5.3 Isotermas de Adsorção/Dessorção de N₂

As amostras foram caracterizadas por isotermas de adsorção/dessorção de N₂ a 77 K em um analisador de propriedades texturais NOVA 1200e – Surface Area & Pore Size Analyser, Quantschrome Instruments – version 11.0. Essas, foram previamente tratadas a um aquecimento sob vácuo desde temperatura ambiente até a temperatura de 200 °C por um período de 4 h para MOF-177 e 6 h para a ZIF-8, respectivamente. A partir da análise das isotermas de adsorção de N₂, foi possível obter área superficial, volume de poros e diâmetro de poros. A área superficial foi calculada usando o método de Brunauer-Emmett-Teller (BET), enquanto que o volume de microporos por Horváth e Kawazoe (HK). As análises de BET das amostras de ZIF-8 foram feitas na Universidade Federal de Alagoas (UFAL), Maceió e da MOF-177 na Universidade Tiradentes (UNIT), Sergipe.

3.5.4 Espectroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier

Espectroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier será utilizada para verificar a presença ou a formação de novos grupos funcionais na superfície da MOF-177 e da ZIF-8 pós-tratamento. Essa técnica é acompanhada pela reflectância total, atenuada (ATR) (marca Perkin Elmer) em que o feixe de infravermelho é transmitido diversas vezes na superfície do material. Com isso, ocorre uma atenuação das bandas mais forte, permitindo a análise de grupos funcionais. Os espectros das amostras foram analisados em número de onda entre 4000 e 650 cm^{-1} , com 32 acumulações e com resolução máxima de 2 cm^{-1} . As análises de FTIR das amostras de ZIF-8 foram feitas na Universidade Tiradentes (UNIT), Sergipe, e as amostras de MOF-177 foram feitas no Departamento de Química, Universidade Estadual de Maringá.

3.5.5 Microscopia de Eletrônica de Varredura (MEV)

As análises foram realizadas em um microscópio eletrônico de varredura (Marca QUANTA, modelo 250 SEM) em Maringá e (Marca EXPRESS, modelo ASPEX) em Sergipe com a finalidade de observar a morfologia e o tamanho das partículas das amostras. As amostras foram sobrepostas em uma fita de carbono dupla face. Em seguida, foi depositada uma fina camada de ouro, com o objetivo de dar uma excelente qualidade e resolução de imagem das amostras. As análises de MEV das amostras de ZIF-8 foram feitas na Universidade Federal de Sergipe (UFS) e as amostras de MOF-177 foram feitas no Departamento de Química, Universidade Estadual de Maringá.

Com o propósito de organizar de forma mais objetiva as caracterizações realizadas com a MOF-177 comercial e com a ZIF-8 sintetizada, houve a necessidade de descrever as análises que foram realizadas com esses adsorventes como mostra a Tabela 5.

Tabela 5: Caracterizações realizadas com a MOF-177 e a ZIF-8.

Caracterização	MOF-177	ZIF-8
DRX	X	X
TGA/DTA	X	-
Isoterma de adsorção/dessorção N_2	X	X
FTIR	X	X
MEV	X	X

Capítulo 4

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Neste capítulo, são apresentados e descritos os resultados obtidos a partir do tratamento através da sorção de gases (CO_2 e N_2) em meio pressurizado nas condições que já foram relatadas no tópico 3.4.1, realizados separadamente. Serão apresentados os resultados de caracterização das amostras sem tratamento sempre comparados com o pós-tratamento, para investigar se de fato a pressão, o tipo de gás e as diferentes temperaturas influenciam na mudança estrutural, na cristalinidade e na estabilidade dos adsorventes MOF-177 e ZIF-8.

4.1 Resultados Experimentais

Através das análises como difração de raios X (DRX), análise termogravimétrica (TGA), infravermelho com transformada de Fourier (FTIR), análise de adsorção/dessorção de N_2 a 77 K e microscopia eletrônica de varredura (MEV), pode-se obter alguns resultados a respeito da estabilidade desses adsorventes em condições específicas de alta pressão, em diferentes temperaturas, em tempo de exposição e em sorção de diferentes tipos de gases.

Devido ao estado termodinâmico que cada gás se encontra nas determinadas condições de experimentos propostos, é válido atribuir seu comportamento nas análises de caracterização dos materiais utilizados. O comportamento de cada gás difere quando sujeito a determinadas condições de pressão e à diferente temperatura, podendo estar no estado líquido, gasoso, sólido e supercrítico. Seu estado supercrítico é alcançado quando o ponto crítico do fluido é atingido. Esses estados diferem nas propriedades físico-químicas do sistema como: densidade, viscosidade, índice de refração e difusividade.

Nas condições utilizadas neste trabalho, a pressão fixa de 200 bar a 20 °C o CO_2 encontra-se no estado líquido, quando a temperatura do sistema aumenta para 40 °C e para 60 °C o CO_2 encontra-se no seu estado supercrítico. O N_2 , no entanto, encontra-se no estado supercrítico para todas as condições experimentais.

Nesse sentido, nessas regiões, a influência da temperatura sobre a densidade é maior que a influência da pressão; pois, com o aumento isobaricamente da temperatura a densidade do sistema diminui (BRUNNER, 1994).

4.1.1 Difração de Raios X

A análise de difração de raios X (DRX) foi realizada para verificar se a cristalinidade das amostras foi mantida antes e após o processo de sorção de CO₂ à alta pressão e em diferentes temperaturas e em tempos de exposição. A Figura 13 mostra o difratograma das amostras de MOF-177 antes do tratamento e após o tratamento: MOF-P-20°C, MOF-P-40°C e MOF-P-60°C. É possível observar a alta cristalinidade da MOF-177 e a presença dos picos de Bragg característicos do material em seus planos cristalinos 2 θ referentes a 5,5°, a 5,9° e a 6,2°, relacionados com a rede cristalina dos planos (200), (002) e (201) em todas as amostras (THOMAS *et al.*, 2008).

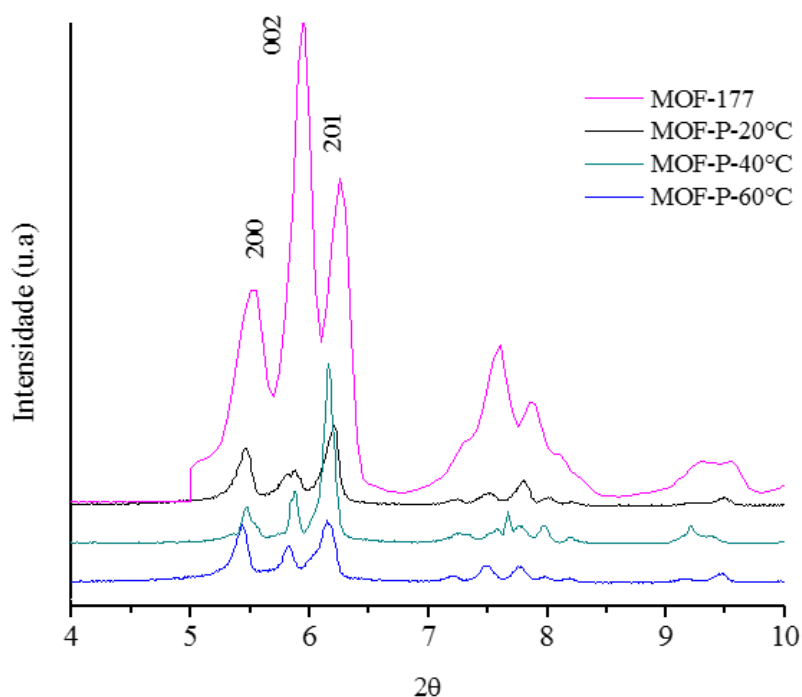


Figura 13: Difratogramas de raios X da MOF-177 e das amostras de MOF-P, nas temperaturas de 20 °C, de 40 °C, de 60 °C.

Pode-se observar que os picos do DRX das amostras de MOF-P-20°C, MOF-P-40°C e a MOF-P-60°C apresentaram uma diminuição na intensidade se comparadas com a MOF-177. Essa alta cristalinidade da MOF-177 ocorre normalmente porque as partículas maiores

mostram um pico característico DRX mais intenso devido à melhor reflexão do plano da estrutura do cristal maior (JOMEKIAN *et al.*, 2016). Entretanto, para as amostras tratadas em que houve diminuição na sua cristalinidade, pode ser atribuída a inclusão das moléculas de CO₂ dentro das cavidades das amostras, as quais alteraram as propriedades de dispersão de raios X (YANG *et al.*, 2013), devido à variação e à difusividade das moléculas hóspedes que danificaram a rede porosa dos adsorventes (JUNG *et al.*, 2010).

Essas transformações de cristais podem ser atribuídas à passagem de moléculas hóspedes dentro dos poros das MOFs, à umidade e/ou à mudança de temperatura. A pressão é outra variável significativa que pode causar deformação dos cristais, devido à forte compressão dentro dos poros dos adsorventes que podem alterar a densidade cristalográfica de cada material, fazendo com que eles mudem a sua simetria e/ou diminuam suas intensidades.

É notório que as amostras, quando foram submetidas a estresses compressivos de pressão, ao aumento de temperatura, à sorção de CO₂ e ao tempo de exposição durante 12 h, apresentaram uma tendência ao aumento da largura total dos picos de difração, enquanto que as intensidades dos picos diminuíram devido à transição de cristais das amostras de MOF tratadas para uma fase posteriormente desordenada, induzida pelo estresse de simetria do cristal (ZACHARIA *et al.*, 2010; HAFIZOVIC *et al.*, 2007).

À medida que a temperatura do sistema aumentava a uma pressão fixa de 200 bar, as estruturas dos picos das amostras desapareceram gradualmente, diminuindo sua intensidade para formar novos picos de difração, sugerindo a transformação progressiva do material para a fase amorfa (ZACHARIA *et al.*, 2010).

Segundo ZACHARIA *et al.*, (2010) esse estresse compressivo também provoca a diminuição do volume de microporo e da área superficial do material adsorvente que, neste trabalho, foi comprovado pela análise de adsorção/dessorção de N₂ e será apresentado posteriormente. Isso ocorre devido à distorção induzida pela compressão, ocasionando uma mudança de transição do cristal e da transformação ordenada das dimensões das células unitárias. Quando a densidade cristalográfica do material é ultrapassada pela densidade aparente, a cristalinidade do adsorvente é perdida gradualmente, devido ao colapso da estrutura do material cristalino quando submetidas à compressão mecânica.

