

UNIVERSIDADE FEDERAL DE JUIZ DE FORA - UFJF
INSTITUTO DE CIÊNCIAS EXATAS - ICE
PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA
DOUTORADO EM QUÍMICA

Flávia Heredia e Silva

**Utilização de estruturas metalorgânicas como adsorventes de contaminantes
sulfurados**

Juiz de Fora

2024

Flávia Heredia e Silva

**Utilização de estruturas metalorgânicas como adsorventes de contaminantes
sulfurados**

Tese apresentada ao Programa de Pós-graduação em Química da Universidade Federal de Juiz de Fora (UFJF) como um dos requisitos para à obtenção do título de doutora em Química.

Área de concentração: Inorgânica

Orientadora: Professora Dr^a. Charlane Cimini Corrêa

Coorientador: Professor Dr. Alexandre Amaral Leitão

Juiz de Fora

2024

Ficha catalográfica elaborada através do programa de geração automática da Biblioteca Universitária da UFJF, com os dados fornecidos pelo(a) autor(a)

Heredia e Silva, Flávia.

Utilização de estruturas metalorgânicas como adsorventes de contaminantes sulfurados / Flávia Heredia e Silva. -- 2024.
192 f.

Orientador: Charlane Cimini Corrêa

Coorientador: Alexandre Amaral Leitão

Tese (doutorado) - Universidade Federal de Juiz de Fora, Instituto de Ciências Exatas. Programa de Pós-Graduação em Química, 2024.

1. Redes Metalorgânicas. 2. Compósitos. 3. Moldagem. 4. Dopagem . 5. Dessulfurização adsortiva. I. Cimini Corrêa, Charlane, orient. II. Amaral Leitão, Alexandre, coorient. III. Título.

Flávia Heredia e Silva

Utilização de Estruturas Metalorgânicas como Adsorventes de Contaminantes Sulfurados.

Tese apresentada ao
Programa de Pós-
Graduação em
Química
da Universidade
Federal de Juiz de
Fora como requisito
parcial à obtenção do
título de Doutora em
Química. Área de
concentração: Química.

Aprovada em 27 de março de 2024.

BANCA EXAMINADORA

Profa. Dra. Charlane Cimini Corrêa - Orientadora
Universidade Federal de Juiz de Fora

Prof. Dr. Alexandre Amaral Leitão - Coorientador
Universidade Federal de Juiz de Fora

Profa. Dra. Vera Regina Leopoldo Constantino
Universidade de São Paulo

Prof. Dr. Willian Xerxes Coelho Oliveira
Universidade Federal de Minas Gerais

Prof. Dr. Maurício Antônio Pereira da Silva
Universidade Federal de Juiz de Fora

Profa. Dra. Maribel Coromoto Navarro Acosta

Universidade Federal de Juiz de Fora

Juiz de Fora, 26/03/2024.



Documento assinado eletronicamente por **Charlane Cimini Correa, Professor(a)**, em 27/03/2024, às 18:26, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no § 3º do art. 4º do [Decreto nº 10.543, de 13 de novembro de 2020](#).



Documento assinado eletronicamente por **Maribel Coromoto Navarro Acosta, Professor(a)**, em 27/03/2024, às 18:27, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no § 3º do art. 4º do [Decreto nº 10.543, de 13 de novembro de 2020](#).



Documento assinado eletronicamente por **Mauricio Antonio Pereira da Silva, Professor(a)**, em 27/03/2024, às 18:27, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no § 3º do art. 4º do [Decreto nº 10.543, de 13 de novembro de 2020](#).



Documento assinado eletronicamente por **Alexandre Amaral Leitao, Professor(a)**, em 27/03/2024, às 18:27, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no § 3º do art. 4º do [Decreto nº 10.543, de 13 de novembro de 2020](#).



Documento assinado eletronicamente por **Vera Regina Leopoldo Constantino, Usuário Externo**, em 27/03/2024, às 18:27, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no § 3º do art. 4º do [Decreto nº 10.543, de 13 de novembro de 2020](#).



Documento assinado eletronicamente por **Willian Xerxes Coelho Oliveira, Usuário Externo**, em 27/03/2024, às 18:30, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no § 3º do art. 4º do [Decreto nº 10.543, de 13 de novembro de 2020](#).



A autenticidade deste documento pode ser conferida no Portal do SEI-Ufjf (www2.ufjf.br/SEI) através do ícone Conferência de Documentos, informando o código verificador **1762720** e o código CRC **9FE7EECB**.

AGRADECIMENTOS

Gostaria de agradecer a todas as pessoas que contribuíram de alguma forma para que eu conseguisse concluir mais esta etapa. Agradeço enormemente a Charlane, ao Alexandre e a Carla por terem pensado em meu nome lá no início das tratativas do projeto, serei eternamente grata pela confiança depositada em meu trabalho e pela oportunidade que mudou completamente meu olhar sobre a pesquisa preenchendo uma lacuna que havia em mim desde a graduação.

A Charlane eu agradeço não somente pela confiança lá no início do projeto, mas também por ter sido mais do que uma orientadora, sempre solícita, compreensiva, amiga, praticamente uma mãe (que Kaleby não me ouça, hehe). Estes anos foram de muita troca, apoio e crescimento. Na reta final, quando parecia que meu gás estava acabando, Charlane sempre com preocupação de mãe me dando apoio, uma palavra de tranquilidade um olhar otimista sobre a situação.

Ao Alexandre agradeço por ter se mantido a frente dos inimagináveis acontecimentos com os quais precisamos passar ao longo desta jornada, em meio a pandemia, a tantas coisas tristes que aconteceram e desafios que surgiram, ele se manteve no comando do projeto, ainda que em alguns momentos estivesse sendo realmente difícil manter a força e lucidez. Não posso deixar de agradecer novamente pela confiança no meu trabalho, sempre valorizando tudo que eu fiz.

Ao Raphael e colegas do CENPES, muito obrigada pela parceria, apoio e socorro com tantas análises urgentes. Agradeço imensamente pela recepção no CENPES, o período que estive com vocês foi de muito aprendizado. Preciso reforçar que no início desta jornada não podia imaginar o quão bacana seria nosso parceiro do CENPES, obrigada mesmo Raphael por estar sempre disponível, tentando ajudar ao máximo em todas as circunstâncias e por ter “cuidado” tão bem de mim no período que estive com vocês.

Aos amigos de equipe é difícil expressar minha gratidão por toda parceria, lembrando da pandemia novamente, só mesmo quem viveu esse período pode imaginar, mas trabalhar com Leonã, Carla e Larissa nesse período tornou tudo mais fácil. O grupo no “Sulfurados” no Whats App e nossas reuniões no Meet eram ambiente de muito trabalho, mas também de desabafo e gargalhadas. Muito obrigada pela amizade e pelas trocas, eu aprendi muito com vocês. Em meio tantas incertezas advindas da pandemia nossa equipe passou por algumas alterações e com isso tive a oportunidade de trabalhar com a “Flor”, e só nós sabemos o que foi ter que comprar sei lá quantos itens em dois meses, que loucura boa, foi um prazer trabalhar com você Florence.

Agradeço a todos os amigos do GPQMAP, vocês são mesmo uma família e tornaram meus dias luta muito mais leves. Leonã o irmão mais velho, meu companheiro de todos os momentos que passou de colega de trabalho para um grande amigo. Duda e Talita, minhas irmãzinhas mais novas, que crescem cada dia mais e me enchem de orgulho. A Sr. José Rafael, nosso irmão mais novo, nos dá muita preocupação, porém é fonte de inspiração para todos nós com sua dedicação, inteligência e um coração que não cabe no peito. Hudson nosso menino do bem, sempre solícito, mesmo quando não deveria, obrigada pela amizade e parceria. Aos alunos de I.C., Lisa, Pedro, Davi, Dudinha, Matheus e Gustavo, muito obrigada por terem ampliado nossa família, vocês são demais e nosso grupo se tornou melhor com a chegada de vocês. Carlos, Eduarda, Gabriel e Thiago, não estão oficialmente na família GPQMAP, mas nunca sairão dela. Carlos, Eduarda e Gabriel muito obrigada pela amizade de vocês que me acolheram logo que cheguei com muito café e fofoca, haha. Aos amigos e colegas da Universidade, eu não conseguiria citar todos, muito obrigada pela parceria.

Agradeço à Universidade Federal de Juiz de Fora e ao CENPES por possibilitarem a realização deste trabalho, assim como a todos os órgãos de fomento, ao CNPq, FINEP e a FAPEMIG. Aos professores com quem fiz as disciplinas agradeço por terem ampliado meus conhecimentos e contribuído na minha formação enquanto pesquisadora. A Maribel e ao Arquimedes um agradecimento especial, dois professores que eu não conhecia e que me inspiraram logo que os conheci na disciplina de Inorgânica Avançada I.

Aos meus pais, minha irmã, meu companheiro de vida e aos meus sogros agradeço por serem meus alicerces em todos os momentos, me dando força para nunca desistir. Por compreenderem meu estresse e minha ausência. Por sempre estarem dispostos a me ajudar no que fosse preciso. Por acreditarem em mim e sempre se alegrarem com minhas conquistas. Aos familiares e amigos agradeço por terem me apoiado sempre. Agradeço a todos que por vezes me ouviram falar sobre meu trabalho, mesmo que nada entendessem.

RESUMO

Neste trabalho, compósitos inéditos de cinco Redes Metalorgânicas (UiO-66(Zr), MIL-53-TDC(Al), MIL-125-(Ti), MOF-808(Zr) e MIL-101(Cr)) já descritas na literatura, foram sintetizados e aplicados a dessulfurização adsortiva de compostos sulfurados presentes nas linhas de gás ácido de plantas de processamento de gás natural. As limitações para aplicação em leitos de separação dos materiais originalmente obtidos na forma de pó, foram superadas através do ajuste de granulometria sem que as propriedades texturais fossem comprometidas. Os adsorventes foram moldados na forma de grânulos cilíndricos com cerca de 2–3 mm de comprimento, por meio da extrusão, que é uma técnica simples e de baixo custo. Ensaios de resistência a compressão foram realizados e, com exceção do compósito de MOF-808(Zr), os materiais moldados apresentaram valores satisfatórios de resistência mecânica. Com objetivo de melhorar o desempenho na captação de compostos sulfurados (etanotiol, 2-propanotiol e dimetildissulfeto) presentes em corrente gasosa de dióxido de carbono saturado em água, técnicas de modificação pós sintética de impregnação com cobre e aumento de caráter hidrofóbico foram testadas. Compósitos da UiO-66(Zr) dopados com cobre por meio de modificação pós-sintética, foram investigados para a dessulfurização adsortiva, observando-se aumento de ~330 % na capacidade adsortiva de sulfurados totais para amostra dopada com CuO (UiO-66(Zr).CuO-MC) em relação a amostra não dopada (UiO-66(Zr)-MC). A regeneração dos adsorventes para reutilização em ciclos de adsorção/dessorção foi investigada para todos os materiais testados na adsorção de compostos sulfurados, sendo observada a manutenção de cristalinidade após o primeiro ciclo em todos os casos. A amostra MIL-53-TDC(Al) pôde ser avaliada em dois ciclos de dessulfurização adsortiva, apresentando menor capacidade adsortiva de etanotiol e 2-propanotiol, porém maior desempenho na captação de dimetildissulfeto. Ao longo deste trabalho realizou-se também tentativas de obtenção de Redes Metalorgânicas inéditas para a dessulfurização adsortiva sendo possível sintetizar a caracteriza por difração de raios X por monocristal dois complexos metálicos de magnésio com o ligante 2,5-tiofenodicarboxilato (Mg-TDC.1 e Mg-TDC.6).

Palavras chave: Redes Metalorgânicas; Compósitos; Moldagem; Dopagem; Dessulfurização adsortiva.

ABSTRACT

In this work, new composites of five Metal-organic Frameworks (UiO-66(Zr), MIL-53-TDC(Al), MIL-125-(Ti), MOF-808(Zr) and MIL-101(Cr)) has already described in the literature, were synthesized and applied in adsorptive desulfurization of sulfur compounds present in the acid gas lines of natural gas processing plants. The limitations for application in separation beds of materials originally obtained in a powder form were overcome by adjusting the particle size without compromising the textural properties. The adsorbents were shaped into cylindrical granules about 2–3 mm long, through extrusion, which is a simple and low-cost technique. Compressive strength tests were carried out and, with the exception of the MOF-808(Zr) composite, the shaped materials showed satisfactory mechanical strength values. With the aim of improving the performance in the capture of sulfur compounds (ethanethiol, 2-propanethiol and dimethyldisulfide) present in gaseous streams of carbon dioxide saturated in water, post-synthetic modification techniques of copper impregnation and increase of hydrophobic character were tested. UiO-66(Zr) composites doped with copper through post-synthetic modification were investigated for adsorptive desulfurization, observing an increase of ~330% in the adsorptive capacity of total sulfur for the sample doped with CuO (UiO-66(Zr).CuO-MC) in relation to the undoped sample (UiO-66(Zr)-MC). The regeneration of adsorbents for reuse in adsorption/desorption cycles was investigated for all materials tested for the adsorption of sulfur compounds, with the maintenance of crystallinity after the first cycle being observed in all cases. The MIL-53-TDC(Al) sample could be evaluated in two adsorptive desulfurization cycles, showing a lower adsorption capacity for ethanethiol and 2-propanethiol, but greater performance in the capture of dimethyldisulfide. Throughout this work, attempts were also made to obtain new Metal-Organic Frameworks for adsorptive desulfurization, making it possible to synthesize two metal complexes of magnesium with the ligand 2,5-thiophenedicarboxylate (Mg-TDC.1 and Mg-TDC.6)) using single-crystal X-ray diffraction.

Keywords: Metal-organic Framework; Composites; Shaping; Doping; Adsorptive desulfurization

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

- AA – Ácido acético
- ABNT – Associação Brasileira de Normas Técnicas
- ACGIH – Conferência Americana de Higienistas Industriais Governamentais
- ADS – Dessulfurização adsortiva
- AF – Ácido fórmico
- ANP – Agência Nacional de Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis
- ASTM – Sociedade Americana de Testes e Materiais
- BDC – 1,4-benzenodicarboxilato
- BTC – 1,3,5-benzenotricarboxilato
- CCDC – Banco de Dados de Estruturas Cristalinas
- CONAMA – Conselho Nacional do Meio Ambiente
- COS – Sulfeto de carbonila
- DEA – Dietanolamina
- DGA – Diglicolamina
- DIPA – Di-isopropanolamina
- DMDS – Dimetil-dissulfeto
- DMF – N,N-dimetilformamida
- DMS – Dimetil-sulfeto
- DRXP – Difração de raios X por policristais
- DTG – Derivada da curva de termogravimetria
- EtSH – Etanotiol (EtSH)
- FISPQ – Segundo a Ficha de Informações de Segurança de Produtos Químicos
- GN – Gás natural
- H₂BDC – Ácido 1,4-benzenodicarboxílico
- H₂BTC – Ácido 1,3,5-benzenotricarboxílico
- H₂DTDB – Ácido 2,2'-ditiobenzóico
- H₂ISO – Ácido 1,3-benzenodicarboxílico
- H₂SDA – Ácido 4,4'-sulfonildibenzóico
- H₂TDC – Ácido 2,5-tiofenodicarboxílico
- H₂TRIM – Ácido 1,2,4-benzenotricarboxílico
- IV – Infravermelho
- LT – Limite de tolerância segundo a Associação Brasileira de normas Técnicas

ISO – Organização Internacional para Padronização
MCP – 1-metilciclopropeno
MDEA – Dietanolamina
MEA – Monoetanolamina
MeSH – Metanotiol
MOF – Rede Metalorgânica
PDE – Plano Decenal de Energia
1-PrSH – 1-propanotiol
2-PrSH – 2-propanotiol
OPA – Ácido octadecilfosfônico
PSM – Modificação pós-sintética
PDMS – polidimetilsiloxano
STA – ácido esteárico
SBU – Unidades secundárias de construção
TEA – Trietanolamina
TG – Termogravimetria
TLV-TWA - Limite de exposição a substâncias químicas segundo a Conferência Americana de Higienistas Industriais Governamentais.
TPD – Tonelada por dia
UPGN – Unidade de processamento de gás natural
URE – Unidade de Recuperação de Enxofre

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	13
1.1	GÁS NATURAL	15
1.2	CONTAMINANTES SULFURADOS DO GÁS NATURAL	19
1.3	PROCESSOS DE DESSULFURIZAÇÃO DO GÁS NATURAL	24
1.3.1	Absorção.....	25
1.3.2	Adsorção.....	26
1.4	REDES METALORGÂNICAS	31
1.4.1	Redes Metalorgânicas em Dessulfurização Adsorptiva	42
1.4.2	Moldagem de Redes Metalorgânicas	59
2	OBJETIVOS.....	63
3	PARTE EXPERIMENTAL.....	64
3.1	SÍNTESES.....	64
3.1.1	Mg-TDC.1	65
3.1.2	Mg-TDC.6	66
3.1.3	UiO-66(Zr)	66
3.1.4	MIL-53-TDC(Al)	68
3.1.5	MOF-808(Zr).....	70
3.1.6	MIL-125(Ti)	73
3.1.7	MIL-101(Cr).....	75
3.1.8	HKUST-1	76
3.2	MODIFICAÇÕES PÓS-SINTÉTICAS	76
3.2.1	Dopagem com espécies de cobre.....	77
3.2.1.1	UiO-66(Zr).CuCl ₂	77
3.2.1.2	UiO-66(Zr).CuO.....	77
3.2.2	Recobrimento Hidrofóbico.....	78

3.2.2.1	<i>Recobrimento de MOF em solução</i>	78
3.2.2.2	<i>Recobrimento de MOF por deposição de vapor</i>	80
3.2.2.3	<i>Recobrimento de MOF por maceração</i>	82
3.3	EXTRUSÃO.....	84
3.3.1	UiO-66(Zr)-MC.....	86
3.3.2	MIL-53-TDC(Al)-MC.....	86
3.3.3	MOF-808(Zr)-MC	87
3.3.4	MIL-125(Ti)	87
3.3.5	UiO-66(Zr).CuCl ₂ -MC	87
3.3.6	UiO66(Zr)-CuO-MC	88
3.3.7	HKUST-1-MC.....	88
3.4	ANÁLISES QUÍMICAS E TEXTURAIS	89
3.4.1	Análises Espectroscópicas na Região do Infravermelho.....	89
3.4.2	Análise Elementar	89
3.4.3	Termogravimetria.....	89
3.4.4	Difração de Raios X por Policristais	89
3.4.5	Difração de Raios X por Monocristal.....	89
3.4.6	Adsorção de Nitrogênio.....	90
3.4.7	Ensaio de compressão	90
3.5	TESTES DE ADSORÇÃO DE COMPOSTOS SULFURADOS.....	90
4	RESULTADOS E DISCUSSÕES	94
4.1	SÍNTESES DE MATERIAIS INÉDITOS	94
4.1.1	Mg-TDC.1	95
4.1.2	Mg-TDC.6.....	98
4.2	SÍNTESE DE MATERIAIS REPORTADOS.....	101
4.2.1	UiO-66(Zr)	102
4.2.2	MIL-53-TDC(Al)	108

4.2.3	MIL-125(Ti).....	113
4.2.4	MOF-808(Zr).....	118
4.2.5	MIL-101(Cr).....	124
4.2.6	HKUST-1	129
4.3	Modificação pós sintética.....	133
4.3.1	Dopagem com espécies de cobre.....	133
4.3.1.1	UiO-66(Zr).CuCl ₂ -MC.....	134
4.3.1.2	UiO-66(Zr)-CuO-MC.....	137
4.3.2	Recobrimento hidrofóbico.....	140
4.3.2.1	<i>Recobrimento em solução</i>	141
4.3.2.2	<i>Recobrimento por deposição de vapor</i>	143
4.3.2.3	<i>Recobrimento por maceração</i>	144
4.4	EXTRUSÃO.....	146
4.5	TESTES DE ADSORÇÃO DE COMPOSTOS SULFURADOS.....	156
5	CONCLUSÃO	162
	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	165
	ANEXO A – Tentativas de obtenção de compostos inéditos	182
	ANEXO B – Resolução estrutural preliminar de compostos inéditos	187
	ANEXO C – Atividades Complementares	189

1 INTRODUÇÃO

O período pós revolução industrial foi marcado por um avanço tecnológico nunca antes visto. Este desenvolvimento trouxe inúmeros benefícios a sociedade, porém levou a um crescente consumo de energia que resultou na emissão de quantidades cada vez maiores de gases nocivos ao meio ambiente e aos seres humanos (SANTOS, 2018). Os níveis crescentes de poluição do ar levaram ao surgimento de um problema de saúde pública e ao agravamento de problemas ambientais, tais como a chuva ácida e o efeito estufa (FARAMAWY; ZAKI; SAKR, 2016; RIO DE JANEIRO, 2021). Diante deste cenário, a necessidade de redução nas emissões de gases poluentes oriundos dos processos de geração de energia tornou-se imperativa, fazendo com que o desenvolvimento de tecnologias capazes de tornar estes processos mais sustentáveis se tornasse imprescindível.

Considerando a necessidade de mitigação dos efeitos nocivos causados pelo crescente consumo energético, países de todo o mundo iniciaram um processo de transição energética onde o gás natural (GN) despontou como uma fonte de energia com enorme relevância para a redução das emissões de gases poluentes (HAJER; PELZER, 2018; RIO DE JANEIRO, 2021). Sendo o mais limpo dentre os combustíveis fósseis, o gás natural possui características que reduzem os impactos ambientais relacionados ao processo de combustão e conferem maior durabilidade aos equipamentos que o utilizam. Além disso, o gás natural é uma fonte de energia versátil, que pode ser aplicado industrialmente, em residências e no transporte como combustível veicular (SPEIGHT, 2019a).

Segundo o artigo 6º da Lei 9.478 de 06/08/1997, o gás natural é definido como “todo hidrocarboneto que permaneça em estado gasoso nas condições atmosféricas normais, extraídos diretamente a partir de reservatórios petrolíferos ou gaseíferos, incluindo gases úmidos, secos, residuais e gases raros” (AGÊNCIA NACIONAL DO PETRÓLEO, GÁS NATURAL E BIOCOMBUSTÍVEIS, 2008). Os hidrocarbonetos presentes no gás natural em maiores quantidades são: metano, etano, propano e butano. Hidrocarbonetos entre pentano e dodecano também são encontrados, porém em menores quantidades. Em seu estado puro, o gás natural é incolor e inodoro.

Embora o gás natural seja constituído basicamente por hidrocarbonetos, outras substâncias consideradas contaminantes podem estar presentes, e, suas concentrações precisam ser ajustadas segundo as regulamentações da Agência Nacional de Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis (ANP). As substâncias usualmente presentes são o dióxido de carbono (CO_2), o nitrogênio (N_2), o ácido sulfídrico (H_2S) e a água (H_2O). O H_2S é o principal contaminante

sulfurado do gás natural, porém existem outros compostos de enxofre que geralmente estão presentes em menores concentrações. Alguns exemplos destas substâncias seriam o metanotiol (MeSH), etanotiol (EtSH), 1-propanotiol (1-PrSH), 2-propanotiol (2-PrSH), dimetil-sulfeto (DMS), dimetil-dissulfeto (DMDS) e sulfeto de carbonila (COS) (SAHA et al., 2016; SPEIGHT, 2015, 2019b).

Dentre os contaminantes acima citados, os compostos sulfurados devem ser retirados do gás natural, pois apresentam riscos à saúde das pessoas envolvidas nas operações de processamento do gás, ao meio ambiente e a integridade física dos equipamentos e instalações. O processo de purificação do gás natural é dividido em diferentes etapas e diversos métodos de purificação podem ser utilizados. Atualmente a remoção dos compostos organosulfurados representa um desafio para a indústria de petróleo e gás, pois os métodos convencionais de dessulfurização possuem limitações relacionadas a baixa seletividade em relação a estes compostos e custo elevado (CHEN et al., 2015a). Os compostos sulfurados não removidos nos processos de purificação, usualmente são lançados na atmosfera junto ao gás carbônico na etapa final do processamento de gases ácidos, agravando os efeitos da emissão de gases poluentes oriundos do tratamento de gás natural.

Considerando que a melhoria dos processos de geração de energia está pautada na redução dos efeitos nocivos ao meio ambiente, o governo brasileiro investe de maneira crescente no fomento ao uso do gás natural e, as indústrias do setor investem continuamente no desenvolvimento de tecnologias que sejam mais eficientes para a remoção dos contaminantes tóxicos presentes nos combustíveis fósseis (RIO DE JANEIRO, 2021). Dentro desta perspectiva, a melhoria nos processos de remoção de compostos sulfurados do gás natural traz benefícios não somente pela redução nas emissões dessas substâncias, como também abre portas para a comercialização de enxofre e do gás carbônico que são separados conjuntamente do gás (CHAUVY; DE WEIRELD, 2020; PACHECO et al., 2020). Os compostos sulfurados podem ser convertidos em ácido sulfúrico ou enxofre elementar, que são amplamente utilizados como matéria-prima para a fabricação de fertilizante (NILO INDIO DO BRASIL, 2012; SPEIGHT, 2019c). Já o CO₂ pode ser comercializado como matéria-prima para a produção de diversos materiais, produtos químicos e como combustível sintético (FU et al., 2022; NAIMS; EPPINGER, 2022). A comercialização destas substâncias torna o processo produtivo mais sustentável, pois agrega valor ao processo e reduz as emissões de gases poluentes.

1.1 GÁS NATURAL

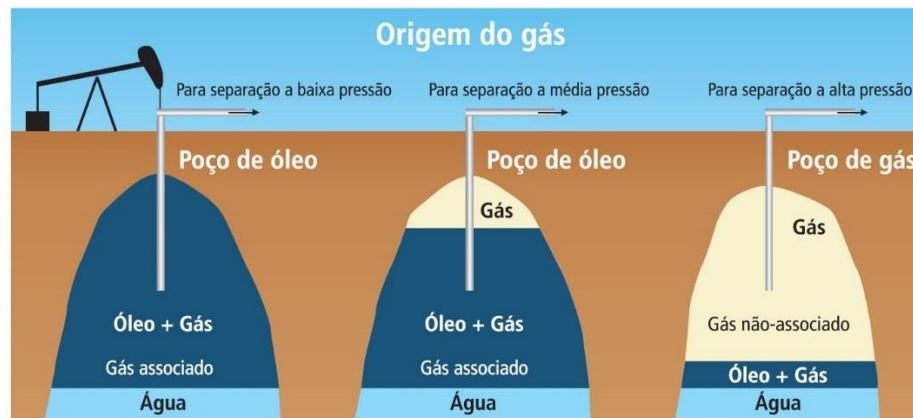
O gás natural teve origem na decomposição de matéria orgânica proveniente de restos da flora e fauna antigas que foram depositados ao longo dos últimos 550 milhões de anos (SPEIGHT, 2019a). Tal como o petróleo bruto, o gás natural foi gerado a partir de rochas geradoras profundas, que continham os detritos orgânicos armazenados em seus poros. Estes detritos foram misturados com lama, lodo e areia, ficando gradualmente enterrados com o passar do tempo. Isolada em um ambiente livre de oxigênio (anaeróbico) e exposta a quantidades crescentes de pressão e a uma quantidade desconhecida de calor, a matéria orgânica foi convertida em hidrocarbonetos altamente voláteis (FARAMAWY; ZAKI; SAKR, 2016; SPEIGHT, 2019a).

O gás natural formado abaixo da superfície, migra pelas falhas e fissuras subterrâneas até chegar ao reservatório (SPEIGHT, 2019a; WANG; ECONOMIDES, 2013). Um reservatório de gás é uma área de armazenamento natural composta por rochas permeáveis e porosas rodeadas por rochas impermeáveis. As rochas porosas contêm o gás enquanto as rochas impermeáveis impedem que ele escape para cima ou lateralmente formando uma vedação eficaz capaz de promover o armazenamento do gás (FARAMAWY; ZAKI; SAKR, 2016).

A formação de gás natural continua a ocorrer, porém, devido ao fato de as atuais movimentações da crosta terrestre serem escassas, a velocidade com que novas quantidades são geradas é muito baixa tornando a produção atual de gás, desprezível. Por esta razão o gás natural é considerado um produto não renovável (FIOREZE et al., 2013).

É comum que o gás natural seja classificado quanto a sua origem, sendo chamado de *gás associado* quando é extraído de reservatórios predominantemente produtores de petróleo, neste caso o gás é considerado um coproduto associado ao petróleo. Já o gás extraído de reservatórios onde há predominância de gás em relação ao petróleo, é chamado de *gás não associado*, e, neste caso o petróleo é considerado um coproduto. A Figura 1 contém um esquema que ilustra os reservatórios formados para cada categoria de gás de acordo com sua origem, bem como o tipo de extração que é empregada em cada caso.

Figura 1 – Tipos de reservatórios de gás natural e formas de extração empregada em cada categoria de reservatório.



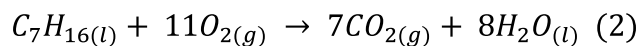
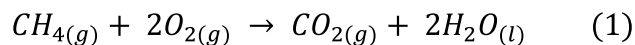
Fonte: Adaptada de SALVADOR (2005).

Outra classificação utilizada diz respeito às frações líquidas de hidrocarbonetos comercialmente recuperáveis, gases que contenham frações líquidas são denominados de *gás úmido*. Já aqueles em que a fração líquida é retida somente após o processamento na Unidade de Processamento de Gás Natural (UPGN) é denominado *gás seco*.

As classificações acima podem ser consideradas subclasses de uma categoria maior que considera o gás natural produzido a partir da decomposição de matéria orgânica conforme descrito, como *gás convencional*. Já as outras fontes de gás combustível, são classificadas como produtoras do *gás não convencional*. Alguns exemplos de gases não convencionais seriam o gás de xisto, metano de leito de carvão, gás de aquífero profundo e hidratos de gás (FARAMAWY; ZAKI; SAKR, 2016).

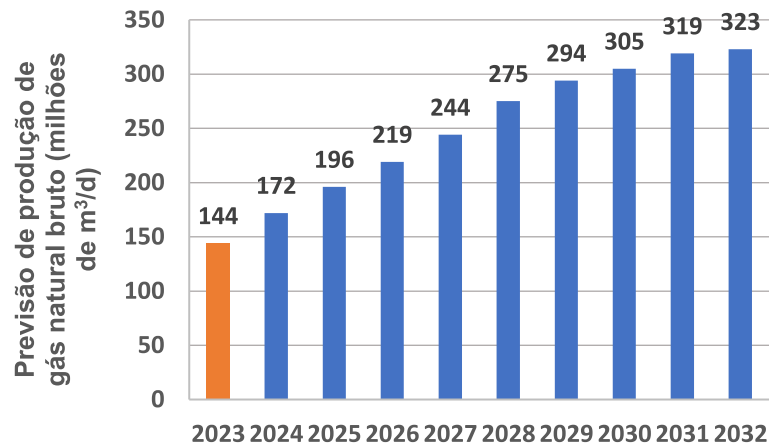
Conforme mencionado, o gás natural é composto predominantemente por hidrocarbonetos e contém pequenas quantidades de outras substâncias que são consideradas impurezas. A composição do gás natural bruto varia para cada reservatório de acordo com o tipo de matéria orgânica que lhe deu origem, os processos naturais a que foi submetido e os tipos de rochas presentes no reservatório (FARAMAWY; ZAKI; SAKR, 2016). Usualmente o gás não associado apresenta maiores teores de metano, enquanto o gás associado possui porções mais significativas de etano, propano, butano e hidrocarbonetos mais pesados. As concentrações das impurezas também variam e neste caso não é possível traçar um padrão, o que acontece geralmente, é que a partir da exploração dos poços a composição média de impurezas nos reservatórios se torna conhecida, podendo ainda variar ao longo do período de exploração.

Outro aspecto que deve ser destacado é que o fato de o gás ser considerado o combustível fóssil menos agressivo ao meio ambiente se deve a sua composição química. O metano é o hidrocarboneto existente na natureza com a maior relação hidrogênio/carbono, o que favorece a menor formação de CO₂ na reação de combustão. Esta é a principal razão para que o gás natural gere menos CO₂ em relação aos outros combustíveis fósseis. As Equações (1) e (2) comparam o processo de combustão do metano com o heptano, que está presente na gasolina, observa-se que a combustão de um mol de metano gera seis mols a menos de CO₂ em relação a combustão de um mol de heptano. Quando comparado ao carvão e ao petróleo, o gás natural emite cerca de 43 e 30 % menos dióxido de carbono, respectivamente. Além disso, o gás natural gera menos material particulado e possui menor quantidade de contaminantes sulfurados e nitrogenados, o que reduz as emissões de dióxido de enxofre (SO₂) e óxidos de nitrogênio (NO_x). Deste modo o GN é um combustível fóssil com baixa emissão dos gases relacionados aos problemas ambientais de chuva ácida, destruição da camada de ozônio e efeito estufa (FARAMAWY; ZAKI; SAKR, 2016; SPEIGHT, 2019d). Tais características o tornaram um combustível de transição, até que alternativas tecnológicas renováveis de baixo impacto ambiental sejam desenvolvidas (RIO DE JANEIRO, 2021).



O Brasil possui enorme potencial de exploração de gás natural, segundo levantamento da ANP, até dezembro de 2021 a existência de 406 bilhões de metros cúbicos em reservas de gás foi provada (AGÊNCIA NACIONAL DO PETRÓLEO, GÁS NATURAL E BIOCOMBUSTÍVEIS, 2008). Em julho de 2023 a produção média de gás natural bruto foi de 154 milhões m³/d. Segundo as previsões do Plano Decenal da Energia de 2022 (PDE) (RIO DE JANEIRO, 2023) a produção nacional de gás natural deve seguir uma tendência crescente, alcançando em 2032 patamares da ordem de 323 milhões de m³/d. O gráfico da Figura 2 ilustra o crescimento da produção nacional segundo as previsões do PDE. O Brasil possui capacidade produtiva para se tornar um dos protagonistas na produção de gás natural, contudo, atualmente o potencial produtivo do país é subutilizado.

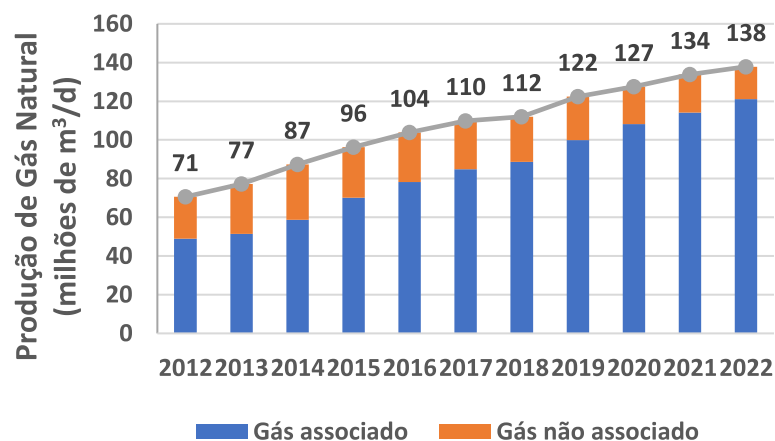
Figura 2 – Valor médio da produção de gás natural até junho de 2023 (barra laranja) e valores previstos de 2024 a 2032 (barras azuis).



Fonte: Adaptado de RIO DE JANEIRO (2024).

Desde o início da comercialização do gás natural no Brasil em 1941 na cidade do Rio de Janeiro, muitos esforços foram necessários para a ampliação de sua produção, distribuição e comercialização. Em 1970 a produção nacional de gás natural alcançou patamares mais significativos e deste então vem crescendo ao longo dos anos (FIOREZE et al., 2013). O gráfico da Figura 3 mostra os valores médios da produção diária de gás natural bruto no período de 2012 a 2022, dentro do qual houve um crescimento de 92 %.

Figura 3 – Valores médios da produção diária de gás natural bruto no período de 2012 a 2022.



Fonte: Adaptado de RIO DE JANEIRO (2023).

Atualmente a expansão do gás natural na matriz energética brasileira ainda encontra entraves relacionados a infraestrutura de distribuição e comercialização. As políticas

regulatórias brasileiras por muito tempo fortaleceram um mercado centralizado que travava o crescimento do setor. Contudo em 2021 foi sancionada a Nova Lei do Gás com o objetivo de aumentar a concorrência no mercado de gás natural e biocombustíveis para atrair novos investidores, reduzir os custos de produção e conseqüentemente o preço final do gás para o consumidor. Como resultado de longo prazo, a Nova Lei do Gás pretende tornar o setor capacitado para se adaptar a um sistema flexível para outras formas de energia primária, incluindo gases considerados de baixo carbono, com importantes ganhos de sustentabilidade, eficiência e segurança energética no Brasil (GUTIERREZ, 2022).

Segundo dados divulgados em setembro de 2023 pela ANP as normas regulatórias da Nova Lei do Gás já impactaram o setor. O número de contratos assinados para o transporte de gás cresceu de 35 em 2021 para 137 em 2022. Já no ano de 2023 até o mês de agosto, 186 novos contratos já haviam sido assinados. A quantidade de agentes comercializadores também cresceu, passando de 76 em fevereiro de 2019 para 190 em agosto de 2023. Além disso, em 2022 o preço médio do gás ofertado por terceiros foi 16 % menor em relação ao preço da Petrobrás, empresa referência com maior número de contratos no setor.

O gás natural produzido no Brasil é utilizado em termoeletricas, residências, no transporte veicular e na indústria tanto como fonte energética quanto como matéria-prima. O aumento da participação do gás natural em todos estes setores requer ainda a melhoria da infraestrutura de distribuição de gás no país. Espera-se, contudo, que a implementação das políticas de fomento ao uso de gás natural bem como o crescente rigor das normas de proteção ao meio ambiente alavanque o uso de gás natural no Brasil.

1.2 CONTAMINANTES SULFURADOS DO GÁS NATURAL

O gás natural pode conter diferentes substâncias além dos hidrocarbonetos que são considerados contaminantes. No Brasil a maioria das reservas são de gás associado, que devido à natureza de sua origem, apresenta maior teor de contaminantes e também de frações líquidas que precisam ser removidas. Conforme mencionado, para que o gás natural seja comercializado é necessário que as concentrações de todos os contaminantes sejam ajustadas segundo as determinações da ANP.

Os principais contaminantes do gás natural são: enxofre total; gás sulfídrico (H_2S); gases inertes (CO_2 e N_2); oxigênio (O_2); água (H_2O) e partículas sólidas. Estes contaminantes, sozinhos ou associados a água, promovem a redução do poder calorífico do gás natural, podem ser corrosivos aos equipamentos e instalações, podem ser nocivos aos seres humanos e podem

e elevar a emissão de gases poluentes após o processo de combustão do gás natural (SALVADOR et al., 2005).

Conforme descrito anteriormente, existem outros contaminantes sulfurados além do H₂S, que usualmente estão presentes no gás natural. De modo geral, estes compostos são substâncias tóxicas, inflamáveis e com odor extremamente desagradável. A remoção destes contaminantes representa um desafio para o setor de gás natural, pois os processos de purificação possuem limitações como baixa eficiência ou custo elevado. Usualmente os compostos sulfurados que não são removidos na purificação do gás natural são lançados na atmosfera junto ao CO₂, aumentando a emissão de gases tóxicos oriundos da purificação do gás natural. A emissão destas substâncias agrava o problema de poluição do ar e pode levar ao desenvolvimento de doenças ocupacionais por parte dos colaboradores que atuam no processamento do gás ou até mesmo afetar as pessoas que vivem no entorno da unidade de processamento de gás natural (UPGN).

Segundo a Ficha de Informações de Segurança de Produtos Químicos (FISPQ) de alguns compostos sulfurados encontrados no gás natural, listados no Quadro 1, todas estas substâncias são inflamáveis, explosivas, tóxicas para organismos aquáticos e apresentam riscos variados aos seres humanos. O Quadro 1 apresenta a declaração de perigo destes compostos de acordo com a classificação de substâncias químicas ou misturas segundo a Associação Brasileira de Normas Técnicas (ABNT) sob os termos da norma ABNT NBR 14725-3:2012, intitulada, Produtos químicos – Informações sobre segurança, saúde e meio ambiente, que normatiza a classificação de perigos de substâncias químicas.

Quadro 1 – Declaração de perigo segundo a ABNT NBR 14725-3:2012 de alguns compostos sulfurados encontrados no gás natural.

Perigo	H ₂ S	MeSH	EtSH	1-PrSH	2-PrSH	COS	DMS	DMDS
Inflamabilidade	Gás extremamente inflamável (H220)	Gás extremamente inflamável (H220)	Líquido e vapores extremamente inflamáveis (H224)	Líquido e vapores altamente inflamáveis (H225)	Líquido e vapores altamente inflamáveis (H225)	Gás extremamente inflamável (H220)	Líquido e vapores altamente inflamáveis (H225)	Líquido e vapores altamente inflamáveis (H225)
Toxicidade Aguda - Oral	Nocivo se ingerido (H302)		Nocivo se ingerido (H302)	Nocivo se ingerido (H302)	-	-	-	Tóxico se ingerido (H301)
Toxicidade Aguda - Inalação	Fatal se inalado (H330)	Tóxico se inalado (H331)	Nocivo se inalado (H332)	-	-	Fatal se inalado (H330)	-	Tóxico se inalado (H331)
Irritação da Pele	Provoca irritação moderada à pele (H316)	-	Provoca irritação moderada à pele (H316)	Pode provocar reações alérgicas na pele (H317)	Pode provocar reações alérgicas na pele (H317)	Provoca irritação a pele (H315)	-	Provoca irritação moderada à pele (H316)
Irritação Ocular	Provoca irritação ocular grave (H319)	-	-	-	-	Provoca irritação ocular grave (H319)	-	Provoca irritação ocular grave (H319)
Toxicidade sistêmica de órgão-alvo específico - exposição única	Pode provocar irritação das vias respiratórias (H335)	-	-	-	-	Pode provocar irritação das vias respiratórias (H335)	-	Pode provocar sonolência ou vertigem (H336)/ Provoca danos aos órgãos, se inalado (H370)
Perigo ao ambiente aquático	Muito tóxico para os organismos aquáticos (H400)	Muito tóxico para os organismos aquáticos, com efeitos prolongados (H410)	Muito tóxico para os organismos aquáticos, com efeitos prolongados (H410)	Muito tóxico para os organismos aquáticos, com efeitos prolongados (H410)	Muito tóxico para os organismos aquáticos, com efeitos prolongados (H410)	-	Nocivo para os organismos aquáticos (H402)	Muito tóxico para os organismos aquáticos, com efeitos prolongados (H410)

Fonte: Elaborado pela autora (2024).

Legenda: Cada declaração de perigo possui um código iniciado pela letra H e seguido de um número, que é definido pela norma ABNT NBR 14725-3:2012.

As emissões de odores provenientes de instalações industriais constituem um importante problema de saúde tanto para os trabalhadores quanto para as pessoas que vivem e trabalham no entorno da instalação responsável pela emissão dos compostos odoríferos. O odor pode ser considerado um tipo de poluição que causa incômodos olfativos que desencadeiam diferentes reações no organismo (KUMAR et al., 2019). As sensações causadas por maus odores são processadas no sistema nervoso central e podem induzir reações desagradáveis como irritação, dor, espirros, salivação e vasodilatação, resultando em obstrução nasal, broncoconstrição, secreção de muco e inflamação. Maus odores, mofo ou má qualidade do ar também são considerados desencadeadores ambientais de dores de cabeça, irritação nos olhos e cansaço incomum (GUADALUPE-FERNANDEZ et al., 2021).

Conforme mencionado, os compostos sulfurados, de maneira geral, apresentam odor extremamente desagradável. A Tabela 1 apresenta o limite de detecção de odor para os contaminantes que foram listados no Quadro 1. O limite de detecção de odor se refere a medida da concentração abaixo da qual uma pessoa média não consegue diferenciar uma molécula específica do ar limpo (CALVERT, 1990). O limiar de odor dos compostos sulfurados é muito baixo, fazendo com que o odor pungente característico destas substâncias seja percebido mesmo quando estes compostos estão presentes em concentrações extremamente baixas, o que os torna poluentes severos no que diz respeito a emissão de odor.

Tabela 1 – Dados de limite de odor, limite de exposição (TLV-TWA) e limite de tolerância (LT) à substâncias químicas e odor característico de algumas substâncias sulfuradas que podem estar presentes no gás natural.

Substância	Limite de Odor (ppb)	TLV-TWA ¹ (ppm)	LT ² (ppm)	Odor
H ₂ S	1,00	1,00	8,00	Ovo podre
MeSH	0,50	0,50	0,40	Alho ou repolho podre
EtSH	1,00	0,50	0,40	Gambá
1-PrSH	1,00	-	-	Repolho
2-PrSH	0,25	-	-	Gambá
COS	-	5,00	-	Inodoro ³
DMS	-	-/*	-	Repolho
DMDS	10	10	-	Alho

Fonte: Elaborado pela autora (2024).

¹Limite de exposição a substâncias químicas segundo a Conferência Americana de Higienistas Industriais Governamentais. ²Limite de tolerância segundo a Associação Brasileira de normas Técnicas.

³Inodoro quando extremamente puro, usualmente tem odor de sulfeto.

Outra especificação relevante descrita na Tabela 1, é o limite de exposição TLV-TWA definido pela Conferência Americana de Higienistas Industriais Governamentais (ACGIH, do inglês *American Conference of Governmental Industrial Hygienists*). Este valor diz respeito a concentração de uma substância química que o trabalhador pode estar repetidamente exposto sem efeitos adversos à sua saúde, considerando uma jornada de trabalho diária de 8 horas e semanal de 40 horas. A ACGIH atualiza os valores de TLV-TWA anualmente, com tendência de diminuição dos valores recomendados a cada nova versão (CINTRA, 2018). As concentrações recomendadas pela ACGIH para os compostos sulfurados são da ordem de poucos ppm, evidenciando a necessidade do controle de exposição a estas substâncias.