Entretanto, essas deformações são características da simetria e da flexibilidade do cristal de cada material específico. Portanto, são variáveis em diferentes tipos de MOFs. As ZIFs, por exemplo, possuem uma estabilidade cristalográfica e química superior às demais subclasses das MOFs. Devido a isso, são consideradas como sendo materiais que possuem maior estabilidade quando comparadas às MOFs, porém ambas vêm sendo bastante utilizadas para captura de CO₂ (MCCARTHY *et al.*, 2010).

Essa estabilidade das ZIFs em comparação com as MOFs foi confirmada pelo difratograma de raios X das amostras de ZIF-8 antes e após o tratamento como pode ser observada na Figura 14.

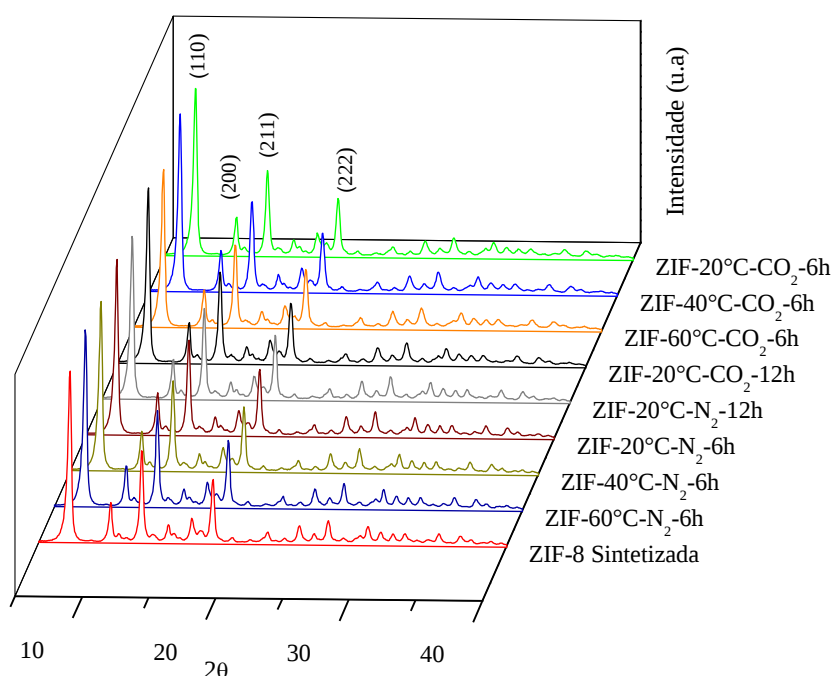


Figura 14: Difratogramas de raios X das amostras ZIF-8 comercial e sintetizada; e das amostras com tratamento nas temperaturas de 20 °C, de 40 °C, de 60 °C durante 6 h e 12 h.

Pode-se observar que os picos do DRX da amostra de ZIF-8 sintetizada e das amostras com tratamento apresentaram os picos característicos da estrutura ZIF-8 encontrada na literatura (NORDIN *et al.*, 2014; NIE *et al.*, 2017; BUSTAMANTE *et al.*, 2014). Como pode ser visto na Figura 14, a alta cristalinidade e a intensidade uniforme dos picos em todas as amostras de ZIF-8 confirmam a estabilidade desse material. Apresentam picos de Bragg característicos do material em seus planos cristalinos 2θ referentes a 7,30°, 10,35°, 12,70° e 18°, relacionados com a rede cristalina dos planos (110), (200), (211), e

(222) em todas as amostras, confirmando que a influência induzida pela pressão, nas diferentes temperaturas e no tempo de exposição ao comportamento de sorção dos gases N₂ e CO₂, não geram mudanças estruturais e cristalográfica nas amostras de ZIF-8. Isso ocorre devido ao alto grau de flexibilidade que a estrutura ZIF-8 possui em acomodar moléculas de CO₂ e N₂ dentro das cavidades da estrutura sem qualquer alteração (CUSSES *et al.*, 2002).

A inserção de moléculas de N₂, através dos poros da ZIF-8, considerando que a molécula de N₂ (3,6 Å) é maior do que os poros da ZIF-8 (3,4 Å), proporciona uma expansão dos poros do adsorvente durante o tempo e condições de experimento necessário para a passagem da molécula do N₂. Ao término do tempo, os poros relaxam com a depressurização, e a estrutura volta à sua condição inicial (CUSSEN *et al.*, 2002).

Era esperado, pois, que houvesse uma expansão da célula unitária e, conseqüentemente, houvesse uma mudança no parâmetro de rede. Porém, os dados de difração de raios X não apresentaram alteração na estrutura do cristal, confirmando a hipótese de que, ao depressurizar o sistema, as estruturas dos adsorventes voltariam ao seu estado inicial (sem pressão).

4.1.2 Isoterma de Adsorção/Dessorção de N₂

Todos os materiais (com tratamento e sem tratamento) foram caracterizados a partir das isotermas de adsorção/dessorção de N₂ a 77 K em relação às suas propriedades texturais, como: área superficial (A_{BET}), volume de microporos (V_{MP}) e diâmetro de poro (D_{P}). Pelos resultados obtidos, foi possível calcular a área específica por meio da equação Brunauer, Emmett e Teller (BET), além do volume de poros e do diâmetro de poro pelo método Hovarth-kawazoe (HK), aplicável para materiais microporosos (YANG *et al.*, 2012). A MOF-177 e a ZIF-8 são materiais cristalinos microporosos e, portanto, exibe isoterma do tipo I (JUNG *et al.*, 2012; PARK *et al.*, 2006).

Conforme pode ser observado na Figura 15, os materiais apresentam uma elevada taxa de adsorção em baixa pressão relativa e uma posterior saturação em pressões elevadas. Essas isotermas normalmente são obtidas para sólidos microporosos e o que limita a adsorção é a acessibilidade ao microporo e não a superfície interna do poro.

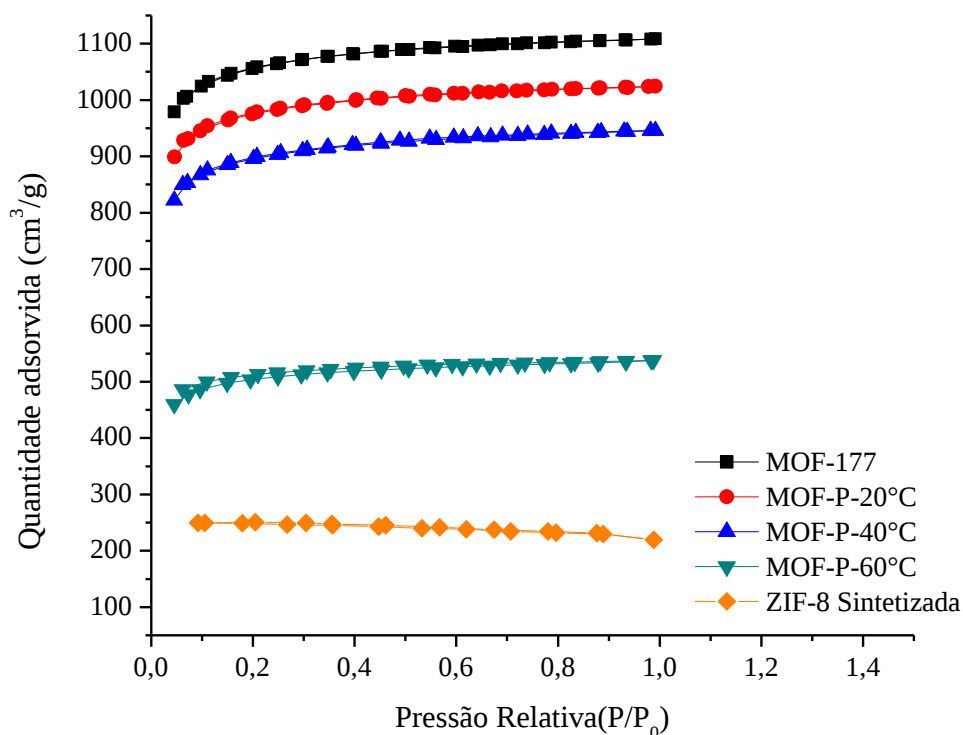


Figura 15: Isotermas de adsorção/dessorção de N₂ a 77 K da MOF-177 e MOF-P-20°C, MOF-P-40°C, MOF-P-60°C e ZIF-8 sintetizada.

A Tabela 6 sumariza as propriedades texturais da MOF-177 comercial e das amostras com tratamento, da ZIF-8 sintetizada e das amostras de ZIF-8 tratadas. De acordo com o que foi apresentado na Tabela 6, pode-se observar que o procedimento de sorção de gás com duração de 12 h, aliado ao tratamento térmico e o uso da pressão de 200 bar, reduziram respectivamente os valores de área superficial e o volume de microporos da MOF-P-20°C, MOF-P-40°C e MOF-P-60°C quando comparadas a MOF-177 (comercial). Com relação às amostras de ZIF-8 como: ZIF-20°C-6h-CO₂, ZIF-60°C-6h-CO₂, ZIF-20°C-12h-CO₂ o resultado da sorção culminou, também, na diminuição da área superficial. Já as amostras que tiveram o N₂ como gás de sorção, como: ZIF-20°C-6h-N₂, ZIF-60°C-6h-N₂, ZIF-20°C-12h-N₂ resultou no aumento da área superficial das amostras de ZIF-8 tratadas.

Tabela 6: Propriedades texturais da MOF-177 e suas amostras tratadas a 12 h de exposição MOF-P-20°C, MOF-P-40°C e MOF-P-60°C, ZIF-8 (comercial/sintetizada) e suas amostras tratadas ZIF-20°C-6h-CO₂, ZIF-60°C-6h-CO₂, ZIF-20°C-12h-CO₂, ZIF-20°C-6h-N₂, ZIF-60°C-6h.

Amostra	A_{BET} (m²/g)	V_{MP} (cm³/g)
MOF-177	3264	1,615
MOF-P-20°	3007	1,492
MOF-P-40°	2765	1,369
MOF-P-60°	1563	0,769
ZIF-8 comercial	1042	1,211
ZIF-8 sintetizada	700	0,337
ZIF-20°-6h-CO ₂	638	0,292
ZIF-60°-6h-CO ₂	132	-
ZIF-20°-12h-CO ₂	351	-
ZIF-20°-6h-N ₂	903	-
ZIF-60°-6h-N ₂	748	-
ZIF-20°-12h-N ₂	1043	-

A diminuição da área superficial e o volume de microporo das amostras de ZIF-8 e da MOF-177 sob sorção de CO₂, estão relacionados com a facilidade com que o tamanho da molécula desse gás (3,3 Å) possui em penetrar o sistema poroso desses adsorventes, haja vista que o tamanho da abertura do poro da ZIF-8 (3,4 Å) e da MOF-177 (9.6 Å) são maiores. Isto proporciona uma maior difusividade e maior permeabilidade da molécula do CO₂ dentro dos poros dos adsorventes, aumentando a solubilidade desse gás devido ao aumento das interações (HWANG *et al.*, 2015).

Estas interações e a facilidade com que o CO₂ penetra o sistema poroso aumentam à medida que há uma elevação da temperatura em um sistema isobárico, facilitando o rompimento ou a obstrução do sistema poroso desses adsorventes (HWANG *et al.*, 2015;

CARRINGTON *et al.*, 2014). Assim, o processo de sorção de CO₂ bloqueia ou preenche os poros das redes metalorgânicas de forma mais significativa em 60 °C a 200 bar, impedindo ou limitando o acesso das moléculas de N₂ na análise de adsorção/dessorção (HU *et al.*, 2013).

No entanto, para as amostras de ZIF-8 tratadas com sorção de N₂, pode-se observar que não houve diminuição do valor da área superficial como as amostras tratadas com CO₂. Isto deve-se ao alto grau de flexibilidade que a ZIF-8 oferece à estrutura. Essa flexibilidade ocorre pela presença do ligante orgânico 2-metilimidazol, o qual facilita a expansão ou a contração dos seus poros devido à mudança da posição/rotação desse ligante orgânico ou à forte interação do metal-ligante, promovendo flexibilidade aos poros (ELSAID *et al.*, 2018).

A rotação do ligante orgânico permitiu a expansão do sistema poroso, promovendo a adsorção de moléculas hóspedes maiores como o N₂ (3,6 Å) (JIMENEZ *et al.*, 2011; ELSAID *et al.*, 2017). Essa flexibilidade resultou em um processo de abertura de anel da ZIF-8 que permitiu a difusão das moléculas de N₂ dentro dos poros, promovendo uma desobstrução e, conseqüentemente, uma limpeza (purificação) dos poros da ZIF-8, fazendo com que houvesse um aumento expressivo de área superficial (HWANG *et al.*, 2015).

4.1.3 Análise Termogravimétrica

Através da análise termogravimétrica, foi avaliada a estabilidade térmica da MOF-177 e da MOF-P-20°C, da MOF-P-40°C e da MOF-P-60°C sob sorção de CO₂. Observa-se – pelas curvas de TGA – Figura 16 – que, para todas as condições, as amostras são estáveis termicamente até aproximadamente 400 °C. Houve uma pequena perda de massa em todas as amostras até 100 °C que está relacionada à desidratação dos cristais das MOFs proveniente da água adsorvida superficialmente.

Até 200 °C, a perda de massa é atribuída à água remanescente, à outras impurezas que se encontram adsorvidas e às moléculas do ligante orgânico da MOF-177 BTB (benzeno tribenzoato) que iniciaram o processo de volatilização. Segundo GADIPELLI e GUO (2014), analisando a MOF-5, notou-se que ainda existe a possibilidade de perda de massa abaixo da temperatura de 380 °C atribuída à liberação de CO₂, quando mantida a taxa de aquecimento durante algumas horas isotermicamente. Devido a essa descoberta, pode-se dizer que é provável que o CO₂ tenha, de fato, preenchido ou bloqueado os poros dos

adsorventes MOF-177 e ZIF-8, limitando o acesso de N_2 para análise de adsorção/dessorção e, conseqüentemente, diminuindo a área superficial dos mesmos.

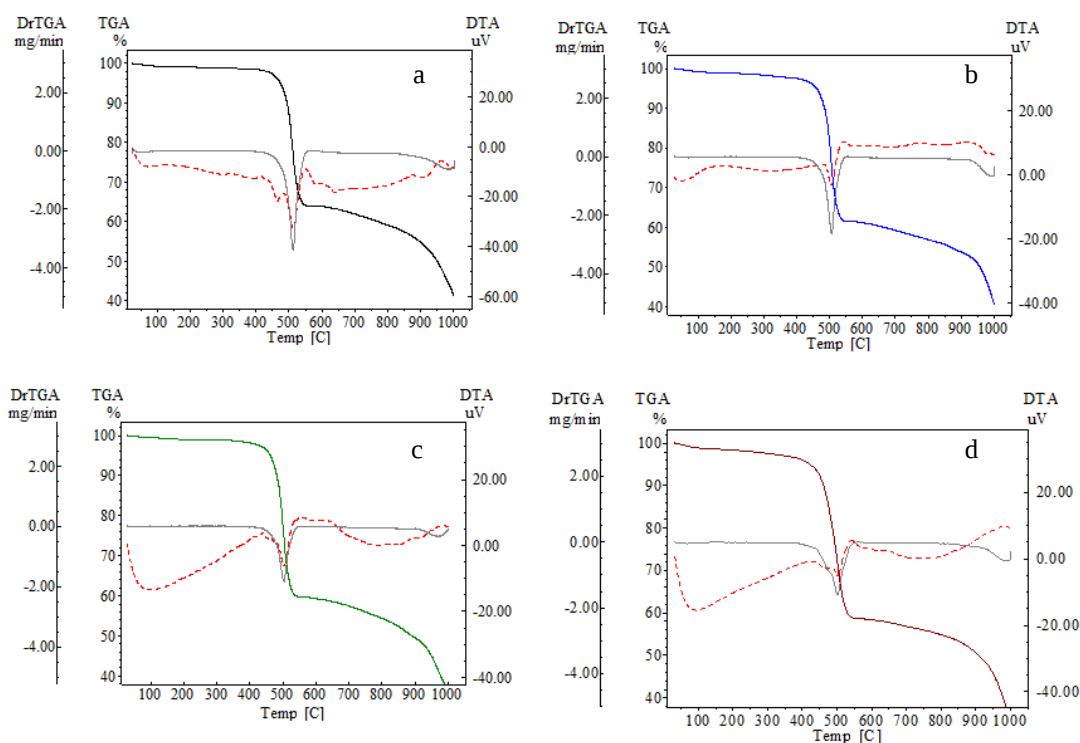


Figura 16: Termograma das amostras de MOF-177 (a), MOF-P-20°C (b), MOF-P-40°C (c) e MOF-P-60°C (d).

Contudo, as MOFs apresentaram estabilidade térmica sem perda de massa entre 380 °C até 450 °C. Entre 490 – 530 °C, observa-se um pico endotérmico na curva DTA para todas as amostras que correspondem a uma acentuada perda de massa que é atribuída à degradação da estrutura da MOF-177 e das MOF-P, com volatilização da parte orgânica (ligante). Acima de 525 °C, há uma perda mais pronunciada nas amostras com pico exotérmico na curva DTA, atribuída à oxidação da matéria orgânica, sobrando apenas a parte inorgânica do adsorvente com a formação do óxido de zinco como resíduo final (SAHA e DENG, 2010). A partir dos dados obtidos pelo termograma, a MOF sem tratamento e as MOFs com tratamento são adsorventes, termicamente estáveis e apresentam praticamente a mesma perda em temperaturas específicas.

4.1.4 Espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier (FTIR)

Para verificar a presença ou a modificação de grupos funcionais na superfície das amostras, utilizou-se a espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier (FTIR) apresentados na Figura 17.

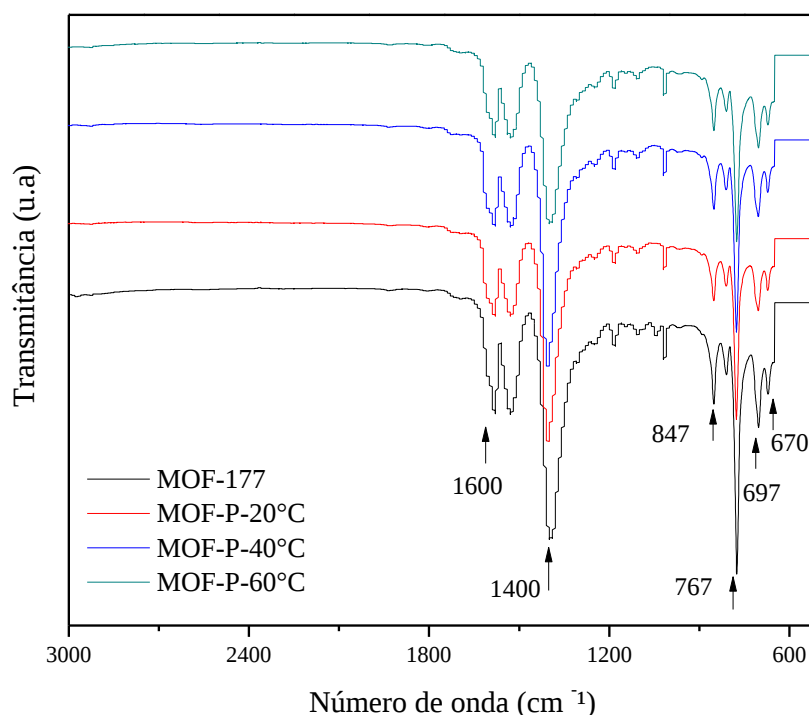


Figura 17: Espectros de infravermelho com transformada de Fourier das amostras MOF-177, MOF-P-20°C, MOF-P-40°C e MOF-P-60°C.