Em nível nacional, a Norma Regulamentadora NR-15 trata em seu Anexo XI, dos limites de exposição ocupacional a agentes químicos. Esta norma define como limite de tolerância (LT) a concentração ou intensidade máxima ou mínima, relacionada com a natureza e o tempo de exposição ao agente, que não causará danos à saúde do trabalhador, durante sua vida laboral. A NR-15 foi formulada em 1978 usando como base os limites de exposição ocupacional estabelecidos pela ACGIH de 1976, os valores foram corrigidos por um fator de 0,78 (BRASÍLIA, 2022), pois a ACGIH considerava uma carga horária semanal de 40 horas enquanto a Constituição Brasileira permitia carga horária semanal de 48 horas. Com exceção do benzeno, os limites vigentes atualmente não sofreram alteração desde a promulgação da NR-15, revelando assim a defasagem do sistema regulatório brasileiro. Dentre os compostos sulfurados destacados na Tabela 1, apenas três são regulados pela NR-15, H₂S, MeSH e EtSH.

No Brasil a ANP regulamenta e fiscaliza todo o processo de fornecimento de gás natural atuando desde a exploração até a comercialização. A resolução N°16 de 2008 contém as especificações necessárias para garantia da qualidade do gás natural, e, da preservação e segurança das instalações, equipamentos, funcionários e consumidor final. Segundo esta resolução o limite máximo para enxofre total no gás natural é de 70 mg/m³. A determinação do enxofre total é realizada pela quantificação da massa total de enxofre presente no gás natural oriunda dos diferentes contaminantes sulfurados (AGÊNCIA NACIONAL DO PETRÓLEO, GÁS NATURAL E BIOCOMBUSTÍVEIS, 2008). A ANP define como métodos padrões para quantificação de enxofre total as normas ISO 6326-3, ISO 6326-5 ou ISO 19739 da Organização Internacional para Padronização (ISO, do inglês *International Organization for Standardization*) ou ainda, pela ASTM D 5504 da Sociedade Americana de Testes e Materiais (ASTM, do inglês *American Society for Testing and Materials*).

Tendo em vista que o H₂S é o principal contaminante sulfurado do gás natural e que suas características físico-químicas o configuram como um gás extremamente tóxico e

corrosivo, a ANP define também um teor específico para esta substância, sendo a concentração máxima permitida de 10 mg/m³. A resolução define que a quantificação do H₂S seja realizada pelas normas ISO 6326-3 ou ASTM D 5504.

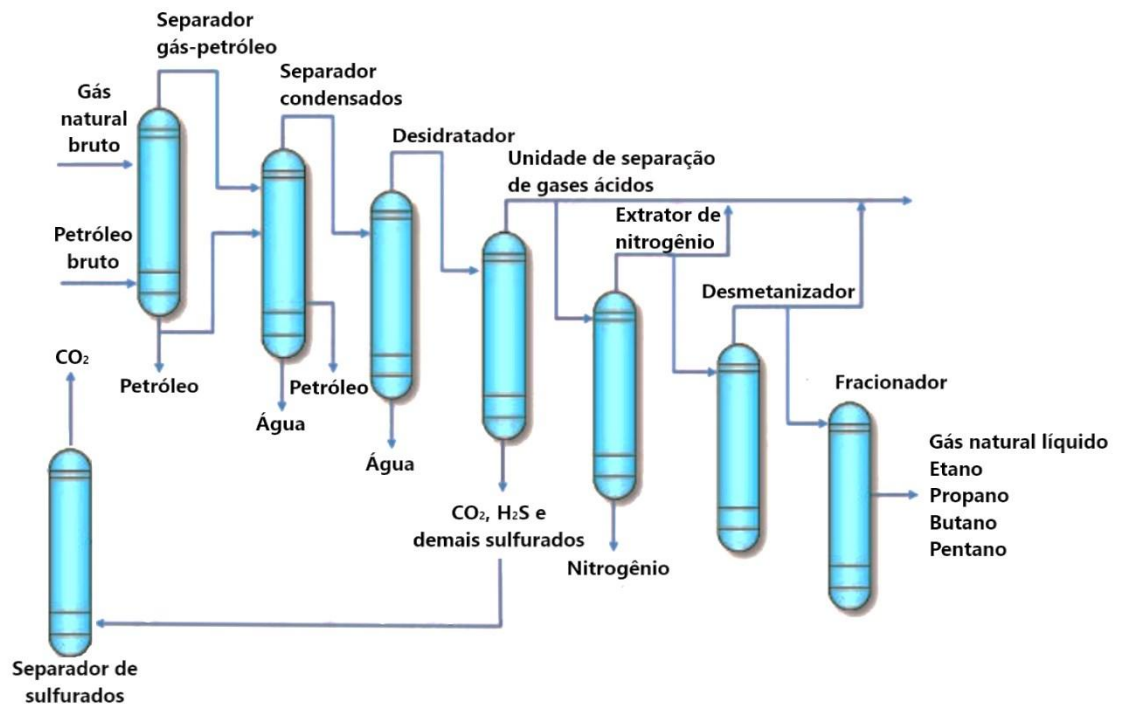
As UPGNs devem fornecer o gás natural respeitando as especificações definidas pela ANP, e também operar em conformidade com a norma NR-15 e as legislações ambientais vigentes no estado onde a unidade de processamento for instalada. As resoluções do Conselho Nacional do Meio Ambiente (CONAMA) são utilizadas como base para a formulação de grande parte das legislações ambientais estaduais. Com relação ao processamento do gás natural, a resolução CONAMA N° 382 de 2006, estabelece os limites máximos de emissão de poluentes atmosféricos para fontes fixa, ou seja, regulamenta as emissões oriundas do funcionamento da UPGN.

Considerando os dados aqui expostos, a relevância do desenvolvimento de tecnologias que sejam mais eficazes no controle de exposição aos compostos sulfurados devido aos riscos que estas substâncias apresentam aos seres vivos e ao meio ambiente fica evidente. A melhoria dos processos de dessulfurização através do aumento na captação de compostos sulfurados, torna o processamento de gás natural mais sustentável trazendo benefícios ambientais, sociais e econômicos.

1.3 PROCESSOS DE DESSULFURIZAÇÃO DO GÁS NATURAL

Conforme já mencionado o processamento do gás natural ocorre em múltiplas etapas, de modo geral quatro processos principais são empregados: (1) remoção de água, (2) remoção de líquidos, (3) remoção de gases ácidos e (4) fracionamento. Além destas etapas, é importante destacar a etapa de separação dos compostos sulfurados do dióxido de carbono que são removidos conjuntamente na etapa de remoção de gases ácidos (Figura 4). Os compostos de enxofre que são separados nesta etapa são encaminhados para a Unidade de Recuperação de Enxofre (URE) que produz enxofre elementar agregando valor ao processo, pois o enxofre pode ser comercializado, por exemplo, para a produção de fertilizante. Além disso, a geração de enxofre elementar reduz a emissão de óxidos de enxofre (SO_x) que seriam gerados caso as substâncias sulfuradas fossem incineradas (NILO INDIO DO BRASIL, 2012; SPEIGHT, 2019d).

Figura 4 – Etapas do processamento de gás natural.



Fonte: Adaptada de ABANADES et al. (2015).

No que diz respeito a remoção de compostos sulfurados, diversos métodos podem ser empregados. A escolha do processo depende muito da especificação exigida para o gás residual, da quantidade de gás processado e da composição do gás bruto. De forma geral, existem duas classes de processos: a absorção e a adsorção (FARAMAWY; ZAKI; SAKR, 2016; SPEIGHT, 2019e).

1.3.1 Absorção

Na absorção, o gás absorvido é distribuído por todo o absorvente que é um líquido. O processo depende basicamente da solubilidade física e pode incluir reações químicas na fase líquida. Os meios absorventes comumente utilizados, são: água, soluções aquosas de aminas, soda cáustica, carbonato de sódio e óleos de hidrocarbonetos não voláteis, dependendo do tipo de gás a ser absorvido. Normalmente, os projetos de contadores gás-líquido empregados são colunas de placas ou leitos empacotados, que favorecem a maior área de contato entre o absorvente e a corrente gasosa (SPEIGHT, 2019f).

A absorção pode ser física por dissolução em um líquido ou química por reação com um reagente. A absorção física depende das propriedades da corrente gasosa e do solvente líquido, tais como densidade e viscosidade, bem como das características específicas do(s) poluente(s)

presentes na corrente (tais como difusividade e solubilidade de equilíbrio). Estas propriedades dependem da temperatura, sendo que temperaturas mais baixas geralmente favorecem a absorção de gases pelo solvente. A absorção também é melhorada por: (1) alta área de superfície de contato, (2) elevadas proporções gás:líquido e, (3) altas concentrações dos contaminantes na corrente de gás. A absorção química pode ser limitada pela taxa de reação, embora a etapa limitante da taxa seja normalmente a taxa de absorção física que precede a reação química (SPEIGHT, 2019e).

No Brasil o processo conhecido como lavagem com aminas do gás natural, é o principal processo de dessulfurização por absorção (NILO INDIO DO BRASIL, 2012). Este método é utilizado na etapa de enriquecimento para retirada dos gases ácidos por reação química, onde derivados de aminas primárias, secundárias ou terciárias reagem diretamente com o H_2S , CO_2 e COS . Existem diferentes compostos derivados de aminas disponíveis comercialmente para o processamento de gás natural, a escolha do mais adequado depende da composição e das condições operacionais do gás de alimentação. Alguns exemplos de derivados de amina comumente utilizados são a monoetanolamina (MEA), dietanolamina (DEA), trietanolamina (TEA), metil dietanolamina (MDEA), di-isopropanolamina (DIPA) e diglicolamina (DGA) (FARAMAWY; ZAKI; SAKR, 2016).

1.3.2 Adsorção

Na adsorção, diferentemente da absorção, a remoção de impurezas ocorre na superfície de um sólido que atua como o material adsorvente. Usualmente a quantidade de material adsorvido é proporcional à área superficial do sólido e, conseqüentemente, os adsorventes são geralmente sólidos granulares com uma grande área superficial por unidade de massa (NASCIMENTO et al., 2020). A Figura 5 exemplifica como a criação de poros em um sólido maciço aumenta a área disponível para ocorrência do fenômeno de adsorção, possibilitando assim que mais partículas sejam adsorvidas na superfície do sólido. As espécies adsorvidas no adsorvente são denominadas de adsorvatos.

Figura 5 – Aumento da capacidade de adsorção de partículas através da criação de poros em um sólido maciço (representado a esquerda) para obtenção de um sólido poroso (representado a direita).



Fonte: Elaborada pela autora (2024).

Para substâncias presentes em menores concentrações no gás natural os processos de separação por adsorção são mais seletivos, e, por isso podem apresentar melhor desempenho na remoção de compostos organosulfurados (SPEIGHT, 2019g). Os adsorventes podem ser utilizados tanto na etapa de separação de gases ácidos quanto na etapa de separação dos compostos de enxofre do CO_2 que foram retirados conjuntamente na etapa precedente. Conforme descrito, a escolha dos processos é fortemente influenciada pela composição do gás bruto, assim como pela infraestrutura da planta de processamento. Os processos adsorptivos possuem também como vantagem o fato de permitirem condições de operação em temperatura e pressão ambiente e a possibilidade de reutilização do adsorvente (CHEN et al., 2015a, 2015b).

A dessulfurização adsorptiva (ADS, do inglês *Adsorptive Desulfurization*) com uso de adsorventes sólidos se baseia em processos de enriquecimento de um ou mais componentes presentes em um fluido na interface fluido-sólido. Os processos de separação por adsorção são baseados em três mecanismos distintos: o mecanismo estérico, os mecanismos de equilíbrio e os mecanismos cinéticos. Para o mecanismo estérico, os poros do material adsorvente possuem dimensões características, as quais permitem que determinadas moléculas possam entrar, excluindo as demais. Para os mecanismos de equilíbrio, o processo de separação se baseia na habilidade do adsorvente de acomodar diferentes espécies de adsorvatos, que são adsorvidos preferencialmente a outros compostos com base na entalpia de adsorção. Já o mecanismo cinético é baseado nas diferentes difusividades das diversas espécies nos poros adsorventes (NASCIMENTO et al., 2020).

Outro aspecto fundamental relacionado a adsorção é a natureza das interações estabelecidas entre o adsorvente e o adsorvato, que leva a classificação da adsorção em duas

categorias: a fisissorção (adsorção física) e a quimissorção (adsorção química). Os processos de fisissorção, são baseados em interações fracas do tipo van der Waals, enquanto na quimissorção tem-se interações que ocorrem através da troca ou compartilhamento de elétrons e levam a formação de ligação química com intensidade muito maior que as interações presentes nos processos de fisissorção (NASCIMENTO et al., 2020; THOMMES et al., 2015a).

As diferenças existentes nas interações adsorvato-adsorvente nos processos de fisissorção e quimissorção, conferem características específicas a cada uma das classes que devem ser consideradas no planejamento de um processo de separação por adsorção. O Quadro 2, destaca as principais diferenças existentes entre as duas classes. A fisissorção é um processo não específico que de modo geral reduz a seletividade em relação a molécula alvo, já a quimissorção por envolver a formação de uma ligação química entre o adsorvato e o sítio ativo do adsorvente é altamente seletiva. Embora a quimissorção mostre-se vantajosa com relação a seletividade, à intensidade da ligação química formada dificulta a regeneração do adsorvente para que este possa ser reutilizado em ciclos subsequentes de adsorção. Outra distinção dos dois processos é o fato de apenas uma camada ser formada na superfície do adsorvato nos processos de quimissorção, enquanto na fisissorção há formação de multicamadas. Esta diferença se deve ao fato de que na quimissorção a interação ocorre em um sítio específico presente na superfície do adsorvente, uma vez que todos os sítios são ocupados pelas moléculas adsorvidas não é possível que o processo continue a ocorrer através da formação de camadas subsequentes. Com relação a velocidade de adsorção, a fisissorção é instantânea, o que favorece processos com vazão elevada, já a quimissorção é tipicamente lenta.

Quadro 2 – Principais diferenças existentes entre os processos de fisissorção e quimissorção.

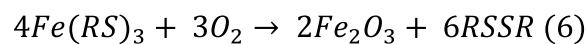
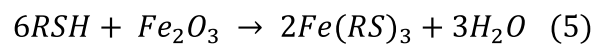
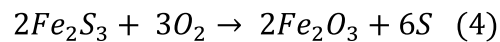
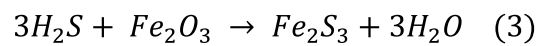
Fisissorção	Quimissorção
Forças de Van der Waals	Ligação química
Reversível	Irreversível
Não específica	Específica
É favorecida pelo aumento de pressão e a diminuição da pressão causa dessorção	É favorecida pelo aumento de pressão e a diminuição da pressão não causa dessorção
Forma multicamadas	Forma monocamada
Não depende de energia de ativação	Geralmente depende de energia de ativação
É instantânea	Tipicamente lenta
Decresce com aumento de temperatura	Pode ser favorecida pelo aumento de temperatura

Fonte: Elaborado pela autora (2024).

Os processos de separação com sólidos adsorventes utilizados na remoção de compostos sulfurados do gás natural são comumente baseados em processos de quimissorção, de modo que são altamente seletivos e normalmente não removem quantidades significativas de dióxido de carbono. Devido a tais características, estes adsorventes são indicados para remoção de gás ácido em casos onde a concentração de CO₂ no gás natural bruto seja muito baixa ou para separação dos compostos de enxofre do CO₂ após a etapa de enriquecimento (SPEIGHT, 2019g). Estes processos são tipicamente não regeneráveis, devido a ocorrência de reação química entre o adsorvato e o adsorvente. Embora alguns sejam parcialmente regeneráveis, usualmente há perda de atividade a cada ciclo de regeneração. Os adsorventes sólidos convencionalmente utilizados no processamento do gás natural são os óxidos metálicos, as zeólitas e os carvões ativos (SPEIGHT, 2019g).

O primeiro tratamento baseado em ADS utilizado no processamento do gás natural baseou-se no uso de óxido de ferro como sólido adsorvente. Este tratamento foi licenciado pela empresa Conolly GPM com denominação de Iron Spoge (SPEIGHT, 2019g) e se baseia no uso de aparas de madeira impregnadas com uma forma hidratada de óxido de ferro. As raspas de madeira servem como suporte para a fase ativa de óxido de ferro. Os compostos de enxofre são removidos através da reação com o óxido de ferro que leva a formação de sulfeto férrico, Eq. (3). A reação requer a presença de água em meio ligeiramente alcalino (pH 8 – 10) com temperatura abaixo de 43 °C. O pH do leito deve ser verificado regularmente e sua manutenção é feita através da injeção de soda cáustica com a água, além disso se o gás não contiver vapor

de água suficiente, pode ser necessário injetar água na corrente de gás de entrada. Este processo geralmente é melhor aplicado a gases contendo concentrações baixas a médias (300 ppm) de H₂S ou mercaptanas. Neste processo a regeneração do leito pode ser realizada com a passagem de ar para a recuperação do óxido de ferro e formação de enxofre elementar (Eq. (4)) no caso em que há adsorção de H₂S e de dissulfeto quando mercaptanas são adsorvidas (Eq. (6)). O processo regenerativo pode ser contínuo ou descontinuado, porém independentemente do tipo de processo de regeneração utilizado, o leito perderá atividade gradualmente e eventualmente será substituído. A troca do leito neste processo é, contudo, perigosa, pois a exposição ao ar durante o despejo do leito pode causar um aumento acentuado na temperatura, o que pode resultar na combustão espontânea do adsorvente (SPEIGHT, 2019g).



O processo SulfaTreat (SPEIGHT, 2019g), também baseado na quimisorção de H₂S e mercaptanas por óxido de ferro, foi desenvolvido posteriormente ao Iron Sponge e apresenta algumas vantagens. Este processo é seco, sem líquidos livres, e pode ser usado para purificação de gás natural em plantas de processamento adequadas para processos em batelada. No sistema SulfaTreat o óxido de ferro é impregnado na superfície da montmorilonita, que é um argilomineral poroso. Ao contrário do processo de esponja de ferro, o material SulfaTreat não é pirofórico e tem maior capacidade adsortiva em base volumétrica ou mássica quando comparado ao Iron Sponge. O adsorvente contém de 10 – 30 % em peso de água, à medida que o leito seca, a taxa de reação diminui, assim para que a eficiência ideal seja mantida a injeção de água no gás influente pode ser necessária.

Os carvões ativos têm sido extensivamente empregados em processos de dessulfurização por adsorção devido a sua elevada área específica e volume de poros, que são características desejáveis para esta aplicação (AHMED; JHUNG, 2016). Embora esses materiais possam ser aplicados em diferentes processos de remoção de compostos sulfurados, seu desempenho à temperatura ambiente, em geral, é menor do que o de outros materiais porosos, como as zeólitas. Além disso, os carvões ativados podem apresentar baixa seletividade e se tornar pirofóricos durante a etapa de regeneração (CUI; TURN; REESE, 2009; RYZHIKOV et al., 2011; WEBER et al., 2005). Carvões impregnados com íons metálicos

possuem maior empregabilidade comercial devido ao aumento de seletividade e capacidade adsorptiva que é conferido a eles pelos íons metálicos que promovem processos de quimissorção (HERNANDEZ; FINO; RUSSO, 2010; OMAR; VERMA, 2022).

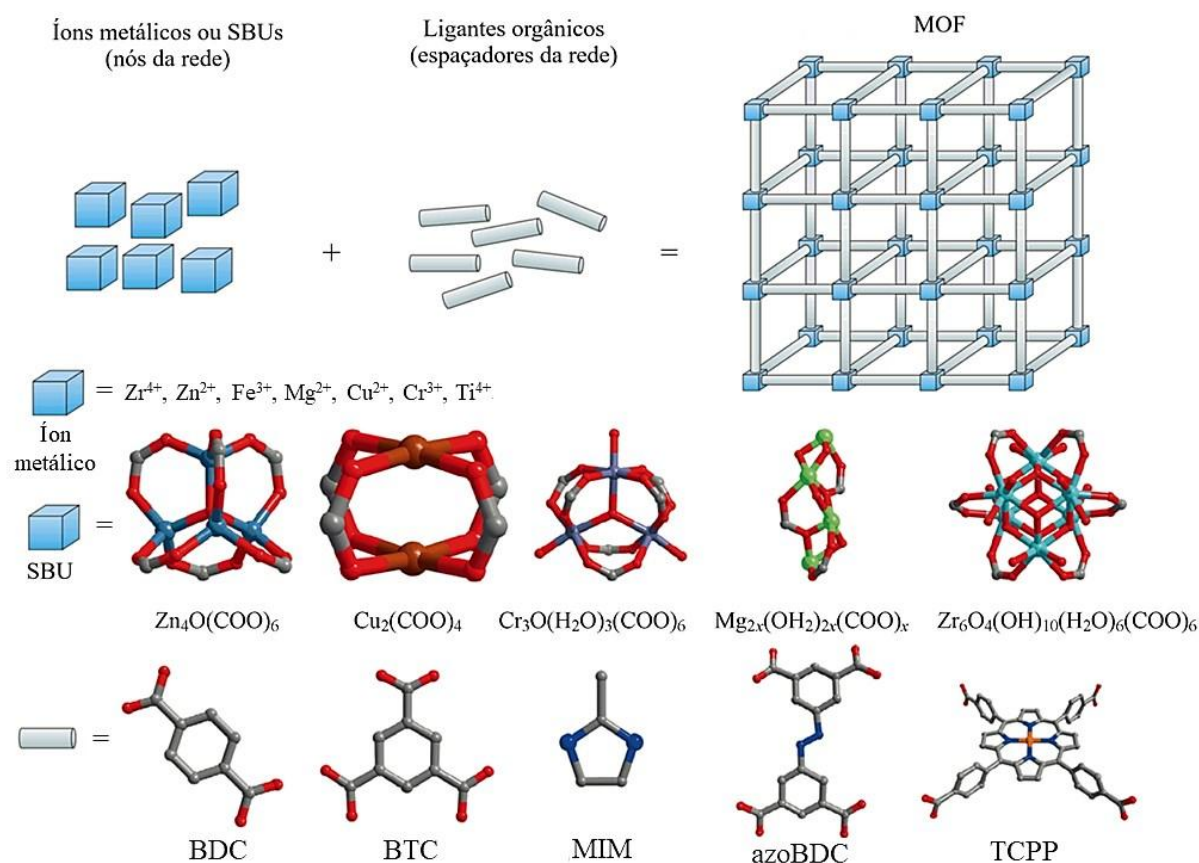
As zeólitas são utilizadas na adsorção de vários compostos contendo enxofre em diferentes combustíveis, porém seu desempenho e seletividade são altamente dependentes da composição destas espécies, bem como da própria zeólita (SHEN et al., 2012). O que se observa é que a baixa seletividade leva a saturação rápida desses compostos em determinadas aplicações. Além disso, zeólitas fortemente hidrofílicas, como a X e Y (MASCARENHAS; OLIVEIRA; PASTORE, 2001), apresentam diminuição significativa na captação de compostos sulfurados na presença de quantidades vestigiais de água (1000 ppm). Dado que a água está presente no gás natural bruto e em diferentes etapas do processamento, o uso de zeólitas como adsorventes na ADS é limitado pela presença de água (KANG et al., 2007; LEE et al., 2008; PÉREZ-BOTELLA; VALENCIA; REY, 2022). Para esta classe de adsorventes a estratégia de inclusão de íons metálicos que interagem fortemente com compostos sulfurados também apresenta resultados significativos na melhoria de desempenho (DEGHAN; ANBIA, 2017; GEORGIADIS; CHARISIOU; GOULA, 2020).

Os materiais porosos conhecidos como redes metalorgânicas (ou MOF, do inglês *Metal-Organic Frameworks*) (TRANCHEMONTAGNE et al., 2008) representam uma classe emergente de materiais porosos promissores para atuarem na ADS por apresentarem propriedades que as destacam dos adsorventes convencionais, acima citados, tornando-as uma estratégia promissora para o desenvolvimento de adsorventes seletivos de gases tóxicos, que não gerem subprodutos, podendo ser mais vantajosas tanto economicamente quanto ambientalmente frente aos adsorventes convencionais.

1.4 REDES METALORGÂNICAS

Por definição, MOFs são polímeros de coordenação que apresentam cavidades em sua estrutura contendo “vazios” em potencial (BATTEN STUART et al., 2013). A sua formação ocorre através de ligações coordenadas entre centros metálicos ou grupos polinucleares, usualmente denominados de unidades secundárias de construção (SBU, do inglês *Secondary Building Unit*) e ligantes orgânicos, conforme ilustra a Figura 6. As ligações de coordenação podem estender a rede polimérica em uma (1D), duas (2D) ou três (3D) dimensões, onde o íon metálico ou a SBU atua como o nó da rede e o ligante como o espaçador que se liga aos nós provendo a expansão da rede polimérica.

Figura 6 – Representação esquemática da construção de uma MOF a partir de íons metálicos ou SBUs e ligantes orgânicos.



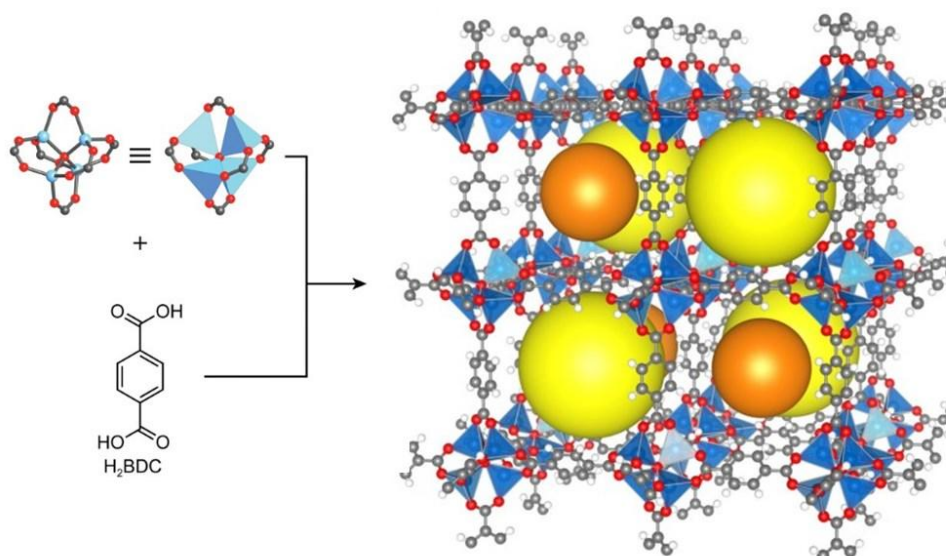
Fonte: Adaptada de HOWARTH et al. (2016).

Legenda: SBU = unidade secundária de construção formada por átomos dos ligantes orgânicos coordenados a íons ou um cluster metálico; BDC = 1,4-benzenodicarboxilato; BTC = 1,3,5-benzenotricarboxilato; MIM = 2-metilimidazol; azoBDC = 4,4'-azobenzenodicarboxilato; TCPP = 4-[(4-carboxifenil)diazenil]benzoato.

Estruturas do tipo MOF foram inicialmente relatadas em 1960 por Tomic e colaboradores (TOMIC, 1965), contudo, foi na década de 1990, que as pesquisas sobre MOF se desenvolveram de maneira significativa, especialmente após a descoberta da MOF-5 (LI et al., 1999) pelo Professor Omar Yaghi e seu grupo de pesquisa (Figura 7). A MOF-5 quebrou o recorde mundial histórico de porosidade da época ao apresentar uma área superficial específica de $2.300 \text{ m}^2/\text{g}$ (PEPLOW, 2015). Esta descoberta é reconhecida por muitos pesquisadores como o exemplo mais proeminente de uma estrutura metalorgânica. Omar Yaghi tornou-se pioneiro no desenvolvimento da química de estruturas metalorgânicas, sendo classificado em segundo

lugar entre os 100 melhores químicos do mundo na década de 2000–2010 (CARREON; VENNA, 2018).

Figura 7 – Estrutura de raios X por monocristal da MOF-5 construída a partir de SBUs $Zn_4O(-COO)_6$, conectadas através do ligante 1,4-benzenodicarboxilato (BDC); H em branco, C em cinza, O em vermelho e Zn em azul. Os poros foram destacados através de esferas amarelas (poro maior) e laranjas (poro menor).



Fonte: Adaptada de LI et al. (1998).

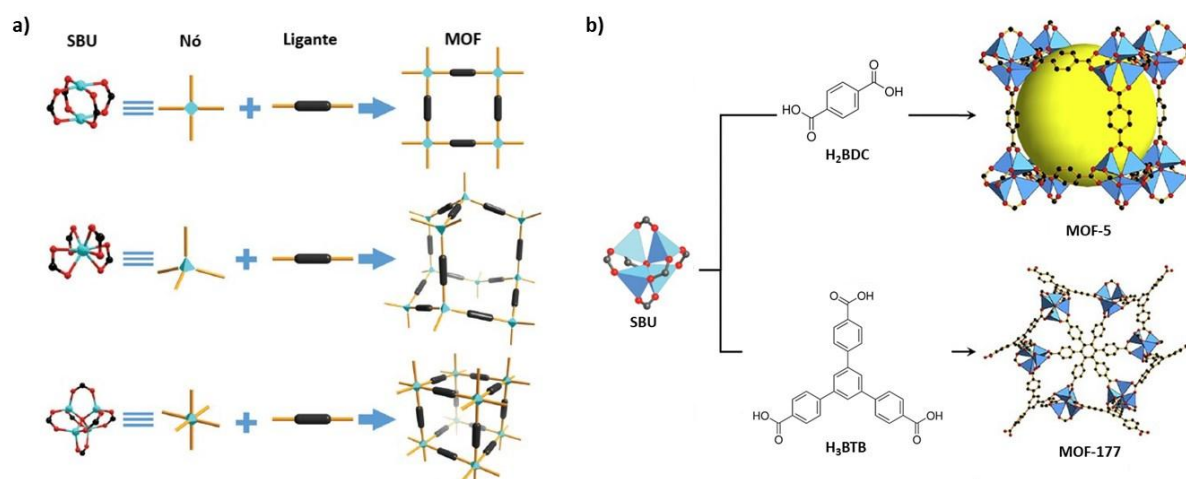
A diferença mais marcante das MOFs em relação a outros materiais porosos é a capacidade única de modulação estrutural. Suas propriedades estruturais, magnéticas, catalíticas, elétricas e ópticas são altamente ajustáveis para que se obtenha propriedades específicas. Assim, vários milhares de MOFs foram sintetizadas para uma ampla variedade de aplicações (BAVYKINA et al., 2020; LI et al., 2018; YUSUF; MALEK; KAILASA, 2022). Diferentes combinações de íons metálicos e ligantes orgânicos possibilitam que um número ilimitado de MOFs sejam sintetizadas. Segundo o banco de dados de estruturas cristalinas CCDC (do inglês, *Cambridge Crystallographic Data Centre*) até 2023 mais de 100 mil redes metalorgânicas foram reportadas (GLASBY et al., 2023; MOGHADAM et al., 2020).

Propriedades de rede como, dimensionalidade, tamanho de poro, rigidez e hidrofobicidade, são diretamente afetadas pela escolha do íon metálico e do ligante orgânico, de modo que a síntese pode ser modulada para que as propriedades de interesse sejam obtidas.

A

Figura 8a exemplifica como a geometria de coordenação do íon metálico leva a formação de diferentes SBUs e, por consequência, a formação de redes metalorgânicas diversas. Já na Figura 8b, tem-se um exemplo de como a troca do ligante com manutenção de uma mesma SBU leva a formação de redes com estruturas cristalinas e porosidade completamente distintas.

Figura 8 – a) Impacto da modificação da SBU na geometria da rede; b) Impacto da mudança do ligante com manutenção da SBU nas propriedades da rede formada.



Fonte: Adaptada de LU et al. (2014) e SCHOEDEL, (2020).

A possibilidade de se desenvolver materiais porosos com elevada área superficial e propriedades estruturais moduláveis de maneira única em relação a materiais porosos convencionais (zeólitas e carvões ativados) fez com que as MOFs fossem extensivamente estudadas. As pesquisas iniciais revelaram, contudo, que grande parte das primeiras MOFs sintetizadas a partir de metais divalentes, como Zn^{2+} e Cu^{2+} , embora exibissem porosidade excepcional, apresentavam problemas de estabilidade química (YUAN et al., 2018a). Por exemplo, a MOF-5 decompõe-se gradualmente após exposição à umidade do ar, o que limita seu uso para diversas aplicações onde sua elevada porosidade é promissora.

A estabilidade química e estrutural impacta diretamente na manutenção das funcionalidades e características de interesse para as aplicações pretendidas. Assim, as pesquisas envolvendo a estabilidade das MOFs frente as condições ambientais presentes nas aplicações de interesse precisaram se desenvolver para que o uso de MOFs em aplicações práticas pudesse se tornar possível. Os pesquisadores passaram então a investigar a estabilidade das MOFs em diferentes ambientes, buscando compreender os possíveis caminhos de decomposição para que materiais mais estáveis pudessem ser desenvolvidos (YUAN et al., 2018a).

A estabilidade das MOFs é afetada por vários fatores, incluindo o ambiente operacional, íons metálicos, ligantes orgânicos, geometria de coordenação metal-ligante, hidrofobicidade da superfície dos poros, etc (MEILI; HAI-LONG, 2020; YUAN et al., 2018a). Porém, as pesquisas demonstraram que a natureza da ligação metal-ligante influencia fortemente a estabilidade do material, de modo que, ligações de coordenação fracas e com elevada labilidade geralmente levam a formação de estruturas instáveis (MOUCHAHAM; WANG; SERRE, 2018). A força da ligação metal-ligante determina a estabilidade termodinâmica das MOFs em diversas condições ambientais (YUAN et al., 2018b).

Considerando que a força da ligação metal-ligante influencia fortemente a estabilidade da MOF o uso do princípio de Pearson como estratégia para a predição de estruturas mais estáveis possibilitou significativo avanço na produção de MOFs mais robustas. Essa teoria se baseia no fato de que a diferença de polarizabilidade entre nuvens eletrônicas de substâncias que estejam interagindo leva a combinações mais favoráveis do que outras. Em 1963, Pearson definiu espécies que possuem nuvens eletrônicas pouco polarizáveis como duras e as muito polarizáveis como macias e propôs uma regra para a predição da estabilidade de complexos formados entre ácidos e bases de Lewis, a partir de tendências de comportamento relacionadas a polarizabilidade, esta regra diz que: “ácidos duros se ligam preferencialmente a bases duras e ácidos macios preferencialmente a bases macias” (MOUCHAHAM; WANG; SERRE, 2018; PEARSON, 1963).

Compostos orgânicos oxigenados (carboxilatos) e nitrogenados com rigidez estrutural e caráter divergente são os principais ligantes utilizados na síntese de MOFs, pois podem formar fortes ligações com íons metálicos e apresentam as características necessárias para atuarem como espaçadores na construção da rede polimérica. A força da ligação e conseqüentemente a estabilidade dos compostos obtidos com esses ligantes pode ser prevista segundo a teoria de Pearson. Os ligantes orgânicos oxigenados possuem maior caráter de base dura em relação aos nitrogenados. Íons metálicos pequenos dos grupos 1 e 2, e, elementos de transição a esquerda da Tabela Periódica, particularmente em estados de oxidação elevados, são ácidos menos polarizáveis com caráter duro, logo reagem preferencialmente com ligantes oxigenados em relação aos nitrogenados. Já íons metálicos de elementos contidos a direita da série de transição formam compostos mais estáveis com os ligantes orgânicos nitrogenados, pois possuem maior caráter macio (YUAN et al., 2018a, 2018b).

Férey e colaboradores iniciaram os trabalhos com MOFs sintetizadas a partir de íons de alta valência, três séries de compostos nomeados de MIL (*do inglês* Material Institut Lavoisier) foram desenvolvidas com os íons Al^{3+} , Fe^{3+} e Cr^{3+} e os ligantes carboxilatos

1,4-benzenodicarboxilato (tereftalato) e 1,3,5-benzenotricarboxilato (trimesato). Todos os compostos obtidos nestas séries MIL-53 (SERRE et al., 2002), MIL-100 (FÉREY et al., 2004), e MIL-101 (FÉREY et al., 2005a), conforme previsto pela teoria de Pearson, apresentam maior estabilidade em relação as MOFs anteriormente produzidas com estes ligantes e íons mais polarizáveis como, Zn^{2+} e Cu^{2+} . Em 2008 MOFs de Zr^{4+} foram sintetizadas pela primeira vez, por Cavka et al. (CAVKA et al., 2008). Estes materiais atraíram considerável atenção da comunidade acadêmica a partir de 2011, quando a notável estabilidade em água e em condições ácidas destes compostos foi relatada (VALENZANO et al., 2011). A partir destes resultados um número crescente de MOFs contendo estes íons e ligantes carboxilatos foram sintetizadas levando a formação de diversos compostos com elevada estabilidade química.

Em 2006 deu-se início ao desenvolvimento de outra classe de MOFs estáveis desenvolvidas a partir do uso de espécies macias com uso de ligantes azolatos, tais como os imidazolatos, pirazolatos, triazolatos e tetrazolatos, e íons metálicos como, Zn^{2+} , Cu^{2+} , Ni^{2+} , Mn^{2+} e Ag^+ (YUAN et al., 2018a). Os exemplos mais representativos de MOFs estáveis construídas a partir de espécies macias são as estruturas zeolíticas de imidazolato (ZIFs) sintetizadas com íons Zn^{2+} e o ligante imidazolato pelo grupo do professor Omar Yaghi (PARK et al., 2006). Além disso, Long e colaboradores desenvolveram MOFs à base de triazol e pirazolato que apresentam boa estabilidade em ambientes alcalinos (CHOI; DINČÁ; LONG, 2008; DEMESSENCE et al., 2009).

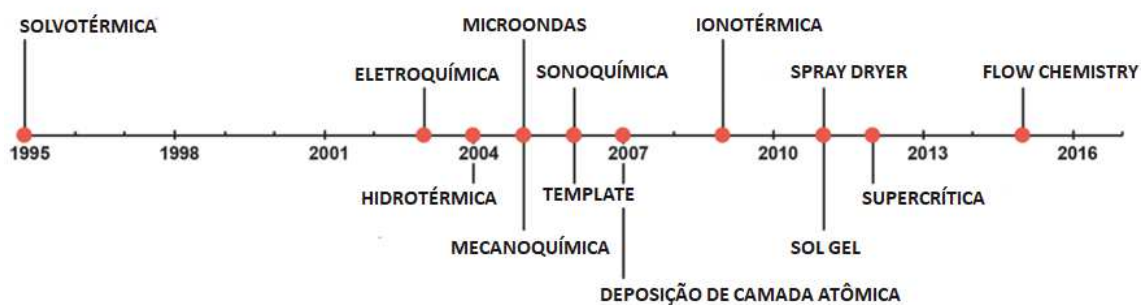
A maior compreensão acerca da estabilidade de MOFs possibilitou que melhores resultados fossem alcançados em pesquisas de aplicação em diferentes processos. A partir deste avanço outro aspecto que passou por significativo desenvolvimento foi a modulação de propriedades intrínsecas via modificações sintéticas tais como, substituição do ligante para ajuste do tamanho de poro, inserção de ligantes contendo grupos funcionais, formulação de MOFs com mais de uma espécie metálica atuando como nó da rede, modulação relativa à presença de defeitos (por ausência de ligante ou de centro metálico) e ajuste no tamanho dos cristalitos. Estas modificações podem favorecer enormemente uma propriedade desejada e por isso se tornaram uma ferramenta extremamente valiosa para melhoria de desempenho de MOFs em pesquisas aplicadas (EDDAOUDI et al., 2001; FENG et al., 2019, 2020; LU et al., 2014).

O trabalho desenvolvido por Hon Lau, Barbarao e Hill (HON LAU; BABARAO; HILL, 2013) é um exemplo do uso de modificação nas condições de síntese para melhoria de desempenho em adsorção de gás, onde a influência da substituição parcial dos íons Zr^{4+} por Ti^{4+} na capacidade de adsorção de CO_2 da MOF UiO-66(Zr) foi avaliada. A substituição foi realizada através do uso de uma mistura dos sais metálicos durante a síntese. A MOF contendo

íons Ti^{4+} apresentou um aumento de 81 % na quantidade de CO_2 adsorvida em relação ao material contendo apenas Zr^{4+} . A diferença de desempenho foi atribuída ao tamanho de poro menor da MOF bimetálica e a interação mais forte que é estabelecida entre as moléculas de CO_2 e os nós de Ti^{4+} , uma vez que ambas propriedades favorecem o fenômeno de adsorção de CO_2 .

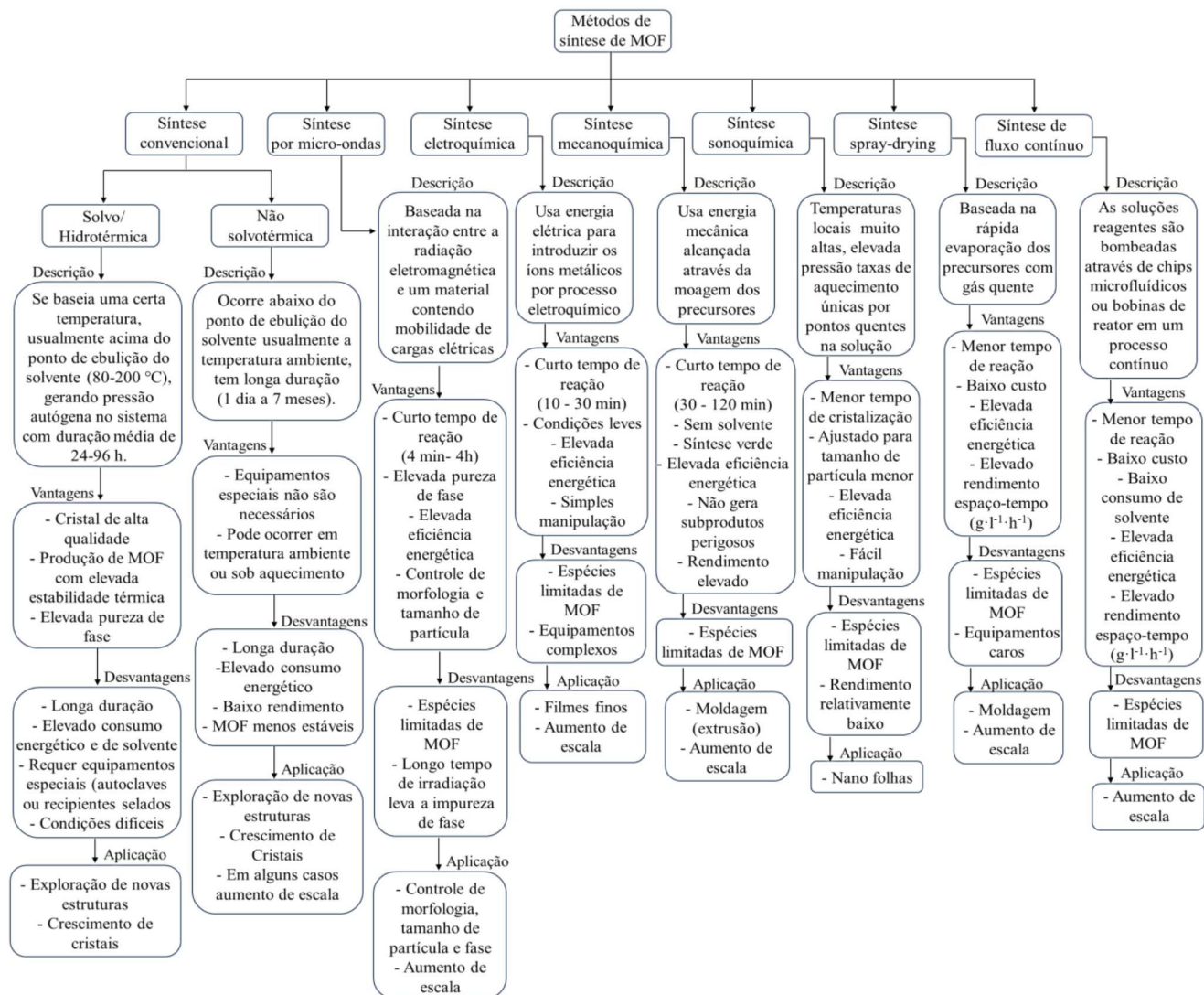
O desenvolvimento de diferentes metodologias para a síntese de MOFs ocorreu simultaneamente ao avanço das modificações sintéticas acima mencionadas. O esquema da Figura 9 ilustra a cronologia do surgimento das principais metodologias patenteadas para a síntese de MOFs. Já a Figura 10 contempla as vantagens e desvantagens das metodologias mais difundidas no preparo de MOF. A síntese solvotérmica permanece como a principal técnica de produção de MOFs apesar de apresentar desvantagens significativas como a longa duração e elevado custo operacional (MA et al., 2023; SUBUDHI; RATH; PARIDA, 2018). O desenvolvimento de diferentes técnicas de produção tem como principais objetivos a modulação de propriedades dos produtos obtidos, aumento de rendimento, redução do consumo de solventes, tornar o processo produtivo menos agressivo ao meio ambiente e baixar o custo total de produção (RUBIO-MARTINEZ et al., 2017).

Figura 9 – Cronologia do surgimento das principais metodologias patenteadas para a síntese de MOFs.



Fonte: Adaptada de RUBIO-MARTINEZ et al. (2017).

Figura 10 – Esquema ilustrativo das principais metodologias de síntese de MOF e suas características.