A partir dos espectros de FTIR da MOF-177, é possível observar a presença das principais bandas nos materiais que sofreram tratamento. Analisando as amostras, as bandas em 1600 cm⁻¹ e em 1400 cm⁻¹ podem ser atribuídas às frequências de alongamentos vibratórios da estrutura (O-C-O), confirmando a presença de dicarboxilatos dentro das amostras das MOFs (SAHA e DENG, 2010; LI e YANG, 2007). As bandas identificadas por 847 cm⁻¹, por 767 cm⁻¹, por 697 cm⁻¹ e por 670 cm⁻¹ correspondem às vibrações de anéis de benzeno característicos do ligante orgânico BTB (benzeno tribenzoato) (LI e YANG, 2007; SAHA e DENG, 2010; YANG et al., 2011). Esse resultado indica que a exposição do material à alta pressão, pela mudança de temperatura, por tempo de exposição e pela sorção de CO₂ não modificam as ligações químicas que constituem a matriz comercial MOF-177.

O mesmo comportamento pode ser observado para as amostras de ZIF-8 sintetizadas e as amostras com tratamento na Figura 18, as quais mantiveram as bandas características desse material. As bandas a 995 cm^{-1} e a 1146 cm^{-1} foram atribuídas ao modo de estiramento C-N; 1584 cm^{-1} está relacionado ao alongamento das ligações C=C; as duas bandas: 2929 cm^{-1} e 3136 cm^{-1} são referentes ao estiramento C-H. Assim, as amostras com tratamento com os dois gases permaneceram inalteradas, indicando que não houve alteração na estrutura química das amostras de ZIF-8 após a sorção de gases (JING *et al.*, 2014).

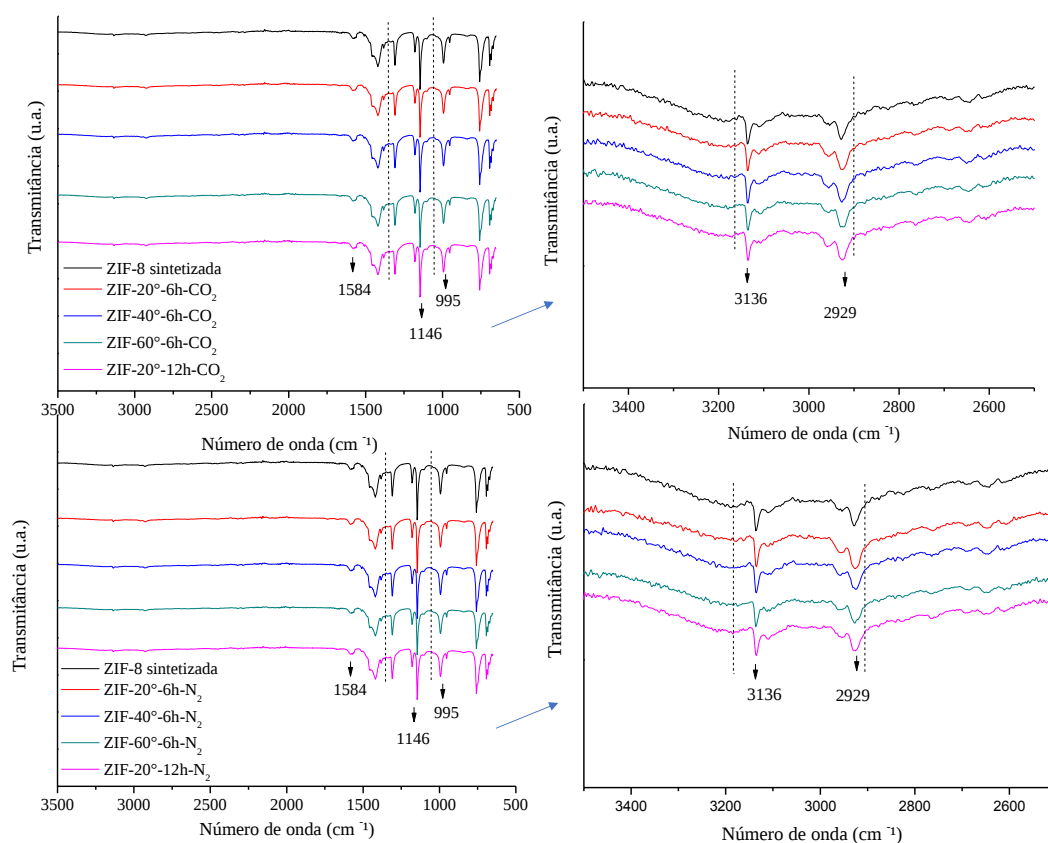


Figura 18: Espectros de infravermelho com transformada de Fourier das amostras de ZIF-8 sintetizadas, tratadas com CO₂ e N₂ durante 6 h em diferentes temperaturas 20 °C, 40 °C e 60 °C, respectivamente e 12 h apenas para a condição de 20 °C para o CO₂ e N₂.

4.1.5 Microscopia eletrônica de varredura (MEV)

A fim de observar a morfologia dos materiais e analisar a influência do sistema proposto na superfície das MOFs, foram realizadas algumas micrografias obtidas por microscopia eletrônica de varredura (MEV). Nas Figuras 19, 20 e 21, observa-se que os sólidos das amostras de MOF-177 e de ZIF-8 condizem com micrografias desses adsorventes na literatura (LEE *et al.*, 2015), que apresentaram a presença de cristais com a geometria não definida, com variação de tamanho de cristal, alternando-se em pequenos e em grandes agregados e em superfícies ligeiramente disformes. Na Figura 19 – para as microscopias da MOF-177 e para suas amostras tratadas – observa-se que existem partículas com formas alongadas, pouco largas e com comprimento irregular. Segundo LI e YANG, (2007), a forma definida dos cristais das amostras de MOF-177 não é observada devido à aglomeração policristalina desse adsorvente. Logo, é possível observar que não houve mudança morfológica nas MOFs com o aumento da temperatura a uma pressão fixa de 200 bar, com a variação de tempo de 12h e de 6h e com a sorção dos gases para todas as amostras de MOF-177 e de ZIF-8, respectivamente.

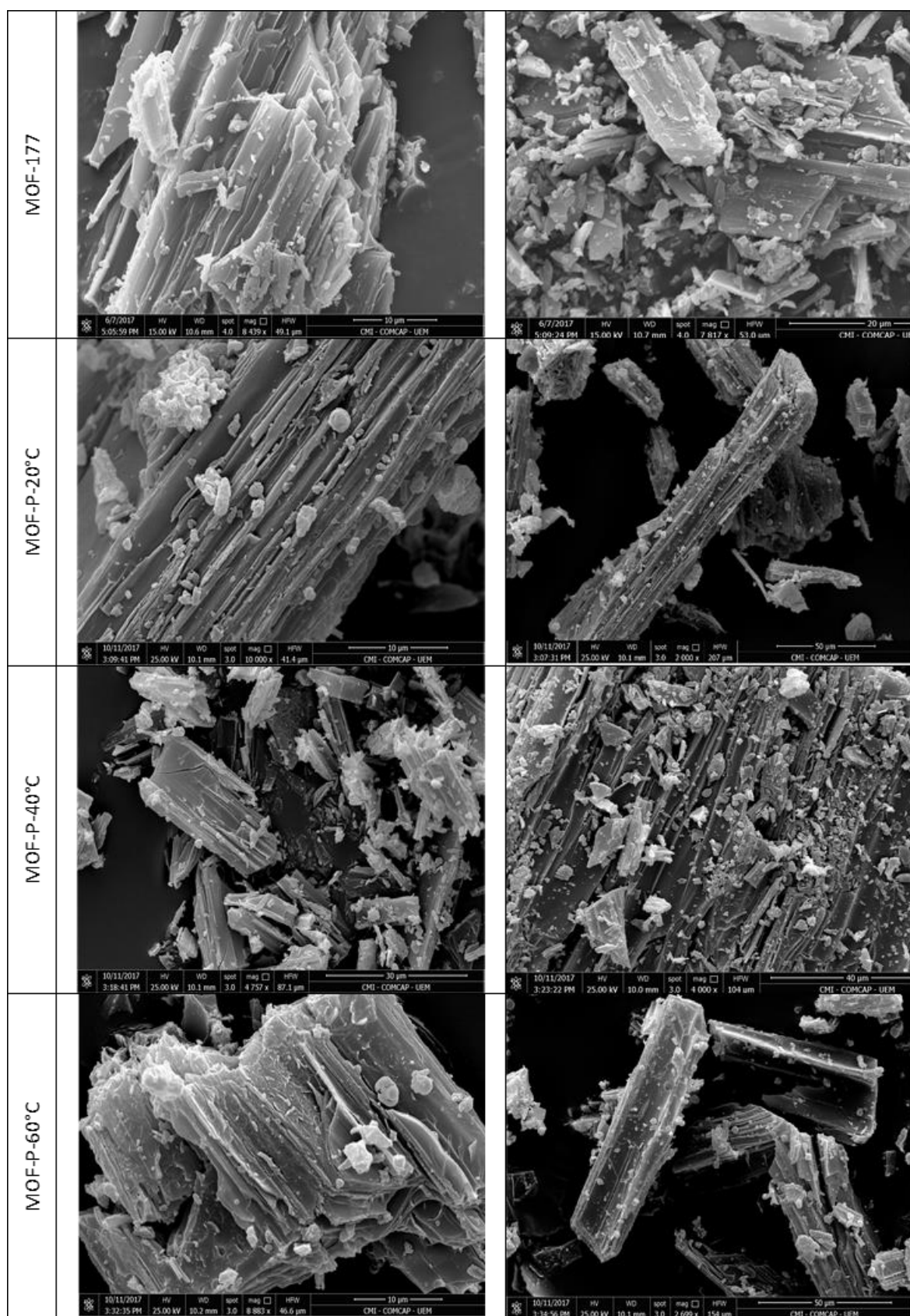


Figura 19: Micrografias das amostras MOF-177, MOF-P-20°C, MOF-P-40°C e MOF-P-60°C.

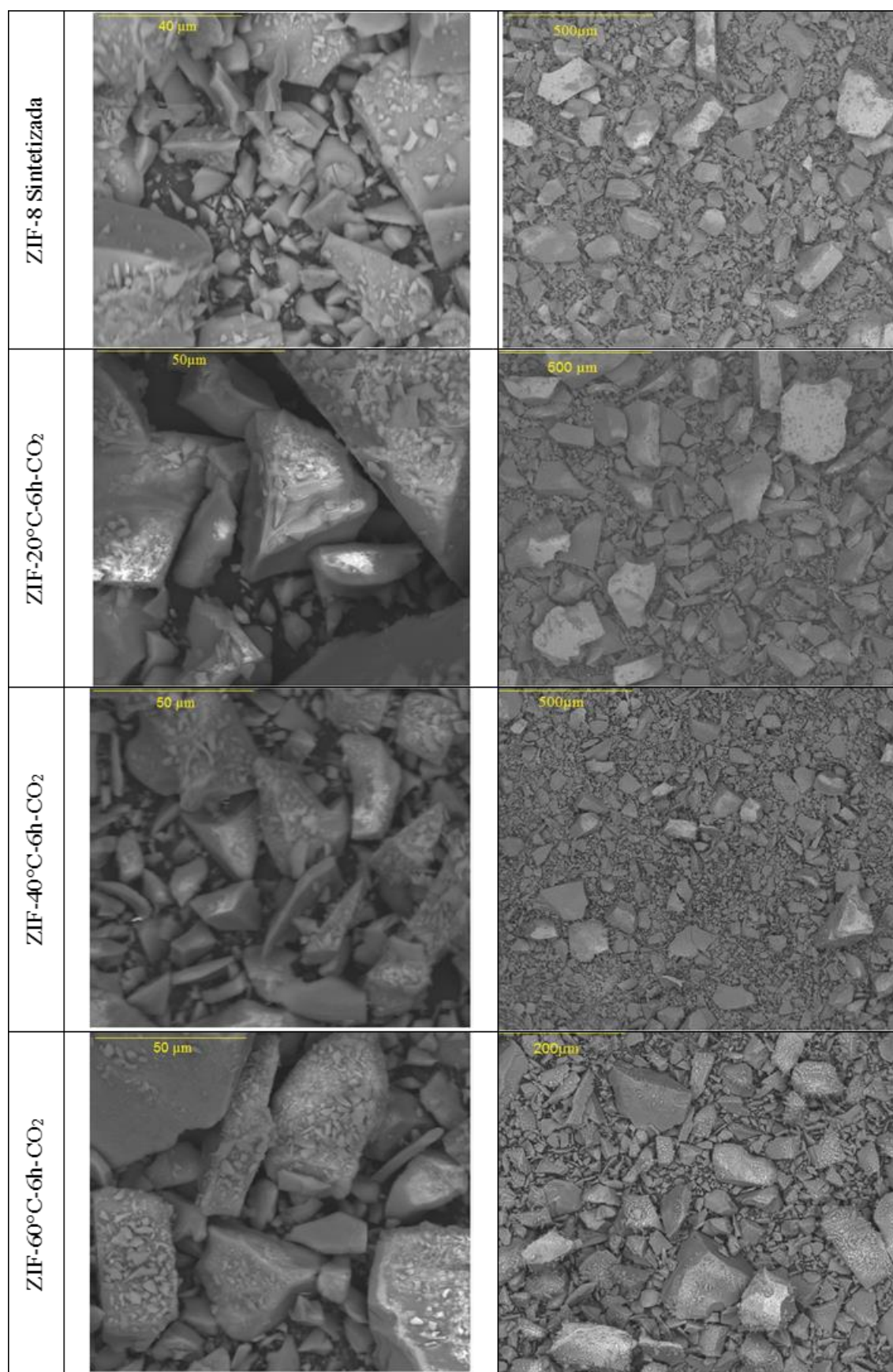


Figura 20: Micrografias das amostras ZIF-8 sintetizadas e suas amostras tratadas ZIF-20°C-6h-CO₂, ZIF-40°C-6h-CO₂ e ZIF-60°C-6h-CO₂.

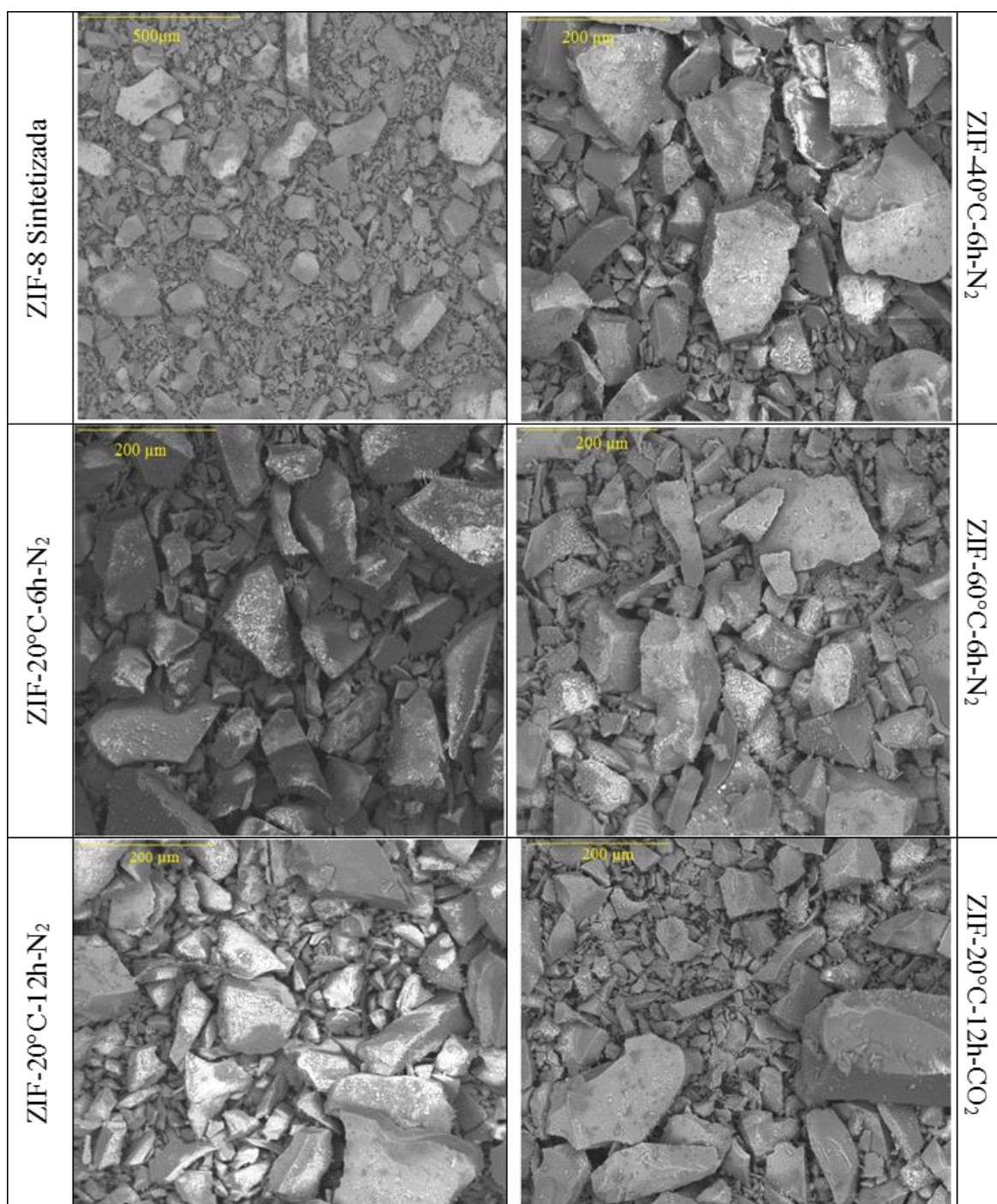


Figura 21: Micrografias das amostras ZIF-8 sintetizadas e suas amostras tratadas ZIF-20°C-6h-N₂, ZIF-40°C-6h-N₂, e ZIF-60°C-6h-N₂, ZIF-20°C-12h-N₂ e ZIF-20°C-12h-CO₂.

Capítulo 5

5. CONCLUSÃO

Este trabalho teve como objetivo avaliar a estabilidade do adsorvente MOF-177 frente à sorção de CO₂ e a ZIF-8 (sintetizada) sob sorção de CO₂ e N₂ combinado à alta pressão, diferentes temperaturas e tempos de exposição. Logo, através da técnica de difração de raios X, pôde-se observar que os picos característicos da MOF-177 (comercial) foram mantidos, mas a inclusão das moléculas de gás CO₂ dentro das cavidades das amostras de MOF-177 tratadas, alteraram as propriedades de dispersão de raios X do material, mostrando ser um adsorvente com instabilidade cristalográfica. Esse fato contribuiu para a diminuição das intensidades dos picos da MOF-P-20°C, da MOF-P-40°C e da MOF-P-60°C quando comparadas a MOF-177 (comercial). Já a análise de espectroscopia de infravermelho (FTIR) apresentou as bandas características da MOF-177, para todas as amostras tratadas, sem nenhuma modificação química na sua estrutura.

As análises de difração de raios X e de espectroscopia de infravermelho para a ZIF-8 evidenciaram que a síntese da mesma foi bem sucedida, através da identificação dos picos da estrutura cristalina e dos grupos funcionais desse material. É válido ressaltar que os picos característicos das amostras de ZIF-8 (sintetizada) e das amostras de ZIF-8 tratadas com sorção de CO₂ e N₂ nas temperaturas de 20 °C, 40 °C e 60 °C a 200 bar, não foram perdidos, não sofreram deslocamento e nem alteração química confirmando a alta estabilidade desse material.

As amostras de MOF-177, ZIF-8 e suas respectivas amostras tratadas, apresentaram através da adsorção/dessorção de N₂ isotermas do Tipo I, característica de materiais microporosos com altas áreas superficiais. Foi observado também que as amostras de MOF-177 e ZIF-8 tratadas com sorção de CO₂ sofreram uma redução significativa de área superficial e volume de poros, comparadas a sua matriz comercial e sintetizada. Contudo, as amostras de ZIF-8 tratadas com N₂ sofreram um aumento da área superficial.

A análise termogravimétrica confirmou a estabilidade térmica da MOF-177 e das amostras tratadas sob pressão fixa e em diferentes temperaturas, no entanto, todas as amostras convertem-se totalmente em óxido de zinco a 520 °C. Com relação à técnica de microscopia eletrônica de varredura, foi possível observar que mesmo elevando a

temperatura isobaricamente, os resultados condizem com a literatura. Apresentaram variação do tamanho de cristal e geometria não definida. Alternando-se em pequenos e grandes agregados com superfícies ligeiramente disformes.