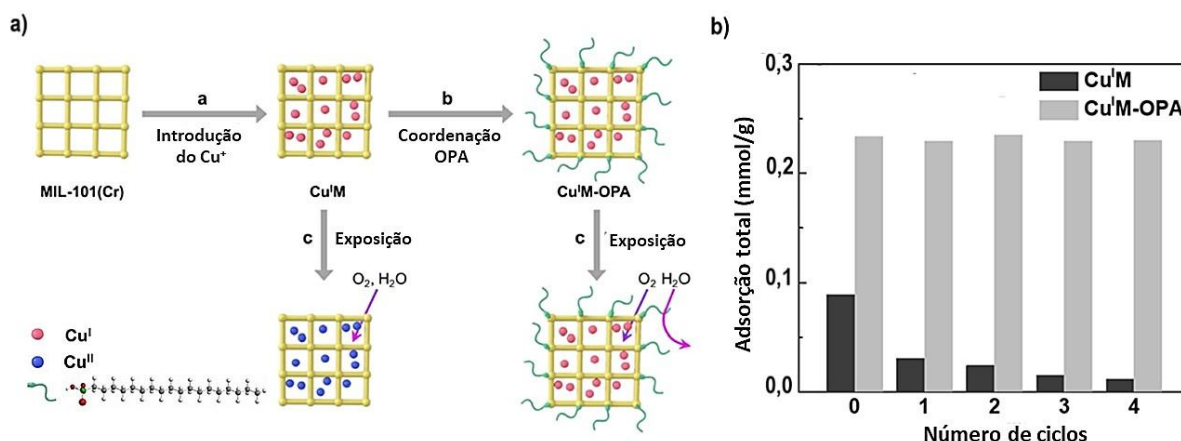


Fonte: Adaptada de YULIA et al. (2021).

O esforço crescente para tornar as MOFs soluções aplicáveis para a melhoria de processos industriais e a possibilidade única de modulação destes materiais levou ao desenvolvimento de diversas modificações pós-sintéticas (PSM). Estas modificações ocorrem após a obtenção da MOF e podem ser introduzidas diretamente na estrutura do material, nos nós ou nos espaçadores, ou em sua superfície. Exemplos de modificações diretas na estrutura seriam a substituição parcial dos sítios metálicos, a troca de espécies coordenadas em sítios metálicos insaturados e a funcionalização do ligante. Já modificações baseadas em interações na superfície da MOF seriam por exemplo, a impregnação com espécies metálicas e o recobrimento da MOF (DERIA et al., 2014; HE et al., 2023; KALAJ; COHEN, 2020; KIRCHON et al., 2018).

Shen e colaboradores (SHEN et al., 2022) publicaram um trabalho onde estratégias de modificação pós-sintética foram utilizadas para melhorar o desempenho da MIL-101(Cr) na adsorção de tiofeno em uma mistura de isoctano, tiofeno (550 ppm) e água (300 ppm). Os autores impregnaram a MOF com íons de Cu^+ a fim de promover um processo de quimissorção de tiofeno com intuito de aumentar a capacidade adsortiva do adsorvente. A capacidade adsortiva do material contendo íons Cu^+ adsorvidos na superfície da MIL-101(Cr) foi 208 % maior em relação a MOF pura na ausência de água. Contudo, os íons Cu^+ sofrem oxidação a Cu^{2+} em presença de oxigênio e água, assim os autores realizaram uma segunda modificação pós-sintética com objetivo de tornar a MOF mais hidrofóbica aumentando a estabilidade dos íons Cu^+ . O ácido octadecilfosfônico (OPA) foi adicionado a MOF por uma técnica de recobrimento onde a MIL-101(Cr) foi agitada por 5 min a cada 2 h durante 24 h em uma solução etanólica de OPA 5 mmol/L, para promover a coordenação do OPA nos sítios instaurados de Cr da MOF. O produto obtido manteve a capacidade adsortiva praticamente inalterada em relação ao compósito contendo apenas Cu^+ , com manutenção da capacidade adsortiva em cinco ciclos de adsorção/dessorção e com os íons Cu^+ preservados durante o período de avaliação de um mês. A Figura 11 ilustra esquematicamente as modificações que foram realizadas e a diferença de desempenho do material dopado apenas com Cu^+ em relação ao que continha também o recobrimento hidrofóbico OPA na presença de 300 ppm de água.

Figura 11 – a) Representação esquemática das modificações pós-sintéticas realizadas na MIL-101(Cr) e a resposta de cada amostra mediante exposição ao ar e a água; b) Adsorção total de tiofeno na presença de 300 ppm de água em ciclos sucessivos de adsorção/dessorção das amostras Cu^IM e Cu^IM-OPA.



Fonte: Adaptada de SHEN et al. (2022).

Embora o avanço sobre a síntese de MOF nas últimas três décadas tenha sido extraordinário, ainda existem vários desafios na formulação desses materiais. Pequenas alterações nos parâmetros de síntese, como tipo de solvente, pH, concentração de precursores, presença de um cosolvente, temperatura e tempo de reação, podem alterar as propriedades estruturais e químicas da MOF obtida e, em alguns casos, MOFs completamente diferentes podem se formar (CARREON; VENNA, 2018). Apesar da aparente simplicidade da síntese modular, um dos maiores desafios na preparação de novas MOFs reside na otimização das condições de reação. Para que se obtenha as propriedades desejadas da MOF relatada, é necessário um grande número de reações experimentais com variação sistemática dos parâmetros de síntese. Em alguns casos, a síntese da MOF também resulta na formação de subprodutos indesejados que comprometem a qualidade do produto de interesse.

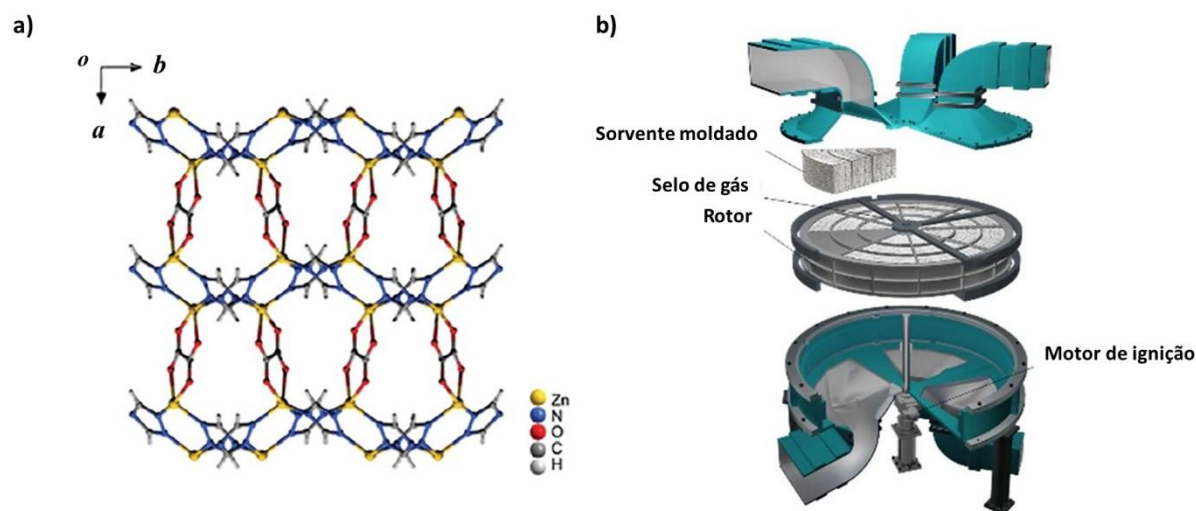
Apesar dos desafios existentes na produção de MOFs, principalmente na escala requerida por muitas aplicações industriais (toneladas), uma ampla variedade de redes metalorgânicas já é produzida comercialmente e avanços muito significativos foram alcançados. A BASF foi pioneira na produção industrial de MOF, estabelecendo colaboração com o professor Omar Yaghi ainda na década de 1990. Atualmente existe um número significativo de *startups* produzindo MOF em diferentes países do mundo (PAUL et al., 2023). Em 2012 a MOF Technologies foi fundada para a comercialização de MOFs produzidas por processos mecanoquímicos, uma metodologia de síntese que leva a altos rendimentos com

quantidades muito menores de solventes orgânicos. Em cooperação com a *Decco Worldwide Post-Harvest Holdings*, a *MOF Technologies* lançou em 2016 o produto *TruPick* que contém uma MOF que libera de maneira controlada o 1-metilciclopropeno (MCP) adsorvido em seus poros no ar úmido (CARO, 2018). O MCP desorvido liga-se fortemente aos receptores de etileno de frutas como maçã ou pera impedindo que esta substância, liberada durante a maturação, atue como um autocatalisador que acelera o processo de amadurecimento. Em 2016, a *NuMat Technologies* anunciou o lançamento de sua primeira linha de produtos ION-X, para armazenamento de gases tóxicos como arsênico, fosfina e trifluoreto de boro usados na indústria eletrônica. Os gases são armazenados em cilindros contendo a MOF com os gases adsorvidos sob pressão subatmosférica (FAUST, 2016). No Brasil em 2022 foi fundada a MOF Tech Pesquisa Desenvolvimento LTDA, primeira *Startup* para produção de MOF que entrega soluções para captura de carbono, adsorção de gás e produção de alimentos (STARTUP MOF Tech, 2023).

Em outubro de 2023 a empresa *Svante Technologies Inc.* assinou um acordo de fornecimento comercial com a BASF, que prevê a produção de várias centenas de toneladas por ano da CALF-20, Figura 12. Os resultados da pesquisa desenvolvida a partir da aplicação desta MOF para a captura de CO₂ publicados na revista *Science*, em dezembro de 2021 (LIN et al., 2021), demonstraram a resistência única da CALF-20 à oxidação e ao vapor de água, que permite que o CO₂ seja capturado a um baixo custo. O projeto desenvolvido por Hovington e colaboradores contemplou o escalonamento da síntese para bateladas de 300 kg e testes de adsorção de CO₂ em diferentes escalas (HOVINGTON et al., 2022). O escalonamento de síntese passou por 3 etapas, na primeira uma batelada de 300 g foi sintetizada levando a obtenção do produto almejado, em seguida um processo similar foi realizado para produzir de 4–5 kg de MOF, e por fim a BASF aplicou uma tecnologia própria para produzir mais de uma tonelada de CALF-20 em bateladas de 300 kg. O teste de adsorção em escala piloto em um reator que simula a máquina de adsorção rotativa da *Svante* demonstrou a possibilidade de reutilização da MOF em mais de 120 mil ciclos com capacidade de adsorção de 0,1 tonelada por dia (TPD) de CO₂. A primeira máquina rotativa *Svante* contendo uma MOF como adsorvente com capacidade de adsorção de 1 TPD de CO₂ foi então construída e demonstrou capacidade de 8,0 – 9.5 TPD/m³. Este acordo marca a transposição de uma barreira que limitava a aplicação de MOFs em processos de separação de gases. O advento das MOFs e dos investimentos devotados a inserção destes materiais no setor industrial, foi marcado também pelo crescimento de opositores que argumentam que, as barreiras à concretização de soluções

baseadas em MOFs são intransponíveis, contudo, o projeto da CALF-20 demonstra que a utilização de MOFs como solução para questões desafiadoras é possível.

Figura 12 – a) Vista ortogonal da estrutura cristalina da CALF-20 mostrando a pilarização das camadas de triazolato de zinco por ânions oxalato; b) Máquina de adsorção rotativa compacta VeloxoTherm™ da Svante usando sorvente sólido moldado.



Fonte: Adaptada de LIN et al. (2021) e HOVINGTON et al. (2022).

1.4.1 Redes Metalorgânicas em Dessulfurização Adsorativa

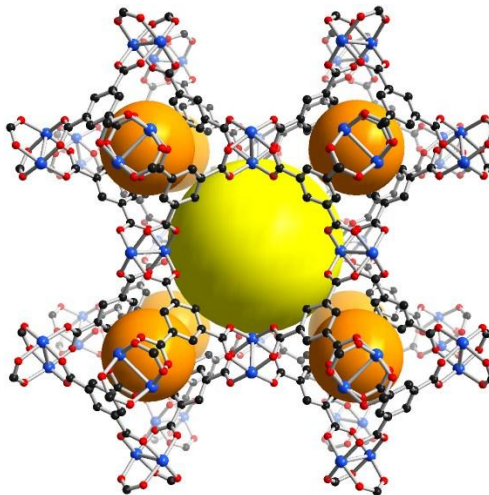
A literatura reporta um número significativo de trabalhos teóricos e experimentais que abordam o uso de redes metalorgânicas como adsorvente no tratamento de compostos sulfurados (BAREA; MONTORO; NAVARRO, 2014; BOBBITT et al., 2017; LI; SCULLEY; ZHOU, 2012; SHAH; TSAPATSIS; SIEPMANN, 2017; SILVA et al., 2015; WALES et al., 2015; WANG; LUSTIG; LI, 2018). A grande maioria destes trabalhos é voltada à indústria petroquímica e têm como objetivos a otimização de processos relacionados à purificação de combustíveis fósseis líquidos e gasosos (DU; YANG; XU, 2019; MORITA et al., 2020; TIAN et al., 2015; WU et al., 2014, 2018; ZHANG et al., 2012).

Considerando os compostos sulfurados que são encontrados no gás natural, tem-se que os estudos de remoção de H_2S contemplam a maior parcela das pesquisas envolvendo ADS com uso de MOF (ALIVAND et al., 2019; BHATT et al., 2017; GUPTA et al., 2022; JOSHI et al., 2018; LIU et al., 2017; MOHIDEEN et al., 2017; SÁNCHEZ-GONZÁLEZ et al., 2018; VELLINGIRI; DEEP; KIM, 2016; ZÁRATE et al., 2019). Contudo, trabalhos que abordam a utilização de MOFs para a remoção seletiva de outros compostos sulfurados como, metanotiol

(MeSH) (MA et al., 2016, 2018a; MORITA et al., 2017; TAHERI; BABAKHANI; TOWFIGHI, 2017; ZHANG et al., 2023), etanotiol (EtSH) (LI et al., 2015; WANG et al., 2014), 1-propanotiol (1-PrSH) (SUN et al., 2017a; WANG; FAN; JIA, 2014), t-butilmercaptana (TBM) (CHEN et al., 2015a), sulfeto de carbonila (COS) (ZHAO et al., 2022), dimetil sulfeto (DMS) (DENG et al., 2018; LI et al., 2015) e dimetil dissulfeto (DMDS) (DENG et al., 2018; SUN et al., 2017a), também são relatados. Em grande parte destes trabalhos os resultados alcançados pelas MOFs superam adsorventes convencionais.

A MOF HKUST-1 construída a partir de íons Cu^{2+} e ligantes trimesatos (Figura 13) (CHUI et al., 1999), foi uma das primeiras a ser investigada em ADS que demonstrou capacidade de adsorção notavelmente alta para vários compostos organosulfurados (LIU et al., 2012; VELLINGIRI; DEEP; KIM, 2016). Seu desempenho é principalmente atribuído ao mecanismo de adsorção que ocorre através de uma forte interação entre o sítio metálico e o enxofre presente nas moléculas organosulfuradas (DENG et al., 2018; LIU et al., 2017; VELLINGIRI; DEEP; KIM, 2016), além é claro da elevada área superficial e densidade de sítios ativos. Contudo, embora a HKUST-1 apresente excelente capacidade adsortiva e seletividade em relação a compostos contendo enxofre, seu uso em aplicações práticas é limitado por sua baixa estabilidade hidrolítica e mecanismo de adsorção que usualmente leva a sua decomposição com formação de CuS (CHEN et al., 2015a; LI et al., 2015; MA et al., 2018b; MORITA et al., 2017).

Figura 13 – Estrutura cristalina da HKUST-1 ativada vista ao longo do eixo cristalográfico *b*. Código de cores: preto (C), vermelho (O), azul (Cu), esfera amarela (poro maior), esfera laranja (poro menor). Os átomos de hidrogênio foram omitidos para melhor visualização.



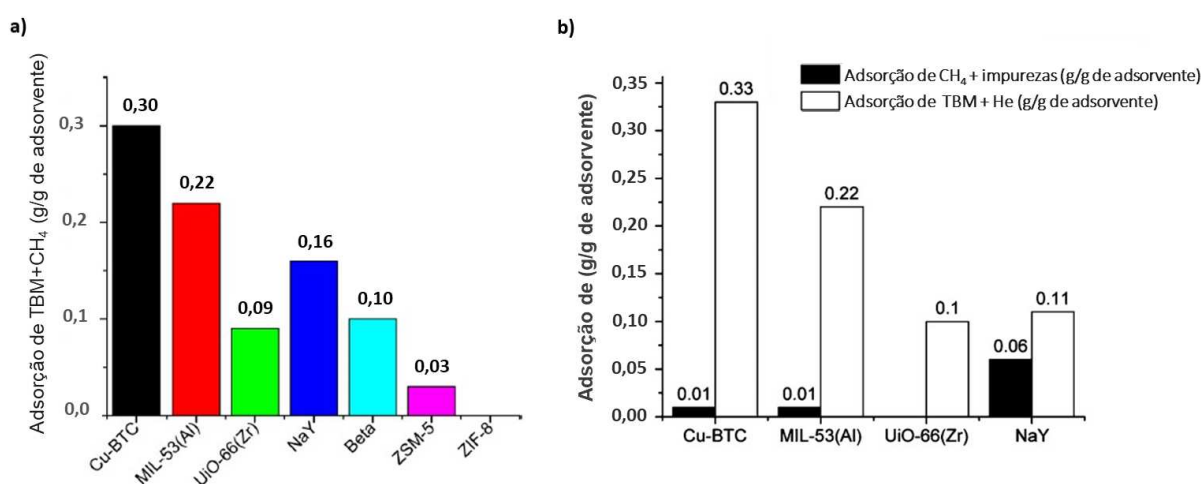
Fonte: Adaptada de BOEHLE (2023).

Conforme mencionado no tópico de mecanismos de dessulfurização, dentro da ADS a fisissorção é vantajosa em relação a quimissorção devido a possibilidade de regeneração do adsorvente com baixo custo energético, reduzindo conseqüentemente, o custo do processo de purificação. A possibilidade de reutilização do adsorvente é uma das principais vantagens do processo de ADS, assim pesquisas sobre o uso de MOFs na fisissorção de compostos sulfurados são extremamente relevantes. Trabalhos envolvendo o uso de MOFs em ciclos sucessivos de adsorção/dessorção são encontrados na literatura em maior abundância para organosulfurados característicos de combustíveis fósseis líquidos (tiofeno, benzotiofeno e dibenzotiofeno) e H₂S (SAHA; VEDACHALAM; DALAI, 2021), já para compostos sulfurados presentes no gás natural em menor concentração o número de trabalhos disponíveis é significativamente menor (SONI CASTRO et al., 2023a). Apesar do número de estudos acerca do uso de MOF como adsorvente regenerável na ADS de compostos organosulfurados presentes no gás natural ser menor, os trabalhos publicados apresentam resultados promissores.

No trabalho desenvolvido por Chen e colaboradores (CHEN et al., 2015a) quatro MOFs (UiO-66(Zr), MIL-53(Al), HKUST-1 e ZIF-8) e três zeólitas comercialmente vendidas como adsorventes (NaY, Beta e ZSM-5) foram testadas para adsorção seletiva de *t*-butilmercaptana (TBM), na concentração de 60 ppm, em presença de CH₄ e traços de impurezas. Os materiais UiO-66(Zr), MIL-53-(Al) e NaY apresentaram os melhores resultados. A HKUST-1 apresenta a maior captação de TBM e é seletiva frente ao CH₄, todavia neste caso ocorre um processo de quimissorção que leva a sua degradação, o que limita seu uso. A segunda maior capacidade de

armazenamento é da MIL-53(Al) que também é seletiva para TBM frente a metano e impurezas, mas apresenta perda de cerca de 5 % de sua capacidade inicial a cada ciclo subsequente após o primeiro, devido a mudanças em sua estrutura cristalina. Os materiais UiO-66(Zr) e NaY apresentaram capacidades semelhantes de adsorção de TBM (Figura 15/Figura 14a), porém a UiO-66(Zr) é significativamente mais seletiva em relação ao TBM do que a NaY (Figura 14b), o que a torna um composto promissor para aplicações práticas envolvendo o gás natural em nível de gasoduto, que contém água e outros traços de impurezas que competiriam com a adsorção de TBM.

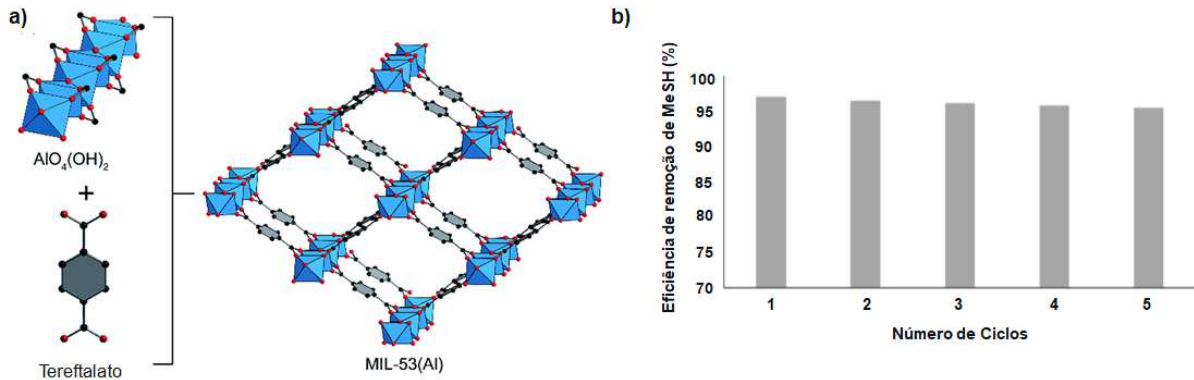
Figura 14 a) Quantidade adsorvida de TBM para diferentes adsorventes em um modelo de simulação de gás natural (60 ppm de TBM em CH₄) a 1 atm e 35 °C; b) Quantidade adsorvida de CH₄ contendo traços de impurezas e de TBM (60 ppm de TBM em He) a 35 °C.



Fonte: Adaptada de CHEN et al. (2015a).

Taheri, Babakhani e Towfighi utilizaram a MIL-53(Al), construída a partir de íons Al³⁺ e ligantes tereftalatos (Figura 15a), para adsorção de metanotiol (MeSH) (TAHERI; BABAKHANI; TOWFIGHI, 2017). Testes de adsorção de componente único foram realizados com MeSH e CH₄. A capacidade adsortiva de MeSH exibida pela MIL-53(Al) foi elevada (9 mmol/g) superando diversos adsorventes comerciais (zeólitas e carvões ativados). Múltiplos ciclos de adsorção e dessorção mostraram que a adsorção de MeSH na MIL-53(Al) foi altamente reversível com uma eficiência de dessorção de até 95 % através da aplicação de uma metodologia de ativação baseada na redução de pressão em temperatura ambiente. A capacidade adsortiva foi mantida praticamente inalterada ao longo de cinco ciclos (Figura 15b).

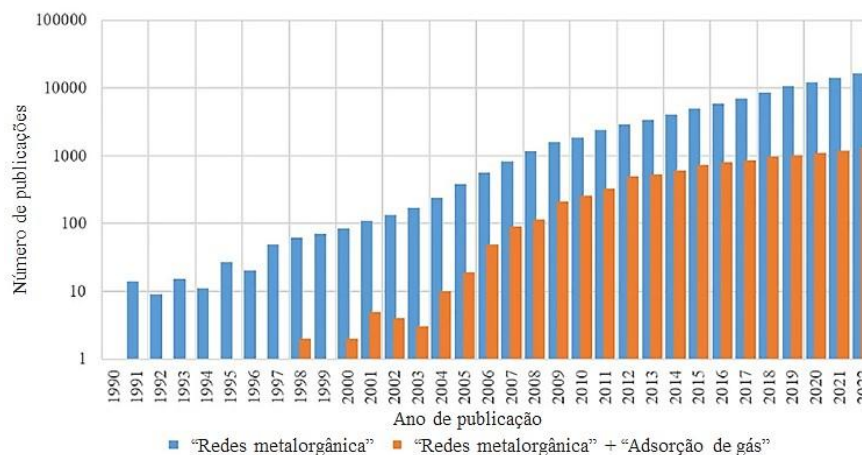
Figura 15 – a) Estrutura tridimensional da MIL-53(Al) construída a partir da SBU $\text{AlO}_4(\text{OH})_2$ e do ligante tereftalato; b) Eficiência de remoção de MeSH em sucessivos ciclos de adsorção/dessorção pela MIL-53(Al).



Fonte: Adaptada de NGUYEN et al., (2019) e TAHERI; BABAKHANI; TOWFIGHI (2017).

A literatura é vasta em trabalhos envolvendo a utilização de MOFs como adsorventes regeneráveis para separação de misturas gasosas, com resultados promissores em estudos que simulam diversos processos industriais (Figura 16). A pesquisa acerca do potencial das MOFs para remoção de contaminantes do gás natural passou por um desenvolvimento extraordinário nas últimas duas décadas. Contudo, a literatura ainda carece de estudos que investiguem processos de captação de contaminantes sulfurados presentes em menores concentrações e que sejam desenvolvidos em condições mais próximas àquelas encontradas nas plantas de processamento de gás natural. O desenvolvimento de pesquisas em condições mais realísticas pode se dar tanto pela investigação de novas MOFs com propriedades químicas e estruturais que as tornem adequadas para adsorção de compostos sulfurados, quanto também por utilização de materiais já reportados.

Figura 16 – Número de publicações sobre adsorção de gás em estruturas metalorgânicas entre 1990 e agosto de 2022. As palavras-chave de pesquisa “rede metalorgânicas” e “rede metalorgânica” + “adsorção de gás” foram usadas no *Web of Science*.



Fonte: Adaptado de SIU et al. (2023).

Conforme mencionado, um número ilimitado de MOFs com propriedades químicas e estruturais distintas pode ser desenvolvido. Além disso, a quantidade expressiva de estruturas já reportadas possibilita que diferentes materiais promissores para a captura de compostos sulfurados sejam encontrados. Porém, para que adsorventes realmente aplicáveis ao processo industrial sejam desenvolvidos é necessário que alguns aspectos fundamentais sejam considerados, como por exemplo, a estabilidade frente as condições usualmente presentes nas plantas de processamento de gás natural e a relação custo-eficácia do adsorvente.

A etapa de remoção de compostos sulfurados da corrente de gás ácido geralmente ocorre em presença de água e o meio possui caráter levemente ácido devido ao contato do CO_2 e H_2S residuais com a água (SPEIGHT, 2019e). Assim é fundamental que o adsorvente seja estável em meio ácido e em presença de água. O custo de síntese é outro critério de extrema relevância, pois impacta diretamente a relação de custo-benefício do adsorvente, de modo que materiais com custo de produção significativamente elevados dificilmente são competitivos frente aos adsorventes comercialmente disponíveis. MOFs não regeneráveis após o primeiro ciclo de adsorção também são menos atrativas, pois o desenvolvimento de adsorventes recicláveis melhora de maneira significativamente a eficiência do processo tanto sobre o aspecto econômico quanto ambiental. Assim, é importante que estes parâmetros sejam considerados no desenvolvimento e aplicação de MOFs para utilização em ADS. A Tabela 2 contém diferentes MOFs reportadas que foram investigadas evidenciando as características mais relevantes que foram utilizadas para a seleção de materiais promissores para este trabalho.

Tabela 2 – Materiais investigados para uso em dessulfurização adsortiva de compostos sulfurados do gás natural.

(continua)

MOF	Metal	Ligante	Área BET (m ² /g) ^a	Custo Metal (R\$) ^b	Custo Ligante (R\$) ^b	Estabilidade Hidrolítica	Uso em ADS ^c	Características Indesejáveis em ADS
(1) MOF-5	Zn(NO ₃) ₂ ·6H ₂ O		2300	4,52	3,28	Instável	H ₂ S	Não regenerável em ADS de H ₂ S
(2) IRMOF-3	Zn(NO ₃) ₂ ·6H ₂ O		-	4,52	159,60	Instável	H ₂ S, EtSH e DMS	Não regenerável em ADS de H ₂ S e EtSH
(3) Ni-bpb	Ni(CH ₃ COO) ₂ ·6H ₂ O		1600	8,54	p.i.	Estável	-	-
(4) Zn-bpb	Zn(ClO ₄) ₂ ·6H ₂ O		2200	8,85	p.i.	Estável	-	-
(5) CPO-Ni	Ni(NO ₃) ₂ ·6H ₂ O		1423	5,54	1.405,40	Estabilidade moderada	SO ₂	-

Tabela 2 – Materiais investigados para uso em dessulfurização adsortiva de compostos sulfurados do gás natural.

(continuação)

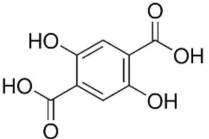
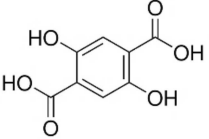
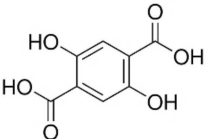
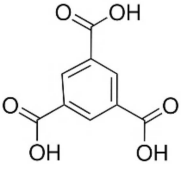
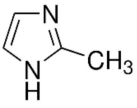
(6) CPO-Zn	Zn(NO ₃) ₂ ·4H ₂ O		920	4,52	1.405,40	Estabilidade moderada	H ₂ S e SO ₂	Não regenerável em ADS de H ₂ S
(7) CPO-Mg	Mg(NO ₃) ₂ ·6H ₂ O		1206	2,92	1.405,40	Instável	H ₂ S e SO ₂	-
(8) CPO-Co	Co(NO ₃) ₂ ·6H ₂ O		835	4,52	1.405,40	Estabilidade moderada	SO ₂ ,	-
(9) HKUST-1	Cu(NO ₃) ₂ ·3H ₂ O		1504	4,52	34,24	Instável	H ₂ S, MeSH, EtSH, 1-PrSH, TBM, DMS e DMDS	Não regenerável em ADS de H ₂ S MeSH, EtSH, 1-PrSH e TBM
(10) ZIF-8	Zn(NO ₃) ₂ ·6H ₂ O		1528	4,52	9,00	Estável	H ₂ S, TBM e EtSH	Desempenho muito baixo para H ₂ S e TBM

Tabela 2 – Materiais investigados para uso em dessulfurização adsortiva de compostos sulfurados do gás natural.

(continuação)

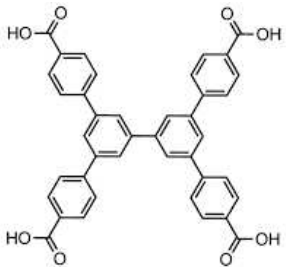
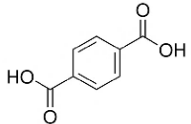
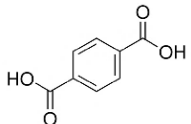
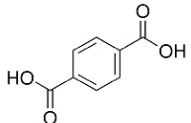
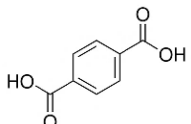
(10) NOTT-202 ^a	$\text{In}(\text{NO}_3)_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$		2220	171,20	p.i.	Estável	SO_2	-
(12) MIL-53(Cr)	$\text{Cr}(\text{NO}_3)_2 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$		1500 ^d	6,11	3,28	Estável	H_2S	-
(13) MIL-53(Al)	$\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$		1329	4,82	3,28	Estável	H_2S , MeSH e TBM	Perda de capacidade em ciclos sucessivos de ADS de H_2S e TBM
(14) MIL-53(Fe)	$\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$		15	4,44	3,28	Estabilidade moderada	H_2S	Não regenerável em ADS de H_2S
(15) MIL-47(V)	VCl_3		930	102,50	3,28	Estável	H_2S	-

Tabela 2 – Materiais investigados para uso em dessulfurização adsortiva de compostos sulfurados do gás natural.

(continuação)

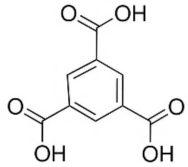
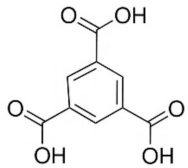
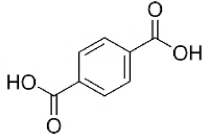
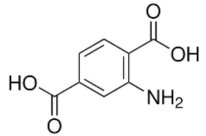
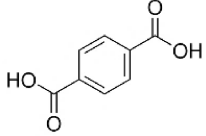
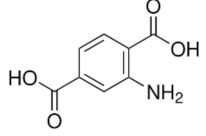
(16) MIL-100(Fe)	$\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$		1920	3,80	34,24	Estabilidade moderada	H_2S	Não regenerável em ADS de H_2S
(17) MIL-100(Cr)	$\text{Cr}(\text{NO}_3)_2 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$		3100	6,11	34,24	Estável	H_2S	-
(18) MIL-101(Cr)	$\text{Cr}(\text{NO}_3)_2 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$		3409	6,11	328,00	Estável	H_2S	-
(19) MIL-101(Cr)- NH_2	$\text{Cr}(\text{NO}_3)_2 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$		2096	6,11	15.960,00	Estável	H_2S	A presença do grupo $-\text{NH}_2$ favorece a adsorção de CO_2
(20) MIL-125(Ti)	$\text{Ti}(\text{OiPr})_4$		1639	2,92	328,00	Estável	H_2S	
(21) MIL-125(Ti)- NH_2	$\text{Ti}(\text{OiPr})_4$		1612	2,92	159,60	Estável	H_2S	A presença do grupo $-\text{NH}_2$ favorece a adsorção de CO_2

Tabela 2 – Materiais investigados para uso em dessulfurização adsortiva de compostos sulfurados do gás natural.

(continuação)

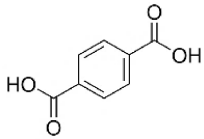
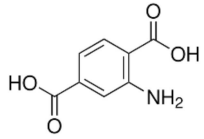
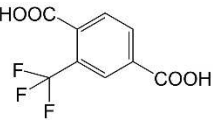
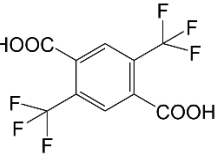
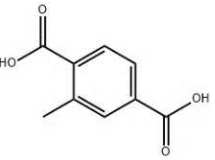
(22) UiO-66(Zr)	ZrOCl ₂ · 8H ₂ O		1322	22,45	328,00	Estável	H ₂ S e TBM	-
(23) UiO-66(Zr)-NH ₂	ZrOCl ₂ · 8H ₂ O		1097	22,45	15.960,00	Estável	H ₂ S	A presença do grupo -NH ₂ favorece a adsorção de CO ₂
(24) UiO-66(Zr)-CF ₃	ZrOCl ₂ · 8H ₂ O		815	22,45	p.i.	Estável	-	-
(25) UiO-66(Zr)-(CF ₃) ₂	ZrOCl ₂ · 8H ₂ O		630	22,45	p.i.	Estável	-	-
(26) UiO-66(Zr)-CH ₃	ZrOCl ₂ · 8H ₂ O		760	22,45	18.000,00	Estável	-	-

Tabela 2 – Materiais investigados para uso em dessulfurização adsortiva de compostos sulfurados do gás natural.

(continuação)

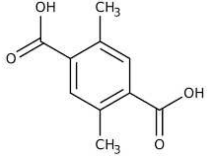
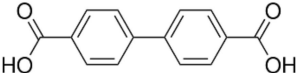
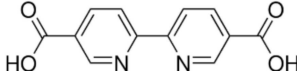
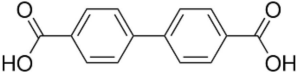
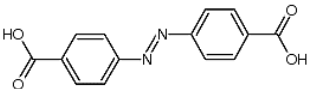
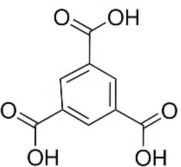
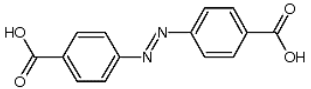
(27) UiO-66(Zr)-(CH ₃) ₂	ZrOCl ₂ · 8H ₂ O		790	22,45	p.i.	Estável	-	-
(28) UiO-67(Zr)	ZrCl ₄		3000	24,46	674,40	Estabilidade moderada	-	-
(29) UiO-67(Zr)-bipy	ZrCl ₄		2500	24,46	8.105,00	Instável	H ₂ S	-
(30) MIL-140C	ZrCl ₄		670	24,46	674,40	Estável	-	-
(31) MIL-140D	ZrCl ₄		701	24,46	p.i.	Estável	-	-
(32) MOF-808(Zr)	ZrOCl ₂ · 8H ₂ O		2060	22,45	34,24	Estável	-	-
(33) Zr-Azo-BDC	ZrOCl ₂ · 8H ₂ O		3200	22,45	p.i.	Estável	-	-

Tabela 2 – Materiais investigados para uso em dessulfurização adsortiva de compostos sulfurados do gás natural.

(continuação)

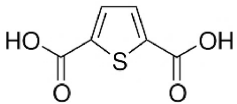
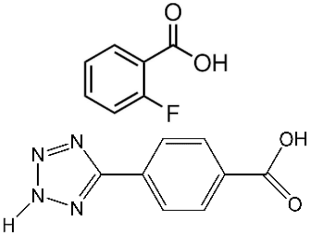
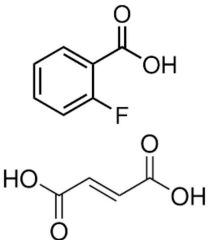
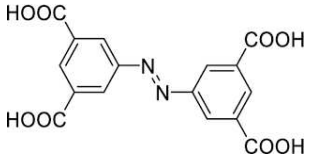
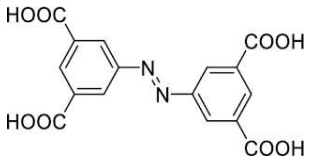
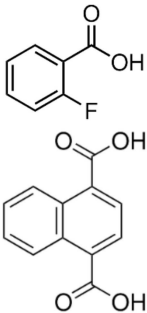
(34) MIL-53-TDC (Al)	$\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$		1150	4,05	50,04	Estável	H_2S	-
(35) Y-FTZB-fcu-MOF	$\text{Y}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$		1310	39,82	32,40/p.i	Estável	H_2S	-
(36) Y-fum-fcu-MOF	$\text{Y}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$		691	39,82	32,40/ 1,70	Estável	H_2S	-
(37) Ga-soc-MOF	$\text{Ga}(\text{NO}_3)_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$		1350	170,44	806.000,00	Estável	H_2S	-
(38) Al-soc-MOF	$\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$		1500	482,20	8.060,00	Estável	H_2S	-

Tabela 2 – Materiais investigados para uso em dessulfurização adsortiva de compostos sulfurados do gás natural.

(conclusão)

(39) Y-1,4-NDC-fcu-MOF	$Y(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$		546	39,82	32,40/p.i.	Estável	H_2S	-
-------------------------------	-------------------------	---	-----	-------	------------	---------	--------	---

Fonte: Elaborada pela autora (2024).

Legenda: ^aValor de área superficial específica calculada pela equação de Brunauer Emmett Teller segundo as referências: **(1)** (PEPLOW, 2015); **(3)**, **(4)** (GALLI et al., 2010); **(5)**, **(8)** (GRANT GLOVER et al., 2011); **(6)**, **(7)**, **(22)**, **(23)** (LIU et al., 2017); **(9)**, **(10)**, **(13)** (CHEN et al., 2015a) **(11)** (YANG et al., 2013); **(12)** (SERRE et al., 2002); **(14)** (GORDON; KAZEMIAN; ROHANI, 2015; ISRAELSON, 2004); **(15)** (BARTHELET et al., 2002); **(16)** (SEO et al., 2012); **(17)** (FÉREY et al., 2004); **(18)**, **(19)**, **(20)**, **(21)** (JOSHI et al., 2018); **(24)**, **(25)**, **(26)**, **(27)** (YU et al., 2015); **(28)** (SCHAATE et al., 2011); **(29)** (NICKERL et al., 2014); **(30)**, **(31)** (GUILLERM et al., 2012); **(32)** (FURUKAWA et al., 2014); **(33)** (HOANG et al., 2015); **(34)** (TSCHENSE et al., 2017); **(35)**, **(36)**, **(39)** (BHATT et al., 2017); **(37)**, **(38)** (BELMABKHOUT et al., 2018). ^bValor calculado para 5 g de reagente considerando a opção com menor custo e pureza entre 97-99%, disponível no site da Sigma Aldrich. ^cContaminantes sulfurados do GN ou derivado de sua combustão (SO_2) para os quais há estudo com uso da MOF em ADS segundo as referências: **(1)** (HUANG; LIU; KANG, 2012) **(2)**(WANG et al., 2014) **(3)**, **(4)** (GALLI et al., 2010) **(5)**, **(6)**, **(7)**, **(8)** (GRANT GLOVER et al., 2011); **(6)**, **(7)**, **(10)**, **(13)**, **(16)**, **(18)**, **(22)**, **(23)** (LIU et al., 2017); **(9)**, **(10)**, **(13)**, **(22)** (CHEN et al., 2015a); **(9)** (DENG et al., 2018; LI et al., 2015; MORITA et al., 2020); **(10)** (PERALTA et al., 2012); **(11)** (YANG et al., 2013); **(12)**, **(13)**, **(14)**, **(15)**, **(17)** (HAMON et al., 2009); **(13)** (TAHERI; BABAKHANI; TOWFIGHI, 2017); **(18)** (ALIVAND et al., 2019); **(18)**, **(19)**, **(20)**, **(21)**, **(22)**, **(23)** (JOSHI et al., 2018); **(29)** (NICKERL et al., 2014); **(34)** (ZÁRATE et al., 2019); **(35)**, **(36)**, **(39)** (BHATT et al., 2017); **(37)**, **(38)** (BELMABKHOUT et al., 2018). p.i. Produto indisponível no site da Sigma Aldrich.

A pesquisa por artigos científicos relevantes na área de adsorção de compostos sulfurados relacionados ao gás natural foi a fonte de triagem prévia para a seleção das MOFs a serem investigadas. A busca por estudos de estabilidade hidrolítica foi realizada de modo paralelo para que se pudesse avaliar se os materiais que apresentavam bom desempenho na captação de compostos sulfurados possuíam também estabilidade em presença de umidade. O estabelecimento deste critério como fundamental durante a seleção se deve ao fato de que a instabilidade hidrolítica é um fator limitante característico de muitas MOFs. Por exemplo, a IRMOF-3 (EDDAOUDI et al., 2002) que é isoestrutural a MOF-5, porém contém o ligante tereftalato funcionalizado com o grupo amino, é um exemplo de MOF com boa capacidade adsortiva de H₂S, EtSH e DMS (WANG et al., 2014) que foi desconsiderada por possuir baixa estabilidade hidrolítica (GUO et al., 2015).

A viabilidade sintética, conforme mencionado, é outro aspecto primordial. Materiais sintetizados a partir de metodologias complexas, que envolvam muitas etapas, consumo elevado de solventes orgânicos, uso de substâncias muito perigosas e condições de síntese muito específicas, usualmente elevam o custo de produção de maneira muito significativa, inviabilizando o uso do material ainda que este apresente elevada capacidade adsortiva para a aplicação de interesse. Outro aspecto que deve ser considerado é a disponibilidade comercial dos reagentes de partida. Por exemplo, as MOFs NOTT-202^a (YANG et al., 2012) e Ni-(bpb) (GALLI et al., 2010) apresentaram bons resultados na adsorção de tiofeno (GALLI et al., 2010; YANG et al., 2013), possuem boa estabilidade química e são hidrofóbicas, o que minimiza os efeitos de competição da água pelos sítios ativos do adsorvente, contudo, em ambos os casos os ligantes apresentam custos muito elevados com menor disponibilidade de fornecedores. No Brasil, estes ligantes não são comercializados por fornecedores nacionais e os comercializadores internacionais os disponibilizam em pequenas quantidades, inviabilizando a utilização em escala industrial.

Existem MOFs que são muito estudadas na adsorção de gases apresentando bons resultados, seus processos de síntese são viáveis e seus insumos são comercialmente disponíveis no Brasil, porém apresentam custo muito elevado. Nestes casos é preciso que se faça uma análise detalhada a fim de se estimar se o desempenho do material o tornaria realmente vantajoso frente a adsorventes que apresentam menor custo. Por exemplo, a família das MOFs CPO (ou MOF-74), que são constituídas pelo ligante 2,5-dihidroxi-1,4-benzenodicarboxilato e os íons Co²⁺, Mg²⁺, Ni²⁺ e Zn²⁺; ela é amplamente estudada em adsorção de substâncias gasosas, contudo o valor do ligante orgânico é muito elevado quando comparado a outros ligantes utilizados na síntese de MOFs (Tabela 2). Neste caso, ainda que a literatura reporte trabalhos

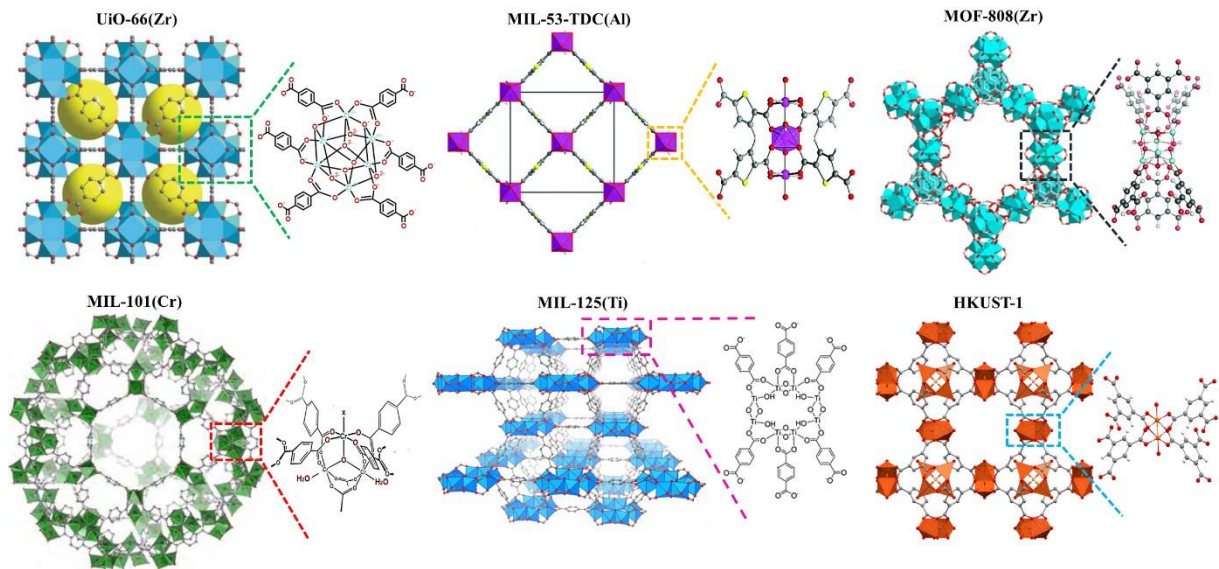
com melhoria no processo produtivo destas MOFs através da redução do custo energético, uso de solvente limpo (água) e aumento de rendimento (LIN et al., 2020), a produção destes materiais em escala industrial é dificultada pela aquisição do ligante orgânico.

Durante a triagem avaliou-se também se o uso de MOFs contendo grupos funcionais nos ligantes poderia ser vantajosa, pois conforme descrito anteriormente, estratégias de modulação podem melhorar o desempenho da MOF. A UiO-66(Zr) é uma MOF amplamente investigada para diversas aplicações devido a sua estabilidade química, térmica e mecânica (WINARTA et al., 2020). No trabalho de Yu e colaboradores (YU et al., 2015), análogos isoestruturais contendo grupos $-CF_3$ com maior caráter hidrofóbico em relação a UiO-66(Zr) não funcionalizada foram sintetizados (XIE et al., 2020). Considerando que na aplicação de interesse deste projeto a água compete pelos sítios de adsorção, a obtenção de adsorventes mais hidrofóbicos é desejada, assim a utilização de materiais contendo grupos $-CF_3$ foi investigada. Estudos teóricos e experimentais mostraram, contudo, que o uso destes materiais em processos de adsorção de compostos sulfurados em presença de CO_2 não é indicado, pois a adsorção de CO_2 é mais favorecida, diminuindo a seletividade em relação aos compostos de enxofre (BELMABKHOUT et al., 2018; BHATT et al., 2017). Resultados similares foram encontrados para o grupo funcional amino ($-NH_2$), que aumenta a captação de H_2S nas MOFs UiO-66(Zr), MIL-101(Cr) e MIL-125(Ti), porém na presença de CO_2 os adsorventes são menos seletivos a H_2S e a adsorção de CO_2 é favorecida (JOSHI et al., 2018; LIU et al., 2017). O uso de ligantes funcionalizados promove benefícios em muitos estudos de adsorção, porém é fundamental que as condições em que o material será utilizado sejam consideradas. A purificação de misturas gasosas contendo diversos componentes é mais complexa devido aos efeitos de competição (NASCIMENTO et al., 2020), fazendo com que o processo de separação se torne mais desafiador.

A partir do levantamento bibliográfico que foi realizado, considerando os parâmetros acima descritos e sumarizados na Tabela 2, um total de 6 MOFs foram selecionadas para serem investigadas, sendo elas: UiO-66(Zr) (CAVKA et al., 2008; TSCHENSE et al., 2017), MIL-53-TDC-(Al) (TSCHENSE et al., 2017), MOF-808(Zr) (FURUKAWA et al., 2014), MIL-101(Cr) (FÉREY et al., 2005b), MIL-125(Ti) (DAN-HARDI et al., 2009) e HKUST-1 (CHUI et al., 1999) (Figura 17). Deve-se observar que todas essas MOFs são construídas a partir de ligantes carboxilatos, isso porque além apresentarem as propriedades almejadas, os ligantes apresentam maior disponibilidade comercial e menor custo em relação aos ligantes azolatos, por exemplo (Tabela 2). Assim, para esse trabalho, os ligantes carboxilatos foram considerados mais

adequados para o desenvolvimento de sólidos adsorventes construídos a partir de MOFs reportadas ou mesmo inéditas.

Figura 17 - MOFs selecionadas para serem investigadas em adsorção de compostos sulfurados presentes no gás natural.



Fonte: Elaborada pela autora (2024).

Devido as suas propriedades, estes materiais são amplamente investigados tanto em pesquisas que abordam aspectos fundamentais acerca de suas estruturas, quanto em pesquisas que visam aplicações práticas através da melhoria dos processos produtivos ou aplicação em estudos que simulam processos industriais (ABDUL MUBARAK et al., 2022; TANNERT et al., 2018; WINARTA et al., 2020; ZOU; DONG; ZHAO, 2022). Estes trabalhos sugerem que estas MOFs possuem propriedades e viabilidade de síntese adequadas para a aplicação de interesse. Destaca-se que dentre as MOFs selecionadas, a HKUST-1 é a única que possui estabilidade química limitada, contudo dado seu excelente desempenho em ADS, esta MOF foi selecionada para que se pudesse investigar se modificações pós sintéticas seriam capazes de melhorar sua estabilidade frente as condições de teste utilizadas neste trabalho.

Dada a complexidade do processo de separação de compostos organosulfurados do CO₂ em presença de água, a utilização de estratégias de modificação pós-sintética (PSM) pode auxiliar no desenvolvimento de materiais adsorventes mais efetivos devendo ser levada em conta no desenvolvimento de novos adsorventes. A adição de metais com elevada afinidade pelo átomo de enxofre, por impregnação ou inserção na estrutura do adsorvente, é a principal técnica de PSM para melhoria de desempenho em ADS (GEORGIADIS; CHARISIOU;

GOULA, 2020; SONI CASTRO et al., 2023a). O uso da PSM para aumento de hidrofobicidade, é outra técnica promissora, pois a água usualmente apresenta elevada capacidade de competição pelos sítios de adsorção reduzindo a seletividade do adsorvente aos compostos sulfurados (JOSHI et al., 2018; MA et al., 2018b).

1.4.2 Moldagem de Redes Metalorgânicas

Apesar das características supracitadas tornarem as MOFs promissoras para atuarem na ADS, a granulometria em que são obtidas é inadequada para o uso no setor industrial, pois de modo geral as MOFs são obtidas como materiais nano ou micrométricos. Esta faixa de tamanho de partícula possui diversas limitações, tais como: dificuldade de manuseio; estabilidade mecânica insatisfatória; baixa eficiência volumétrica; baixa taxa de transferência de massa/calor e alta queda de pressão quando o material é empilhado (KRIESTEN et al., 2019; LIU; XIE; WU, 2020). Dessa forma, para que as MOFs possam ser aplicadas, a preparação de materiais moldados se faz necessária.

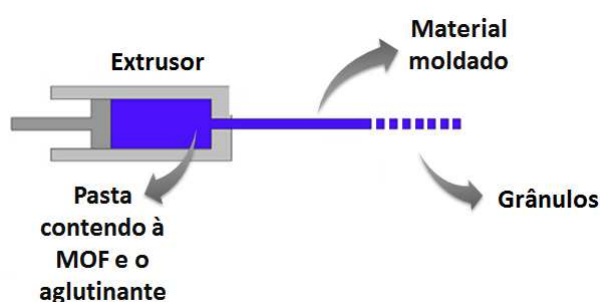
Muitos métodos de preparação de MOFs moldadas ou compósitos de cristais de MOFs são encontrados na literatura, sendo os mais representativos: granulação (CHANUT et al., 2016; PERMYAKOVA et al., 2017), extrusão (KRIESTEN et al., 2019; MOREIRA et al., 2012a; PU et al., 2018), secagem por pulverização (AVCI-CAMUR et al., 2018; SUN; KWON; JEONG, 2018), prensagem (DHAINAUT et al., 2017; MAJCHRZAK-KUCĘBA; ŚCIUBIDŁO, 2019) e método sol-gel (HARA; KANAMORI; NAKANISHI, 2019). De maneira geral, os métodos de moldagem de MOF são derivados da moldagem de materiais porosos convencionais, como as zeólitas e materiais à base de carbono (AKHTAR et al., 2014; LI et al., 2022; LIU; XIE; WU, 2020).

Para que um método de moldagem seja considerado eficiente, o mesmo deve reduzir ao máximo as limitações do material em pó preservando suas propriedades intrínsecas, que são desejáveis para a aplicação de interesse. Os principais impactos negativos dos processos de moldagem são a redução da área específica e da porosidade, perda de flexibilidade estrutural ou até mesmo o colapso da estrutura cristalina (KRIESTEN et al., 2019; PU et al., 2018).

O método de extrusão realizado através da moldagem de pastas viscosas preparadas a partir da MOF e pelo ao menos um material aglutinante destaca-se dentre os métodos de moldagem devido a sua viabilidade técnica, baixo custo e os resultados satisfatórios que foram obtidos na moldagem de MOFs utilizadas para adsorção de substâncias gasosas (ABRAMOVA et al., 2022; PEREIRA et al., 2022; YESKENDIR et al., 2021). O extrusor produz materiais,

geralmente cilíndricos, que posteriormente são cortados em grânulos milimétricos conforme ilustrado na Figura 18. Para processos de moldagem em escala laboratorial é possível que seringas plásticas sem agulha sejam utilizadas como extrusor, possibilitando que materiais moldados robustos sejam produzidos sem a necessidade de investimento em infraestrutura e equipamentos (KRIESTEN et al., 2019; PU et al., 2018), o que torna esta técnica altamente vantajosa.

Figura 18 – Esquema ilustrativo do processo de extrusão para produção de material moldado na forma de grânulos cilíndricos.



Fonte: Elaborada pela autora (2024).

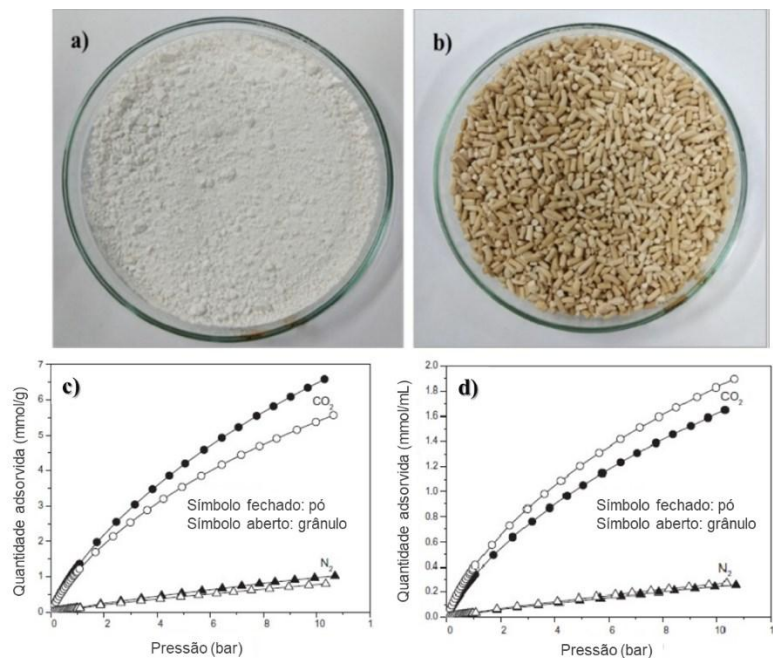
Os aglutinantes, utilizados na produção da pasta, possuem um papel preponderante em processos de moldagem por extrusão, pois além de promoverem a agregação das partículas do material em pó, favorecendo o aumento da estabilidade mecânica, podem contribuir para a melhora da estabilidade química da MOF (PU et al., 2018). Os compostos mais comumente utilizados como aglutinantes para moldagem de materiais adsorventes são: aluminossilicatos, aluminofosfatos, alumina, zircônia, titânio, sílica, álcool polivinílico, polietilenoglicol, produtos de celulose, glicerina e grafita (AKHTAR et al., 2014; LIU; XIE; WU, 2020).

A resistência mecânica das MOFs moldadas geralmente aumenta com o aumento do teor de aglutinante, contudo, a maioria dos aglutinantes não são porosos, assim sua adição reduz inevitavelmente as propriedades texturais dos materiais porosos. Além disso, o aglutinante pode cobrir a superfície da MOF em pó causando a obstrução dos poros (AKHTAR et al., 2014). Dessa forma, a quantidade de aglutinante utilizada deve ser suficiente para produzir materiais com resistência mecânica adequada, porém não deve reduzir significativamente a área superficial específica e o volume dos poros em relação ao material em pó.

O trabalho desenvolvido por Edubilli e Gumma (EDUBILLI; GUMMA, 2019) é um exemplo de moldagem por extrusão onde a UiO-66(Zr) foi moldada com uma solução aquosa do aglutinante álcool polivinílico (PVA) e testada para separação de CO₂/N₂. As amostras da

UiO-66(Zr) em pó e moldada podem ser visualizadas na Figura 19. Foi necessário cerca de 9,3 % em peso de PVA em relação a MOF seca para produzir grânulos que suportassem o teste de queda realizado para determinar a resistência mecânica dos materiais produzidos. A modulação reduziu a área específica da UiO-66(Zr) em cerca de 14 %, o que levou a uma redução da adsorção gravimétrica de CO₂ (Figura 19c), todavia conforme desejado a adsorção volumétrica se tornou maior (Figura 19d). Já a adsorção de N₂ sofreu pequena variação.

Figura 19 – a) Amostra da UiO-66(Zr) em pó, b) amostra da UiO-66(Zr) moldada por extrusão; c) isotermas de adsorção obtidas a 25 °C para a UiO-66(Zr) em pó e d) isotermas de adsorção obtidas a 25 °C para a UiO-66(Zr) moldada.



Fonte: Adaptada de (EDUBILLI; GUMMA, 2019).

Abramova e colaboradores (ABRAMOVA et al., 2022) investigaram os processos de moldagem por extrusão e esferonização por extrusão para preparar extrudados e grânulos robustos altamente porosos a partir das MOFs UiO-66(Zr) e UiO-66(Zr)-NH₂ na forma de pó (Figura 20). Os materiais produzidos foram aplicados na captura de iodo gasoso e na adsorção de xenônio e criptônio. Os biopolímeros quitosana e hidroxietilcelulose (HEC) foram utilizados como aglutinantes, adicionados separadamente em pequenas quantidades (menos de 5 % em peso dos sólidos secos). As caracterizações dos materiais moldados finais revelaram que a maioria das propriedades físico-químicas foram retidas, já as propriedades texturais foram impactadas pela moldagem e pela proporção de aglutinante (redução da área superficial específica de 5 a 33 %). Por outro lado, a resistência mecânica dos materiais moldados à

compressão foi melhorada de maneira significativa pela presença de aglutinantes e suas respectivas quantidades, variando de 0,5 N para grânulos de UiO-66(Zr) pura a 17 N para grânulos de UiO-66(Zr)@HEC. Os grânulos de UiO-66(Zr)-NH₂ demonstraram captura de iodo após 48 h de 527 mg/g, próxima à capacidade da UiO-66(Zr)-NH₂ pura na forma de pó (565 mg/g) e superior ao adsorvente comercial utilizado atualmente, zeólita faujasita dopada com prata (455 mg/g). Por fim, os materiais moldados também foram utilizados para a adsorção de xenônio e criptônio, sendo que os grânulos de UiO-66(Zr) apresentaram as maiores captações, com melhora da seletividade Xe/Kr em relação a MOF pura.

Figura 20 – Fotografia dos extrudados e grânulos obtidos a partir da moldagem da UiO-66(Zr) e UiO-66(Zr)-NH₂ com os aglutinantes quitosana e hidroxietilcelulose.



Fonte: Adaptada de ABRAMOVA et al. (2022).

Dado o exposto acerca da viabilidade técnica e econômica e os resultados satisfatórios alcançados na moldagem de MOFs para captação de gases, o processo de moldagem por extrusão foi selecionado para ser utilizado no presente projeto para o desenvolvimento de materiais adsorventes a base de MOFs com granulometria e resistência mecânica adequadas para o uso na remoção de contaminantes sulfurados presentes na linha de gás ácido.

2 OBJETIVOS

Este trabalho teve como objetivo geral sintetizar MOFs publicadas ou mesmo inéditas, seguindo critérios de escolha a partir de estruturas que sugiram interações com compostos sulfurados e testar sua aplicabilidade como adsorventes em linhas de gás. Os objetivos específicos foram:

a) sintetizar MOFs com alta pureza e caracterizá-las por difração de raios X, análise elementar, espectroscopia de absorção na região do infravermelho, espectroscopia Raman e análise termogravimétrica;

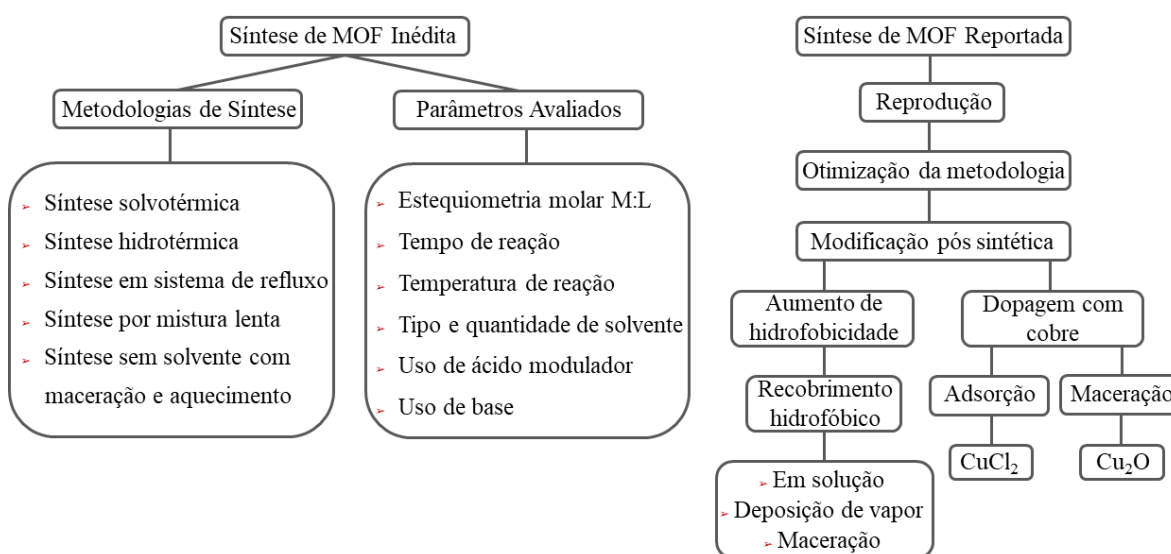
b) realizar ensaios de adsorção das moléculas sulfuradas etanotiol (EtSH), dimetil-dissulfeto (DMDS) e 2-propanotiol (2-PrS);

c) realizar a dessorção dos contaminantes, verificar a integridade estrutural dos adsorventes através das técnicas de caracterização descritas em a) e repetir o processo de adsorção b), de forma a avaliar a capacidade das MOFs de atuarem em ciclos de adsorção/dessorção.

3 PARTE EXPERIMENTAL

Os experimentos de síntese foram divididos em dois blocos principais relativos as tentativas de produção de MOFs inéditas e a reprodução de MOFs reportadas. Após a obtenção das MOFs relatadas, testes de modificação pós sintética foram realizados através das metodologias de dopagem com cobre e formação de recobrimento hidrofóbico para aumento de hidrofobicidade. O fluxograma da Figura 21 evidencia as principais etapas em cada um dos blocos de experimento. A etapa final do preparo dos adsorventes se deu pela moldagem por extrusão dos materiais que apresentaram as propriedades desejadas para aplicação nos testes de dessulfurização.

Figura 21 – Fluxograma contendo as principais etapas utilizadas nas tentativas de síntese de MOF inédita e reprodução de MOF reportada.

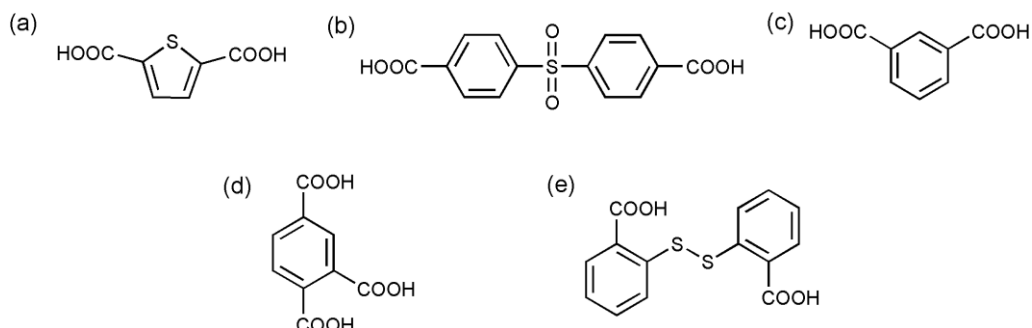


Fonte: Elaborada pela autora 2022.

3.1 SÍNTESES

Para os testes visando a produção de compostos inéditos os íons Mg^{2+} , Mn^{2+} , Al^{3+} , Cr^{3+} e Zr^{4+} foram utilizados junto aos ligantes carboxilatos ilustrados na Figura 22. Uma série de experimentos foram realizados, contudo apenas dois compostos inéditos foram obtidos, a descrição da síntese destes materiais está contida nos tópicos subsequentes desta sessão (3.1.1 e 3.1.2). Com relação as demais tentativas as principais condições reacionais se encontram descritas no ANEXO A.

Figura 22 - Ligantes orgânicos utilizados nas tentativas de síntese de materiais inéditos: (a) ácido 2,5-tiofenodicarboxílico; (b) ácido 4,4'-sulfonildibenzóico; (c) ácido 1,3-benzenodicarboxílico; (d) ácido 1,2,4-benzenotricarboxílico e (e) ácido 2,2'-ditiobenzóico.



Fonte: Elaborada pela autora (2024).

As tentativas de síntese de MOFs descritas na literatura (UiO-66(Zr), MIL-53-TDC(Al), MOF-808(Zr), MIL-125(Ti), MIL-101(Cr) e HKUST-1) foram realizadas tanto por reprodução de protocolos já reportados quanto por novos protocolos. As condições gerais dos testes de maior relevância, e, dos protocolos utilizados no escalonamento para produção de aproximadamente 4 g de MOF foram descritas nos tópicos abaixo (3.1.3–3.1.8).

3.1.1 Mg-TDC.1

Para o preparo deste produto inicialmente pesou-se 0,0172 g de H₂TDC (0,1 mmol) e 0,008 g de NaOH (0,2 mmol). Os sólidos pesados foram transferidos para um béquer, em seguida realizou-se a adição de 5 mL de DMF. O béquer foi levado a um equipamento de ultrassom. A amostra foi mantida no ultrassom até que a dissolução total dos reagentes fosse alcançada (cerca de 5 min). Em outro béquer pesou-se 0,0385 g de Mg(NO₃)₂·6H₂O (0,15 mmol). Em seguida 5 mL de água destilada foram adicionados e a dissolução do sal metálico foi realizada através de agitação manual. As soluções dos precursores foram transferidas para um copo de teflon que foi tampado e colocado em uma autoclave de aço inoxidável. A autoclave foi levada a uma estufa pré-aquecida a 120 °C. O sistema foi mantido a 120 °C por 24 h e em seguida resfriado até 30 °C durante 3 h (-0,5 °C/min). Ao final deste procedimento nenhum sólido foi obtido, então a solução resultante foi transferida para um béquer que foi tampado e deixado em repouso. Após 3 meses observou-se a formação de monocristais incolores, que foram filtrados e lavados com 10 mL de EtOH.

3.1.2 Mg-TDC.6

Para o preparo deste produto inicialmente pesou-se 0,0532 g de H₂TDC (0,2 mmol), o sólido pesado foi transferido para um béquer e realizou-se a adição de 5 mL de DMF. O béquer foi levado a um equipamento de ultrassom. A amostra foi mantida no ultrassom até que a dissolução total dos reagentes fosse alcançada (cerca de 10 min). Em outro béquer pesou-se 0,0513 g de Mg(NO₃)₂·6H₂O (0,20 mmol). O sal metálico foi transferido para um teflon, em seguida a solução do ligante foi adicionada e o copo de teflon que foi tampado e colocado em uma autoclave de aço inoxidável. A autoclave foi levada a uma estufa pré-aquecida a 120 °C. O sistema foi mantido a 120 °C por 16 h e em seguida resfriado ao ar até atingir temperatura ambiente durante. Ao final deste procedimento obteve-se um sólido amarelo opaco que foi filtrado. O sobrenadante foi reservado em um béquer que foi tampado e deixado em repouso. Após 4 meses observou-se a formação de monocristais incolores, que foram filtrados e lavados com 10 mL de EtOH.

3.1.3 UiO-66(Zr)

A Tabela 3, resume as principais condições reacionais utilizadas nas tentativas de síntese da UiO-66(Zr). Observa-se que dentre as onze metodologias testadas, nove levaram a formação da MOF. Novas rotas foram testadas a fim de se avaliar se as modificações gerariam ganhos ao processo produtivo.

Tabela 3 - Condições reacionais utilizadas nas tentativas de síntese da UiO-66(Zr).

Amostra	Metal:Ligante/ mmol:mmol	Ácido Modulador/ Volume (mL)	Solvente/ Volume (mL)	Temperatura (°C) / Tempo	Metodologia	UiO-66(Zr)	Referência
UiO-66(Zr).1	ZrOCl ₂ ·8H ₂ O: H ₂ BDC/0,2:0,2	-	DMF-10	120/24 h	SV	S	(CAVKA et al., 2008)
UiO-66(Zr).2	ZrOCl ₂ ·8H ₂ O: H ₂ BDC/0,2:0,2	AA/1	DMF-9	120/24 h	SV	S	(SCHAATE et al., 2011)
UiO-66(Zr).3	ZrOCl ₂ ·8H ₂ O: H ₂ BDC/0,8:0,8	AA/6	DMF/13, H ₂ O/1	120/15 min	R	S	(GAO et al., 2019)
UiO-66(Zr).4	ZrOCl ₂ ·8H ₂ O: H ₂ BDC/0,8:0,8	AA/6	DMF-13, H ₂ O/1	120/24 h	R	S	(GAO et al., 2019)
UiO-66(Zr).5	ZrOCl ₂ ·8H ₂ O: H ₂ BDC/0,5:0,5	HCl/1	DMF/15	8/24 h	R	S	(KATZ et al., 2013)
UiO-66(Zr).6	ZrOCl ₂ ·8H ₂ O: H ₂ BDC/0,2:0,2	AA/1	DMF/10	t.a/24 h	SV	S	Este trabalho
UiO-66(Zr).7	ZrOCl ₂ ·8H ₂ O: H ₂ BDC/0,5:0,5	AF/1	DMF/18	120/24 h	SV	S	(HU et al., 2015a)
UiO-66(Zr).8	ZrOCl ₂ ·8H ₂ O: H ₂ BDC/0,5:0,5 ^a	-	-	130/24 h	E	N	(YE et al., 2017)
UiO-66(Zr).9	ZrOCl ₂ ·8H ₂ O: H ₂ BDC/0,5:0,5 ^a	-	-	130/24 h	E	N	(YE et al., 2017)
UiO-66(Zr).10	ZrOCl ₂ ·8H ₂ O: H ₂ BDC/5:5	HCl/2,5	DMF/20	80/24 h	R	S	Este trabalho
UiO-66(Zr).11	ZrOCl ₂ ·8H ₂ O: H ₂ BDC/20:20	HCl/9,78	DMF/40	80/24 h	R	S	Este trabalho

Fonte: Elaborada pela autora (2024).

Legenda: H₂BDC = ácido tereftálico; AA = ácido acético; AF = ácido fórmico; t.a = temperatura ambiente; R = síntese por refluxo; SV = síntese solvotérmica; E = Síntese em estufa; S = UiO-66(Zr) foi obtida; N = UiO-66(Zr) não foi obtida.

^aMacerada em um almofariz de quartzo por 15 min antes de serem levadas a estufa.

UiO-66(Zr).5 – Síntese para produção de MOF em escala de mg:

Uma mistura contendo o solvente DMF (15,0 mL, 194 mmol) e 1,00 mL do ácido modulador HCl (32% v/v, 10,0 mmol) foi preparada. Em seguida o ZrOCl₂·8H₂O (0,1610 g, 0,4996 mmol) foi adicionado a um terço da mistura de DMF/HCl e submetido a ultrassom até sua completa dissolução (~ 20 minutos). O ligante H₂BDC (0,0830 g, 0,4996 mmol) foi então adicionado ao restante da mistura de solventes em outro frasco e levado ao ultrassom também por cerca de 20 minutos. Após dissolução total as soluções dos reagentes de partida foram transferidas para um balão de fundo redondo. A proporção estequiométrica final foi Zr:H₂BDC:HCl:DMF/1:1:20:380. O balão foi acoplado a um sistema de refluxo e mantido em banho de óleo a 80 °C durante 24 h sob agitação constante. O produto foi filtrado e lavado

primeiro com DMF (2x) e depois com etanol (2x). Observou-se nesta etapa que houve perda de uma porção do sólido que passou pelo filtro. A remoção dos solventes de rede foi realizada por um processo de ativação térmica, onde o aquecimento do produto leva a dessorção das moléculas adsorvidas, a ativação foi realizada por aquecimento a 150 ° C durante 24 h para produzir a UiO-66(Zr).5.atv. A massa obtida da MOF ativada foi de aproximadamente 100 mg.

UiO-66(Zr).10 – Síntese para produção de aproximadamente 1 g de MOF:

Este procedimento foi realizado de maneira similar ao anterior, porém aumentando as quantidades de reagentes de partida: $ZrOCl_2 \cdot 8H_2O$ (1,4824 g, 4,600 mmol), H_2BDC (0,7640 g, 4,599 mmol), DMF (20,0 mL, 204 mmol) e HCl 32 % v/v (2,50 mL, 25,6 mmol). Destaca-se que a proporção estequiométrica Zr: H_2BDC :HCl:DMF foi de 1:1:5:44,4, com redução das quantidades de HCl e DMF em relação a proporção utilizada na síntese em menor escala. O produto foi filtrado e lavado primeiro com 15 mL de DMF (2x) e depois com 10 mL etanol (2x). A remoção dos solventes de rede foi realizada por aquecimento a 150 °C durante 24 h. A massa obtida da UiO-66(Zr) ativada (UiO-66(Zr).10.atv) foi de aproximadamente 1,1 g.

UiO-66(Zr).11 – Síntese para produção de aproximadamente 4 g de MOF:

Este procedimento foi realizado sob as mesmas condições, porém com quantidade ainda menor de DMF. A proporção estequiométrica Zr: H_2BDC :HCl:DMF foi de 1:1:5:22. As quantidades dos precursores foram: $ZrOCl_2 \cdot 8H_2O$ (6,4450 g, 20,00 mmol), H_2BDC (3,3226 g, 20,00 mmol), (40,0 mL, 408 mmol) e HCl 32 % v/v (9,78 mL, 100 mmol). O produto foi filtrado e lavado primeiro com 25 mL de DMF e depois com 25 mL de etanol. Após ser seco ao ar, o produto foi transferido para um béquer, 50 mL de DMF foram adicionados e o béquer foi levado a um agitador magnético por 4h em temperatura de 70 °C. Em seguida o sólido foi filtrado e seco ao ar e foi transferido para outro béquer e 60 mL de EtOH foram adicionados, a mistura foi deixada em repouso por 24 h. O solvente foi cuidadosamente retirado com um conta gotas e mais 50 mL de EtOH foram adicionados. Este procedimento foi repetido mais uma vez e a amostra foi filtrada, seca ao ar e levada a estufa a 125 °C por 24 h. A massa da UiO-66(Zr) ativada (UiO-66(Zr).11.atv) foi de aproximadamente 4,5 g. O rendimento foi de 91%.

3.1.4 MIL-53-TDC(Al)

A Tabela 4 resume as principais condições reacionais utilizadas nas tentativas de síntese da MIL-53-TDC(Al). Observa-se que dentre as nove metodologias testadas seis levaram a formação da MIL-53-TDC(Al), sendo que dentre elas, duas se referem ao protocolo de Tannert *et al.* (TANNERT *et al.*, 2018) e as demais a novos protocolos de síntese. Novas rotas foram

testadas a fim de se avaliar se as modificações gerariam ganhos ao processo produtivo da MIL-53-TDC(Al).

Tabela 4 – Condições reacionais das tentativas de síntese da MIL-53-TDC(Al).

Amostra	Metal:Ligante/ mmol:mmol	Solvente/ Volume (mL)	Temperatura (°C)/Tempo (h)	Metodologia	MIL- 53(Al)- TDC	Referência
MIL-53(Al)- TDC.1	AlCl ₃ :H ₂ TDC/ 0,3:0,34	H ₂ O/2, DMF/1	135/24	R	S	(TANNERT et al., 2018)
MILT-53(Al)- TDC.2	AlCl ₃ :H ₂ TDC/ 5:5	H ₂ O/32, DMF/8	135/24	R	S	(TANNERT et al., 2018)
MILT-53(Al)- TDC.3	AlCl ₃ :H ₂ TDC/ 20:20	H ₂ O/64, DMF/16	135/24	R	S	Este trabalho
MIL-53(Al)- TDC.4	AlNO ₃ :H ₂ TDC/ 0,3:0,34	H ₂ O/2, DMF/1	135/24	R	S	Este trabalho
MIL-53(Al)- TDC.5	AlNO ₃ :H ₂ TDC/ 0,3:0,34	H ₂ O/2, DMF/1	135/24	SV	N	Este trabalho
MIL-53(Al)- TDC.6	AlCl ₃ :H ₂ TDC/ 0,3:0,34	H ₂ O/2, DMF/1	135/24	SV	S	Este trabalho
MIL-53(Al)- TDC.7	AlCl ₃ :H ₂ TDC/ 0,3:0,34 ^a	H ₂ O/2, DMF/1	135/24	SV	S	Este trabalho
MIL-53(Al)- TDC.8	AlCl ₃ :H ₂ TDC/ 0,3:0,34 ^a	-	135/24	E	N	Este trabalho
MIL-53(Al)- TDC.9	Al ₂ O ₃ :H ₂ TDC/ 0,3:0,34 ^a	-	135/24	E	N	Este trabalho

Legenda: H₂TDC = ácido tiofeno dicarboxílico; R = síntese por refluxo; SV = Síntese solvotérmica. E = Síntese em estufa; S = MIL-53(Al)-TDC foi obtida; N = MIL-53(Al)-TDC não foi obtida.

^aAntes de serem levadas a estufa as amostras foram maceradas em um almofariz de quartzo por 30 min

MIL-53-TDC(Al).1 – Síntese para produção de MOF em escala de mg:

O sal AlCl₃·6H₂O (0,0724 g, 0,2999 mmol) e o ligante H₂TDC (0,0584 g, 0,3392 mmol) foram pesados e transferidos para um balão de fundo redondo. Adicionou-se 1,00 mL de DMF (12,8 mmol) e 2,00 mL de H₂O (111 mmol), cuja proporção estequiométrica foi Al:H₂TDC:DMF:H₂O/ 1:1,13:42,7:370. O balão foi acoplado a um aparelho de refluxo e mantido em banho de óleo a 135 °C por 24 h. O produto obtido foi filtrado e levado a agitação em 15 mL de DMF a temperatura ambiente por 24 h. Em seguida o produto obtido foi novamente filtrado e lavado 3 vezes com acetona (5 mL). A remoção dos solventes de rede foi realizada por aquecimento a 150 °C por 24 h. A massa obtida da MIL-53-TDC(Al) ativada foi de aproximadamente 50 mg.

MIL-53-TDC(Al).2 – Síntese para produção de aproximadamente 1 g de MOF:

O sal $\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (1,2072 g, 5,000 mmol) e o ligante H_2TDC (0,8608 g, 5,000 mmol) foram pesados e transferidos para um balão de fundo redondo. Adicionou-se 8,00 mL de DMF (103 mmol) e 32,0 mL de H_2O (1778 mmol). A proporção estequiométrica utilizada foi $\text{Al}:\text{H}_2\text{TDC}:\text{DMF}:\text{H}_2\text{O}/1:1:20:356$. O balão foi acoplado a um aparelho de refluxo e mantido em banho de óleo a 135 °C por 24 h, ao final da reação um pó branco foi obtido. O produto foi filtrado, lavado com 25 mL de H_2O (2x) e levado a agitação em 100 mL de H_2O a temperatura ambiente por 24 h. Em seguida o produto obtido foi novamente filtrado e lavado com 30 mL de etanol (2x). A remoção dos solventes de rede foi realizada por aquecimento a 150 °C durante 24 h. A massa obtida da MIL-53-TDC(Al) ativada (MIL-53-TDC(Al).2.atv) foi de aproximadamente 900 mg.

MIL-53-TDC(Al).3 – Síntese para produção de aproximadamente 4 g de MOF:

Este procedimento foi realizado de maneira similar ao anterior, porém ajustando a proporção estequiométrica para $\text{Al}:\text{H}_2\text{TDC}:\text{DMF}:\text{H}_2\text{O}/1:1:10:178$. Os precursores foram utilizados nas seguintes quantidades: $\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (4,8286 g, 20,00 mmol), H_2TDC (3,4432 g, 20,00 mmol), DMF (16,0 mL, 206 mmol) e H_2O (64,0 mL, 3556 mmol). O produto foi filtrado, lavado com 60 mL de H_2O (2x) e levado a agitação em 170 mL de H_2O a temperatura ambiente por 24 h. Em seguida o produto obtido foi novamente filtrado e lavado com 50 mL de etanol (2x). A remoção dos solventes de rede foi realizada por aquecimento a 150 °C durante 24 h. A massa de amostra ativada (MIL-53-TDC(Al).3.atv) foi de aproximadamente 3,5 g. O rendimento da síntese foi de 76 %.

3.1.5 MOF-808(Zr)

A Tabela 5 resume as principais condições reacionais utilizadas nas tentativas de síntese da MOF-808(Zr). Foram testadas quatorze metodologias, dentre as quais três se basearam em sínteses reportadas na literatura e onze sofreram modificações a fim de se tornar o processo produtivo mais eficiente. A MOF-808(Zr) foi obtida por oito metodologias diferentes.

Tabela 5 - Condições reacionais das tentativas de síntese da MOF-808(Zr).

Amostra	Metal:Ligante/ mmol:mmol	Ácido Modulador/ Volume (mL)	Solvente/ Volume (mL)	Temperatura (°C)/ Tempo	Metodologia	MOF-808(Zr)	Referência
MOF-808(Zr).1	ZrOCl ₂ :H ₃ BTC/ 0,15:0,05	AA/2,25	DMF/2,25	120/72 h	SV	S	(XU et al., 2019)
MOF-808(Zr).2	ZrOCl ₂ :H ₃ BTC/ 0,15:0,15	AF/0,60	H ₂ O/0,90	100/12 h	R	N	(HU et al., 2020)
MOF-808(Zr).3	ZrOCl ₂ :H ₃ BTC/ 0,30:0,10	AF/2	DMF/4,5	130/54 h	SV	N	Este trabalho
MOF-808(Zr).4	ZrOCl ₂ :H ₃ BTC/ 0,30:0,10	-	DMF/4,5	130/54 h	SV	N	Este trabalho
MOF-808(Zr).5	ZrOCl ₂ :H ₃ BTC/ 0,15:0,05	AF/0,50	-	120/70 h	SV	S	Este trabalho
MOF-808(Zr).6	ZrOCl ₂ :H ₃ BTC/ 0,75:0,25	AF/0,14	-	120/72 h	SV	N	Este trabalho
MOF-808(Zr).7	ZrOCl ₂ :H ₃ BTC/ 0,75:0,25	AF/1,41	-	120/72 h	SV	S	Este trabalho
MOF-808(Zr).8	ZrOCl ₂ :H ₃ BTC/ 0,75:0,75	AF/1,41	-	120/72 h	SV	S	Este trabalho
MOF-808(Zr).9	ZrOCl ₂ :H ₃ BTC/ 0,75:0,75	AA/2,14	-	120/72 h	SV	N	Este trabalho
MOF-808(Zr).10	ZrOCl ₂ :H ₃ BTC/ 0,75:0,25	AA/2,14	-	120/72 h	SV	S	Este trabalho
MOF-808(Zr).11	ZrOCl ₂ :H ₃ BTC/ 0,75:0,75	AF/1,00	-	120/72 h	SV	S	Este trabalho
MOF-808(Zr).12	ZrOCl ₂ :H ₃ BTC/ 0,75:0,75	AF/1,61	-	120/72 h	SV	N	Este trabalho
MOF-808(Zr).13	ZrOCl ₂ :H ₃ BTC/ 4,0:4,0	AF/5,40	-	120/72 h	SV	S	Este trabalho
MOF-808(Zr).14	ZrOCl ₂ :H ₂ BDC/ 2,0:2,0	AF/2,70	-	120/48 h	SV	S	Este trabalho
MOF-808(Zr).15	ZrOCl ₂ :H ₃ BTC/ 30:30	AF/40,5	-	120/48 h	SV	S	Este trabalho
MOF-808(Zr).16	ZrOCl ₂ :H ₃ BTC/ 3,0:3,0	AF/120	DMF/ 120	100/7 dias	SV	S	(FURUKAWA et al., 2014)
MOF-808(Zr).17	ZrOCl ₂ :H ₃ BTC/ 0,75:0,75	AF/10	DMF/10	120/72 h	SV	S	Este trabalho
MOF-808(Zr).18	ZrOCl ₂ :H ₃ BTC/ 9,0:9,0	AF/120	DMF/ 120	120/72 h	SV	S	Este trabalho
MOF-808(Zr).19	ZrOCl ₂ :H ₃ BTC/ 0,25:0,25	AF/10	DMF/10	100/96 h	SV	S	Este trabalho
MOF-808(Zr).20	ZrOCl ₂ :H ₃ BTC/ 0,50:0,50	AF/10	DMF/10	100/7 dias	SV	S	Este trabalho

Fonte: Elaborada pela (2024).

Legenda: H₃BTC = ácido trimésico; AA = ácido acético; AF = ácido fórmico; R = íntese por refluxo; SV = síntese solvotérmica; S = MOF-808(Zr) foi obtida; N = MOF-808(Zr) não foi obtida.

MOF-808(Zr).11 – Síntese para produção de MOF em escala de mg:

O sal $\text{ZrOCl}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ (0,2420 g, 0,7510 mmol) e o ligante H_3BTC (0,1575 g, 0,7495 mmol) foram pesados e transferidos para um copo de teflon. Adicionou-se 1,00 mL de ácido fórmico 85 % v/v (30,0 mmol). A proporção estequiométrica utilizada foi $\text{Zr}:\text{H}_3\text{BTC}:\text{AF}/1:1:40$. O copo de teflon foi vedado e colocado em uma autoclave de aço inoxidável que foi levada a uma estufa pré-aquecida a 120 °C. Após 72 h o sistema foi retirado da estufa e resfriado lentamente até a temperatura ambiente. A mistura reacional foi filtrada e um sólido branco foi obtido. O pó foi levado a agitação por 4 h em 5 mL de DMF. Após ser novamente filtrado, lavado com DMF (10 mL) e seco ao ar, o pó foi levado a agitação em 5 mL de etanol a 50 °C por 2h. Finalizada esta etapa a mistura foi filtrada novamente. A remoção dos solventes de rede foi realizada por aquecimento a 120 °C durante 24 h. Foram obtidos aproximadamente 100 mg da MOF ativada.

MOF-808(Zr).15 – Síntese para produção de aproximadamente 6 g de MOF:

Esta síntese foi realizada em maior escala mediante as mesmas condições descritas para a MOF-808(Zr).1, com redução na proporção de AF. As quantidades empregadas foram $\text{ZrOCl}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ (9,6675 g, 30,00 mmol), H_3BTC (6,3042 g, 30,00 mmol), AF 85 % v/v (40,5 mL, 900 mmol). A proporção estequiométrica utilizada foi $\text{Zr}:\text{H}_3\text{BTC}:\text{AF}/1:1:30$. A amostra foi filtrada, lavada com 15 mL de DMF e seca ao ar. Em seguida a amostra seca foi transferida para um béquer de 250 mL e deixada submersa em 60 mL de DMF por 3 dias, passado este tempo a amostra foi agitada a 70 °C por 210 min. Filtrou-se a mistura e o sólido retido no filtro foi lavado com 30 mL de etanol (2x). Após ser seca ao ar a amostra foi transferida para um béquer e 40 mL de etanol foram adicionados. Após 24 h o solvente foi cuidadosamente retirado e mais 40 mL de etanol foram adicionados para que as moléculas de DMF presentes na rede pudessem ser substituídas por moléculas de etanol. O procedimento de troca de solvente foi realizado por mais três vezes. Finalizada a etapa de troca de solvente o etanol foi retirado e o sólido foi seco ao ar, em seguida levou-se a amostra para uma estufa pré-aquecida a 130 °C onde a amostra foi mantida por 24 h. Foram obtidos aproximadamente 6,1 g de sólido que foi nomeado de MOF-808(Zr).15.atv.

MOF-808(Zr).18 – Síntese para produção de aproximadamente 2 g de MOF:

O sal $\text{ZrOCl}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ (2,8800 g, 8,937 mmol) foi pesado e transferido para um copo de teflon de 500 mL, em seguida foram adicionados 120 mL de ácido fórmico 85 % v/v (2703 mmol) e a mistura foi levada a agitação por 30 min. O ligante H_3BTC (1,8913 g, 9,000 mmol)

foi pesado e transferido para o copo de teflon junto a 120 mL de DMF (1224 mmol). A mistura foi mantida em agitação por mais 15 min para que todos os reagentes de partida fossem solubilizados. A proporção estequiométrica utilizada foi de Zr:H₃BTC:AF:DMF/1:1:300:136, respectivamente. O copo de teflon foi tampado e colocado em uma autoclave de aço inoxidável que foi levada a uma estufa pré-aquecida a 120 °C. Após 72 h o sistema foi retirado da estufa e resfriado lentamente até atingir a temperatura ambiente. A amostra foi filtrada e lavada com 50 mL de DMF (1x) e 50 mL de acetona (2x). O pó foi seco ao ar, transferido para um béquer e mantido imerso em 100 mL de DMF por 20 h, passado esse tempo a mistura foi levada a agitação e aquecimento (60 °C) por 5 h. A mistura foi então filtrada, o pó lavado com 50 mL de acetona (2x) e seco ao ar. Após secagem o pó foi macerado e transferido para um béquer onde foi mantido em repouso em 100 mL de DMF, após 24 h o solvente foi cuidadosamente retirado e mais 100 mL de DMF foram adicionados. Após 24 h a amostra foi filtrada, lavada com 50 mL de acetona e transferida para um béquer onde foi mantida em repouso submersa em 100 mL de acetona. O procedimento de troca de solvente foi realizado por mais duas vezes. Após a terceira etapa de troca de solvente a acetona foi retirada e a amostra seca ao ar foi levada a estufa a 120 °C por 24 h. Este procedimento foi realizado em duas autoclaves sob as mesmas condições, foram obtidos aproximadamente 1,6 g de MOF-808(Zr) ativada em cada reator (MOF-808(Zr).18.atv.