Levando em consideração que uma das principais características das MOFs é sua cristalinidade, a análise de raios X confirmou o alto grau de estabilidade que as estruturas ZIFs possuem frente a outras classes de MOFs, pois sua estrutura cristalina foi mantida em todo processo sem sofrer alteração. Contudo, ambos adsorventes (MOF-177 e ZIF-8) apresentaram elevada área superficial, estabilidade térmica, estabilidade química e cristalográfica para a condição favorável de adsorção (altas pressões e baixas temperaturas, 200 bar e 20 °C). Assim, devido as propriedades físico-químicas relatadas nesse trabalho, os adsorventes metalorgânicos apresentam potencial e características relevantes para captura e armazenamento de CO₂ em sistemas pressurizados que representam maior proximidade às condições reais utilizadas na indústria.

Sugestões Futuras

Ainda, são aconselháveis como próximas etapas do trabalho:

- Realizar o efeito da despressurização na estrutura das redes metalorgânicas;
- Variar a pressão nos testes de estabilidade para saber o efeito da compressão em pressões mais baixas;
- Realizar a análise térmica na rede metalorgânica ZIF-8;
- Realizar o teste de estabilidade com outros tipos de gases que compõem o gás natural;
- Por fim, quantificar a capacidade adsortiva dos adsorventes MOF-177 e ZIF-8 para, então, ter um posicionamento a respeito de quão rentável é o investimento em ambos adsorventes.

Capítulo 6

6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- ABUÇAFY, P. M.; Desenvolvimento de Redes Metalo-orgânicas à base de Ciclodextrina para liberação controlada de fármaco, Dissertação de Mestrado em Ciências Farmacêuticas, UNESP, São Paulo, Brasil, 2016.
- BAKER, R.W. Future Directions of Membrane Gas Separation Technology. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, v. 41, p. 1393-1411, 2002.
- BANERJEE, R.; PHAN, A.; WANG, B.; KNOBLER, C.; FURUKAWA, H.; O'KEEFEE, M.; YAGHI, O. M. High-Throughput synthesis of zeolitic imidazolate framework and application to CO₂ capture. *Science*, v. 319, p. 939-943, 2008
- 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, *Crystal Engineering Communications*, v. 14, p. 3001-3004, 2012.
- BATTEN, S. R.; Champness, N. R.; Chen, X.-M.; Garcia-Martinez, J.; Kitagawa, S.; Öhrström, L.; O'Keeffe, M.; Suh, M. P.; Reedijk, J. Terminology of metal-organic frameworks and coordination polymers, IUPAC Recommendations, *Pure Applied Chemistry*, v. 85, p. 1715-1724, 2013.
- BELMABKHOUT, Y.; SERNA-GUERRERO, R.; SAYARI, A. Adsorption of CO₂-containing gas mixtures over amine-bearing pore-expanded MCM-41 silica: application for CO₂ separation, *Adsorption*, v.17, p. 395-401, 2011.
- BISWAS, M. M.; CAGIN, T. High pressure structural transformation of selected metal organic framework – A theoretical investigation, *Materials Chemistry and Physics*, v. 131, p. 44-51, 2011.
- BORGES, G. R.; LUCAS, M. A.; NUNES, R. B. M.; AMARAL, M. J.; FRANCESCHI, E.; DARIVA, C. Near infrared spectroscopy applied for high-pressure phase behavior measurements, *The Journal of Supercritical Fluids*, v. 104, p. 221-226, 2015.

- BOURRELLY, S.; LLEWELLYN, P. L.; SERRE, C.; MILLANGE, F.; LOISEAU, T.; FERREY, G. Different adsorption behaviors of methane and carbon dioxide in the isotopic nanoporous metal terephthalates MIL-53 and MIL-47. *Journal of the American Chemical Society*, v. 127, p. 13519–13521, 2005.
- BUSTAMANTE, E. L.; FERNÁNDEZ, J. L.; ZAMARO J. M. Influence of the solvent in the synthesis of zeolitic imidazolate framework-8 (ZIF-8) nanocrystals at room temperature. *Journal of Colloid and Interface Science*, v. 424, p. 37-43, 2014.
- BRUNNER, G. Gas Extraction: An introduction to fundamentals of supercritical fluids and the application to separation processes. 1st ed. New York: Springer, 1994.
- CALLEJA, G., PAU, J., CALLES, J. A. Pure and Multicomponent Adsorption equilibrium of carbon dioxide, ethylene, and propane on ZSM-5 zeolites with different Si/Al Ratios. *Journal Chemical Engineering*, v. 43, p. 994–1003, 1998.
- CAMPOS, O. V.; Síntese e Caracterização de Redes Metalorgânicas baseadas em Zinco e Ácidos Benzenodicarboxílicos, Dissertação de Mestrado em Química, Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal, Brasil, 2014.
- CARRINGTON, E. J.; VITÓRICA-YREZÁBAL, I. J.; BRAMMER, L. Crystallographic studies of gas sorption in metal-organic frameworks, *Crystal Engineering and Materials*, v. 70, p. 404-422, 2014.
- CHEN, S. J.; FU, Y.; HUANG, Y. X.; TAO, Z. C. ZHU, M. Experimental investigation of CO₂ separation by adsorption methods in natural gas purification, *Applied Energy*, v. 179, p. 329-337, 2016.
- CHOI, J. G.; DO, D. D.; DO, H. D. Surface diffusion of adsorbed molecules in porous media: monolayer, and capillary condensation regimes. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, v. 40, p. 4005-4031, 2001.
- CIOLA, R. Fundamentos da catálise. 1º ed. Moderna, São Paulo, 1981.
- CORMA, A.; GARCÍA, H.; LLABRÉS, F. X. Engineering metal organic frameworks for heterogeneous catalysis. *Chemical Reviews*, v. 110, p. 4606-4655, 2010.

- CRAVILLON, J.; MÜNZER, S.; LOHMEIER, S.-J.; FELDHOFF, A.; HUBER, K.; WIEBCKE, M. Rapid room-temperature synthesis and characterization of nanocrystals of a prototypical zeolitic imidazolate framework. *Chemistry of Materials*, v. 21, p. 1410-1412, 2009.
- CUI, Y.; XUAN, W.; ZHU, C.; LIU, Y. Mesoporous Metal-organic framework materials, *Chemical Society Reviews*, v. 41, p. 1677-1695, 2012.
- CUSSEN, J. E.; CLARIDGE, B. J.; ROSSEINSKY, J. M.; KEPERT, J. C. Flexible sorption and transformation behavior in a microporous metal-organic framework, *Journal of the American Chemical Society*, v. 134, p. 9574-9581, 2002.
- DABROWSKI, A. Adsorption – from theory to practice, *Advances in Colloid and Interface Science*, v. 93, p. 135 – 224, 2001.
- DEBENEDETTI, P. G.; REID, R.C. Diffusion and mass transfer in supercritical fluids. *Aiche Journal*, v. 32, p. 2034-2046, 1986.
- DELLA, B. J.; LIU, D.; LIN, W. Nanoscale Metal–Organic Frameworks for Biomedical Imaging and Drug Delivery. *Accounts of Chemical Research*, v. 44, p. 957-968, 2011.
- DHAKSHINAMOORTHY, A.; GARCIA, H. Catalysis by metal nanoparticles embedded on metal–organic frameworks. *Chemical Society Reviews*, v. 41, p. 5262-5284, 2012.
- DUNNE, J., MYERS, A. L. Adsorption of gas mixtures in micropores: effect of difference in size of adsorbate molecules. *Chemical Engineering Science*, v. 49, p. 2941–2951, 1994.
- EBNER, A.D.; RITTER, J. A. State of the art adsorption and membrane separation processes for carbon dioxide production from carbon dioxide emitting industries. *Separation Science and Technology*, v. 44, p. 1273-1421, 2009.
- EDDAOUDI, M.; KIM, J.; ROSI, N.; VODAK, D.; WACHTER, J.; O’KEEFFE, M.; YAGHI, O. Systematic design of pore size and functionality in isorecticular MOFs and their application in methane storage. *Science*, v. 295, p. 469-472, 2002.

- ELSAID, S. K.; MOHAMED, M. H.; BANERJEE, D.; THALLAPALLY, P. K. Flexibility in Metal-Organic Framework: A fundamental understanding. *Coordination Chemistry Reviews*, v. 358, p. 125-152, 2018.
- FEREY, G., High uptakes of CO₂ and CH₄ in mesoporous metal-organic frameworks MIL-100 and MIL-101, *Langmuir*, v. 24, p. 7245–7250, 2008.
- FOUST, S., WENZEL, L. A. CLUMP, C. W., MANZ, L., ANDERSON, L. B. Principles of unit operations, 1^o Ed, John Wiley, Sons, New York, p. 482 – 491, 1980.
- FURUKAWA, H.; KO, N.; GO, Y. B.; ARATANI, N.; CHOI, S. B.; CHOI E.; YAZAYDIN, Snurr RQ, O'Keeffe M, Kim J, Yaghi OM. Ultrahigh porosity in metal-organic frameworks. *Science*, v. 329, p. 424-428, 2010.
- GADIPELLI, S.; GUO, Z. Postsynthesis Annealing of MOF-5 Remarkably Enhances the Framework Structural Stability and CO₂ Uptake. *Chemistry of Materials*, v. 22, p. 6333-6338, 2014.
- GHOULI, A.; GABEROVA, L.; ROUQUEROL, J.; VICENT, D.; LLEWELLYN, P.L.; MAURIN, G. Adsorption of CO₂, CH₄ and their binary mixture in Faujasite NaY: A combination of molecular simulations with gravimetry–manometry and microcalorimetry measurements. *Microporous and Mesoporous Materials*, v. 119, p. 117–128, 2009.
- GOLOMBOK, M.; CHEWTER, L. Centrifugal Separation for Cleaning Well Gas Streams – *Industrial & Engineering Chemistry Research*, v. 43, p. 1734 – 1739, 2004.
- HAFIZOVIC, J.; BJORGEN, M.; OLSBYE, U.; DIETZEL, P. D. C.; PRESTIPINO, C.; LAMBERTI, C.; LILLERUD, K. P. The inconsistency in adsorption properties and powder XRD data of MOF-5 is rationalized by framework interpenetration and the presence of organic and inorganic species in the nanocavities. *Journal American Chemical Society*, v. 12, p. 3612-3620, 2007.
- HALDAR, R.; MAJI, T. K. Synthesis and structural characterization of 1D and 2D coordination polymers based on flexible 1, 3-adamantanediacyetic acid and exo-bidentate organic linkers. *Zeitschrift für Anorganische und Allgemeine Chemie*, v. 2, p. 1102-1108, 2014.