3.1.6 MIL-125(Ti)

As principais condições reacionais utilizadas nas tentativas de síntese da MIL-125(Ti) estão descritas na Tabela 6. Observa-se que dentre as quatro metodologias testadas duas levaram a formação da MIL-125(Ti). A segunda metodologia empregada (MIL-125(Ti).2) foi baseada no artigo de Moreira e colaboradores (MOREIRA et al., 2012b) onde a MIL-125(Ti)-NH₂ foi sintetizada. Para este protocolo foram realizados testes com variação do tempo reacional e do modo como o sistema foi aquecido, por isso as tentativas foram nomeadas de MIL-125(Ti).2.x.

Tabela 6 – Condições reacionais utilizadas nas tentativas de síntese da MIL-125(Ti).

Amostra	Metal:Ligante/ mmol:mmol	Solvente - Volume (mL)	T (°C)/ t (h)	Metodo- logia	MIL- 125(Ti)	Referên- cia
MIL-125(Ti).1	Ti(OiPr) ₄ :H ₂ BDC/ 3,0:4,5	DMF/13, MeOH/2	150/15	SV	S	(DAN- HARDI et al., 2009)
MIL-125(Ti).2.1	Ti(OiPr) ₄ :H ₂ BDC/ 10,0:15,0	DMF/40, MeOH/10	100/72	R	S	Este trabalho
MIL-125(Ti).2.2	Ti(OiPr) ₄ :H ₂ BDC/ 10,0:15,0	DMF/40, MeOH/10	100/40	R	S	Este trabalho
MIL-125(Ti).2.3	Ti(OiPr) ₄ :H ₂ BDC/ 30,6:45,6	DMF/120, MeOH/30	100/72	R	N	Este trabalho
MIL-125(Ti).2.4	Ti(OiPr) ₄ :H ₂ BDC/ 15,3:22,8	DMF/60, MeOH/15	100/72	R	S	Este trabalho
MIL-125(Ti).2.5	Ti(OiPr) ₄ :H ₂ BDC/ 15,3:22,8	DMF/60, MeOH/15	100/24	R	S	Este trabalho
MIL-125(Ti).3	Ti(OiPr) ₄ : H ₂ BDC/0,5:0,75	DMF/2, MeOH/0,5	100/32	R	N	Este trabalho
MIL-125(Ti).4	TiO ₂ :H ₂ BDC/ 0,5:0,75	DMF/2, MeOH/0,5	100/32	R	N	Este trabalho

Fonte: Elaborada pela autora (2024).

Legenda: R = síntese por refluxo; SV = Síntese solvotérmica. E = Síntese em estufa; S = MIL-125(Ti) foi obtida; N = MIL-125(Ti) não foi obtida.

MIL-125(Ti).2.x – Síntese para produção em escala de g:

A proporção estequiométrica entre o metal e o ligante foi mantida constante em 1:1,5 para os testes baseados na metodologia de Moreira e colaboradores (MOREIRA et al., 2012b). Primeiramente o ligante H₂BDC foi pesado (as massas utilizadas podem ser consultadas na Tabela 6) e transferido para um balão de 3 vias (nas sínteses da MIL-125(Ti).2.1 e MIL-125(Ti).2.3 utilizou-se balões de fundo chato, já para a MIL-125(Ti).2.2, MIL-125(Ti).2.4 e MIL-125(Ti).2.5 balões de fundo redondo foram empregados). Adicionou-se um dado volume de DMF anidro (Tabela 6) e a mistura foi levada a aquecimento a 110 °C por 2 horas para que qualquer quantidade de água residual fosse removida. No caso das amostras contidas em um balão de fundo chato o mesmo foi aquecido direto na chapa de aquecimento, como descrito por Moreira e colaboradores (MOREIRA et al., 2012b). nas demais sínteses utilizou-se um banho de óleo para aquecimento. Após esta etapa os balões foram acoplados a um sistema de refluxo, as demais vias foram vedadas com septos de borracha e em seguida o Ti(OiPr)₄ foi adicionado com uma seringa através do septo, que logo em seguida foi vedado com parafilme. A mistura foi mantida em agitação por cerca de 10 min a 100 °C, durante este período um precipitado

branco foi obtido em todas as sínteses. Por fim adicionou-se o metanol (anidro) nas quantidades descritas na Tabela 6. Os tempos reacionais variaram de 24 – 72 h, ao final das reações os sólidos obtidos foram filtrados, lavados com DMF e acetona e secos ao ar. O procedimento de lavagem e ativação foi similar para as quatro amostras, contudo, apenas o procedimento empregado para a MIL.125.2.4 será descrito em detalhes, pois esta amostra foi a utilizada no teste de adsorção de compostos sulfurados. O sólido seco ao ar foi transferido para um béquer, 80 mL de DMF foram adicionados e o béquer foi levado a um agitador magnético por 18 h a 50 °C. Ao final desta etapa o sólido foi filtrado e lavado com 50 mL de acetona. Em seguida a amostra foi mantida em agitação por 24 h em 100 mL de acetona a 50 °C. A MIL-125(Ti).2.4 foi filtrada e este procedimento foi realizado mais uma vez, o produto foi filtrado e seco ao ar. A ativação dos materiais foi realizada por aquecimento a 150 °C durante 24 h e cerca de 3 g de MIL.125.2.4.atv.

3.1.7 MIL-101(Cr)

A Tabela 7, resume as principais condições reacionais utilizadas nas tentativas de síntese da MIL-101(Cr). Observa-se que dentre as metodologias testadas duas levaram a formação da MIL-101(Cr).

Tabela 7 – Condições reacionais utilizadas nas tentativas de síntese da MIL-101(Cr).

Amostra	Metal:Ligante/ mmol:mmol	Ácido Modulador/ V(mL)	Solvente- Volume (mL)	T (°C)/ t (h)	Metodolo -gia	MIL- 101(Cr)	Refe- rência
MIL- 101(Cr).1	Cr(NO ₃) ₃ :H ₂ BDC ^a / 0,3:0,2	-	-	220/4	E	N	(Leng et al. 2016);
MIL- 101(Cr).2	Cr(NO ₃) ₃ :H ₂ BDC/ 0,5:0,5	-	H ₂ O/2	218/18	SV	S	(Bromberg et al. 2012)
MIL- 101(Cr).3	Cr(NO ₃) ₃ :H ₂ BDC/ 2:2	HNO ₃ /0,13	H ₂ O/7	220/14	SV	S	(Zhao et al. 2015)

Fonte: Elaborada pela autora (2024).

Legenda: SV = Síntese solvotérmica; E = Síntese em estufa; S= MIL-101(Cr) foi obtida; N = MIL-101(Cr) não foi obtida. ^a Maceradas em um almofariz de quartzo por 30 min antes de ser levada a estufa.

MIL-101(Cr).3 – Síntese para produção de MOF em escala de g:

O sal $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ (2,4000 g, 5,998 mmol) e o ligante H_2BDC (0,9966 g, 5,9999 mmol) foram pesados e transferidos para copo de teflon. Adicionou-se 14,0 mL de H_2O (778 mmol) e 2,40 mL de solução 2,5 mol/L de HNO_3 (6,00 mmol). O copo de teflon foi tampado e colocado em uma autoclave de aço inoxidável que foi levada a uma estufa pré-aquecida a 220 °C. O sistema foi mantido a 220 °C por 8 h e em seguida resfriado até 30 °C durante 6 h (-0,5 °C/min). Ao final deste procedimento policristais de coloração verde foram obtidos. A amostra foi centrifugada a 3700 rpm por 20 min, levada ao ultrassom por 1 h com 30 mL de água a 50 °C, centrifugada novamente e levada ao ultrassom a 50 °C com 30 mL de DMF por mais 1 h. Após esta etapa a amostra foi centrifugada, transferida para um béquer e levada a agitação por 5 h a 50 °C em 30 mL de etanol. Por fim a amostra foi separada por centrifugação e seca ao ar. A remoção dos solventes de rede foi realizada por aquecimento a 150 °C por 24 h. Este procedimento foi realizado em três autoclaves seguindo as mesmas condições em cada um deles, foram obtidos aproximadamente 600 mg de MIL-101(Cr) ativada (MIL-101(Cr).3.atv) em cada síntese.

3.1.8 HKUST-1

A HKUST-1 foi sintetizada em maior escala segundo o protocolo de (KHOSHHAL et al., 2015). O sal $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (3,000 g, 12,42 mmol) e ácido 1,3,5-benzenotricarboxílico (2,000 g, 9,517 mmol) foram adicionados a um balão de fundo redondo de 250 ml contendo DMF como solvente (150 ml, 1900 mmol). A mistura foi sonicada por 30 min. A solução foi então aquecida a 80°C em banho de óleo em sistema de refluxo à pressão atmosférica durante 12 h. Após esta etapa, o produto foi lavado duas vezes com DMF e etanol. Em seguida, 150 mL de uma mistura de etanol e água deionizada (proporção volumétrica de 1:1) e o sólido filtrado foram colocados em agitador magnético e agitados por 12 h. Após essa etapa o sólido foi isolado por filtração e seco a 110°C por 24 horas.

3.2 MODIFICAÇÕES PÓS-SINTÉTICAS

Duas metodologias de modificações pós-sintéticas foram realizadas, a dopagem com espécies de cobre e a produção de recobrimentos hidrofóbicos. Os detalhes dos procedimentos utilizados em cada um dos casos foram descritos nos tópicos abaixo.

3.2.1 Dopagem com espécies de cobre

Modificações pós-sintéticas via dopagem com espécies de cobre foram testadas a fim de se obter adsorventes mais seletivos, pois a presença deste metal leva a ocorrência de fortes interações com moléculas sulfuradas, usualmente melhorando a capacidade adsortiva e a seletividade (LIU et al., 2017; MORITA et al., 2017, NASCIMENTO et al., 2020).

3.2.1.1 UiO-66(Zr).CuCl₂

O primeiro teste de modificação pós-sintética para impregnação com espécie de cobre foi realizado utilizando-se o CuCl₂ com base no trabalho de Yi e colaboradores (YI; HUANG; LI, 2013). Inicialmente 10 mL de uma solução etanólica de CuCl₂·2H₂O com concentração de 15 mmol/L foi preparada. Em seguida adicionou-se a esta solução 2,5754 g da amostra previamente sintetizada UiO-66(Zr).11.2. A massa utilizada de CuCl₂·2H₂O correspondeu a 1 % da massa da MOF ativada (2,5754 g). A mistura foi levada a agitação por 4 h e então foi filtrada e lavada duas vezes com 10 mL de etanol para retirada do excesso de solução de cloreto de cobre. Um sólido azul-claro foi obtido (UiO-66(Zr).12.CuCl₂). Após ser seca ao ar a amostra UiO-66(Zr).12.CuCl₂ foi levada a estufa a 120 °C durante 24 h.

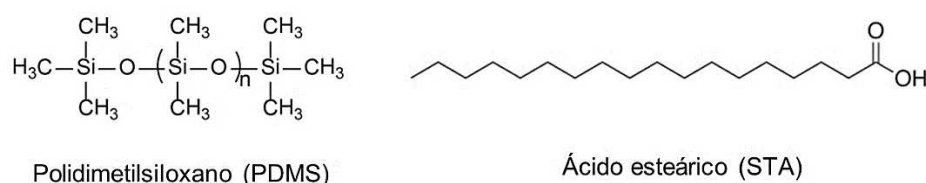
3.2.1.2 UiO-66(Zr).CuO

O segundo teste de impregnação com cobre foi realizado através da adição de CuO, esta espécie foi escolhida com base no trabalho de Zhu e colaboradores (ZHU et al., 2019). A amostra UiO-66(Zr).12.CuO foi preparada por mistura do Cu₂O com a MOF e o aglutinante durante a etapa de extrusão conforme será descrito no tópico de moldagem por extrusão. O percentual em massa utilizado de Cu₂O foi de 5 % m/m. Destaca-se que o precursor Cu₂O foi utilizado partindo do pressuposto que durante o preparo da amostra, na etapa de adição da solução de EtOH/H₂O, os íons de Cu⁺ sofreriam oxidação a Cu²⁺, com formação de CuO (LI et al., 2021; SHEN et al., 2022). Durante a realização do procedimento o indicativo visual deste fenômeno foi a mudança de coloração da amostra de rosa claro para cinza, que está diretamente relacionada ao estado de oxidação do cobre (SHEN et al., 2022).

3.2.2 Recobrimento Hidrofóbico

As técnicas de recobrimento em solução, recobrimento por deposição de vapor e recobrimento por mistura via maceração foram testadas. Dentre estas técnicas as duas primeiras são reportadas para a obtenção de compósitos de MOF com caráter hidrofóbico e a terceira foi desenvolvida neste trabalho. As substâncias utilizadas como agentes de hidrofobicidade foram o polidimetilsiloxano (PDMS) e o ácido esteárico (STA) (Figura 23).

Figura 23 – Fórmulas estruturais dos agentes de hidrofobicidade.

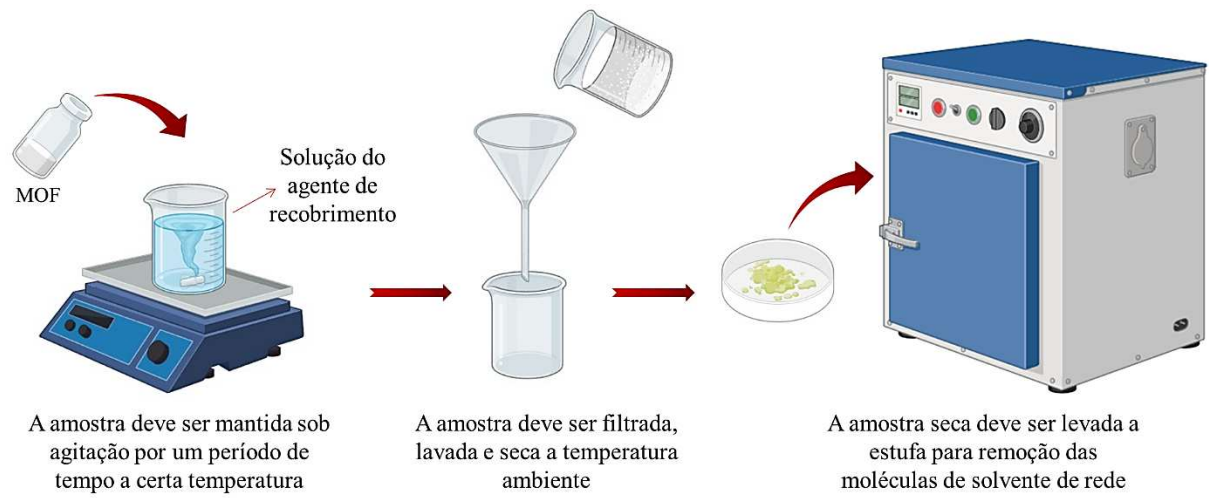


Fonte: Elaborada pela autora (2024).

3.2.2.1 Recobrimento de MOF em solução

As tentativas de recobrimento hidrofóbico em solução foram realizadas através da solubilização do agente de recobrimento em um solvente orgânico, seguida pela adição da MOF ativada e manutenção do sistema sob agitação por determinado período de tempo. Em seguida o material é filtrado, lavado para remoção do excesso de solução do agente de recobrimento e ativado para remoção de moléculas de solvente presentes na rede. A Figura 24 contém um esquema ilustrativo do procedimento. A escolha dos solventes foi realizada com base em trabalhos que utilizaram esta metodologia para a síntese de compósitos de MOF hidrofóbicos (CASTELLS-GIL et al., 2017; GAO et al., 2019; SUN et al., 2017b; WEN; GUO, 2018). É fundamental que o solvente tenha boa capacidade de dissolução do agente de hidrofobicidade, desse modo, solventes apolares foram empregados devido à natureza apolar das substâncias utilizadas. Outro aspecto relevante é a volatilidade do solvente, pois solventes mais voláteis são mais facilmente removidos na etapa de ativação. A Tabela 8 descreve as condições empregadas nos testes realizados.

Figura 24 – Esquema ilustrativo do procedimento de formação de recobrimento hidrofóbico sobre a superfície do sólido por agitação em uma solução contendo o agente de recobrimento.



Fonte: Elaborada pela autora (2024).

Tabela 8 – Condições utilizadas nas tentativas de criação de recobrimento em solução.

Nome	MOF	Agente de Recobrimento/ Quantidade (% m/m)	Solvente/ Volume (mL/g de MOF)	Temperatura (°C)/ Tempo	Hidrofobicidade
UiO-66- 1S	UiO- 66(Zr).11	PDMS/50	hexano/15	t.a./15 min	Moderada
MIL-53- TDC-1S	MIL-53- TDC(Al).3	PDMS/50	hexano/15	t.a./15 min	Baixa
MOF-808- 1S	MOF- 808(Zr).15	PDMS/50	hexano/15	t.a./15 min	Elevada
MIL-125- 1S	MIL- 125(Ti).2.2	PDMS/50	hexano/15	t.a./15 min	Elevada
MOF-808- 2S	MOF- 808(Zr).15	PDMS/20	hexano/20	t.a./20 h	Elevada
MOF-808- 3S	MOF- 808(Zr).15	PDMS/10	hexano/20	t.a./20 h	Elevada
MOF-808- 4S	MOF- 808(Zr).15	PDMS/5	hexano/20	t.a./20 h	Baixa
UiO-66- 2S	UiO- 66(Zr).11	STA/20	CHCl ₃ /150	70/20 h	Baixa
MIL-53- TDC-2S	MIL-53- TDC(Al).3	STA/20	CHCl ₃ /150	70/20 h	Baixa
MOF-808- 6S	MOF- 808(Zr).18	STA/20	CHCl ₃ /150	70/20 h	Moderada

Fonte: Elaborada pela autora (2024).

Legenda: t.a. = temperatura ambiente.

3.2.2.2 Recobrimento de MOF por deposição de vapor

A técnica de recobrimento por deposição de vapor foi realizada apenas para o PDMS, com base em trabalhos que reportam a obtenção de MOFs hidrofóbicas a partir da deposição dos monômeros do PDMS sobre a superfície da MOF via aquecimento do polímero (HUANG et al., 2016; KANG et al., 2019; MOHD AZMI et al., 2022; ZHANG et al., 2014). Esta metodologia foi realizada através da montagem de um sistema onde um béquer contendo o

PDMS é colocado dentro de outro béquer maior. A MOF é adicionada no espaço livre do béquer maior com a formação de uma camada fina. Em seguida o sistema é tampado com papel alumínio e levado a estufa por um determinado período de tempo (Figura 25). A Tabela 9 descreve as condições que foram empregadas nos testes que foram realizados. Os estudos reportados não especificaram as quantidades de PDMS que foram utilizadas, neste trabalho o volume de 2,5 mL foi utilizado como padrão. A temperatura e o tempo em estufa foram variados para que a influência destas variações na hidrofobicidade do produto final pudesse ser avaliada.

Figura 25 – Esquema ilustrativo do procedimento de obtenção de recobrimento hidrofóbico sobre a superfície do sólido por deposição do vapor de um agente de recobrimento.



Fonte: Elaborada pela autora (2024).

Tabela 9 – Condições utilizadas nas tentativas de recobrimento por deposição de vapor do agente de recobrimento.

Amostra	MOF	Tempo (h)	Temperatura (°C)	Hidrofobicidade
UiO-66-1DV	UiO-66(Zr).11	3	235	Baixa
UiO-66-2DV	UiO-66(Zr).11	6	235	Elevada
MIL-53-TDC-1DV	MIL-53-TDC(Al).3	3	235	Baixa
MIL-53-TDC-2DV	MIL-53-TDC(Al).3	6	235	Baixa
MIL-53-TDC-3DV	MIL-53-TDC(Al).3	9	235	Baixa
MOF-808-1DV	MOF-808(Zr).15	6	150	Moderada
MOF-808-2DV	MOF-808(Zr).15	6	235	Elevada
MIL-125(Ti)-3DV	MIL-125(Ti).2.2	6	150	Moderada
MIL-125(Ti)-4V	MIL-125(Ti).2.2	12	150	Elevada
MIL-125(Ti)-5DV	MIL-125(Ti).2.2	6	235	Elevada
MIL-125(Ti)-6DV	MIL-125(Ti).2.2	3	235	Elevada

Fonte: Elaborada pela autora (2024).

3.2.2.3 Recobrimento de MOF por maceração

A formação de um recobrimento hidrofóbico por maceração consiste na mistura da MOF ativada com o agente de recobrimento por um período de tempo que seja suficiente para obtenção de uma mistura homogênea. Neste trabalho esta mistura foi realizada por maceração durante 20 minutos em um almofariz de ágata, conforme ilustrado no esquema da Figura 26. A Tabela 10 contém as condições que foram empregadas nos testes realizados.

Figura 26 – Esquema ilustrativo do procedimento de obtenção de um recobrimento hidrofóbico sobre a superfície do sólido por maceração da MOF com o agente de recobrimento.



A amostra é macerada junto ao agente de recobrimento hidrofóbico por 20 min

Fonte: Elaborada pela autora (2024).

Tabela 10 – Condições utilizadas nas tentativas de recobrimento por maceração.

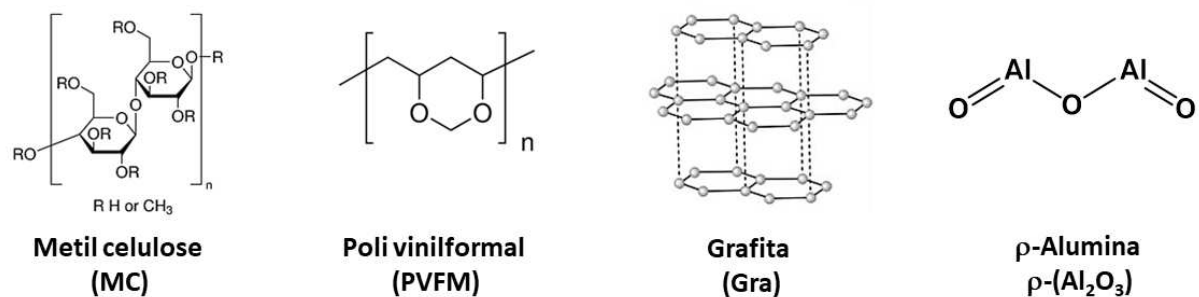
Amostra	MOF	Agente de Recobrimento	Agente de recobrimento (% m/m)	Hidrofobicidade
UiO-66-1M	UiO-66(Zr).11	PDMS	10	Moderada
UiO-66-2M	UiO-66(Zr).11	PDMS	20	Elevada
MIL-53-TDC-1M	MIL-53-TDC(Al).3	PDMS	20	Moderada
MIL-53-TDC-2M	MIL-53-TDC(Al).3	PDMS	25	Moderada
MIL-53-TDC-3M	MIL-53-TDC(Al).3	PDMS	30	Moderada
MIL-101(Cr)-1M	MIL-101(Cr).3	PDMS	20	Baixa
MOF-808(Zr)-1M	MOF-808(Zr).15	PDMS	10	Moderada
MOF-808(Zr)-2M	MOF-808(Zr).15	PDMS	15	Elevada
UiO-66-3M	UiO-66(Zr).12	STA	5	Elevada
MIL-53-TDC-4M	MIL-53-TDC(Al).3	STA	5	Moderada
MIL-53-TDC-5M	MIL-53-TDC(Al).3	STA	10	Elevada
MOF-808(Zr)-3M	MOF-808(Zr).18	STA	5	Elevada
MIL-101(Cr)-2M	MIL-101(Cr).3	STA	5	Moderada

Fonte: Elaborada pela autora (2024).

3.3 EXTRUSÃO

Conforme mencionado na introdução, a metodologia escolhida para a moldagem dos materiais na forma de pó foi a extrusão da MOF junto a um material aglutinante. Diferentes compostos foram testados como aglutinantes (metil celulose, polivinilformal, grafita e alumina amorfa) com o objetivo de determinar qual deles agregaria maior valor ao produto final. A Figura 27 ilustra as fórmulas estruturais dos compostos testados.

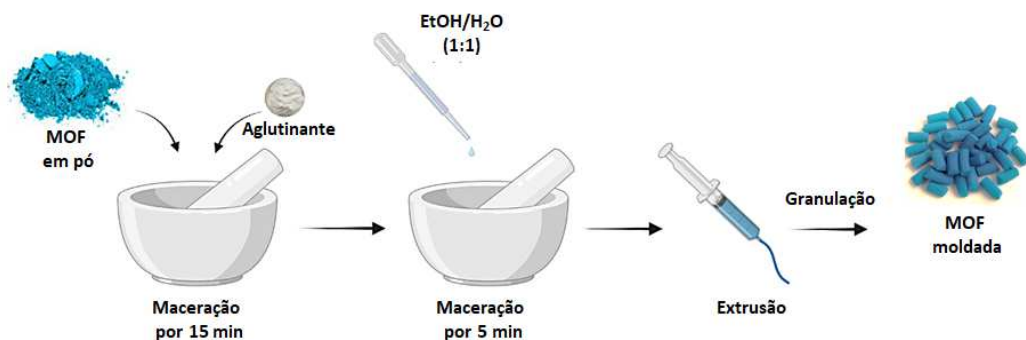
Figura 27 – Fórmulas estruturais das substâncias selecionadas para uso como aglutinantes na moldagem de materiais em pó por extrusão.



Fonte: Elaborada pela autora (2024).

A metodologia geral utilizada para a extrusão pode ser vista no esquema da Figura 28. A Tabela 11 contém as condições empregadas nos experimentos realizados para avaliação qualitativa do grau de resistência mecânica alcançado com cada aglutinante. Essa determinação foi realizada por meio do esmagamento do grânulo com um pistilo em almofariz de ágata.

Figura 28 – Esquema ilustrativo do procedimento de moldagem por extrusão de uma pasta contendo a MOF e o aglutinante seguida do processo de granulação.



Fonte: Elaborada pela autora (2024).

Tabela 11 – Condições empregadas nos experimentos de moldagem por extrusão.

MOF	Aglutinante/ Quantidade (% m/m)	Solvente/Volume (mL/g de mistura sólida)	Resistência Mecânica
UiO-66(Zr).11	MC/5	EtOH:H ₂ O/2,65	Satisfatória
UiO-66(Zr).11	ρ -Al ₂ O ₃ /5	EtOH:H ₂ O/2,65	Intermediária
UiO-66(Zr).11	PVFM/5	EtOH:H ₂ O /3,1	Insatisfatória
UiO-66(Zr).12	PVFM/10	DMF/5,6	Insatisfatória
UiO-66(Zr).12-CuCl ₂	MC/5	EtOH:H ₂ O/	Satisfatória
UiO-66(Zr).12-CuO	MC/5	EtOH:H ₂ O/2,8	Satisfatória
UiO-66(Zr).12-STA	MC/5	DMF/6	Satisfatória
MIL-53-TDC.3	MC/5	EtOH:H ₂ O/	Satisfatória
MIL-53-TDC.3	PVFM/5	EtOH:H ₂ O/1,8	Insatisfatória
MIL-53-TDC.3	ρ -Al ₂ O ₃ /5	EtOH:H ₂ O/1	Intermediária
MIL-53-TDC.3	Gra/3 ^a	PrOH:H ₂ O/1,6 ^a	Insatisfatória
MIL-53-TDC.3	Gra+MC/3 ^a e 5	PrOH:H ₂ O/1 ^a ,6	Satisfatória
MIL-53-TDC.3-STA	MC/5	EtOH:H ₂ O/2	Satisfatória
MOF-808(Zr).15	PVFM/5	EtOH:H ₂ O/	Insatisfatória
MOF-808(Zr).15	ρ -Al ₂ O ₃ /5	EtOH:H ₂ O/1	Intermediária
MOF-808(Zr).15	ρ -Al ₂ O ₃ /10	EtOH:H ₂ O/1	Intermediária
MIL-125(Ti)2.1	MC/5	EtOH:H ₂ O/4	Satisfatória
MIL-101(Cr).3	MC/5	EtOH:H ₂ O/4,8	Insatisfatória
MIL-101(Cr).3	MC/10	EtOH:H ₂ O/3	Satisfatória

Fonte: Elaborada pela autora (2024).

^aO percentual de 3% m/m foi utilizado com base em MOREIRA et al., 2012a e DHAINAUT et al., 2017.

A Figura 29 mostra alguns dos grânulos que foram produzidos com diferentes aglutinantes. Os testes qualitativos indicaram que a metilcelulose levou aos melhores resultados, sendo então selecionada para o preparo de materiais moldados em maior escala para utilização nos experimentos de ADS, conforme descrito nos tópicos abaixo (3.3.1–3.3.6).

Figura 29 - Fotografia de grânulos produzidos por extrusão com diferentes aglutinantes.



Fonte: Elaborada pela autora (2024).

Legenda: MC = metil celulose; PVFM = polivinilformal; Gra = grafita; $\rho\text{-Al}_2\text{O}_3$ = alumina.

3.3.1 UiO-66(Zr)-MC

UiO-66(Zr).11-MC: pesou-se 0,8142 g de UiO-66(Zr).11 e 0,0413 g de metil celulose. Os reagentes foram macerados a seco por 15 min. Em seguida a maceração foi acompanhada da adição, gota a gota, de aproximadamente 2,5 mL de uma solução de etanol e água 50/50 % (v/v) para que uma pasta homogênea fosse obtida. Esta pasta foi transferida para uma seringa plástica de 3 mL. O êmbolo da seringa foi pressionado para que a pasta fosse extrudada. O material extrudado em forma cilíndrica foi cortado sucessivamente para que grânulos com cerca de 2 – 3 mm de comprimento fossem obtidos até que toda pasta fosse extrudada. Esta faixa de comprimento do grânulo foi escolhida, pois para comprimentos maiores há redução significativa na uniformidade dos grânulos produzidos. Os grânulos foram secos ao ar por aproximadamente 30 minutos e então foram levados a estufa por 24 h a 110 °C.

3.3.2 MIL-53-TDC(Al)-MC

MIL-53-TDC(Al).3-MC: pesou-se 2,4662 g de MIL-53-TDC(Al).3 e 0,0901 g de metil celulose. Os produtos na forma de pó da MOF e do aglutinante foram macerados a seco por 15 min. Em seguida a maceração foi acompanhada da adição, gota a gota, de aproximadamente 5 mL de uma solução de etanol e água 50/50 % (v/v) para que uma pasta homogênea fosse obtida. Esta pasta foi transferida para uma seringa de plástico de 5 mL. O êmbolo da seringa foi pressionado para que a pasta fosse extrudada. O material extrudado em forma cilíndrica foi

cortado sucessivamente para que grânulos com cerca de 2 – 3 mm de comprimento fossem obtidos até que toda pasta fosse extrudada. Os grânulos foram secos ao ar por aproximadamente 30 minutos e então foram levados a estufa por 24 h a 110 °C.

3.3.3 MOF-808(Zr)-MC

MOF-808(Zr).15-MC: pesou-se 1,9559 g de MOF-808(Zr).15 e 0,0977 g de metil celulose. Os produtos na forma de pó da MOF e do aglutinante foram macerados a seco por 15 min. Em seguida a maceração foi acompanhada da adição, gota a gota, de aproximadamente 2,5 mL de uma solução de etanol e água 50/50 % (v/v) para que uma pasta homogênea fosse obtida. Esta pasta foi transferida para uma seringa de plástico de 5 mL. O êmbolo da seringa foi pressionado para que a pasta fosse extrudada. O material extrudado em forma cilíndrica foi cortado sucessivamente para que grânulos com cerca de 2 – 3 mm de comprimento fossem obtidos até que toda pasta fosse extrudada. Os grânulos foram secos ao ar por aproximadamente 30 minutos e então foram levados a estufa por 24 h a 110 °C.

3.3.4 MIL-125(Ti)

MIL-125(Ti).2.1-MC: pesou-se 1,5320 g de MIL-125(Ti).2.1-MC e 0,0766 g de metil celulose. Os produtos na forma de pó da MOF e do aglutinante foram macerados a seco por 10 min. Em seguida a maceração foi acompanhada da adição, gota a gota, de aproximadamente 5 mL de uma solução de etanol e água 50/50 % (v/v) para que uma pasta homogênea fosse obtida. Esta pasta foi transferida para uma seringa de plástico de 5 mL. O êmbolo da seringa foi pressionado para que a pasta fosse extrudada. O material extrudado em forma cilíndrica foi cortado sucessivamente para que grânulos com cerca de 2 – 3 mm de comprimento fossem obtidos até que toda pasta fosse extrudada. Os grânulos foram secos ao ar por aproximadamente 30 minutos e então foram levados a estufa por 24 h a 110 °C.

3.3.5 UiO-66(Zr).CuCl₂-MC

UiO-66(Zr).12.CuCl₂-MC: Pesou-se 2,5754 g de UiO-66(Zr).12.CuCl₂ e 0,1286 g de metil celulose. Os reagentes foram macerados a seco por 15 min. Em seguida a maceração foi acompanhada da adição, gota a gota, de aproximadamente 5 mL de uma solução de etanol e água 50/50 % (v/v) para que uma pasta homogênea fosse obtida. Esta pasta foi transferida para

uma seringa de plástico de 5 mL. O êmbolo da seringa foi pressionado para que a pasta fosse extrudada. O material extrudado em forma cilíndrica foi cortado sucessivamente para que grânulos com cerca de 2 – 3 mm de comprimento fossem obtidos até que toda pasta fosse extrudada. Os grânulos foram secos ao ar por aproximadamente 30 minutos e então foram levados a estufa por 24 h a 110 °C.

3.3.6 UiO66(Zr)-CuO-MC

UiO-66(Zr).12.CuO-MC: Pesou-se 1,0236 g de UiO-66(Zr).12, 0,0531 g de Cu₂O e 0,0531 g de metil celulose. Os reagentes foram macerados a seco por 15 min. Em seguida a maceração foi acompanhada da adição, gota a gota, de 3 mL de uma solução de etanol e água 50/50 % (v/v) para que uma pasta homogênea fosse obtida. Durante esta etapa, houve mudança da coloração da amostra de rosa claro para azul acinzentado, esta alteração se deve a oxidação do cobre presente no Cu₂O que é vermelho para CuO. A pasta obtida foi transferida para uma seringa de plástico de 5 mL. O êmbolo da seringa foi pressionado para que a pasta fosse extrudada. O material extrudado em forma cilíndrica foi cortado sucessivamente para que grânulos com cerca de 2 – 3 mm de comprimento fossem obtidos até que toda pasta fosse extrudada. Os grânulos foram secos ao ar por aproximadamente 30 minutos e então foram levados a estufa por 24 h a 110 °C.

3.3.7 HKUST-1-MC

HKUST@MC: Primeiramente 2,8654 g de HKUST-1 adquirido da Sigma-Aldrich como Basolite® C 300 foram misturados com 0,1626 g de MC por 15 min. Em seguida, a maceração foi acompanhada pela adição, gota a gota, de 7,5 mL de solução etanol/água 50/50% (v/v) para que uma pasta viscosa homogênea fosse obtida. Esta pasta foi transferida para uma seringa de plástico de 5 mL. O êmbolo da seringa foi pressionado para que a pasta fosse extrudada. O material extrudado em forma cilíndrica foi cortado sucessivamente para que grânulos com cerca de 2 – 3 mm de comprimento fossem obtidos até que toda pasta fosse extrudada. Os grânulos foram secos em estufa a 110 °C por 24 horas.

3.4 ANÁLISES QUÍMICAS E TEXTURAIS

Os materiais produzidos foram caracterizados por diferentes técnicas para que suas composições químicas, propriedades térmicas, estruturais e texturais pudessem ser investigadas. Abaixo segue a descrição das técnicas que foram empregadas.

3.4.1 Análises Espectroscópicas na Região do Infravermelho

As medidas de absorção na região do infravermelho (IV) foram realizadas através de um espectrômetro Bruker ALPHA, utilizando o módulo ATR na região de 4000 a 400 cm^{-1} , com um número médio de 128 varreduras e resolução espectral de 4 cm^{-1} .

3.4.2 Análise Elementar

As análises elementares do percentual de carbono, hidrogênio, nitrogênio e enxofre (C, H, N, S) foram realizadas no equipamento Perkin-Elmer 2400.

3.4.3 Termogravimetria

As análises termogravimétricas (TGA) foram realizadas através de um equipamento TA Instruments modelo Q500 com rampa de temperatura de 30 a 720 $^{\circ}\text{C}$, com uma taxa de aquecimento de 10 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ em atmosfera de N_2 , seguido de isoterma de 30 min, sob fluxo de ar. TA Instruments 5500 utilizou-se uma rampa de temperatura de 30 a 720 $^{\circ}\text{C}$, com uma taxa de aquecimento de 10 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ e isoterma de 30 min, sob fluxo de ar.

3.4.4 Difração de Raios X por Policristais

As medidas de difração de raios X foram realizadas em um Buker D8 Advance Da Vince com tubo de cobre ($k\alpha = 1,54056 \text{ \AA}$), filtro de Ni, detector Lynxeye e geometria Bragg-Betano.

3.4.5 Difração de Raios X por Monocristal

As medidas de difração de raios X por monocristal foram realizadas em um difratômetro Supernova Agilent, com detector de área CCD ATLAS S2, contendo duas microfones de radiação (Cu e Mo) e sistema de medidas à baixa temperatura utilizando nitrogênio líquido.

3.4.6 Adsorção de Nitrogênio

As isotermas de adsorção/dessorção de nitrogênio foram obtidas usando os analisadores de área superficial e porosidade Micrometrics TriStar 3000 e Micromeritics ASAP 2020M a 77 K. As áreas superficiais específicas foram calculadas pela equação de Brunauer-Emmett-Teller (BET), os volumes de microporos foram obtidos pelo método t-Plot o método e o volume dos mesoporos pelo método BJH. As amostras foram ativadas por aquecimento sob vácuo antes das medições.

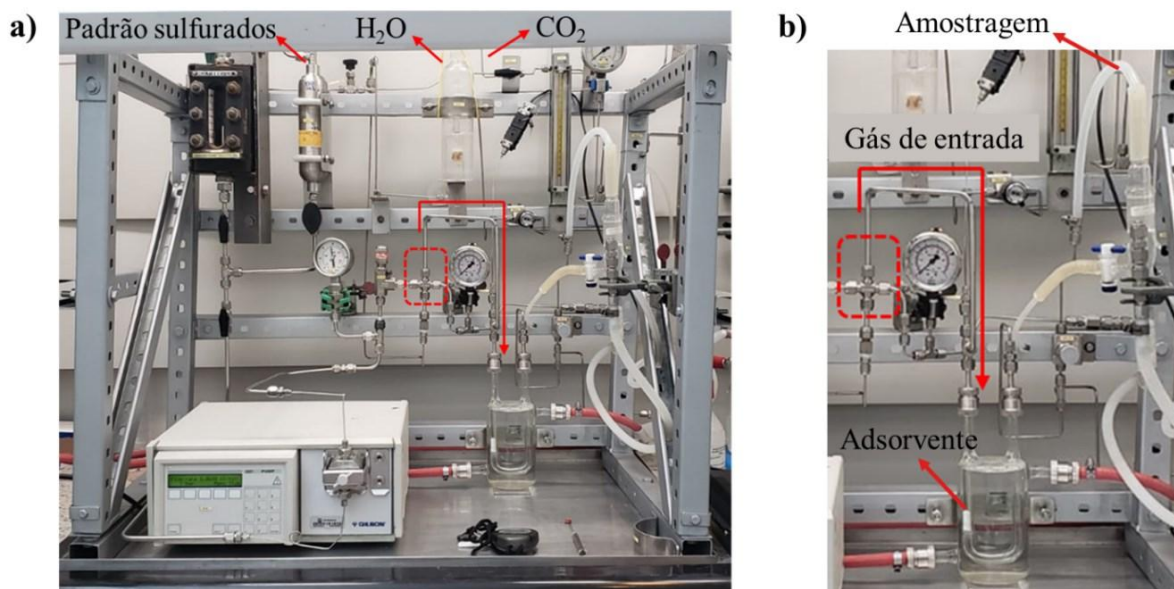
3.4.7 Ensaio de compressão

As medidas de resistência mecânica à compressão foram realizadas em um equipamento digital Nova Ética 298 DGP. Os ensaios se basearam na norma ASTM D4179/2017 – Determinação da Resistência Mecânica à Compressão para Partículas Individuais (do inglês *Single Pellet Crush Strength*). Para cada amostra um total de vinte grânulos foram submetidos a compressão na direção axial, ou seja, ao longo do comprimento do grânulo e o valor médio foi calculado.

3.5 TESTES DE ADSORÇÃO DE COMPOSTOS SULFURADOS

Os testes de adsorção para avaliação do desempenho dos adsorventes no que diz respeito a captação de compostos sulfurados foram realizados no CENPES. Como base de comparação, o carvão ativado RGM3, foi analisado sob condições operacionais semelhantes. Os ensaios foram conduzidos em uma unidade de adsorção de bancada (UAD) (Figura 30), onde a carga sintética padrão contendo as moléculas alvo (Quadro 3 e Quadro 4), passou através do leito até que fosse verificada a saturação do adsorvente em teste. Os volumes de adsorvente variaram de 1 – 3 mL e a granulometria foi ajustada para 100 – 150 mesh. Os testes foram realizados em temperatura constante de 25 °C e pressão de 1 atm. Coletas sucessivas na saída do leito foram realizadas com intervalos de 60 minutos para que as curvas de *breakthrough* fossem construídas a partir da determinação da concentração dos compostos sulfurados em cada ponto. Os adsorventes foram considerados saturados no momento em que a concentração de saída se igualou a concentração de entrada. O analisador empregado foi um cromatógrafo a gás com detector de ionização de chama (GC – FID), que operou segundo as condições descritas no Quadro 5. As condições operacionais dos testes estão descritas nas Tabelas 12 e 13.

Figura 30 – a) Unidade de adsorção de sulfurados (UAD) instalada no laboratório G3 do CENPES; b) Destaque na parte da UAD que contém o adsorvente e os pontos de entrada e saída (ponto de amostragem) da mistura contendo os compostos sulfurados.



Fonte: Elaborada pela autora (2024).

Quadro 3 – Carga sintética utilizada nos testes 1 – 3.

Gás de Origem	CO ₂ – 99,998%
Saturador de umidade	Sim
n-Hexano (% mol)	2,53
Etanotiol (ppm mol)	152
2-Propanotiol (ppm mol)	153
DMDS (ppm mol)	155

Fonte: Elaborado pela autora (2024).

Quadro 4 – Carga sintética utilizada nos testes 4 – 8.

Gás de Origem	CO ₂ – 99,998%
Saturador de umidade	Sim
Ciclohexano (% mol)	2,52
Etanotiol (ppm mol)	151
2-Propanotiol (ppm mol)	151
DMDS (ppm mol)	152

Fonte: Elaborado pela autora (2024).

Quadro 5 – Método analítico GC - FID.

Gás de arraste	H ₂
Coluna capilar	DB – 1,60 m
Volume de injeção	500 microlitros
Injetor	250 °C; 21 psi; Split ratio 5:1; fluxo constante
Detector	250 °C; H ₂ @30; Ar@300; He@5; 20 Hz
Rampa do forno	35 °C, 8 min; 15 °C/min até 185 °C; hold 2 min

Fonte: Elaborado pela autora (2024).

Tabela 12 – Condições operacionais dos testes 1 (RGM 3), 2 (UiO-66(Zr).11-MC) e 3 (MIL-53-TDC(Al).3-MC).

Amostra	Massa (g)	Volume (mL)	Densidade aparente (g/mL)	Pré-tratamento
RGM3	1,4963	3,0	0,4988	Nenhum
UiO-66(Zr). 11-MC	0,5439	1,3	0,4184	N ₂ , a 25 °C, 500 mL/min por 1 h
MIL-53-TDC(Al).3-MC	0,5150	1,7	0,3029	N ₂ a 25 °C, 500 mL/min por 1 h

Fonte: Elaborada pela autora (2024).

Tabela 13 – Condições operacionais dos testes 4 (RGM 3), 5 (MIL-53-TDC(Al).3-MC), 6 (MIL-125.2.4-MC), 7 (UiO-66(Zr).12.CuCl₂-MC) e 8 (UiO-66(Zr).12.CuO-MC).

Amostra	Massa (g)	Volume (mL)	Densidade aparente (g/mL)	Pré-tratamento
RGM3	0,9016	2,0	0,4508	Nenhum
MIL-53-TDC (Al).3-MC-Reg	0,3752	1,2	0,3127	N ₂ saturado em umidade, a 25 °C, 500 mL/min por 1h
UiO-66 (Zr).12. CuCl ₂ -MC	0,8946	2,2	0,4066	Aquecimento a 75 °C e -57,57 kPa por 17h, N ₂ puro saturado em umidade, a 25 °C, 500 mL/min por 1h
MIL-125(Ti). 2.4-MC	0,6379	2,3	0,2550	Aquecimento a 65 °C e -57,57 kPa por 17h, N ₂ puro saturado em umidade, a 25 °C, 500 mL/min por 2h
UiO-66(Zr).12.CuO-MC	0,2899	0,8	0,3624	N ₂ seco a 25 °C, 500 mL/min por 2h

Fonte: Elaborada pela autora (2024).

4 RESULTADOS E DISCUSSÕES

Os resultados obtidos nas sínteses de materiais inéditos, reprodução de MOFs reportadas, modificações pós-sintéticas e extrusão dos produtos selecionados para serem investigados nos experimentos de dessulfurização adsortiva foram descritos nos subtópicos dessa sessão (4.1–4.4). Ao final desse capítulo os resultados dos testes de ADS foram apresentados na sessão 4.5.

4.1 SÍNTESES DE MATERIAIS INÉDITOS

A escolha dos precursores utilizados nas tentativas de síntese de MOF inédita foi realizada com base nos preceitos descritos na introdução relativos à Teoria de Pearson (PEARSON, 1963), viabilidade econômica e levantamento bibliográfico sobre os materiais já descritos com os precursores avaliados. Os precursores orgânicos selecionados foram os ácidos carboxílicos mostrados na Figura 22 da parte experimental, que segundo a Teoria de Pearson são classificados como bases duras de Lewis, assim, a fim de favorecer-se a formação de compostos mais estáveis, íons metálicos com caráter de ácido duro de Lewis foram selecionados (Zr^{4+} , Cr^{3+} , Al^{3+} e Mg^{2+}).

Inicialmente as condições de síntese se basearam em trabalhos reportados que levaram a formação de polímeros de coordenação contendo os precursores testados. A partir dos resultados obtidos em cada tentativa, as alterações nas condições de síntese foram sendo realizadas. A maioria das tentativas de síntese foram realizadas empregando-se a síntese solvotérmica, pois conforme descrito na introdução, esta metodologia é predominantemente utilizada na obtenção de materiais cristalinos inéditos, e, de fato a maioria dos trabalhos com os precursores selecionados utilizaram esta metodologia para produção de polímeros de coordenação. Ao longo das tentativas, parâmetros como tempo, temperatura, taxa de aquecimento e resfriamento e troca de solvente foram realizadas com intuito de se favorecer a obtenção de produtos com as propriedades de interesse. A avaliação do impacto causado por uma modificação nas condições de síntese foi realizada de maneira gradual, alterando-se apenas uma variável em cada série de tentativas para se ter maior controle da influência de cada modificação testada.

Ao longo dos experimentos, diferentes estratégias foram utilizadas com intuito de favorecer a formação de polímeros de coordenação, por exemplo, após uma série de testes envolvendo apenas os precursores e solventes não levarem a obtenção dos produtos almejados,

testou-se a utilização de uma base para desprotonar os ácidos carboxílicos e favorecer a reação de coordenação. Outra estratégia investigada foi a utilização de ácidos moduladores, que é amplamente empregada na síntese de MOFs com os íons metálicos estudados. Nesta estratégia de síntese os ácidos moduladores facilitam a formação do cluster metálico, favorecendo por consequência a formação da MOF (YUAN et al., 2018b).

Ao longo da realização das tentativas de produção de MOF inédita, observou-se que muitos experimentos levaram a formação de material gelatinoso que quando completamente seco. A formação destes produtos pode estar relacionada aos íons metálicos utilizados, principalmente Zr^{4+} , Cr^{3+} e Al^{3+} . Um levantamento bibliográfico em busca de uma explicação para este fenômeno foi realizado, contudo, nenhum material discutindo fatores relacionados a esta característica foram encontrados. Alguns trabalhos de síntese das MOFs reportadas que foram selecionadas para este trabalho mencionam a obtenção de géis, mas nenhuma descrição sobre este fenômeno é feita, apenas se faz menção a característica do produto final.

Além da obtenção dos materiais acima citados, muitos experimentos levaram a formação de pó amorfo, obtenção de sólido preto característico de material de decomposição e a cristalização de um dos precursores conforme descrito no ANEXO A. Estes resultados foram obtidos ao longo de todo período de tentativas de produção de MOF inédita, sem que se pudessem identificar parâmetros que evitassem a formação de produtos indesejados favorecendo a formação de polímeros de coordenação, de modo que apenas dois complexos de magnésio inéditos foram obtidos. A caracterização estrutural destes materiais foi descrita nos tópicos abaixo.

4.1.1 Mg-TDC.1

O composto Mg-TDC.1 foi caracterizado por difração de raios X por monocristal, outras técnicas de caracterização não puderam ser realizadas devido a pequena quantidade de material obtida. Tentativas de reprodução deste composto foram realizadas, porém em nenhuma das reproduções o Mg-TDC.1 foi sintetizado. A resolução estrutural do composto revelou que o mesmo se cristalizou no sistema cristalino monoclinico e grupo espacial Cmce. Os dados cristalográficos para o Mg-TDC.1 estão expostos na Tabela 14. A resolução estrutural foi realizada obtendo-se parâmetros estatísticos satisfatórios, sendo o $R = 4,13 \%$, $wR = 11,0$, uma vez que os valores aceitos para publicação recomendados pela União Internacional de Cristalografia (IUCr) para os parâmetros R e wR são 5% e 15% , respectivamente.

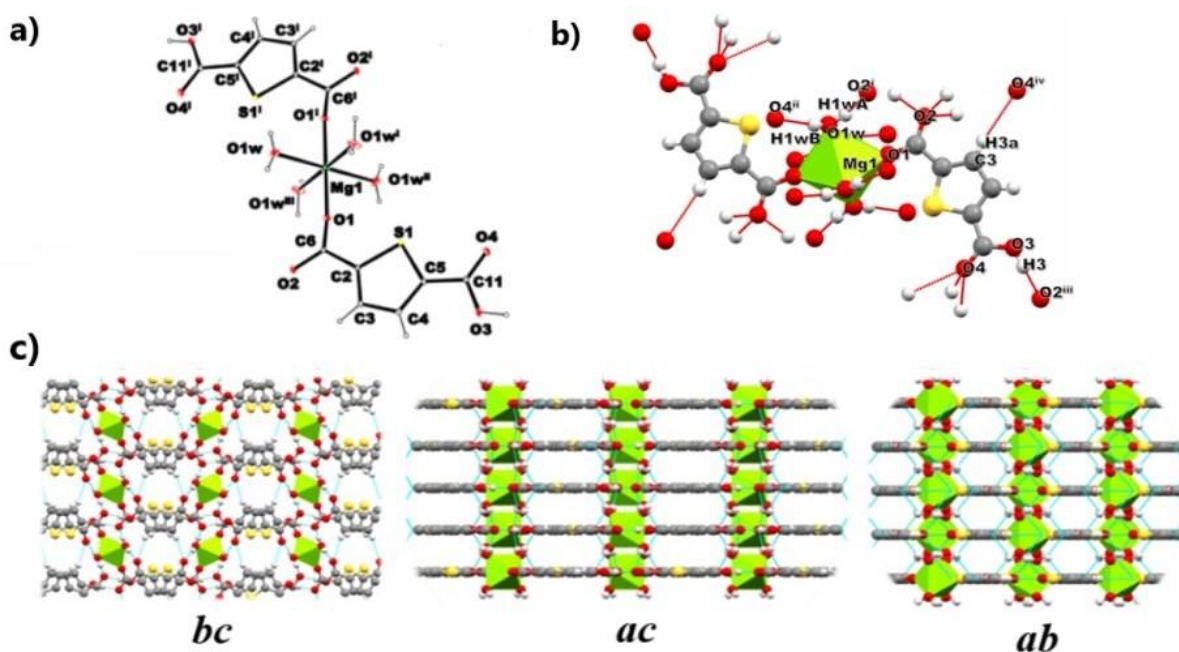
Tabela 14 – Dados cristalográficos do composto Mg-TDC.1.

Fórmula empírica	$C_{12}H_{14}MgO_{12}S_2$
Massa molecular	438,675
Temperatura / K	293,18(10)
Sistema Cristalino	Ortorrômbico
Grupo especial	Cmce
a / Å	7,0043(1)
b / Å	13,1988(2)
c / Å	18,6771(3)
$\alpha / ^\circ$	90
$\beta / ^\circ$	90
$\gamma / ^\circ$	90
Volume / Å ³	1726,67(5)
Z	4
ρ calc / g cm ⁻³	1,687
μ / mm ⁻¹	3,773
F(000)	910,9
Tamanho do cristal / mm ³	0,651 × 0,205 × 0,135
Radiação	Cu K α ($\lambda = 1,54184$)
Faixa angular 2 θ para a coleta dos dados / °	9,48 a 135,14
Intervalos dos índices	$-8 \leq h \leq 8, -15 \leq k \leq 15, -22 \leq l \leq 22$
Reflexões coletadas	14670
Reflexões independentes	845 [$R_{int} = 0,0913, R_{sigma} = 0,0217$]
Dados / restrições / parâmetros	845 / 0 / 88
Gof (sobre F ²)	1,052
R final [$I \geq 2\sigma(I)$]	$R_1 = 0,0411, wR_2 = 0,1102$
R final [Dados completos]	$R_1 = 0,0413, wR_2 = 0,1104$

Fonte: Elaborada pela autora (2024).

A estrutura cristalina do Mg-TDC.1 pode ser vista na Figura 31a) onde é possível ver a esfera de coordenação do átomo de Mg, que se apresenta em geometria octaédrica ligeiramente distorcida, onde nas posições axiais o metal está coordenado de modo monodentado a um átomo de oxigênio de dois ligantes TDC independentes. As posições equatoriais são ocupadas por quatro átomos de oxigênio provenientes de moléculas de água coordenadas. Os valores para as distâncias metal-oxigênio no ambiente de coordenação do átomo de Mg estão mostrados na Tabela 15. O composto cristalizou como um complexo metálico que se estende em um arranjo supramolecular tridimensional através do estabelecimento de ligação de hidrogênio. A Figura 31b) evidencia as ligações de hidrogênio que foram observadas e a Figura 31c) mostra diferentes perspectivas do arranjo supramolecular 3D.

Figura 31 – a) Estrutura cristalina do MgTDC.1; b) Ligações de hidrogênio observadas; c) Diferentes perspectivas do arranjo supramolecular 3D.



Fonte: Elaborada pela autora (2024).

Legenda: códigos de simetria **(I)** $x, 1-y, 1-z$; **(II)** $1-x, 1-y, 1-z$; **(III)** $1-x, y, z$; **(i)** $-1/2+x, 3/2-y, 1-z$; **(ii)** $1/2-x, 1-y, 1/2+z$; **(iii)** $1-x, 3/2-y, 1/2+z$; **(iv)** $1-x, 1/2+y, 3/2-z$.

Tabela 15 – Comprimentos de ligação envolvidos no ambiente de coordenação do átomo Mg.

Átomos	Comprimento / Å
Mg1–O1 ¹	2,0341(17)
Mg1–O1	2,0341(17)
Mg1–O1W ¹	2,0620(16)
Mg1–O1W ²	2,0620(16)
Mg1–O1W ³	2,0620(16)
Mg1–O1W	2,0620(16)

Fonte: Elaborada pela autora (2024).

Legenda: códigos de simetria **(1)** $x, 1-y, 1-z$; **(2)** $1-x, y, z$; **(3)** $1-x, 1-y, 1-z$.

A Tabela 16 mostra os parâmetros das ligações de hidrogênio que promovem a expansão tridimensional do composto Mg-TDC.1. Observa-se que os comprimentos de ligação variam de 2,526 – 2,872 Å, indicando que as ligações são moderadas (STEINER, 2002).

Tabela 16 – Ligações de hidrogênio no composto mg-TDC.1.

Doador	Receptor	Comprimento / Å
O1W-H1Wa	O2 ⁱ	2,872(2)
O1W-H1Wb	O4 ⁱⁱ	2,872(2)
O3-H3	O2 ⁱⁱⁱ	2,526(3)
C3-H3a	O4 ^{iv}	2,526(3)
O1W-H1Wa	O2 ⁱ	2,872(2)

Fonte: Elaborada pela autora (2024).

Legenda: códigos de simetria **(i)** $-1/2+x, 3/2-y, 1-z$; **(ii)** $1/2-x, 1-y, 1/2+-z$; **(iii)** $1-x, 3/2-y, 1/2+z$; **(iv)** $1-x, 1/2+y, 3/2-z$

4.1.2 Mg-TDC.6

O composto Mg-TDC.6 foi caracterizado difração de raios X por monocristal, outras técnicas de caracterização não puderam ser realizadas devido a pequena quantidade de material que foi obtida. As tentativas de reproduções do Mg-TDC.6 foi sintetizado não levaram a obtenção do produto almejado. A resolução estrutural do composto revelou que o mesmo cristalizou no sistema cristalino triclinico e grupo espacial P-1. Os dados cristalográficos para

o Mg-TDC.6 estão expostos na Tabela 17. A resolução estrutural foi realizada obtendo-se parâmetros estatísticos ligeiramente mais elevados que o recomendado pela IUCr, sendo o $R = 7,89 \%$, $wR = 16,7 \%$, respectivamente.

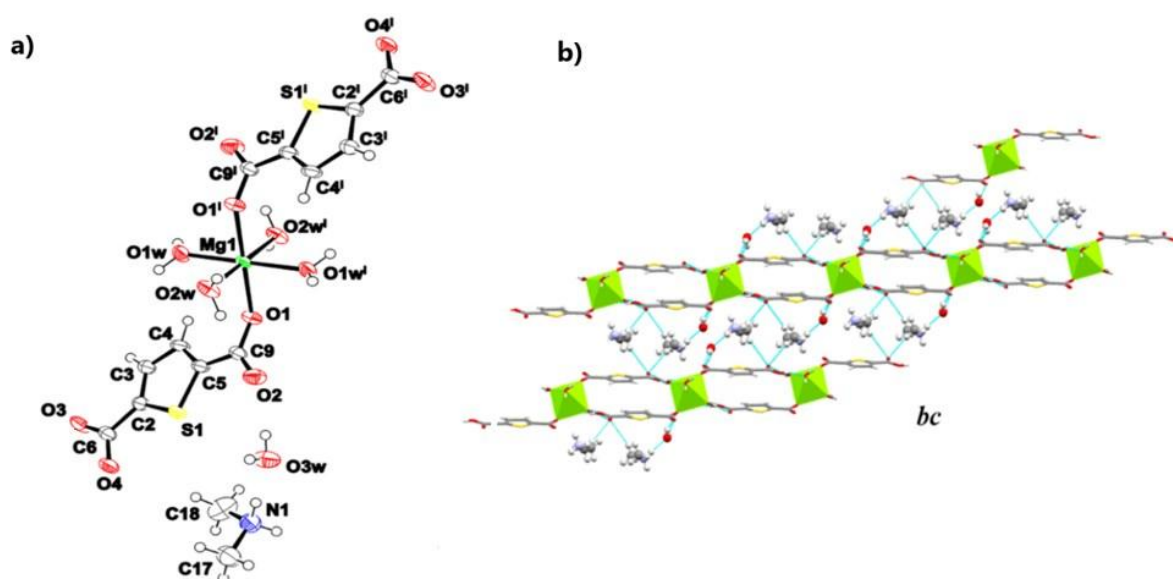
Tabela 17 – Dados cristalográficos para o composto Mg-TDC.6.

Fórmula empírica	$C_{16}H_{32}MgN_2O_{14}S_2$
Massa molecular	566,88
Temperatura / K	290,9(4)
Sistema Cristalino	Triclínico
Grupo especial	P-1
a / Å	6,2264(6)
b / Å	10,0197(9)
c / Å	10,8307(10)
$\alpha / ^\circ$	111,764(8)
$\beta / ^\circ$	97,296(8)
$\gamma / ^\circ$	90,681(8)
Volume / Å ³	621,17(11)
Z	1
ρ calc / g cm ⁻³	1,515
μ / mm ⁻¹	2,835
F(000)	300
Tamanho do cristal / mm ³	0,189 × 0,073 × 0,042
Radiação	Cu K α ($\lambda = 1,54184$)
Faixa angular 2θ para a coleta dos dados / °	8,88 a 134,988
Intervalos dos índices	$-7 \leq h \leq 7, -11 \leq k \leq 11, -9 \leq l \leq 12$
Reflexões coletadas	3889
Reflexões independentes	2200 [$R_{int} = 0,0729, R_{sigma} = 0,0859$]
Dados / restrições / parâmetros	2200 / 8 / 175
Gof (sobre F ²)	1,038
R final [$I \geq 2\sigma(I)$]	$R_1 = 0,0642, wR_2 = 0,1555$
R final [Dados completos]	$R_1 = 0,0789, wR_2 = 0,1667$

Fonte: Elaborada pela autora (2024).

A estrutura cristalina do Mg-TDC.6 está mostrada na Figura 32a) onde é possível ver a esfera de coordenação do átomo de Mg, que se apresenta em geometria octaédrica ligeiramente distorcida, onde nas posições axiais o metal está coordenado de modo monodentado a um átomo de oxigênio de dois ligantes TDC independentes. As posições equatoriais são ocupadas por quatro átomos de oxigênio provenientes de moléculas de água coordenadas. Estão presentes na rede uma molécula de água e um cátion de dimetil amônio. Os valores para as distâncias metal-oxigênio no ambiente de coordenação do átomo de Mg estão mostrados na Tabela 18. O composto cristalizou como um complexo metálico que se estende em um arranjo supramolecular tridimensional através do estabelecimento de ligação de hidrogênio. A Figura 32b) mostra a expansão supramolecular 3D ao longo plano cristalográfico *bc*.

Figura 32 – a) Estrutura cristalina de Mg-TDC.6; b) Arranjo supramolecular 3D, sob a perspectiva do plano *bc*.



Fonte: Elaborada pela autora (2024).

Legenda: Códigos de simetria: (I) $-x, 1-y, -z$.

Tabela 18 – Comprimentos de ligação envolvidos no ambiente de coordenação do átomo Mg.

Átomos	Comprimento / Å
Mg1–O1 ¹	2,138(2)
Mg1–O ¹	2,138(2)
Mg1–O2W ¹	2,033(2)
Mg1–O2W	2,033(2)
Mg1–O1W	2,079(3)
Mg1–O1W ¹	2,079(3)

Fonte: Elaborada pela autora (2024).

Legenda: códigos de simetria (**I**) -x, 1-y, -z.

A Tabela 19 mostra os parâmetros das ligações de hidrogênio que promovem a expansão tridimensional do composto Mg-TDC.1. Observa-se que os comprimentos de ligação variam de 2,648 – 2,798 Å, indicando que as mesmas são ligações moderadas (STEINER, 2002).

Tabela 19 – Ligações de hidrogênio no composto mg-TDC.1.

Doador	Receptor	Comprimento / Å
O2W–H2Wa	O2 ⁱ	2,775(4)
O1W–H1Wa	O4 ⁱⁱ	2,696(3)
O1W–H1Wb	O3 ⁱⁱⁱ	2,739(4)
O3W–H3Wb	O3W	2,759(4)
N1–H1a	O3W	2,798(5)
O3–H3	O2W ⁱⁱ	2,648(3)

Fonte: Elaborada pela autora (2024).

Legenda: códigos de simetria (i)1-x, 1-y, -z; (ii)1-x, 1-y, 1-z; (iii) -x, 1-y, 1-z.

4.2 SÍNTESE DE MATERIAIS REPORTADOS

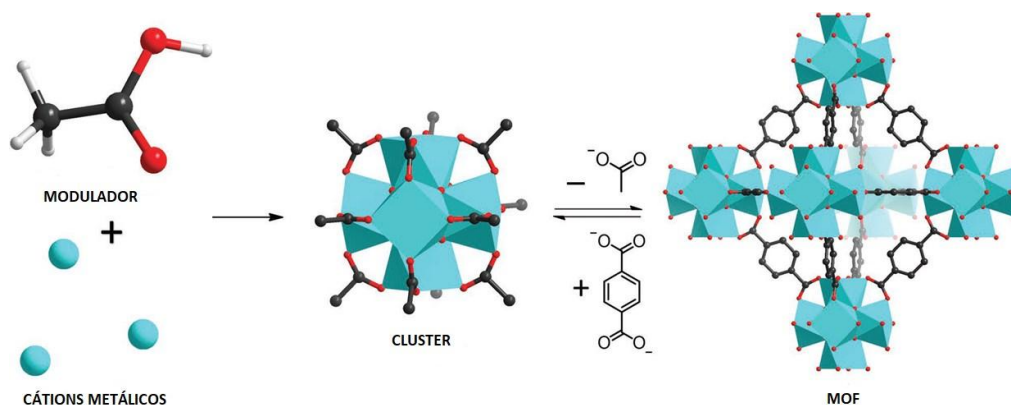
Os resultados obtidos nas sínteses de MOFs reportadas foram descritos nos subtópicos dessa sessão (4.2.1–4.2.6), para cada material as caracterizações químicas e texturais foram apresentadas, assim como as discussões relevantes sobre o processo de otimização do protocolo de síntese de cada um dos materiais produzidos.

4.2.1 UiO-66(Zr)

A MOF UiO-66(Zr) foi primeiramente sintetizada por Cavka *et al.* (CAVKA *et al.*, 2008) em 2008 através de um protocolo de síntese solvotérmica que leva a formação de policristais brancos com aproximadamente 200 nm de tamanho e área específica de 800 m²/g. Nos anos seguintes a sua descoberta, diversos grupos de pesquisa passaram a estudar a UiO-66(Zr) devido a sua elevada estabilidade química, o que levou ao desenvolvimento de inúmeras rotas de síntese para sua obtenção (HU *et al.*, 2015b, 2015a; KATZ *et al.*, 2013; REN *et al.*, 2014; SCHAATE *et al.*, 2011; YE *et al.*, 2017).

O estudo de diferentes metodologias para a produção da UiO-66(Zr) revelou que o uso de ácidos monotópicos, chamados de ácidos moduladores, favoreciam a sua formação. Os ácidos moduladores facilitam a construção do *cluster* metálico, facilitando por consequência a formação da rede metalorgânica. A Figura 33 ilustra como ocorre a formação da UiO-66(Zr) na presença do ácido modulador. Os ácidos mais comumente utilizados como moduladores na síntese da UiO-66(Zr) são o ácido clorídrico, ácido fórmico e ácido acético.

Figura 33 - Formação da UiO-66(Zr) a partir da formação do cluster pela coordenação do ânion acetato aos cátions Zr⁴⁺.



Fonte: Adaptada de YUAN *et al.*, (2018a).

Outro aspecto relevante que foi observado relativo ao uso de ácidos moduladores é que os mesmos possibilitam a criação de defeitos na estrutura cristalina da UiO-66(Zr) através da substituição de sítios que deveriam ser ocupados pelo ligante ditópico tereftalato (ØIEN *et al.*, 2014; SHEARER *et al.*, 2016), pelo ânion do ácido modulador, que por ser um ligante monotópico cria defeitos na estrutura da MOF aumentando sua porosidade. A criação de

defeitos passou a ser amplamente estudada para aplicações da UiO-66(Zr) em adsorção de gases e catálise (CHO et al., 2019; SHEARER et al., 2016; YE et al., 2017).

Tendo em vista a diversidade de protocolos de síntese para a produção da UiO-66(Zr) existentes na literatura, priorizou-se neste trabalho aqueles que apresentavam vantagens tais como: maior rendimento, menor custo, menor gasto energético, menor gasto com solventes, uso de solventes mais limpos, maior viabilidade técnica, etc. Novas rotas de síntese também foram testadas. A Tabela 3 no tópico 3.1.3 da parte experimental mostra as condições que foram empregadas em cada teste e quais levaram a formação da UiO-66(Zr).

Dentre as metodologias testadas para a síntese da UiO-66(Zr), a descrita por Katz *et al.* (KATZ et al., 2013) foi a que se mostrou mais vantajosa, pois leva a formação da UiO-66(Zr) utilizando menor tempo e temperatura (12 h, 80 °C) em relação a diversas outras metodologias. Além disso, o produto final apresenta tamanho de partícula que possibilita sua separação do meio reacional por filtração. A maior parte das rotas testadas leva a formação de partículas menores que somente podem ser separadas por centrifugação, dificultando esta etapa do processo produtivo.

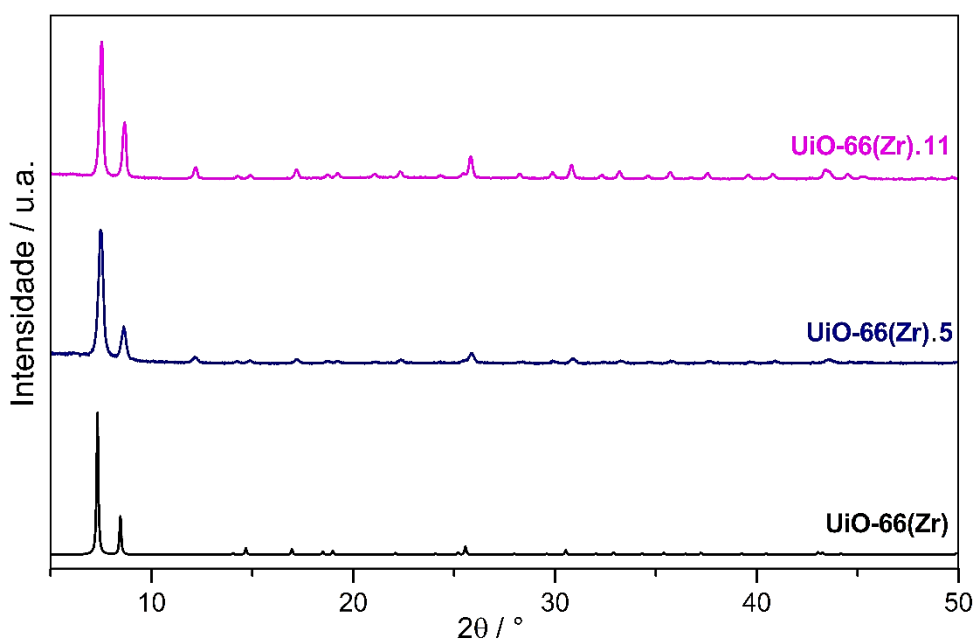
Esta metodologia foi reproduzida em escala de miligramas e adaptada para a produção em escala de gramas. Para a produção em maior escala, as quantidades de solvente (DMF) e ácido modulador (HCl) em relação aos precursores $ZrOCl_2 \cdot 8H_2O$ e H_2BDC , foi reduzida a fim de diminuir o custo de produção da UiO-66(Zr). A redução na proporção HCl:Zr de 10:1 para 5:1, baseou-se no estudo de cinética de reação realizado por (Ragon, Horcajada, Chevreau, Hwang, et al. 2014), que demonstrou ser esta a proporção ótima para a síntese da UiO-66(Zr), indicando que maiores quantidades de HCl dificultam a coordenação do íon tereftalato ao sítio metálico. Observou-se que o uso de menores quantidades de DMF e HCl não implicaram danos ao processo de síntese e ainda aumentaram a cristalinidade do material produzido.

O tempo de síntese utilizado para a produção em maior escala (UiO-66(Zr).11) foi de 24 h, essa modificação foi realizada com base no estudo de Ren *et al.* (REN et al., 2014) que avaliou a influência do tempo de reação no tamanho de partícula da UiO-66(Zr), indicando que cristalitos maiores são obtidos quando o tempo de 24 h é utilizado, minimizando perdas durante as etapas de filtração do material após a síntese e nas etapas de lavagem.

As amostras sintetizadas em menor e maior escala, UiO-66(Zr).5 e UiO-66(Zr).11, respectivamente, foram caracterizadas por difração de raios X por policristais e os difratogramas obtidos estão de acordo com o padrão de difração simulado para esta MOF (Figura 34) (CAVKA et al., 2008; REN et al., 2014). A análise dos difratogramas revela também que o protocolo de ativação térmica não comprometeu a cristalinidade do produto final.

A ativação é realizada para remover moléculas de solvente adsorvidas nos poros da MOF, contudo existem diversas MOFs que apresentam colapso da estrutura caso estas moléculas sejam removidas. Durante a etapa de ativação é necessário ainda que a temperatura utilizada seja adequada a estabilidade térmica do composto, caso contrário pode causar sua degradação.

Figura 34 – Difratoograma simulado da UiO-66(Zr) e difratogramas experimentais obtidos para as amostras UiO-66(Zr).5 e UiO-66(Zr).11 após ativação.



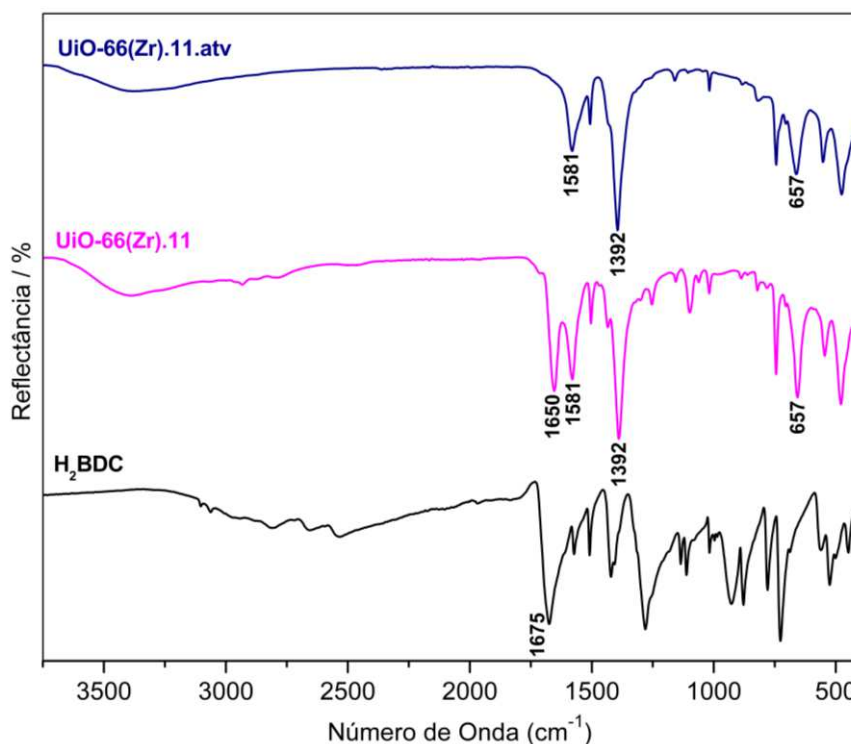
Fonte: Elaborada pela autora (2024).

Legenda: UiO-66(Zr) se refere ao difratograma simulado no programa Mercury (MACRAE et al., 2020), UiO-66(Zr).5 e UiO-66(Zr).11 se referem aos difratogramas das amostras sintetizadas em menor e maior escala, respectivamente.

Os espectros vibracionais na região do infravermelho da amostra sintetizada em maior escala antes e após o processo de lavagem e ativação, UiO-66.11 e UiO-66.11.atv, respectivamente, podem ser vistos na Figura 35. A ausência da banda em 1675 cm^{-1} , características do estiramento do grupo -COOH do precursor H_2BDC , e, a presença das bandas em 1581 e 1392 cm^{-1} que podem ser atribuídas aos modos de estiramento antissimétrico e simétrico do grupo carboxilato, indicam a desprotonação do grupo carboxílico do precursor H_2BDC e possível coordenação aos íons metálicos Zr^{4+} . A banda em 657 cm^{-1} pode ser atribuída ao estiramento da ligação Zr-O , reforçando a hipótese de que o ligante se coordenou ao metal. Analisando o espectro da amostra não purificada e ativada, observa-se a presença de uma banda intensa em 1650 cm^{-1} que pode ser atribuída ao estiramento da ligação C=O de moléculas de

DMF, essa banda não é observada no espectro da amostra UiO-66.11.atv, indicando que o procedimento de lavagem e ativação por aquecimento foi eficiente para a remoção das moléculas de DMF presentes na rede. Além disso, o espectro da amostra UiO-66.11 contém bandas pouco intensas na região de 2973–2720 cm^{-1} , atribuídas aos modos de estiramento O–H do precursor H₂BDC, que não estão presentes no espectro da UiO-66.11.atv, sugerindo que quantidades residuais do H₂BDC foram removidas no processo de lavagem da MOF. A banda larga presente em aproximadamente 3680–3047 cm^{-1} , nos espectros das amostras UiO-66(Zr).11 e UiO-66(Zr).11.atv, é atribuída ao estiramento da ligação O–H de moléculas de água adsorvidas aos poros da MOF. O processo de adsorção de moléculas de água na amostra ativada ocorre de maneira instantânea (SHEARER et al., 2016), assim ainda que as moléculas de rede tenham sido removidas por aquecimento, durante a preparação da amostra para realização da medida moléculas de água são rapidamente adsorvidas. Para que este fenômeno seja evitado é necessário que a medida seja realizada em atmosfera de gás inerte, sendo que geralmente o gás N₂ é utilizado (SHEARER et al., 2014).

Figura 35 - Espectro na região do IV das amostras UiO-66(Zr).11.atv, UiO-66(Zr).11 e do precursor H₂BDC.



Fonte: Elaborada pela autora (2024).

Legenda: UiO-66.11 e UiO-66.11.atv se referem a amostra sintetizada em maior escala antes e após o processo de lavagem e ativação, respectivamente.

Os dados obtidos na análise elementar para a UiO-66(Zr).11.atv demonstraram que os percentuais de massa encontrados para carbono, hidrogênio e nitrogênio (Tabela 20) são próximos aos encontrados nos artigos de referência (KATZ et al., 2013; RAGON et al., 2014b). O pequeno percentual de nitrogênio detectado indica a presença de uma quantidade residual de DMF na rede, embora a maior parte do solvente tenha sido removido, conforme demonstrado pela análise de IV. A UiO-66(Zr) é construída a partir de *clusters* complexos ($[\text{Zr}_6(\mu_3\text{-O})_4\mu_3\text{-OH}]_4(\text{COO})_{12}$) contendo doze ligantes 1,4-benzodicarboxilato (BDC), com oito ligantes coordenados a cada íons de zircônio. Além da complexidade estrutural intrínseca desta MOF, quantidades residuais de solvente e de moléculas de água adsorvidas da atmosfera podem estar presentes, fazendo com que a proposição da fórmula molecular a partir dos dados de análise elementar não seja trivial. A proposição da fórmula mínima do composto foi baseada nos dados obtidos nos experimentos de análise elementar e termogravimetria, $\{\text{Zr}_6(\text{O}_{4,33})(\text{OH})_{3,67}(\text{BDC})_{5,6}(\text{Cl})_{0,36}(\text{HCOO})_{0,11}\} \cdot 0,61(\text{DMF})_{0,16}(\text{EtOH})_7(\text{H}_2\text{O})$. Os percentuais de C, H e N calculados a partir da fórmula proposta se ajustaram de maneira satisfatória aos dados experimentais obtidos. Essa fórmula contém íons cloreto e formiato coordenados ao centro metálico, criando defeitos e reduzindo a quantidade de ligante tereftalato coordenado aos íons Zr^{4+} . Os íons cloreto são provenientes do ácido modulador HCl e os íons formiato da hidrólise do solvente DMF.

Tabela 20 – Análise elementar de C, H e N para a UiO-66(Zr).11.

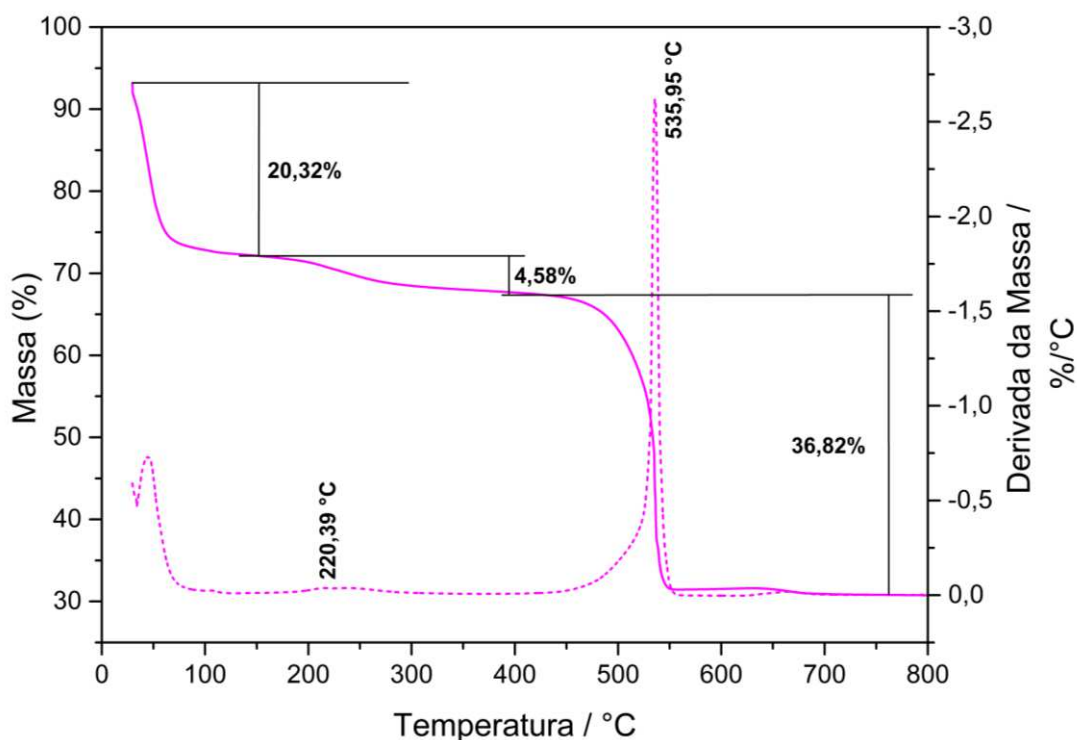
	Carbono (%)	Hidrogênio (%)	Nitrogênio (%)
Experimental	31,56	2,39	0,50
Calculado	31,51	2,55	0,48
Erro Absoluto (%)	0,05	0,16	0,02

Fonte: Elaborada pela autora (2024).

Os resultados do experimento de TG também estão de acordo com a literatura (KATZ et al., 2013; RAGON et al., 2014a). Analisando a curva termogravimétrica (Figura 36) é possível observar uma variação na massa entre 29,71–148,13 °C que pode ser atribuída a saída de moléculas de solvente presentes na rede ($\Delta m_{exp} = 21,82\%$ / $\Delta m_{cal} = 21,81\%$). No intervalo entre 148,13–409,31 °C ocorre a saída do solvente DMF, dos íons cloreto e formiato coordenados ao sítio metálico e a desidroxilação da SBU ($\Delta m_{exp} = 4,58\%$ / $\Delta m_{cal} = 4,06\%$). Após esta etapa, em 409,31–797,56 °C, ocorre então a decomposição do ligante tereftalato e

consequentemente degradação da MOF ($\Delta m_{exp} = 36,82 \% / \Delta m_{cal} = 35,72 \%$). É importante destacar que para essa amostra e algumas outras que se seguem, as curvas termogravimétricas apresentam ponto inicial em percentual de massa abaixo de 100%, este fenômeno foi devido à perda de solvente de rede durante o tempo de estabilização da temperatura inicial da medida. Como no início da curva a variação de massa se deve apenas as moléculas de solvente de rede, não havendo saída de moléculas coordenadas ao sítio da metálico da MOF, resíduo de precursores ou solvente mais dificilmente removível, como o DMF, os dados obtidos nessas análises puderam ser utilizados na caracterização dos materiais.

Figura 36 - Curvas TG (linhas cheias) e DTG (linhas pontilhadas) da amostra UiO-66(Zr).11.



Fonte: Elaborada pela autora (2024).

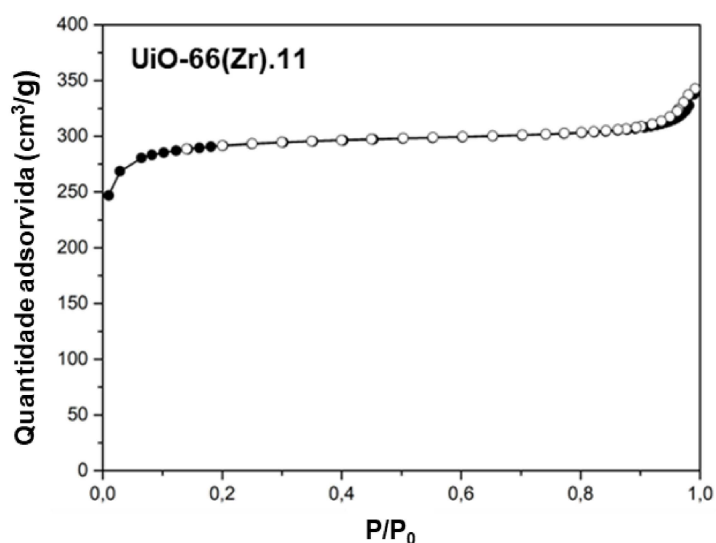
Legenda: A análise foi realizada em atmosfera de ar com taxa de aquecimento de 10 °C/min e aquecimento até 800 °C.

Considerando os resultados obtidos na análise elementar e termogravimetria, o rendimento de síntese foi calculado considerando a fórmula mínima proposta, contudo sem as moléculas de água de rede. A massa de amostra pesada imediatamente após a retirada da estufa indicou rendimento de 89,2 %.

As isotermas de adsorção e dessorção de nitrogênio da amostra UiO-66(Zr).11 podem ser vistas na Figura 37, com perfil tipo I, característico UiO-66(Zr) indicando que o material é

microporoso (THOMMES et al., 2015b). O valor de área específica foi obtido a partir da equação de BET (Brunauer Emmett-Teller). A UiO-66(Zr).11 apresenta área de 1142 m²/g que é próximo ao valor reportado quando o HCl é utilizado como ácido modulador na proporção 5:1 em relação ao Zr (RAGON et al., 2014b).

Figura 37 - Isotermas de adsorção (círculo fechado) e dessorção de nitrogênio (círculo aberto) da amostra UiO-66(Zr).11.



Fonte: Elaborada pela autora (2024).

4.2.2 MIL-53-TDC(Al)

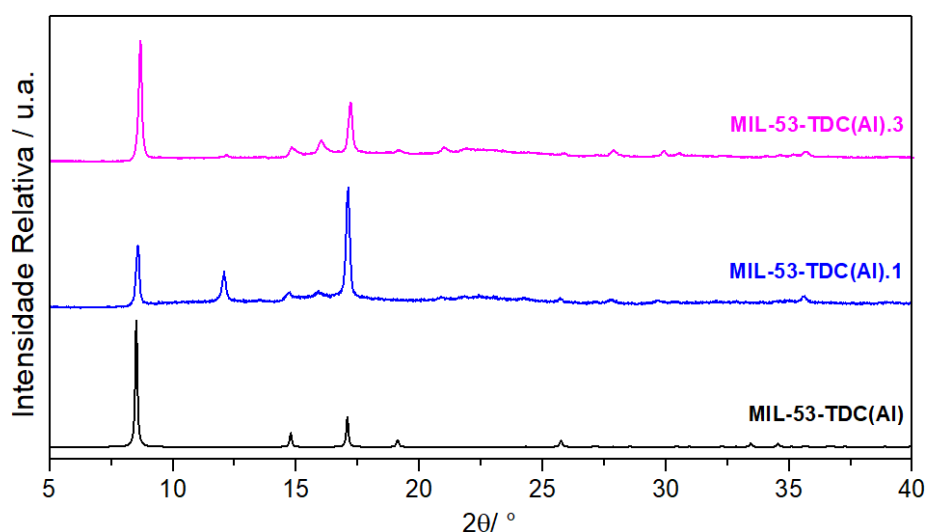
A síntese da MIL-53-TDC(Al) foi descrita pela primeira vez em 2017 por Tschense e colaboradores (Tschense *et al.*, 2017) através da aplicação de uma metodologia solvotérmica acompanhada de micro-ondas. Em 2018 Tannert e colaboradores (TANNERT et al., 2018) desenvolveram uma rota de síntese por refluxo com uso do solvente DMF em quantidade significativamente menor. A alteração na proporção dos solventes DMF e H₂O de 9:1 para 1:4 realizada por Tannert e colaboradores na a produção da MIL-53(Al)-TDC mais barata e ambientalmente mais limpa, visto que o solvente DMF é tóxico. Além disso, conforme descrito na Figura 10 da introdução, na etapa de escalonamento, a metodologia de refluxo requer menor investimento em equipamentos e infraestrutura do que a síntese solvotérmica, o que é extremamente relevante para a viabilidade técnica e econômica do processo produtivo.

Testes em busca de novas rotas de síntese foram realizados em sistema de refluxo com aquecimento e agitação e metodologia solvotérmica. Os precursores cloreto, nitrato e óxido de alumínio foram testados. Realizou-se também tentativas de síntese sem solvente, através da

maceração dos reagentes (metal + ligante) seguida de aquecimento em estufa. Dentre os oito testes realizados, cinco levaram a obtenção da MIL-53(Al)-TDC, contudo a metodologia utilizada nesses testes é a solvotérmica, assim optou-se por realizar a tentativa de escalonamento se baseando na metodologia descrita por Tannert e colaboradores (TANNERT et al., 2018).

A primeira tentativa de síntese da MIL-53(Al)-TDC por reprodução do protocolo de Tannert e colaboradores foi realizada em escala de miligramas (MIL-53-TDC.1). Posteriormente o escalonamento para 4 g (MIL-53-TDC.3) foi realizado. Para a síntese em maior escala as quantidades de solvente foram reduzidas pela metade, a fim de se avaliar a possibilidade de obtenção do produto com redução no consumo de solvente. As medidas de difração de raios X por policristais demonstraram que não houve perda da cristalinidade no processo de síntese em maior escala com menor proporção de solventes (Figura 38).

Figura 38 – Difratoograma simulado para a MIL-53-TDC(Al) e difratogramas experimentais obtidos para as amostras MIL-53-TDC(Al).1 e MIL-53-TDC(Al).3.