- HAMON, L.; WEIRELD, G.; HONG, D.H.; 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*, p. 7245-7250, 2008.
- HANIF, A.; DASGUPTA, S.; NANOTI, A. High temperature CO₂ adsorption by mesoporous silica supported magnesium aluminum mixed oxide, *Chemical Engineering Journal*, p. 703 – 710, 2015.
- HINES, A. L.; MADDOX, R. N. Fundamentals and Applications, New Jersey, p. 542, 1985.
- HU, Y.; LIU, Z.; XU, J.; HUANG, Y.; SONG, Y. Evidence of pressure enhanced CO₂ storage in ZIF-8 probed by FTIR spectroscopy. *Journal of the American Chemical Society*, v. 135, p. 9287-9290, 2013.
- HUANG, X. C.; LIN, Y. Y.; ZHANG, J. P.; CHEN, X. M. Ligand-directed strategy for zeolite-type metal-organic frameworks: Zinc(ii) Imidazoles with unusual zeolitic topologies. *Angewandte Chemie*, v. 45, p. 1557–1559, 2006.
- HWANG, S.; CHI, W. S.; LEE, S. J.; IM, S. H.; KIM, J. H.; KIM, J. Hollow ZIF-8 nanoparticles improve the permeability of mixed matrix membranes for CO₂/CH₄ Gas Separation. *Journal of Membrane Science*, v. 480, p. 11-19, 2015.
- IDEM, R.; WILSON, M.; TONTIWACHWUTHIKUL, P.; CHAKMA, A.; VEAUWAB, A.; AROONWILAS, A.; GELOWITZ, D. Pilot plant studies of the CO₂ capture performance of aqueous MEA and mixed MEA/MDEA solvents at the University of Regina CO₂ capture technology development plant and the boundary dam CO₂ capture demonstration plant, *Industrial and Engineering Chemistry Research*, v. 45, p. 2414–2420, 2006.
- IONASHIRO, M. GIOLITO: Fundamentos da termogravimetria, análise térmica diferencial, calorimetria exploratória diferencial, Araraquara: Giz editorial, p. 96, 2004.
- IUPAC Recommendation. Pure and Applied Chemistry, v. 57, p. 603-619, 1985.
- JESUS, A. R.; Síntese e caracterização de materiais metal-orgânicos: Uma alternativa como solventes na determinação de pesticidas em alimentos, Dissertação de Mestrado em Química/UFS, Aracaju, SE, 2015.

- JIMENEZ, D. F.; MOGGACH, S. A.; WHARMBY, M. T.; WRIGHT, P. A.; PARSONS, S.; DUREN, T. Opening the Gate: Framework Flexibility in ZIF-8 Explored by Experiments and Simulations, *Journal of the American Chemical Society*, v. 133, p. 8900-8902, 2011.
- JING, H. P.; WANG, C. C.; ZHANG, Y. W.; WANG, P.; LI, R. Photocatalytic degradation of methylene blue in ZIF-8, *The Royal Society of Chemistry*, v. 4, p. 54454-54462, 2014.
- JOMEKIAN, A.; BEHBAHANI, R. M.; MOHAMMADI, T.; KARGARI, A. CO₂/CH₄ separation by high performance co-casted ZIF-8/Pebax 1657/PES mixed matrix membrane, *Journal of Natural Gas Science and Engineering*, v. 31, p. 562-574, 2016.
- JUNG, W. D.; YANG, A. D.; KIM, J.; KIM, J.; AHN S. W. Facile synthesis of MOF-177 by a sonochemical method using 1-methyl-2-pyrrolidinone as a solvent, *Dalton Transactions*, v. 39, p. 2883-2887, 2010.
- KARGARI, A.; RAVANCHI, M.T. Carbon Dioxide: Capturing and Utilization. In: *Greenhouse Gases - Capturing, Utilization and Reduction*, p. 3 – 30, 2012.
- KHUNPOLGRANG, J.; YOSANTEA, S.; KONGNOO, A.; PHALAKORNKULE, C. Alternative PSA process cycle with combined vacuum regeneration and nitrogen purging for CH₄/CO₂ separation, *Fuel*, v. 140, p. 171-177, 2015.
- KISHOR, R.; GHOSHAL, A. K. APTES grafted ordered mesoporous silica KIT-6 for CO₂ adsorption, *Chemical Engineering Journal*, v. 262, p. 882-890, 2015.
- KITAGAWA, S.; MATSUDA, R. Chemistry of coordination space of porous coordination polymers. *Coordination Chemistry Reviews*, v. 251, p. 2490–2509, 2007.
- KNICHAL, J. V. et al. Role of ethynyl-derived weak hydrogen-bond interactions in the supramolecular structures of 1D, 2D, and 3D coordination polymers containing 5-ethynyl-1,3-benzenedicarboxylate, *Crystal Growth & Design*, v. 15, p. 465-474, 2015.
- LEE, Y. R.; JANG, M. S.; CHO, H. Y.; KWON, H. J.; KIM, S.; AHN, W. S. ZIF-8: A comparison of synthesis methods, *Chemical Engineering Journal*, v. 271, p. 276-280, 2015.

- LI, H.; EDDAOUDI, M.; O'KEEFFE, M.; YAGHI, O. M. Design and Synthesis of an Exceptionally Stable and Highly Porous Metal-Organic Framework. *Nature*, v. 402, p. 276-279, 1999.
- LI, Y. J.; SCULLEY, J.; ZHOU, H. Metal-Organic Frameworks for Separations, *Chemical Reviews*, v. 112, p. 869-932, 2012.
- LI, Y.; YANG, R. T. Gas adsorption and storage in metal-organic framework MOF-177, *Langmuir*, v. 23, p. 12937-12944, 2007.
- LIMA, A. E. O. Estudo da captura de CO₂ utilizando adsorventes modificados via simulação molecular. Dissertação de Mestrado, Universidade Federal do Ceará, Fortaleza, 2012.
- LIN, K-Y. A.; CHANG, H-A. Zeolitic Imidazole Framework-67 (ZIF-67) as a heterogeneous catalyst to activate peroxy monosulfate for degradation of Rhodamine B in water. *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, v. 53, p. 40-45, 2015.
- LINNEEN, N. N.; PFEFFER, R.; LIN, Y. S. CO₂ adsorption performance for amine grafted particulate silica aerogels, *Chemical Engineering Journal*, v. 254, p. 190-197, 2014.
- LIU, J. CHEN, L.; CUI, H.; ZHANG, J.; ZHANG, LI.; SU, C. Y. Applications of metal-organic frameworks in heterogeneous supramolecular catalysis. *Chemical Society Reviews*, v. 43, p. 6011-6061, 2014.
- LLEWELLYN, P. L.; BOURRELLY, S.; SERRE, C.; VIMONT, A.; DATURI, M.; HAMON, L.; De WEIRELD, G.; CHANG, J-S.; HONG, D-Y.; KYU Hwang, Y.; HWA JHUNG, S.; FÉREY, G. High Uptakes of CO₂ and CH₄ in Mesoporous Metals Organic Frameworks MIL-100 and MIL-101, *Langmuir*, v. 24, p. 245-250, 2008.
- MAGHSOUDI, H.; SOLTANIEH, M.; BOZORGZADEH, H. & Mohamadalizadeh, A. Adsorption isotherms and ideal selectivities of hydrogen sulfide and carbon dioxide over methane for 31 the Si-CHA zeolite: comparison of carbon dioxide and methane adsorption with the all silica DD3R zeolite, *Adsorption*, v. 19, p. 1045-1053, 2013.

- MCCARTHY, M. C.; GUERRERO, V. V.; BARNETTS, V. G.; JEONG, K. H. Synthesis of zeolitic imidazolate framework films and membranes with controlled microstructures. *Langmuir*, v. 131, p. 14636-14641, 2010.
- MELO, C. L.; THEDY, E. A.; ROCHA, P. S.; DE ALMEIDA, A. S.; MUSSE, A. P. The challenges on the CCGS monitoring in the development of Santos Basin Pre-salt Cluster, *Energy Procedia*, v. 4, p. 3394-3398, 2011.
- MILLWARD, A. R.; YAGHI, O. M. Metal–organic frameworks with exceptionally high capacity for storage of carbon dioxide at room temperature, *Journal of the American Chemical Society*, v.127, p. 17998, 2005.
- MUELLER, U.; SCHUBERT, M.; TEICH, F.; PUETTER, H.; SCHIERLE-ARNDT, K.; PASTRÉ, J. Metal–organic frameworks - prospective industrial applications, *Journal of Materials Chemistry*, v. 16, p. 626, 2006.
- NIE, M.; LU, S.; LEI, D.; YANG, C.; ZHAO, Z. Rapid Synthesis of ZIF-8 Nanocrystals for Electrochemical Detection of Dopamine. *Journal of the Electrochemical Society*, v. 13, p. 52-57, 2017.
- NORDIN, N. A. H. M.; ISMAIL, A. F.; MUSTAFA A.; GOH, P. S.; RANAB, D.; MATSUURA, T. Aqueous room temperature synthesis of zeolitic imidazole framework 8 (ZIF-8) with various concentrations of triethylamine, *The Royal Society of Chemistry*, v. 4, p. 33292–33300, 2014.
- OLIVEIRA, F. A. C.; Compostos de Coordenação a Metal-Organic Frameworks: Síntese, Caracterização e Propriedades Fotofísicas de Novos Materiais, Tese de Doutorado em Química/UFPB, Recife, 2013.
- OLIVEIRA, T. G.; MACHADO, S. W. M.; SANTOS, S. C. G.; SOUZA, M. J. B.; PEDROSA, A. M. G. Adsorção de CO₂ em peneiras moleculares micro e mesoporosa, *Química Nova*, v. 37, p. 610-617, 2014.
- PAKSERESHT, S. Equilibrium isotherms for CO, CO₂, CH₄ and C₂H₄ on the 5A molecular sieve by a simple volumetric apparatus, *Separation and Purification Technology*, v. 28, p. 53–60, 2002.