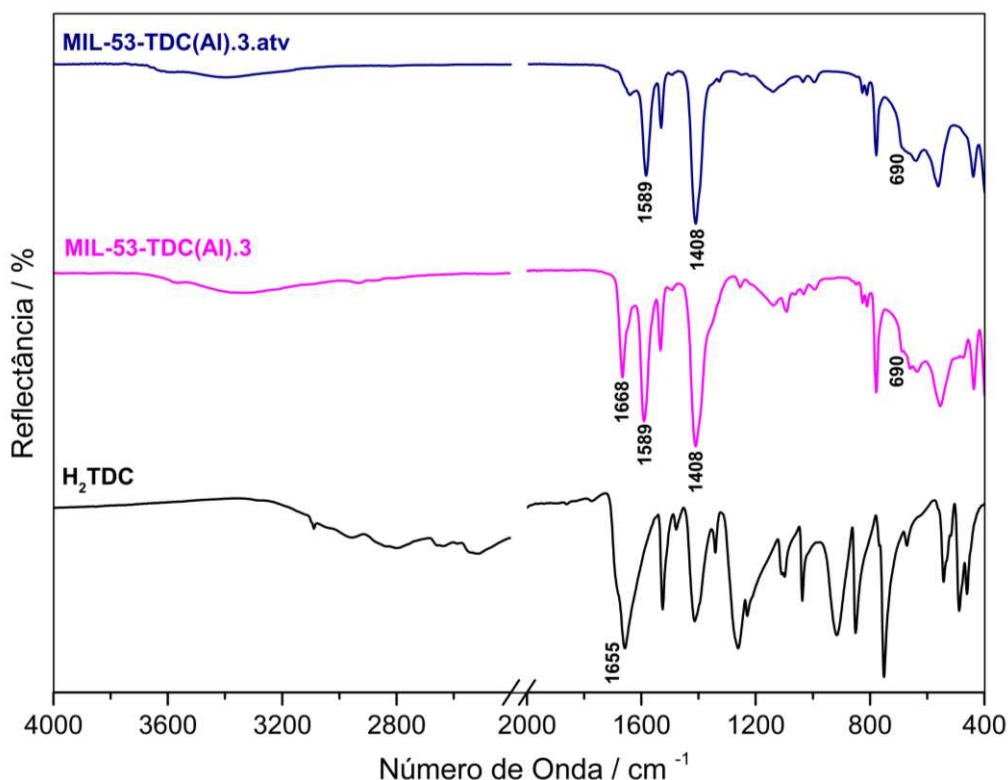
Fonte: Elaborada pela autora (2024).

Legenda: MIL-53-TDC(Al) se refere ao difratograma simulado no programa Mercury (MACRAE et al., 2020), MIL-53-TDC(Al).1 e MIL-53-TDC(Al) se referem aos difratogramas das amostras sintetizadas em menor e maior escala, respectivamente.

A Figura 39 ilustra os espectros na região do infravermelho da amostra antes e após as etapas de lavagem e ativação MIL-53-TDC(Al).3, MIL-53-TDC(Al).3.atv, respectivamente, e do ligante H₂TDC. Conforme descrito na literatura, bandas que podem ser atribuídas aos modos de estiramento antissimétrico ($\nu_a(\text{COO}^-)$) e simétrico ($\nu_s(\text{COO}^-)$) do grupo carboxilato estão presentes nos espectros da MIL-53-TDC(Al).3 e MIL-53-TDC(Al).3.atv em 1589 e 1408 cm⁻¹,

respectivamente, indicando que houve desprotonação do precursor H_2TDC com a possível coordenação do ligante ao sítio metálico pelos grupos carboxilatos (TSCHENSE et al., 2017). Bandas referentes aos modos vibracionais do anel aromático são claramente visíveis em 1651 cm^{-1} ($\nu(\text{C} = \text{C})$), 1531 cm^{-1} ($\nu(\text{C} = \text{C})$) e 690 cm^{-1} ($\nu(\text{C}-\text{S})$) nos espectros das amostras MIL-53-TDC(Al).3 e MIL-53-TDC(Al).3.atv. A banda intensa em 1668 cm^{-1} característica do modo vibracional $\nu(\text{C} = \text{O})$ de moléculas de DMF fisissorvidas na rede estão presentes no espectro da MIL-53-TDC(Al).3 e ausentes no espectro da MIL-53-TDC(Al).3.atv, indicando que a lavagem e ativação da amostra foram efetivas para a remoção deste solvente (TSCHENSE et al., 2017).

Figura 39 – Espectros vibracionais na região do IV das amostras MIL-53-TDC.3.atv, MIL-53-TDC.3 e do precursor H_2TDC .



Fonte: Elaborada pela autora (2024).

Legenda: MIL-53-TDC(Al).3 e MIL-53-TDC(Al).3.atv se referem a amostra sintetizada em maior escala antes e após o processo de lavagem e ativação, respectivamente.

Os dados obtidos na análise elementar para a MIL-53-TDC(Al).3.atv demonstraram que os percentuais de massa encontrados para carbono, hidrogênio, nitrogênio e enxofre (Tabela 21) são próximos aos encontrados para a fórmula proposta $\{[\text{Al}(\text{OH})(\text{C}_6\text{H}_2\text{SO}_4)] \cdot \text{H}_2\text{O}\}$. Os

percentuais de carbono e hidrogênio obtidos experimentalmente foram ligeiramente menores que os valores teóricos, enquanto o percentual de enxofre foi maior. O percentual nulo para nitrogênio indica a ausência de quantidades residuais do solvente DMF, corroborando com os dados obtidos pela análise espectroscópica. O erro absoluto foi calculado e os valores obtidos foram menores que 1, sugerindo que a fórmula proposta segundo os dados experimentais está de acordo com a fórmula relatada na literatura (TSCHENSE et al., 2017).

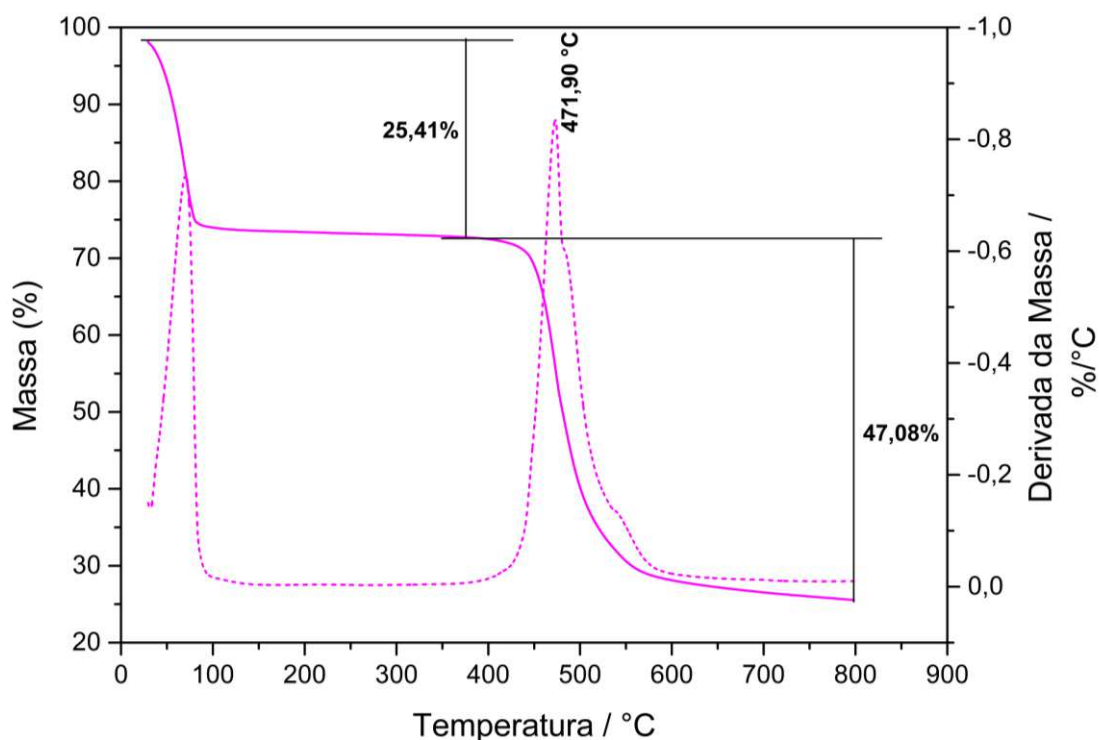
Tabela 21 – Análise elementar de C, H, N e S para a amostra MIL-53-TDC.3.atv.

	Carbono (%)	Hidrogênio (%)	Nitrogênio (%)	Enxofre (%)
Experimental	30,80	1,16	0,00	14,56
Calculado	31,00	2,15	0,00	13,81
Erro Absoluto (%)	0,20	0,99	0,00	0,75

Fonte: Elaborada pela autora (2024).

A curva obtida no experimento de termogravimetria para a amostra MIL-53-TDC(Al).3. (Figura 40) apresenta o perfil reportado por Tschense e colaboradores (TSCHENSE et al., 2017). Analisando a curva termogravimétrica é possível observar uma variação no percentual de massa entre 29,76–387,37 °C que é atribuída a saída de moléculas H₂O fisissorvidas nos poros da MOF ($\Delta m_{exp} = 25,41\%$ / $m_{cal} = 25,41\%$). Esta primeira variação de massa equivale a saída de 5,85 moléculas de H₂O por mol de fórmula proposta ([Al(OH)(C₆H₂SO₄)]·5,85H₂O). No intervalo entre 387,37–797,80 °C ocorre a decomposição da MOF com formação de Al₂O₃ como produto final, conforme verificado por análise de DRXP por Tschense e colaboradores, a variação do percentual de massa para esta etapa foi de $\Delta m_{exp} = 47,08\%$, sendo o valor calculado para a fórmula proposta de $\Delta m_{cal} = 53,89\%$, esta diferença pode ser devida a combustão incompleta do ligante TDC. A taxa de aquecimento utilizada no experimento foi de 10 °C/min, o dobro da taxa empregada por Tschense e colaboradores, podendo ser esta a razão da ocorrência de combustão incompleta do ligante.

Figura 40 – Curvas TG (linhas cheias) e DTG (linhas pontilhadas) da amostra MIL-53-TDC(Al).3 obtidas em atmosfera de ar.



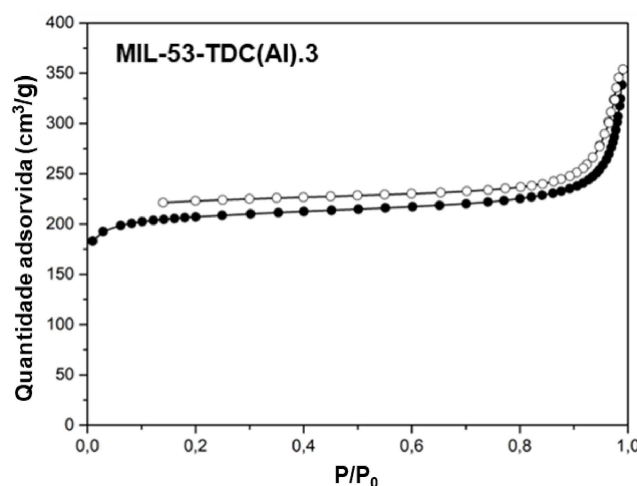
Fonte: Elaborada pela autora (2024).

Legenda: A análise foi realizada em atmosfera de ar com taxa de aquecimento de 10 °C/min e aquecimento até 800 °C.

Considerando os resultados obtidos na análise elementar e termogravimetria, o rendimento de síntese foi calculado considerando a fórmula mínima proposta, contudo sem as moléculas de água de rede. A massa de amostra pesada imediatamente após a retirada da estufa indicou rendimento de 89,0 %.

As isotermas de adsorção/dessorção de nitrogênio da amostra MIL-53TDC(Al).3 podem ser vistas na Figura 41, com perfil tipo I de materiais microporosos (Thommes et al. 2015), que característico da MIL-53TDC(Al) (TANNERT et al., 2018; TSCHENSE et al., 2017). O valor de área específica obtido a partir da equação de BET (Brunauer Emmett-Teller), 815 m²/g, está próximo a faixa de valores reportados (885 – 1150 m²/g).

Figura 41 - Isotermas de adsorção (círculo fechado) e dessorção de nitrogênio (círculo aberto) da amostra MIL-53-TDC(Al).3.



Fonte: Elaborada pela autora (2024).

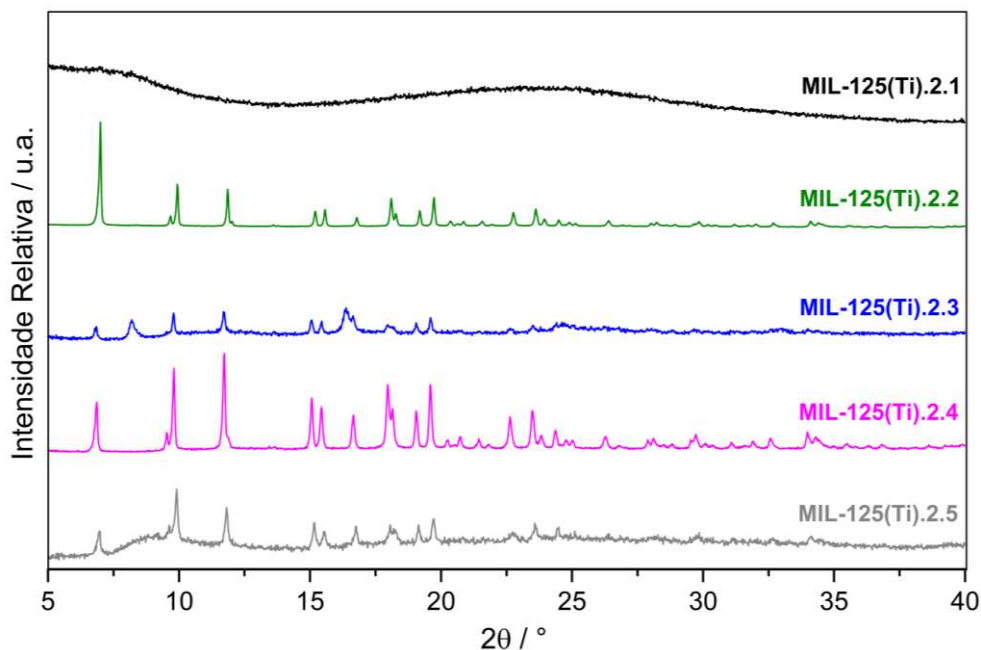
4.2.3 MIL-125(Ti)

A MIL-125(Ti) foi primeiramente descrita por Dan-Hardi e colaboradores em 2009 (Dan-Hardi et al. 2009) segundo um protocolo de síntese solvotérmica. Dois anos após o surgimento da MIL-125(Ti), Zlotea e colaboradores (Zlotea et al. 2011) produziram a MIL-125(Ti)-NH₂, que é isoestrutural a MIL-125(Ti), porém contém o ligante tereftalato funcionalizado com o grupo -NH₂. Estas MOFs apresentam boa estabilidade química e pronunciada estabilidade térmica, sendo estáveis até cerca de 500 °C.

Conforme descrito na sessão 3.1.6 foram testadas oito metodologias de síntese para a MIL-125(Ti), dentre as quais foi dada maior ênfase para aquelas baseadas no protocolo descrito por Moreira e colaboradores ((MOREIRA et al., 2012b)), onde a MIL-125(Ti)-NH₂ foi produzida em escala de gramas com alto rendimento (> 95 %) e elevada área específica (1540 m²/g). Conforme mencionado na parte experimental (item 3.1.6) nas sínteses baseadas neste protocolo, observou-se que o método de aquecimento, com vidraria colocada diretamente sobre a chapa aquecedora ou em banho de óleo, atuou como uma variável importante para a obtenção ou não do produto de interesse. A Figura 42, mostra os difratogramas dos produtos obtidos. As amostras oriundas das sínteses onde um balão de fundo chato foi colocado diretamente sobre a chapa onde apenas o produto MIL-125(Ti).2.1 e MIL-125(Ti).2.3, são amorfas. Já dentre as três sínteses com aquecimento em banho de óleo, a MOF foi obtida para a MIL-125(Ti).2.2 e MIL-125(Ti).2.4. A não formação da MOF na MIL-125(Ti).2.5, pode ter sido devido ao menor tempo de síntese em relação as demais com aquecimento em banho de

óleo. A MIL-125(Ti).2.4 foi escolhida para ser utilizada no experimento de ADS devido a escala de produção nesta síntese ter sido maior.

Figura 42 – Padrões de difração de raios X das tentativas de síntese da MIL-125(Ti) e do precursor H₂BDC.

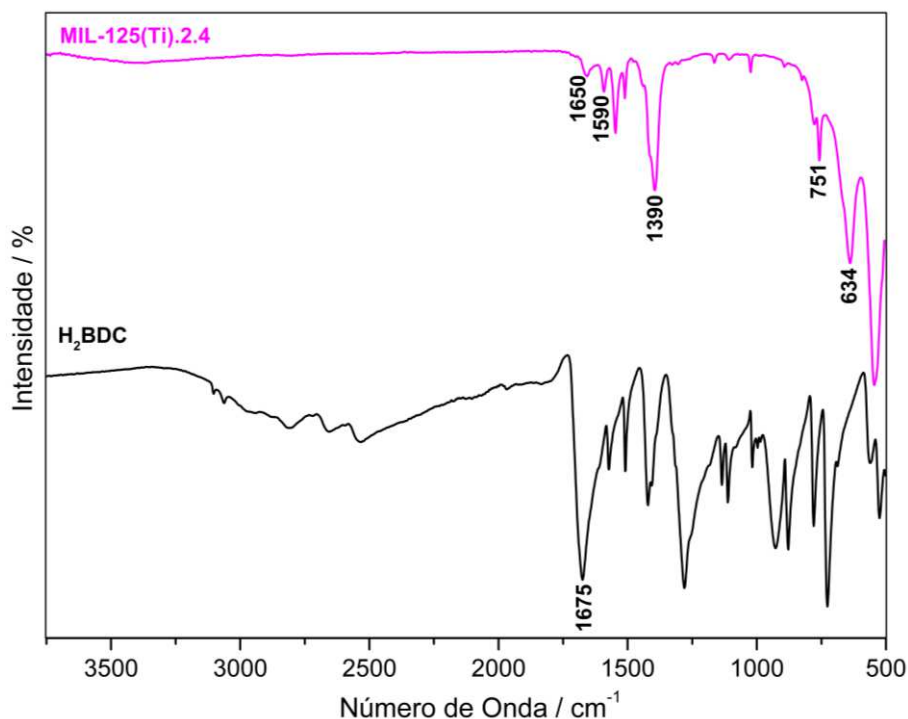


Fonte: Elaborada pela autora (2024).

Legenda: MIL-125(Ti).2.1 e MIL-125(Ti).2.3, se referem aos difratogramas das sínteses com aquecimento diretamente sobre a chapa; MIL-125(Ti).2.2, MIL-125(Ti).2.4 e MIL-125(Ti).2.5 se referem aos difratogramas das amostras sintetizadas com aquecimento em banho de óleo.

O espectro na região do IV da MIL-125(Ti).2.4 (Figura 43) está de acordo com a literatura (DAN-HARDI et al., 2009). A presença de bandas em 1590 e 1390 cm^{-1} que podem ser atribuídas aos modos de estiramento antissimétrico ($\nu_a(\text{COO}^-)$) e simétrico ($\nu_s(\text{COO}^-)$) do grupo carboxilato, respectivamente, sugerindo a desprotonação do precursor H₂BDC, com possível coordenação ao sítio metálico pelos grupos carboxilatos. As bandas intensas observadas entre 800–500 cm^{-1} , podem ser atribuídas às vibrações O–Ti–O. A presença de uma banda fraca em torno de 1650 cm^{-1} pode ser atribuída ao estiramento da ligação C=O de moléculas de DMF, indicando que as mesmas não foram completamente removidas através do protocolo de lavagem e ativação. O protocolo de lavagem para a MIL-125(Ti).2.4 foi realizado com duas etapas adicionais de troca do solvente (DMF por acetona) em relação ao protocolo descrito por Moreira e colaboradores (MOREIRA et al., 2012b). Contudo, ainda assim quantidades residuais de DMF permaneceram fisissorvidas nos poros da MOF.

Figura 43 – Espectros de absorção na região do IV da MIL-125(Ti).2.4.



Fonte: Elaborada pela autora (2024).

Os dados obtidos na análise elementar para a MIL-125(Ti).2.4 demonstraram que os percentuais de massa de C, H e N (Tabela 22) para a fórmula proposta $\{Ti_8O_8(OH)_4(C_8H_4O_4)_6 \cdot 0,36(C_8H_6O_4)21,5(H_2O)1,8(C_3H_7NO)\}$, são próximos aos valores encontrados experimentalmente. Analisando a fórmula proposta, pode-se observar que a mesma contém DFM (C_3H_7NO), a adição de solvente foi realizada com base no percentual em massa encontrado para o nitrogênio, que indica a presença de quantidades residuais desta substância, conforme descrito na análise espectroscópica. Além disso, para que a fórmula calculada se ajustasse aos valores experimentais, a adição de uma quantidade residual do precursor H_2BDC ($C_8H_6O_4$) foi necessária.

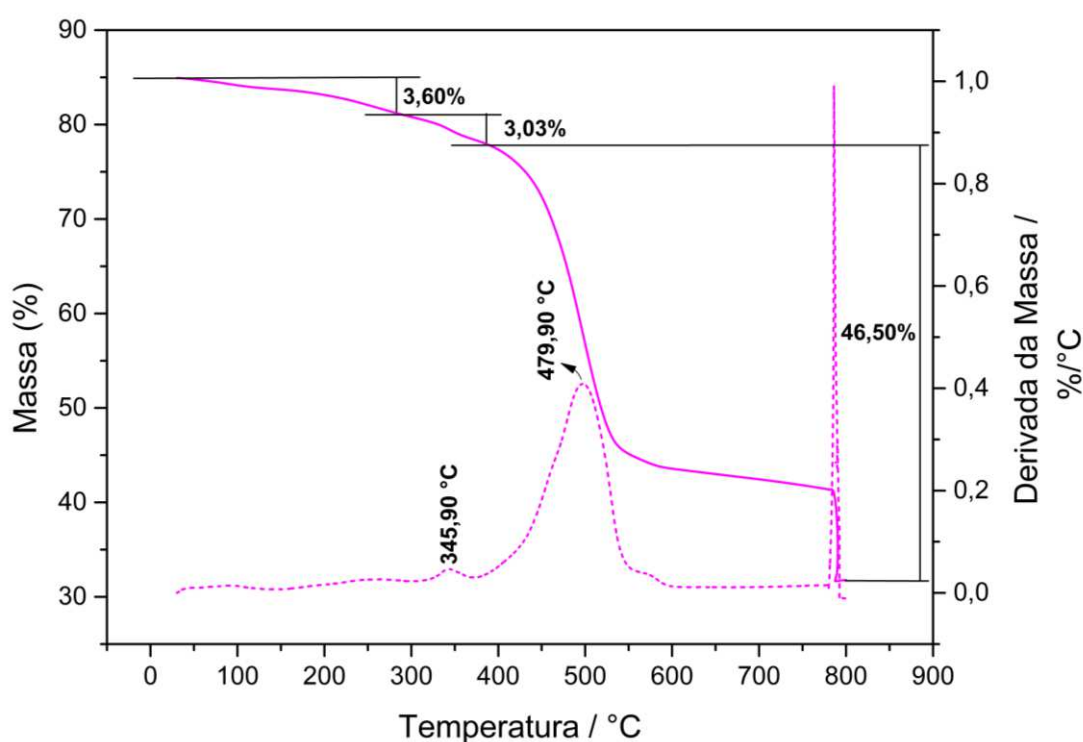
Tabela 22 – Análise elementar de C, H e N para a MIL-125(Ti).2.4.

	Carbono (%)	Hidrogênio (%)	Nitrogênio (%)
Experimental	31,66	4,52	1,14
Calculado	31,55	4,04	1,18
Erro Absoluto (%)	0,11	0,48	0,04

Fonte: Elaborada pela autora (2024).

A curva obtida no experimento de termogravimetria para a amostra MIL-125(Ti).2.4 (Figura 43) apresenta perfil esperado conforme o reportado por Hardi e colaboradores (DAN-HARDI et al., 2009). A partir dos dados obtidos, a fórmula proposta foi para a amostra analisada foi $\{[\text{Ti}_8\text{O}_8(\text{OH})_4(\text{C}_8\text{H}_4\text{O}_4)_6] \cdot 0,36(\text{C}_8\text{H}_6\text{O}_4)0,98(\text{C}_3\text{H}_7\text{NO})\}$. Analisando a curva termogravimétrica observa-se a primeira variação no percentual de massa entre 30,36–279,43 °C que foi atribuída a saída de moléculas de DMF fisissorvidas nos poros da MOF ($\Delta m_{exp} = 3,60\%$ / $\Delta m_{cal} = 3,62\%$). No intervalo entre 279,43–376,17 °C ocorre a decomposição de precursor H₂BDC residual, a variação do percentual de massa para esta etapa foi de $\Delta m_{exp} = 3,03\%$, sendo o valor calculado para a fórmula proposta de $\Delta m_{cal} = 3,00\%$. Na faixa entre 376,17– 787,60 °C tem-se a decomposição do ligante BDC que leva a degradação da MOF. Nesta etapa a variação de massa foi de $\Delta m_{exp} = 46,50\%$ ($\Delta m_{cal} = 46,30\%$). Destaca-se que os dados obtidos na curva de termodecomposição da MIL-125(Ti) indicaram a presença de H₂BDC residual, em acordo com os dados obtidos na análise elementar. Com relação ao DMF, as quantidades propostas para as amostras analisadas em cada uma das técnicas diferem, esta variação se deve ao fato de que a amostra analisada por termogravimetria passou por etapas adicionais de ativação por aquecimento, que provavelmente levaram a dessorção parcial do DMF residual.

Figura 44 – Curvas TG (linhas cheias) e DTG (linhas pontilhadas) da amostra MIL-125.2.4.



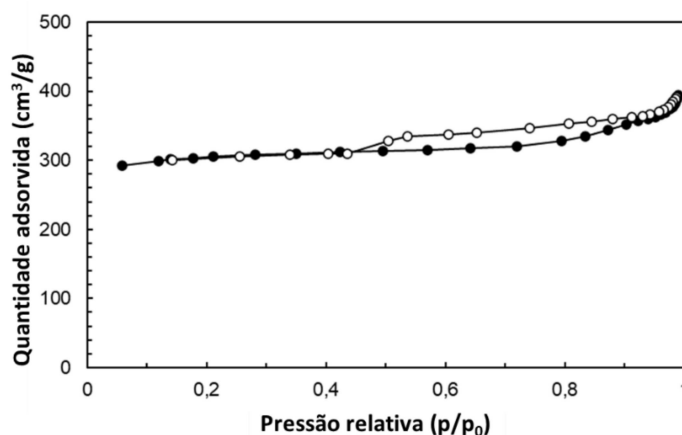
Fonte: Elaborada pela autora (2024).

Legenda: As análises foram realizadas em N_2 com aquecimento taxa de aquecimento de $10\text{ }^\circ\text{C}$ até $800\text{ }^\circ\text{C}$ seguido de manutenção da temperatura e entrada de ar para combustão de material residual.

Considerando os resultados obtidos na análise elementar e termogravimetria, o rendimento de síntese foi calculado considerando a fórmula mínima proposta, contudo sem as moléculas de água de rede. A massa de amostra pesada imediatamente após a retirada da estufa indicou rendimento de $89,6\%$.

As isotermas de adsorção/dessorção de nitrogênio obtidas podem ser vistas na Figura 45. O valor de área encontrado para MIL-125(Ti).2.4 foi de $1012\text{ m}^2/\text{g}$, menor que o esperado, considerando o valor relatado no trabalho de Moreira e colaboradores ($1540\text{ m}^2/\text{g}$) que foi usado como referência (MOREIRA et al., 2012b) para a síntese da MIL-125(Ti).2.4. Essa diferença pode ser explicada pela presença de resíduo do precursor H_2BDC e DMF nos poros da MOF, conforme discutido acima.

Figura 45 – Isotermas de adsorção (círculo aberto) e dessorção (círculo fechado) de nitrogênio obtidas para a amostra MIL-125(Ti).2.4.



Fonte: Elaborada pela autora (2024).

4.2.4 MOF-808(Zr)

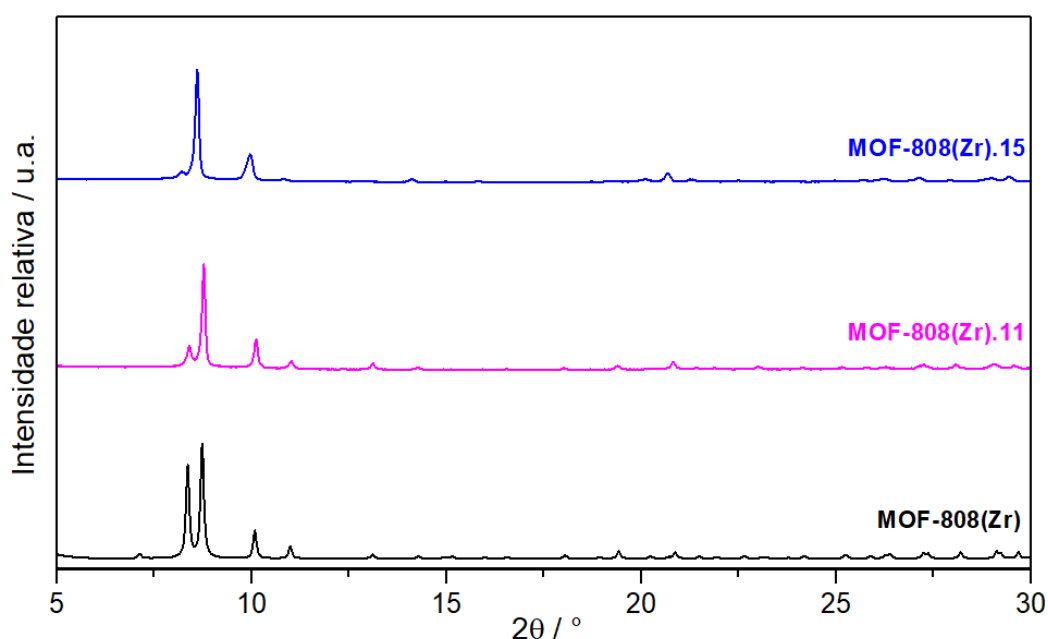
Em 2014 Furukawa e colaboradores (FURUKAWA et al., 2014) publicaram um trabalho reportando a síntese solvotérmica de diversas MOFs de zircônio, dentre elas a MOF-808(Zr) que foi sintetizada por um protocolo de síntese longo (sete dias), com consumo de solvente (DMF) e ácido modulador (AF) extremamente elevado. A proporção estequiométrica dos reagentes de partida (Zr:H₃BTC:DMF:AF) foi de 1:1:514:1060.

Após a publicação de Furukawa e colaboradores, rotas de síntese com maior viabilidade técnico-econômica foram desenvolvidas, reduzindo o tempo de reação para até 12 h. Embora o tempo de reação tenha sido drasticamente reduzido, os volumes de solvente e ácido modulador ainda são elevados nas rotas alternativas. Dessa forma, buscou-se nesse trabalho não somente obter a MOF-808(Zr) por reprodução de rotas reportadas na literatura como também desenvolver novas rotas onde as quantidades de DMF e ácido modulador fossem menores. A Tabela 5 da parte experimental, ilustra as condições reacionais empregadas em cada teste e as rotas que levaram a obtenção da MOF-808(Zr).

Como é possível observar na Tabela 5, alguns testes de reprodução não foram bem-sucedidos, e, para aqueles onde a MOF foi obtida, ela se formou como um gel difícil de ser manuseado. Apesar da dificuldade encontrada na reprodução da MOF-808(Zr) segundo trabalhos reportados, novos protocolos de síntese foram desenvolvidos. As tentativas de obtenção da MOF sem uso de ácido modulador levaram a formação de produtos amorfos. Já a retirada do DMF com manutenção apenas do ácido modulador levou a obtenção da MOF-

808(Zr). Diferentes rotas foram realizadas com o intuito de se avaliar a influência da natureza do ácido modulador e da quantidade utilizada. As substâncias utilizadas como ácido modulador foram o ácido acético (AA) e ácido fórmico (AF). A MOF foi obtida em todos os protocolos testados com rendimentos similares, porém a rota onde o AF foi empregado na proporção Zr:AF/1:30 levou a formação de uma amostra mais cristalina (MOF-808(Zr).11) (Figura 46). Por fim a influência do tempo de reação foi avaliada variando-se de 72 h para 48 e 24 h, respectivamente. Observou-se que a amostra obtida na síntese de 24 h apresentou padrão de difração mais ruidoso, enquanto a amostra onde o tempo empregado foi de 48 h apresentou pouca diferença em relação àquela obtida com 72 h. Desta forma, a condição otimizada escolhida para o aumento de escala foi Zr:AF/1:30 a 120 °C por 48 h, que levou a obtenção da amostra MOF-808(Zr).15 (Figura 46).

Figura 46 – Difratoograma simulado da MOF-808(Zr) e das amostras MOF-808(Zr).11 e MOF-808(Zr).15.



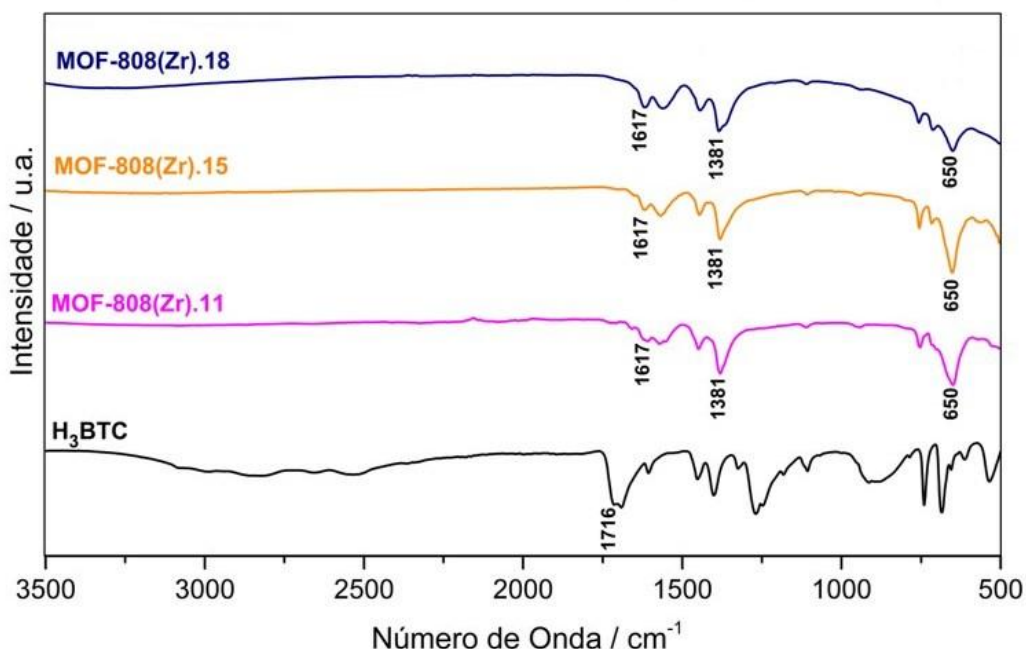
Fonte: Elaborada pela autora (2024).

Legenda: MOF-808(Zr) se refere ao difratograma simulado no programa Mercury (MACRAE et al., 2020), MOF-808(Zr).11 e MOF-808(Zr).15 se referem aos difratogramas das amostras sintetizadas em com maior tempo, 72 h e 48 h, respectivamente.

Os espectros na região do IV das amostras obtidas nas sínteses com uso apenas do ácido modulador podem ser vistos na Figura 47. A ausência da banda larga em torno de $3100 - 2500 \text{ cm}^{-1}$, que é característica dos grupos carboxílicos do precursor H_3BTC , indica a

ocorrência de desprotonação desse grupo, e, possível coordenação ao íon metálico Zr^{4+} . A presença das bandas em 1617 e 1381 cm^{-1} , que podem ser atribuídas aos modos vibracionais de estiramento antissimétrico e simétrico do grupo carboxilato, reforçam a hipótese de desprotonação (PANGESTU et al., 2022). A banda intensa em 650 cm^{-1} , presente nos espectros das três amostras de MOF-808(Zr), pode ser atribuída ao estiramento da ligação $Zr-O$, reforçando a hipótese de coordenação dos grupos carboxilatos do ligante BTC^{3-} aos íons Zr^{4+} (FURUKAWA et al., 2014).

Figura 47 – Espectros de absorção na região do IV das amostras obtidas de MOF-808(Zr) e do precursor H_3BTC .

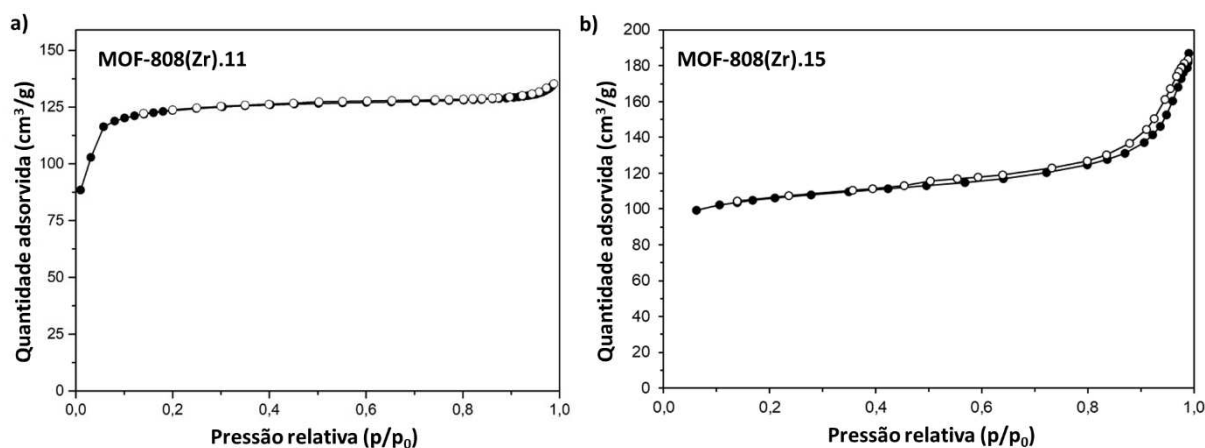


Fonte: Elaborada pela autora (2024).

Legenda: MOF-808(Zr).11 e MOF-808(Zr).15 se referem as amostras sintetizadas somente com ácido modulador; MOF-808(Zr).18 se refere amostra sintetizada usando solvente (DMF) e ácido modulador.

Os valores de área superficial específica obtidos para as amostras MOF-808(Zr).11 e MOF-808(Zr).15 foram $487\text{ m}^2/\text{g}$ e $352\text{ m}^2/\text{g}$ (Figura 48). Estes valores são muito menores que os valores reportados para esta MOF ($\sim 1300 - 2200\text{ m}^2/\text{g}$). Considerando as características texturais destas amostras, ambas foram consideradas inadequadas para preparação do compósito moldado.

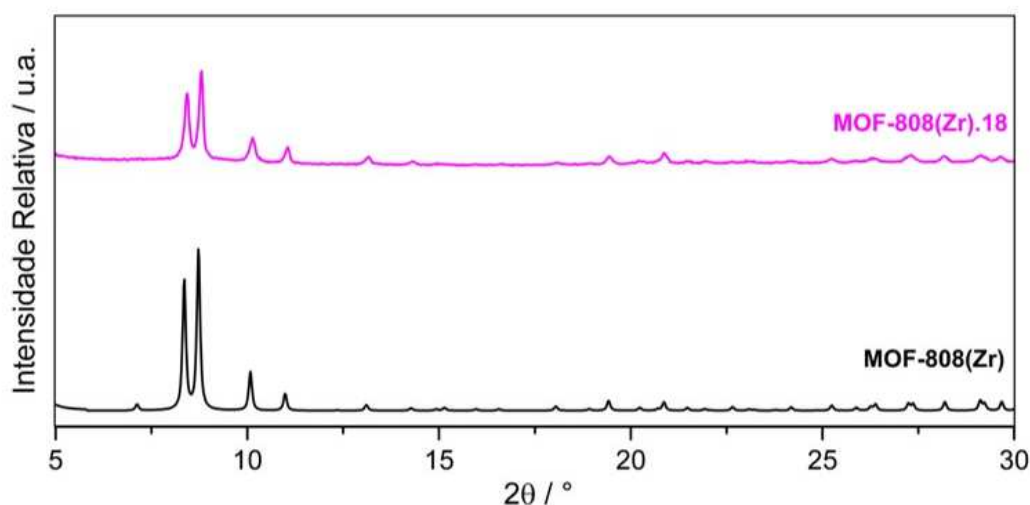
Figura 48 – Isotermas de adsorção (símbolo fechado) e dessorção (símbolo aberto) de nitrogênio obtidas para as amostras MOF-808(Zr).11 e MOF-808(Zr).15.



Fonte: Elaborada pela autora (2024).

Tendo em vista os baixos valores de área das amostras obtidas através da metodologia inicialmente selecionada, outras metodologias foram testadas, a fim de que a MOF-808(Zr) pudesse ser sintetizada com as propriedades adequadas. Uma vez que a principal modificação nos protocolos aplicados na síntese da MOF-808(Zr).11 e MOF-808(Zr).15 em relação aos protocolos descritos na literatura foi a retirada do solvente DMF e a redução na proporção do ácido modulador, partiu-se do pressuposto que este foi o fator chave que levou a formação de materiais com as propriedades inesperadas. Optou-se assim por reproduzir o protocolo de Furukawa e colaboradores (FURUKAWA et al., 2014) e realizar alterações no tempo de reação, temperatura, quantidades de solvente (DMF) e ácido modulador. A caracterização por DRXP demonstrou que todos os testes realizados levaram a obtenção da MOF-808(Zr), todavia observou-se que o protocolo da amostra nomeada de MOF-808(Zr).18 gerou produtos de maior granulometria que são mais fáceis de serem lavados e com menor consumo de solvente. O espectro de absorção na região do IV e o difratograma, que foram obtidos para essa amostra após as etapas de lavagem e ativação podem ser vistos nas Figura 47 e Figura 49, respectivamente.

Figura 49 – Padrões de difração de raios X simulado da MOF-808(Zr) e da amostra da MOF-808(Zr).18.



Fonte: Elaborada pela autora (2024).

Legenda: MOF-808(Zr) se refere ao difratograma simulado no programa Mercury (MACRAE et al., 2020), MOF-808(Zr).18 se refere amostra sintetizada usando solvente (DMF) e ácido modulador.

Os dados obtidos na análise elementar para a MOF-808(Zr).18 demonstraram que os percentuais de massa encontrados para carbono, hidrogênio e nitrogênio são próximos aos calculados segundo a fórmula que foi proposta $\{[\text{Zr}_6(\text{O}_4)(\text{OH})_4(\text{C}_9\text{H}_3\text{O}_6)_2(\text{C}_9\text{H}_3\text{O}_6)_{0,87}] \cdot 1,55(\text{HCO}_2)_{22}(\text{H}_2\text{O})(\text{HCO}_2)_{0,84}(\text{Cl})_{0,45}(\text{C}_3\text{H}_7\text{NO})\}$. A presença de nitrogênio indica a quantidades residuais do solvente DMF na rede.

Tabela 23 – Análise elementar de C, H, N e S para a amostra MOF-808(Zr).18.

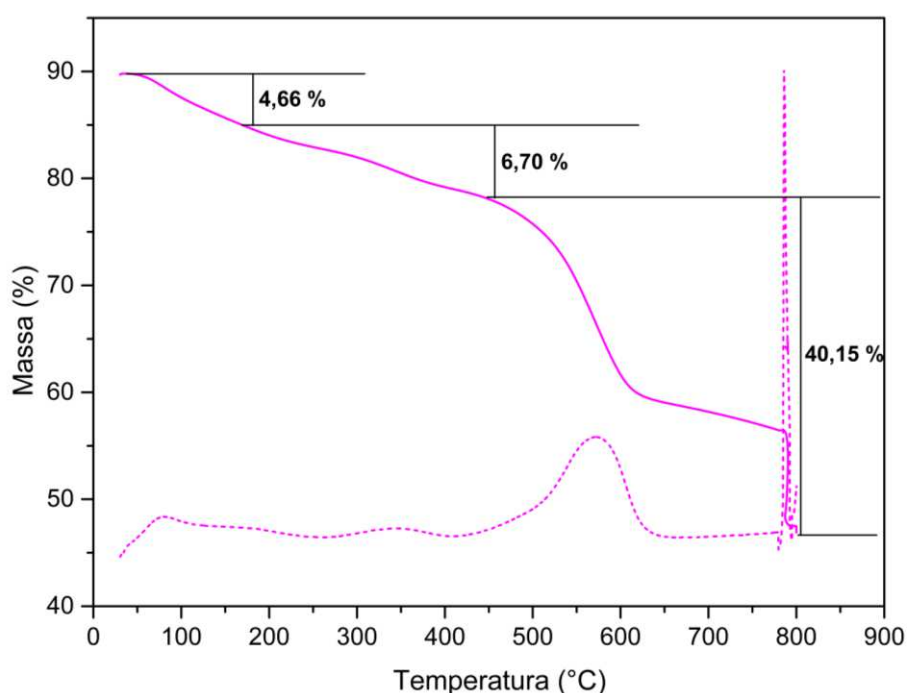
	Carbono (%)	Hidrogênio (%)	Nitrogênio (%)
Experimental	19,18	3,38	0,37
Calculado	19,33	3,40	0,34
Erro Absoluto (%)	0,15	0,02	0,03

Fonte: Elaborada pela autora (2024).