- PARK, K. S.; NI, Z.; CÔTE', A. P.; CHOI, J. Y.; HUANG, R.; ROMO, F. J. U.; CHAE, H. K.; O'KEEFFE, M.; YAGHI, O. M. Exceptional chemical and thermal stability of zeoliticimidazolate frameworks, *Proceedings of the National Academy of Sciences*, v. 103, p. 10186-1019, 2006.
- POUR, A. A.; SHARIFNIA, S.; NEISHABORISALEHI, R.; GHODRATI, M. Adsorption separation of CO₂/CH₄ on the synthesized NaA zeolite shaped with montmorillonite clay in natural gas purification process, *Natural Gas Science and Engineering*, v. 36, p. 630–643, 2016.
- RAMOS. A. L.; TANASEB. S.; ROTHENBERG, G. Redes Metalorgânicas e suas Aplicações em Catálise. *Química Nova*, v. 37, p. 123-133, 2014.
- ROUQUEROL, J.; ROUQUEROL, P. L.; MAURIN, G.; SING, K. S. W.; Adsorption on Powders and Porous Solids: principles, methodology and applications, 2nd. Academic Press, London, 2014.
- ROMERO, O. J.; PEREIRA, F. R. Computational modeling of carbon dioxide injection as an enhanced oil recovery method. *Estudos Tecnológicos em Engenharia*, v. 1, p. 10-23, 2014.
- ROWSELL, J. L. C.; YAGHI, O. M. Metal-Organic Framework: a New Class of Porous Materials. *Microporous Mesoporous Mater*, v. 73, p. 3-14, 2004.
- RUTHVEN, D. M. Principles of adsorption and adsorption process, 5^o ed. John Wiley & Sons: New York, 1984.
- SANTOS, M. G. R. S.; CORREIA, L. M. S.; MEDEIROS, J. L.; ARAÚJO, O. Q. F. Natural gas dehydration by molecular sieve in offshore plants: Impact of increasing carbon dioxide content. *Energy Conversion and Management*, v. 149, p. 760-773, 2017.
- SAHA, D.; DENG, S. Hydrogen Adsorption on Metal-Organic Framework MOF-177, *Tsinghua Science & Technology*, v. 15, p. 363-376, 2010.
- SAHA, D.; DENG, S. Structural Stability of Metal Organic Framework MOF-177, *The Journal of Physical Chemistry Letters*, v. 15, p. 363-376, 2010.

- SANTOS, D. S. Análise comparativa de tecnologias de separação de CO₂ no processamento de gás natural. Dissertação de Mestrado em Tecnologia de Processos Químicos e Bioquímicos/ UFRJ, Escola de Química, Rio de Janeiro, Brasil, 2013.
- SCHMAL, M. Catálise Heterogênea. 1º ed, Rio de Janeiro. Synergia, 2011.
- SILVA, M. W. F.; Estudos de adsorção de CO₂ na estrutura Metalorgânica Cu-btc impregnada com líquidos Iônicos por técnicas experimentais e de simulação Molecular, Tese de Doutorado em Engenharia Química/ UFC, Fortaleza, Brasil, 2014a.
- SILVA, O. C. G; Utilização de MOFs (metal organic framework) baseadas em íons Zn²⁺ e Cd²⁺ como catalisadores heterogêneos para reação de Biginelli, Dissertação de Mestrado em Química/UNB, Brasília, Brasil, 2014.
- SILVA, P. Lanthanide-Organic Frameworks for Optical and Catalytic Applications, Tese de Doutorado em Química, Universidade de Aveiro, Portugal. 2013.
- SRAVANTHI, L.; MAYUR, T.; SATYANNARAYANA, E.; AAKANKSHA M.; ALOKE, K. G. CO₂ adsorption kinetics on mesoporous silica under wide range of pressure and temperature, *Chemical Engineering Journal*, v. 250, p. 1-8, 2014.
- 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, *Chemical Reviews*, v. 112, p. 724–781, 2012.
- SURENDAR, R. V.; MOISES, A. C.; Metal organic framework membranes carbono dioxide separation. Chemical Engineering Science. *Chemical and Biological Engineering Department*, v. 124, p. 1-188, 2014.
- TAGLIABUE, M.; FARRUSSENG, D.; VALENCIA, S.; AGUADO, S.; RAVON, U.; RIZZO, C.; CORMAC, A.; MIRODATOS, C. Natural gas treating by selective adsorption: Material science and chemical engineering interplay, *Chemical Engineering Journal*, v. 155, p. 553–566, 2009.
- THOMAS, A.; FISCHER, A.; GOETTMANN, F.; ANTONIETTI, M.; MÜLLER, O. J.; SCHLOGL, R.; CARLSSON, M. J. Graphitic carbon nitride materials: variation of

- structure and morphology and their use as metal-free catalysts, *Journal of Materials Chemistry*, v. 18, p. 4893-4908, 2008.
- THOMMES, M.; KANEKO, K.; NEIMARK, V. A.; SING, W. S. K. Physisorption of gases, with special reference to the evaluation of surface area and pore size distribution (IUPAC Technical Report). *Pure and Applied Chemistry*, v. 87, p. 9-10, p.1051-1069, 2015.
- TSUYOSHI, W.; KATSUNORI, Y. Isotherms and isosteric heats of adsorption for CO₂ in amine-functionalized mesoporous silicas, *Separation and Purification Technology*, v. 120, p. 20-23, 2013.
- ULLAH, R.; ATILHAN, M.; APARICIO, S.; CANLIER, A.; YAVUZ, C. T. Insights of CO₂ adsorption performance of amine impregnated mesoporous silica (SBA-15) at wide range pressure and temperature conditions, *International Journal of Greenhouse Gas Control*, v. 43, p. 22-32, 2015.
- VALENTE, C.; CHOI E.; BELOWICH ME.; DOONAN CJ.; LI Q.; GASA TB.; BOTROS YY.; YAGHI OM.; STODDART, JF. Metal–organic frameworks with designed chiral recognition sites, *Chemical Communications*, v. 46, p. 4911-4913, 2010.
- VENNA, S. R., CARREON, M. A. Synthesis of SAPO-34 crystals in the presence of crystal growth inhibitors, *Journal of Physical Chemistry*, v. 112, p. 16261 – 16265, 2008.
- VENNA, S. R., Zhu, M., Li, S., CARREON, M. A. Knudsen diffusion through ZIF-8 membranes synthesized by secondary seeded growth, *Journal of Porous Mater*, v. 21, p. 235–240, 2013.
- WANG, J.; ZHANG, Y.; WEI, Y.; ZHANG, X. Fast and one-pot synthesis of silica aerogels via a quasi-solvent-exchange-free ambient pressure drying process, *Microporous and Mesoporous Materials*, v. 218, p. 192-198, 2015.
- WANG, X. S.; MA, S. Q.; YUAN, D. Q.; YOON, J. W.; HWANG, Y. K.; CHANG, J. S.; WANG, X. P.; JORGENSEN, M. R.; CHEN, Y. S.; ZHOU, H. C. A Large Surface Area Boracite Network Topology Porous MOF Constructed from a Conjugated Ligand Exhibiting a High Hydrogen Uptake Capacity, *Inorganic Chemistry*, v. 48, p.7519–7521, 2009.

- XUAN, W; ZHU, C; LIU, Y; CUI, Y. Mesoporous metal-organic framework materials, *Chemical Society Reviews*, v. 41, p. 1677–1695, 2012.
- YAGHI, O. M., LI, H. Hydrothermal Synthesis of a Metal-Organic Framework Containing Large Rectangular Channels. *Journal American Chemical Society*, v. 41, p. 117, 1995.
- YAN, P. M. Crystal growth of the metal-organic framework ZIF-8, Tese de Doutorado, Universidade de Manchester, The University of Manchester Library, Manchester, UK, 2012.
- YANG, D. A.; CHO, H. Y.; KIM, J.; YANG, S. T.; AHN, W. S. CO₂ capture and conversion using Mg-MOF-74 prepared by a sonochemical method, *Energy & Environmental Science*, v. 5, p. 6465–6473, 2012.
- YANG, H.; XU, Z.; FAN, M.; GUPTA, R.; SLIMANE, R. B.; BLAND, A. E.; WRIGHT, I. Progress in carbon dioxide separation and capture, *Journal of Environmental Sciences*, v. 20, p. 14 – 27, 2008.
- YANG, K. Q.; SUN, F. XUE.; LIN, D. H. Adsorption of volatile organic compounds by metal-organic frameworks MIL-101: influence of molecular size and shape, *Journal of Hazardous Materials*, v. 195, p. 124–131, 2011.
- YANG, K.; XUE, F.; SUN, Q.; YUE, R.; LIN, D. Adsorption of volatile organic compounds by metal-organic frameworks MOF-177, *Journal of Environmental Chemical Engineering*, v., p. 713-718, 2013.
- YANG, S.; LIN, X.; LEWIS, W.; SUYETIN, M.; BICHOUTSKAIA, E.; PARKER, J. E.; TANG, C. C.; ALLAN, D. R.; RIZKALLAH, P. J.; HUBBERSTEY, P.; CHAMPNESS, N. R.; K. THOMAS, M.; BLAKE, A. J.; SCHRÖDER, M. A partially interpenetrated metal–organic framework for selective hysteretic sorption of carbon dioxide, *Nature Materials*, v. 11, p. 710-716, 2012.
- YOT, P. G.; MA, Q.; HAINES, J.; YANG, Q.; GHOUFI, A.; DEVIC, T.; SERRE, C.; DMITRIEV, V.; FÉREY, G.; ZHONG, C.; MAURIN, G. Large breathing of the MOF MIL-47 under mechanical pressure: a joint experimental-modelling exploration. *Chemical Science*, v. 3, p. 1100-1104, 2012.

YU, C-H.; HUANG, C-H.; TAN, C-S. A review of CO₂ capture by absorption and adsorption, *Aerosol and Air Quality Research*, v. 12, p. 745-769, 2012.

ZACHARIA, R.; COSSEMENT, D.; LAFI, L.; CHAHINE, R. Volumetric hydrogen sorption capacity of monoliths prepared by mechanical densification of MOF-177, *Journal of Materials Chemistry*, v. 20, p. 2145-2151, 2010.