Os resultados do experimento de TG também estão de acordo com a literatura (FURUKAWA et al., 2014). Analisando a curva termogravimétrica (Figura 50) é possível observar uma variação de massa entre 30,38–167,63 °C que é atribuída a saída de moléculas de solvente presentes na rede ($\Delta m_{exp} = 4,66 \% / \Delta m_{cal} = 5,60 \%$). No intervalo entre 167,63–439,69 °C ocorre a saída do solvente DMF, dos íons cloreto e formiato coordenados ao

sítio metálico e a desidroxilação da SBU ($\Delta m_{exp} = 6,70\%$ / $\Delta m_{cal} = 6,70\%$). Após esta etapa, entre 439,69–800 °C, ocorre então a decomposição do ligante trimesato e consequentemente destruição da MOF ($\Delta m_{exp} = 31,47\%$ / $\Delta m_{cal} = 31,56\%$). Esta proposta inclui ligantes trimesatos coordenados nas posições equatoriais do *cluster* metálico, em posições onde se esperariam apenas ligantes formiato.

Figura 50 – Curva de TG (linha cheia) e DTG (linha pontilhada) da amostra MOF-808(Zr).18.



Fonte: Elaborada pela autora (2024).

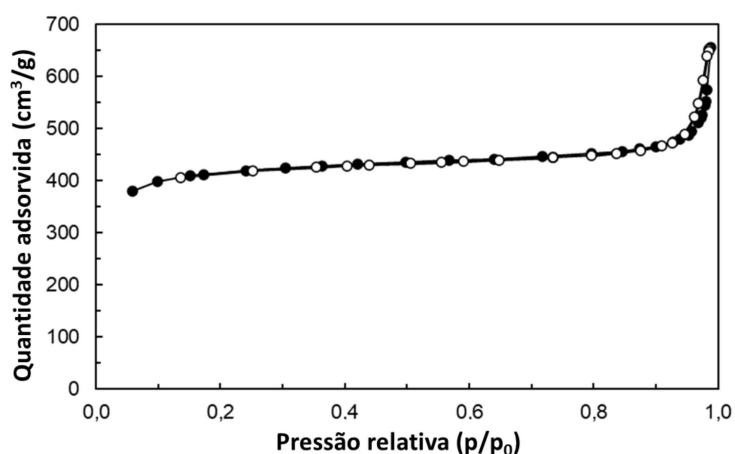
Legenda: Experimento realizado sob atmosfera de N₂ até 800 °C com manutenção da temperatura em contato com atmosfera de ar para combustão completa da amostra.

Considerando os resultados obtidos na análise elementar e termogravimetria, o rendimento de síntese foi calculado considerando a fórmula mínima proposta, contudo sem as moléculas de água de rede. A massa de amostra pesada imediatamente após a retirada da estufa indicou rendimento de 62,0 %.

As isotermas de adsorção e dessorção de nitrogênio da amostra MOF-808(Zr).18 podem ser vistas na Figura 51. O valor de área específica que foi obtido, 1354 m²/g, está dentro da faixa reportada (~1300 – 2200 m²/g), indicando que o protocolo de síntese desenvolvido levou a produção da MOF com porosidade adequada para o teste de adsorção de organosulfurados. É importante destacar que mediante esta metodologia a MOF pôde ser obtida com valor de área

adequado por um protocolo de síntese com duração de três dias, reduzindo em quatro dias o tempo de síntese em relação ao trabalho de referência (FURUKAWA et al., 2014). Outro aspecto foi a redução nas quantidades de solvente e ácido modulador de aproximadamente 67 % em relação ao protocolo de Furukawa e colaboradores (FURUKAWA et al., 2014).

Figura 51 – Curvas de adsorção (círculos abertos) e dessorção (círculos fechados) da amostra MOF-808(Zr).18



Fonte: Elaborada pela autora (2024).

4.2.5 MIL-101(Cr)

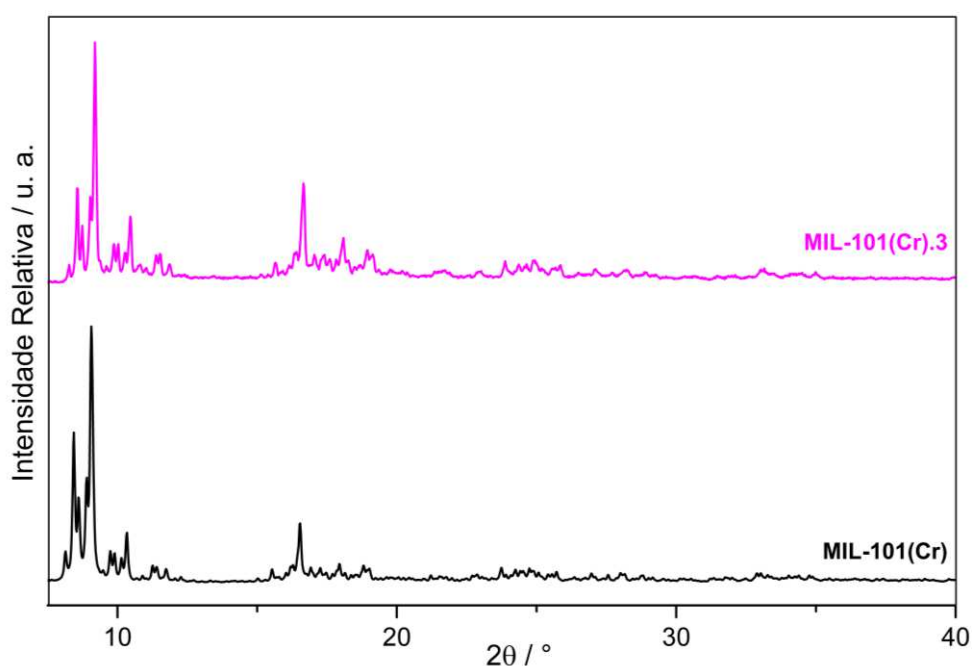
A MOF MIL-101(Cr) ganhou enorme destaque no meio acadêmico após seu primeiro reporte em 2005 por Férey e colaboradores (FÉREY et al., 2005b) e devido a sua área específica extremamente alta (4000 m²/g), elevada estabilidade química e baixo custo dos precursores (Cr(NO₃)₃·9H₂O e H₂BDC). A rota de síntese desenvolvida por Férey e colaboradores para produção da MIL-101(Cr) se baseia na metodologia hidrotérmica e apresenta como desvantagens o uso de HF como ácido modulador, dificuldade de retirada do H₂BDC não reagido e baixo rendimento (50 %).

Tendo em vista as potenciais aplicações da MIL-101(Cr), devido as suas propriedades, inúmeros grupos de pesquisa passaram a buscar rotas alternativas para sua síntese. Atualmente um número considerável de procedimentos para a produção da MIL-101(Cr) pode ser encontrado na literatura (BROMBERG et al., 2012), todavia muitos apresentam pelo ou menos um dos três fatores limitantes encontrados na síntese descrita por Férey e colaboradores. Outro desafio no desenvolvimento de rotas livres de HF é a obtenção de materiais com baixa área específica em relação a área alcançada quando este ácido é utilizado.

Dado o exposto, uma extensa busca na literatura foi realizada a fim de se avaliar quais protocolos de síntese se mostravam mais vantajosos. A Tabela 7 na parte experimental ilustra as condições empregadas em cada teste e quais deles levaram a formação da MIL-101(Cr). Os testes foram realizados seguindo as condições descritas na literatura e para aqueles que não foram bem-sucedidos, mais de uma tentativa foi realizada.

A síntese descrita por Zhao e colaboradores (ZHAO et al., 2015), foi a que se mostrou mais vantajosa, pois o ácido modulador empregado (HNO_3) é menos agressivo, o rendimento é de cerca de 80 % e leva a formação da MIL-101(Cr) com valor de área específica em torno de 2600 – 3000 m^2/g . A confirmação da obtenção da MIL-101 por esta metodologia foi realizada através de medidas de difração de raios X, o difratograma da MIL-101(Cr).3 pode ser visto na Figura 52.

Figura 52 – Padrões de difração de raios X simulado MIL-101(Cr) e da amostra MIL-101(Cr).3.



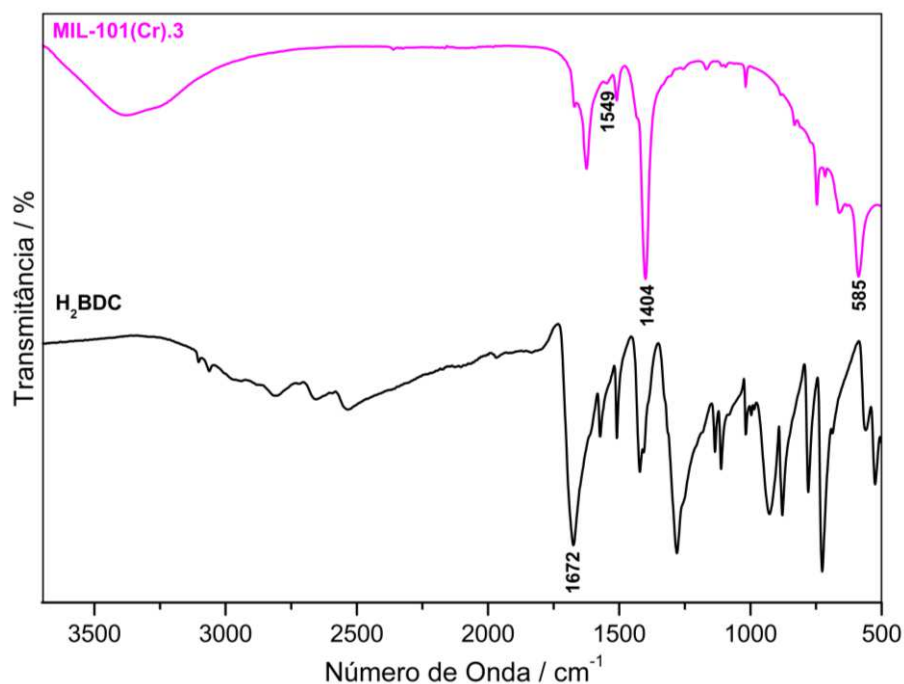
Fonte: Elaborada pela autora (2024).

Legenda: MIL-101(Cr) se refere ao difratograma simulado no programa Mercury (MACRAE et al., 2020) e MIL-101(Cr).3 se refere ao difratograma da amostra sintetizada neste trabalho.

O espectro na região do IV da MIL-101(Cr).3 (Figura 53) está de acordo com a literatura (FÉREY et al., 2005b). As bandas presentes em 1549 e 1400 cm^{-1} , podem ser atribuídas aos modos de estiramento antissimétrico ($\nu_a(\text{COO}^-)$) e simétrico ($\nu_s(\text{COO}^-)$) do grupo carboxilato, indicando a desprotonação do grupo carboxílico do precursor H_2BDC e possível coordenação

aos íons metálicos. A presença da banda em 585 cm^{-1} , atribuída ao estiramento simétrico da ligação Cr–O ($\nu_s(\text{Cr–O})$) reforça a hipótese de ocorrência de coordenação do grupo carboxilato ao Cr^{3+} .

Figura 53 – Espectros na região do IV das amostra MIL-101(Cr).3 e do H_2BDC .



Fonte: Elaborada pela autora (2024).

Os dados obtidos na análise elementar para a MIL-101(Cr).3.atv (Tabela 24) demonstraram que os percentuais de massa encontrados para carbono, hidrogênio e nitrogênio são próximos aos que foram calculados para a fórmula proposta $\{[\text{Cr}_3(\text{O})(\text{OH})_{0,4}(\text{NO}_3)_{0,6}(\text{C}_8\text{H}_4\text{O}_4)_3(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot 0,80(\text{C}_3\text{H}_7\text{NO})_{17}(\text{H}_2\text{O})_{0,7}(\text{HNO}_3)\}$. A presença de nitrogênio indica quantidades residuais do solvente DMF e ácido modulador (HNO_3) na rede, e, íons nitrato coordenados.

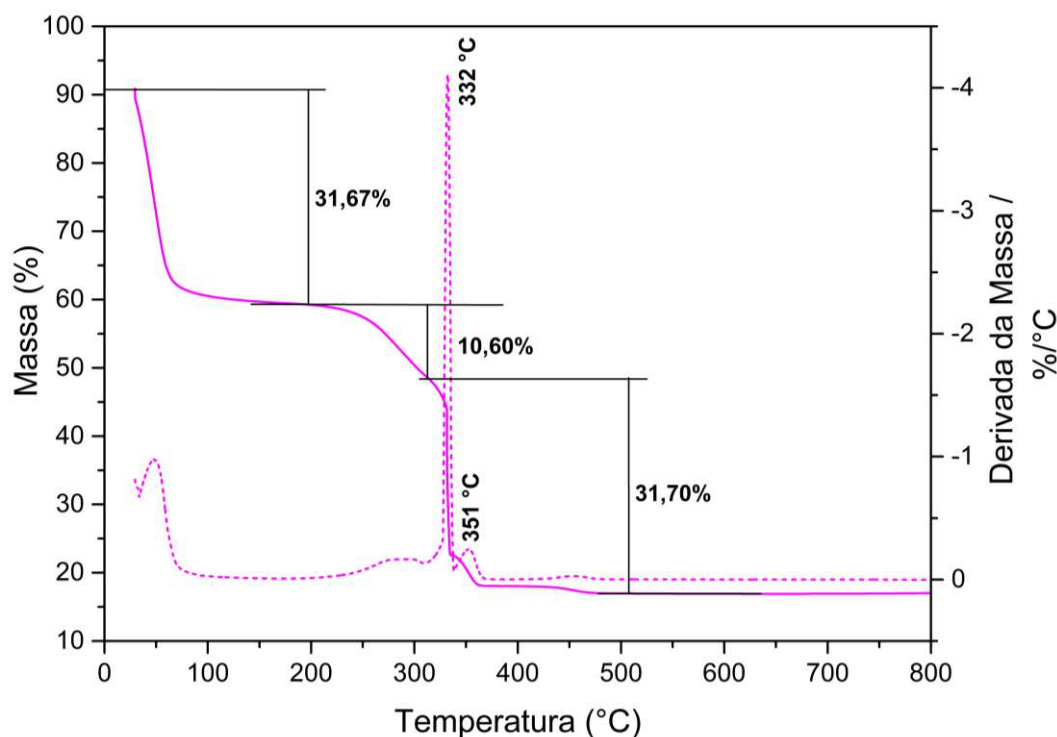
Tabela 24 – Análise elementar de C, H e N para a amostra MIL-101(Cr).3.

	Carbono (%)	Hidrogênio (%)	Nitrogênio (%)
Experimental	27,81	5,26	2,54
Calculado	27,50	4,96	2,55
Erro Absoluto (%)	0,31	0,30	0,01

Fonte: Elaborada pela autora (2024).

A curva obtida no experimento de termogravimetria para a amostra MIL-101(Cr).3 (Figura 54) apresenta o perfil reportado por Férey e colaboradores (FÉREY et al., 2005b). A fórmula proposta a partir dos dados obtidos foi $\{[\text{Cr}_3(\text{O})(\text{OH})_{0,4}(\text{NO}_3)_{0,6}(\text{C}_8\text{H}_4\text{O}_4)_3(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot 0,80(\text{C}_3\text{H}_7\text{NO})_{17}(\text{H}_2\text{O})_{0,7}(\text{HNO}_3)\}$. Analisando a curva termogravimétrica é possível observar uma variação no percentual de massa entre 29,60–200,00 °C com valor de $\Delta m_{exp} = 31,67\%$ ($m_{cal} = 31,70\%$) que foi atribuída a saída de 14,6 moléculas de H₂O, 0,8 de DMF e 0,7 de HNO₃, fisissorvidas nos poros maiores da rede (FÉREY et al., 2005b, SHADMEHR; ZEINALI; TOHIDI, 2019). No intervalo entre 200,00–312,44 °C observa-se a saída de 2,4 moléculas de H₂O fisissorvidas nos poros menores e também das 2 moléculas coordenadas ao sítio metálico (SHADMEHR; ZEINALI; TOHIDI, 2019) com variação no percentual de massa de $\Delta m_{exp} = 10,60\%$ ($m_{cal} = 10,06\%$). Entre 312,44–472,00 °C observa-se uma variação no percentual de massa de $\Delta m_{exp} = 31,70\%$ ($m_{cal} = 32,18\%$) atribuída a saída das demais espécies coordenadas ao sítio metálico (íons nitrato, hidroxila e tereftalato) com consequente decomposição da MOF (MORTAZAVI et al., 2019). Nessa etapa, o evento em 351,00 °C (curva DTG), observado também em outros trabalhos com a MIL-101(Cr) (KAYAL; SUN; CHAKRABORTY, 2015), pode ser atribuído a conversão de intermediários à Cr₂O₃ como resíduo final (BARVINSCHI et al., 2013).

Figura 54 – Curvas TG (linha cheia) e DTG (linha pontilhada) da amostra MIL-101(Cr).3.



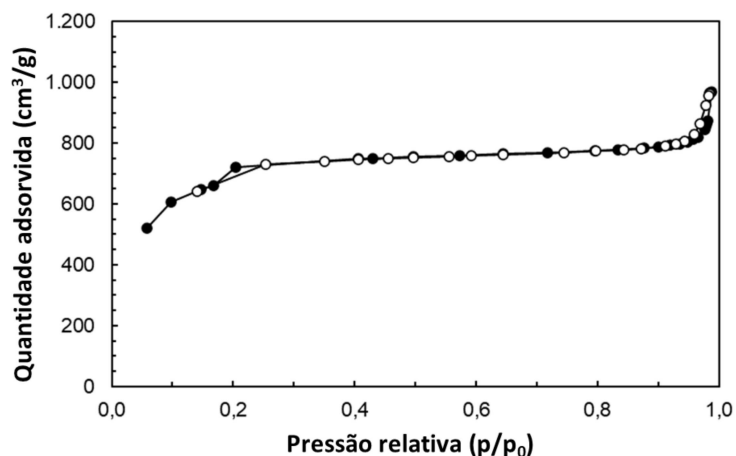
Fonte: Elaborada pela autora (2024).

Legenda: A análise foi realizada em atmosfera de ar com taxa de aquecimento de 10 °C/min e aquecimento até 800 °C.

As curvas de adsorção e dessorção de nitrogênio para a amostra MIL-101(Cr).3 podem ser vistas na Figura 55. O valor de área específica obtida a partir da equação de BET (Brunauer Emmett-Teller) foi de 2635 m²/g, e, está dentro da faixa esperada para a metodologia empregada (2600 – 3000 m²/g) (ZHAO et al., 2015).

Considerando os resultados obtidos na análise elementar e termogravimetria, o rendimento de síntese foi calculado considerando a fórmula mínima proposta, contudo sem as moléculas de água de rede. A massa de amostra pesada imediatamente após a retirada da estufa indicou rendimento de 32,5 %. Embora essa MOF tenha sido sintetizada com as propriedades desejáveis, o processo de síntese maior escala apresenta baixo rendimento, possui muitas etapas de lavagem com separação por centrifugação que leva a perda significativa de MOF. Assim a MIL-101(Cr) foi considerada inadequada para a aplicação como adsorvente nos experimentos de dessulfurização.

Figura 55 – Isotermas de adsorção (círculos fechados) e dessorção (círculos abertos) de nitrogênio obtidas para a amostra MIL-101(Cr).3.



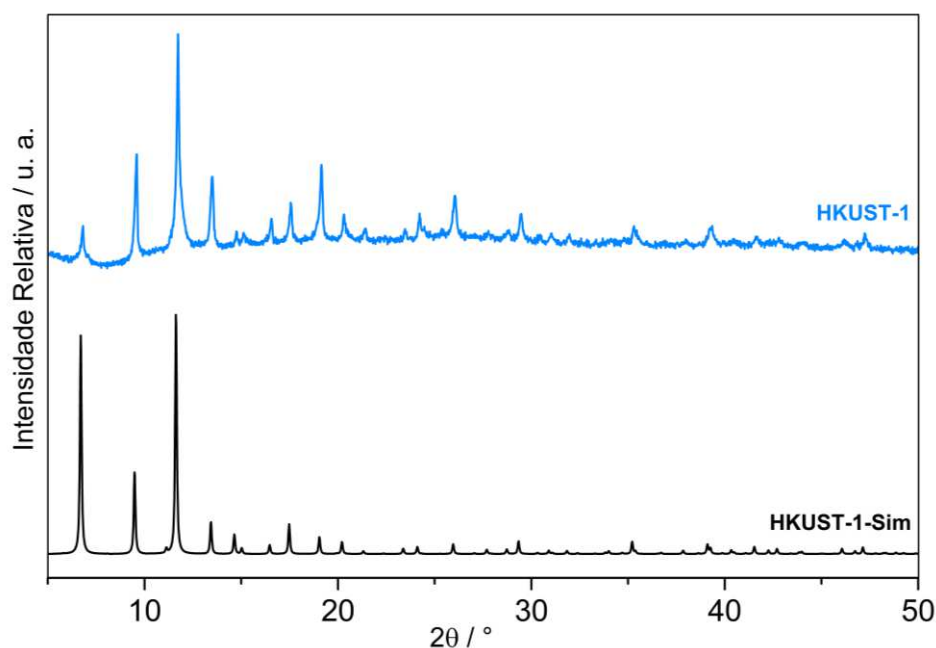
Fonte: Elaborada pela autora (2024).

4.2.6 HKUST-1

A HKUST-1 foi obtida por Chui e colaboradores em 1999 através de um protocolo de síntese solvotérmica (CHUI et al., 1999). Por ser um das primeiras MOFs com propriedades proeminentes passou a ser produzida e comercializada pela BASF em 2006 (MUELLER et al., 2006). Uma vez que essa MOF é um produto comercializado pela Sigma Aldrich, optou-se por utilizar a amostra comercial para o preparo do adsorvente moldado a ser empregado nos testes de dessulfurização.

A MOF comercial foi caracterizada inicialmente para que se pudesse verificar se a mesma apresentava as propriedades típicas da HKUST-1. A análise DRXP revelou que o padrão de difração da amostra era compatível com o padrão de difração simulado da HKUST-1, conforme mostrado na Figura 56.

Figura 56 – Padrões de difração de raios X simulado (HKUST-1-Sim) e da amostra comercial (HKUST-1).

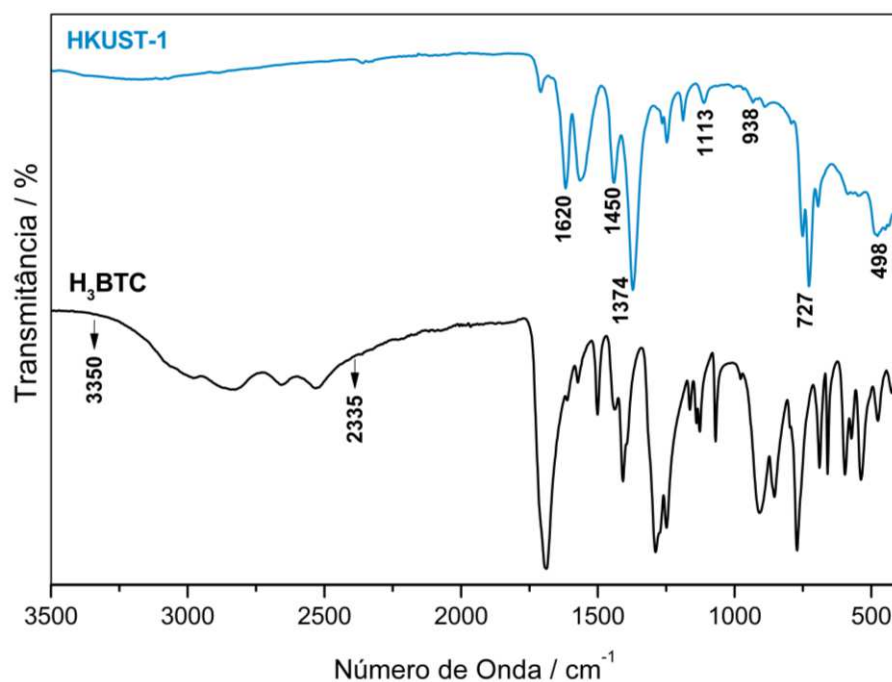


Fonte: Elaborada pela autora (2024).

Legenda: HKUST-1-Sim se refere ao difratograma simulado no programa Mercury (MACRAE et al., 2020) e HKUST-1 se refere ao difratograma da amostra comercial.

Os espectros na região do infravermelho da HKUST-1 e do precursor H₃BTC podem ser vistos na Figura 57. A ausência da banda larga em torno de 3350 – 2435 cm⁻¹, que é característica dos grupos carboxílicos do precursor H₃BTC (PANGESTU et al., 2022), indica ausência de resíduo de material não reagido. As bandas em torno de 1620 cm⁻¹, 1450 cm⁻¹ e 1374 cm⁻¹ nos espectros de HKUST-1, são atribuídas aos modos vibracionais de estiramento antissimétrico e simétrico do grupo carboxilato do ligante trimesato (BTC). As bandas fracas em 1113 cm⁻¹ e 938 cm⁻¹ são atribuídas ao estiramento das ligações O–Cu–O, e, as bandas em 727 cm⁻¹ e 498 cm⁻¹ são atribuídas aos modos de flexão e estiramento da ligação Cu–O. Esses resultados estão de acordo com os relatados na literatura (CHUI et al., 1999; DHUMAL et al., 2016; WIJAYA et al., 2021).

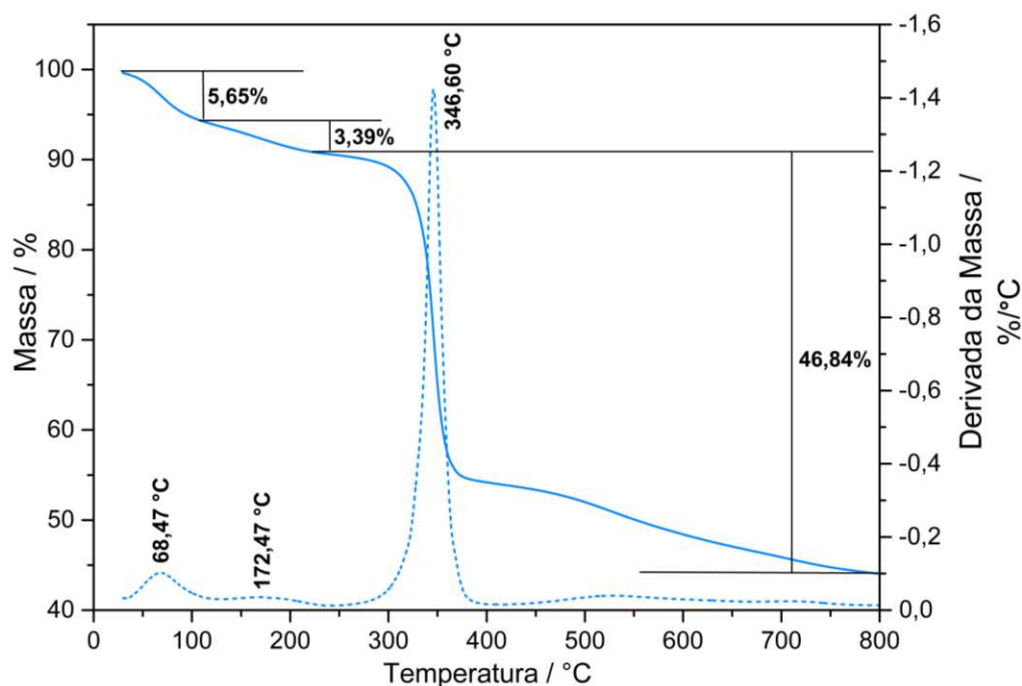
Figura 57 – Espectros na região do infravermelho da HKUST-1 comercial e do precursor H_3BTC .



Fonte: Elaborada pela autora (2024).

Analisando a curva TG da HKUST-1 (Figura 58), observa-se uma primeira perda de 5,65% em 68,47 °C que se deve a saída de moléculas presentes na rede. A perda de 3,39% em 172,47 °C pode ser atribuída a saída de moléculas de água coordenadas ao sítio metálico. Em 346,60 °C, observa-se uma variação de massa de 46,84% relativa à decomposição do ligante BTC. Esses resultados estão de acordo com o relato na literatura (DHUMAL et al., 2016).

Figura 58 – Curvas TG (linha cheia) e DTG (linha pontilhada) da amostra HKUST-1.

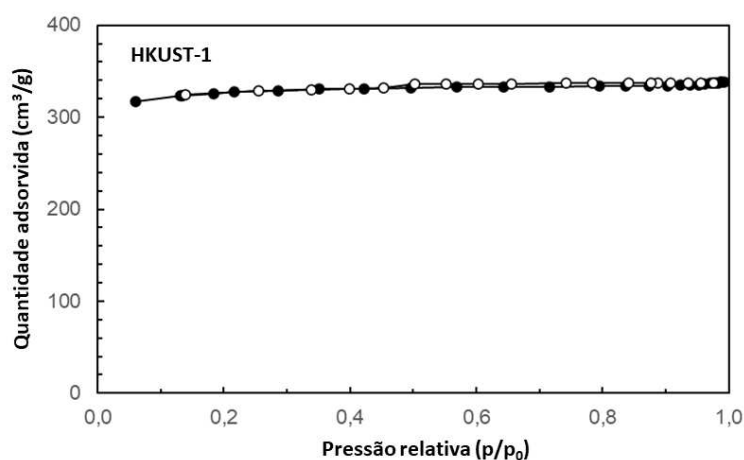


Fonte: Elaborada pela autora (2024).

Legenda: A análise foi realizada em atmosfera de N_2 com taxa de aquecimento de $10\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$ e aquecimento até $800\text{ }^\circ\text{C}$.

As isotermas de adsorção e dessorção de nitrogênio podem ser vistas na Figura 59, o perfil de isoterma obtido (tipo I) (THOMMES et al., 2015a) é característico da HKUST-1 e o valor de área superficial específica, $1073\text{ m}^2/\text{g}$, foi menor que o reportado pelo fabricante ($1500\text{--}2100\text{ m}^2/\text{g}$). Apesar dessa diferença, com base nos trabalhos de Majano e colaboradores (MAJANO et al., 2014) e Sun e colaboradores (SUN et al., 2015), a amostra foi considerada apropriada para utilização como adsorvente no ensaio de dessulfurização. Os autores dos referidos trabalhos demonstraram que amostras de HKUST-1 com propriedades texturais semelhantes às exibidas pela amostra adquirida da Sigma Aldrich neste trabalho, mantiveram a capacidade de adsorção de CO_2 e benzeno, respectivamente, muito próximas daquelas de amostras sem qualquer dano estrutural.

Figura 59 – Isotermas de adsorção (círculos fechados) e dessorção (círculos abertos) de nitrogênio obtidas para a amostra HKUST-1.



Fonte: Elaborada pela autora (2024).

4.3 MODIFICAÇÃO PÓS SINTÉTICA

Conforme descrito na introdução, dada a complexidade do processo de separação de compostos organosulfurados do CO_2 em presença de água, a utilização de estratégias de modificação pós-sintética (PSM) pode auxiliar no desenvolvimento de materiais adsorventes mais efetivos. Com objetivo de investigar o impacto da PSM no desempenho em ADS, as técnicas de adição de metais com elevada afinidade pelo átomo de enxofre e produção de recobrimento hidrofóbico, foram utilizadas. Os resultados alcançados foram descritos nos subtópicos dessa sessão.

4.3.1 Dopagem com espécies de cobre

A dopagem de materiais adsorventes com íons metálicos é amplamente utilizada em processos de separação por adsorção, pois a utilização de íons metálicos capazes de estabelecer fortes interações com as moléculas alvo usualmente é uma estratégia eficiente para melhora da capacidade adsorviva e da seletividade. Em dessulfurização adsorviva, íons metálicos com caráter ácido macio de Lewis são amplamente empregados por serem capazes de estabelecer fortes interações com compostos contendo enxofre, que é uma base de Lewis de caráter macio. Os metais mais comumente utilizados na dopagem de adsorventes de compostos sulfurados são cobre, zinco, prata, níquel e ferro (GEORGIADIS; CHARISIOU; GOULA, 2020; SONI CASTRO et al., 2023b). Para este trabalho, optou-se por realizar testes de dopagem com espécies de cobre, pois este metal usualmente melhora de maneira significativa o desempenho

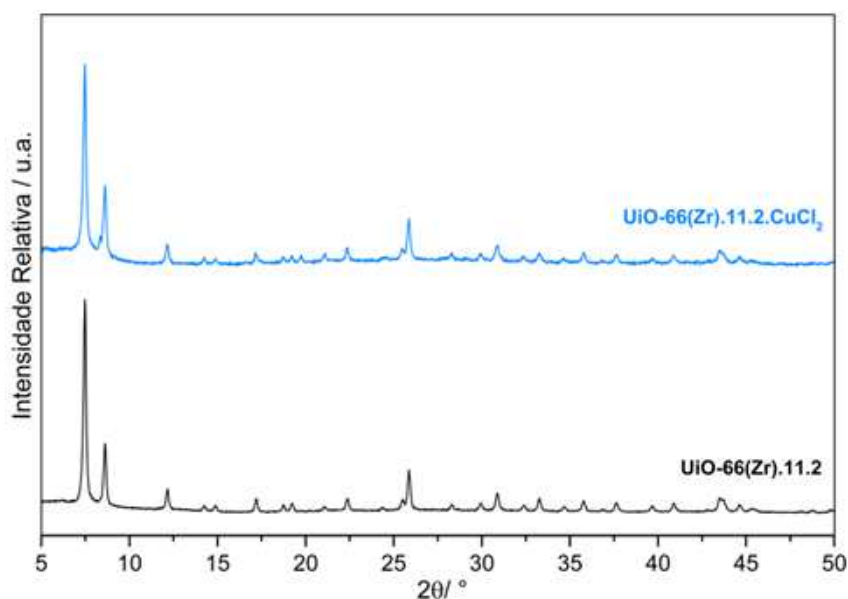
do adsorvente (BAEZA et al., 2008; YI; HUANG; LI, 2013). Além disso, esta é a espécie metálica utilizada como dopante no carvão ativo comercial (RGM3) testado sob mesmas condições no experimento de dessulfurização para fins de comparação com os adsorventes aqui sintetizados. A caracterização dos dois compostos dopados com cobre que foram sintetizados está descrita nos tópicos abaixo.

4.3.1.1 UiO-66(Zr).CuCl₂-MC

Materiais adsorventes contendo cobre geralmente são eficientes para a adsorção de compostos sulfurados devido às fortes interações Cu–S estabelecidas entre o adsorvente e o adsorvato (BAEZA et al., 2008; YI; HUANG; LI, 2013). Assim, os compósitos de MOF com cobre foram produzidos como alternativa para a utilização deste metal, uma vez que a utilização de MOFs de cobre pode ser dificultada por questões de estabilidade química ou custo (CHEN et al., 2015a; LI et al., 2015), inviabilizando o uso desses materiais.

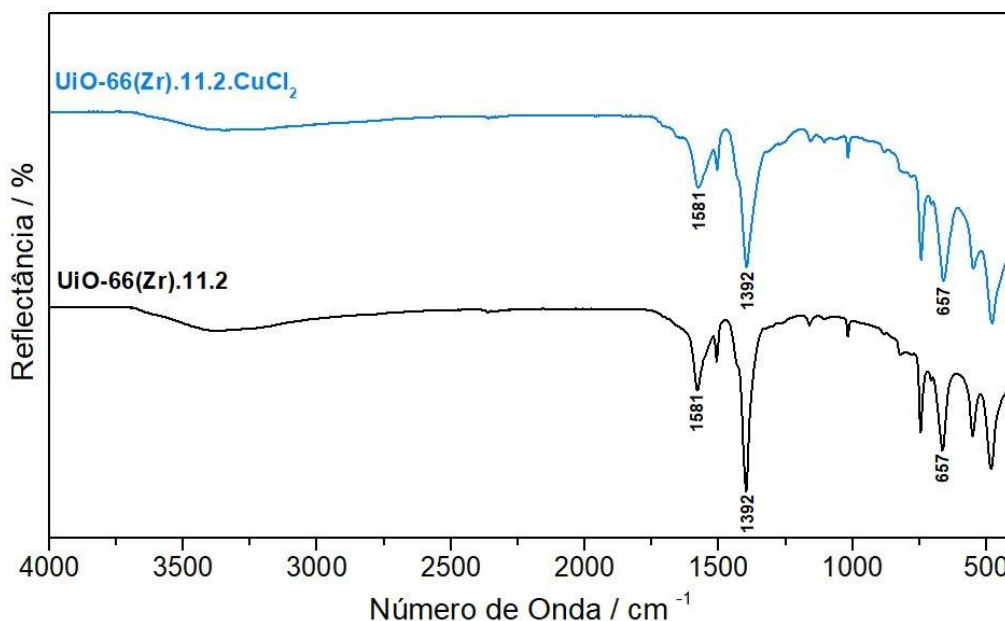
A primeira tentativa de produção de um compósito contendo cobre foi realizada com base no artigo de Yi e colaboradores (YI; HUANG; LI, 2013), onde a bentonita foi impregnada com CuCl₂, CuCl ou CuO para ser utilizada na adsorção de dimetilsulfeto e 2-propanotiol. Os autores observaram que o material contendo CuCl₂ teve melhor desempenho. Em seguida, a influência da quantidade de CuCl₂ utilizada também foi avaliada, os valores testados variaram de 5 a 20 % m/m. O material contendo 15 % m/m de CuCl₂ adsorveu maior quantidade dos compostos sulfurados.

Para a produção da UiO-66(Zr).11.2.CuCl₂ utilizou-se 1% m/m de CuCl₂ com o objetivo de gerar baixo impacto na área da MOF e evitar que seus poros fossem obstruídos tornando-se inacessíveis para as moléculas alvo. A metodologia utilizada para a impregnação com cobre foi baseada não somente no artigo de Yi e colaboradores, como também nos trabalhos de Liu e colaboradores (LIU; JIANG; ZHANG, 2020) e de Wang e colaboradores (WANG et al., 2016), onde íons Cu²⁺ foram adicionados aos poros da UiO-66(Zr) a partir dos precursores nitrato e acetato de cobre, respectivamente, em metodologias semelhantes a que foi realizada neste trabalho. Após o processo de impregnação o material obtido foi caracterizado por difração de raios X. O difratograma da UiO-66.11.2.CuCl₂ (Figura 60) mostra que a integridade da estrutura cristalina foi mantida. Picos adicionais de espécies de cobre como Cu, CuO ou CuO₂, não foram observados sugerindo que o cobre se encontra como íon adsorvido na superfície da MOF.

Figura 60 - Difratomogramas das amostras UiO-66(Zr).11.2 e UiO-66(Zr).11.2.CuCl₂.

Fonte: Elaborada pela autora (2024).

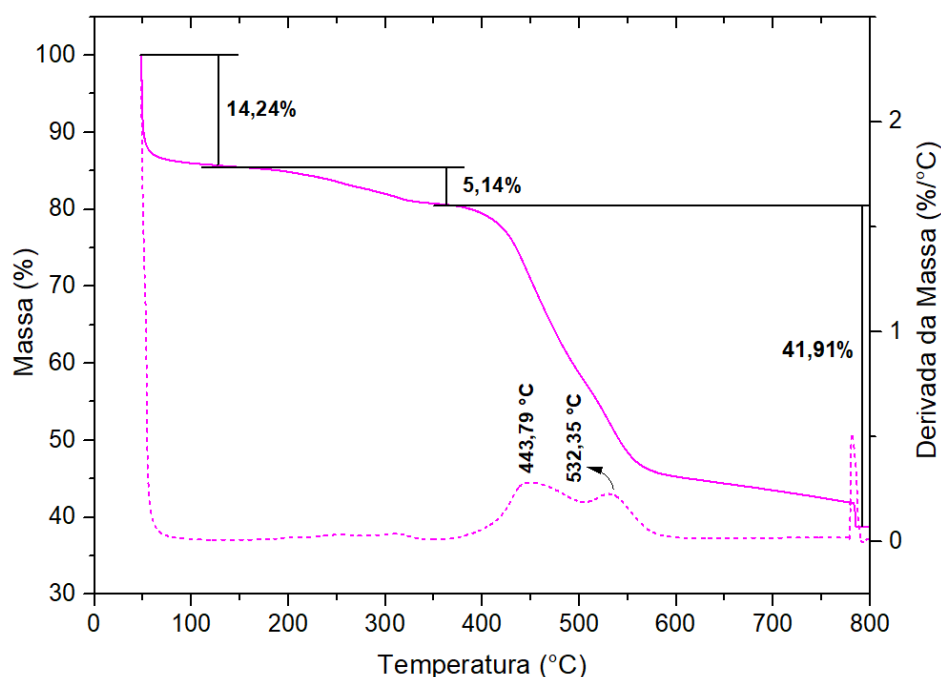
O espectro de absorção na região do infravermelho da amostra impregnada com $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (Figura 61) apresenta as bandas características da MOF ($\nu_{\text{a}(\text{COO}^-)} = 1581 \text{ cm}^{-1}$, $\nu_{\text{s}(\text{COO}^-)} = 1392 \text{ cm}^{-1}$ e $\nu_{\text{Zr-O}} = 657 \text{ cm}^{-1}$) e não apresenta bandas adicionais que possam ser atribuídas a presença dos íons cobre, o que pode ser explicado tanto pelo fato da massa utilizada de CuCl_2 ser de apenas 1% da massa da UiO-66(Zr).11.2 como também pelo tipo de interação que é estabelecida entre a MOF e os íons adsorvidos (Cu^{2+} e Cl^-). Segundo a literatura, para este tipo de modificação na UiO-66(Zr), os íons de cobre, usualmente, estabelecem interações eletrostáticas com a superfície da MOF (LOZANO et al., 2020). A determinação exata de como as espécies de cobre interagem nos poros da MOF é complexa, todavia para a metodologia empregada neste trabalho, o mais provável é que o cobre esteja na forma de íons fisissorvidos nos poros da MOF (LOZANO et al., 2020). A análise de fluorescência de raios X indicou a presença de um percentual de 1,1 % de Cu, 1,4 % de Cl e 71 % de Zr.

Figura 61 – Espectros na região do IV da UiO-66(Zr).11.2 e UiO-66(Zr).11.2.CuCl₂.

Fonte: Elaborada pela autora (2024).

A curva termogravimétrica obtida para a UiO-66(Zr).11.2.CuCl₂ (Figura 62), apresenta duas perdas de massa até cerca de 360,5 °C similares às aquelas observadas para a MOF pura, sendo estas variações atribuídas a saída de moléculas de água presentes na rede, a desidroxilação da SBU e a saída de moduladores (formiato e cloreto). Acima de 365 °C observa-se o início da decomposição do ligante tereftalato, sugerindo que a impregnação com CuCl₂ causou ligeira diminuição na estabilidade térmica da UiO-66(Zr), pois esta etapa tem início acima de 400 °C para a MOF pura conforme foi discutido na caracterização da UiO-66(Zr). Este fenômeno de redução da estabilidade térmica da UiO-66(Zr) já foi descrito na literatura para amostras dopadas com Cu(NO₃)₂·3H₂O e é atribuído a formação de espécies de cobre durante a combustão que catalisam a reação de decomposição do ligante tereftalato (LOZANO et al., 2020). Lozano e colaboradores demonstraram que a redução na estabilidade térmica é proporcional a quantidade de cobre e que se acentua para aquecimento em atmosfera de ar. Essa redução na estabilidade térmica não compromete a utilização da UiO-66(Zr).11.2.CuCl₂-MC para a aplicação pretendida, mas deve ser observada no momento da proposição de protocolos de ativação térmica.

Figura 62 - Curva TG (linha cheia) e DTG (linha pontilhada) da amostra UiO-66(Zr).11.2.CuCl₂.



Fonte: Elaborada pela autora (2024).

Legenda: Curva TG obtida em atmosfera de N₂ com taxa de aquecimento de 10 °C /min até 800 °C seguida de manutenção da temperatura em atmosfera de ar para combustão completa da amostra.

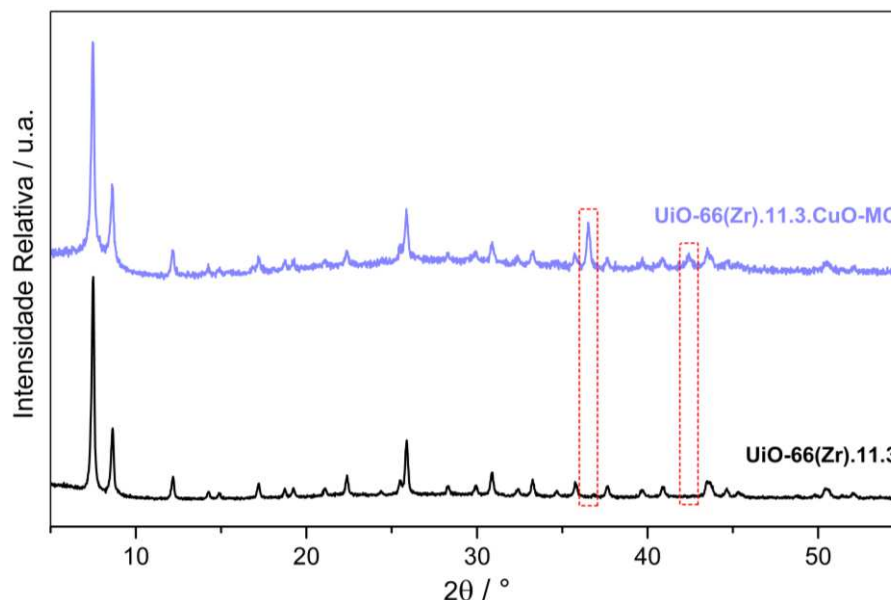
4.3.1.2 UiO-66(Zr)-CuO-MC

O compósito UiO-66(Zr).11.3.CuO-MC foi preparado para que se pudesse avaliar a influência do precursor de cobre utilizado no desempenho do adsorvente. Nos trabalhos de Zhu e colaboradores (ZHU et al., 2019) a impregnação da Zeólita 13X com CuO conferiu significativa melhora na capacidade adsorptiva de EtSH, DMS e DMDS. No momento em que a UiO-66(Zr).11.3.CuO-MC foi preparada, a UiO-66(Zr).11.2.CuCl₂-MC já havia sido testada e a impregnação com cobre não gerou melhora no desempenho do material quando comparado a MOF pura, assim optou-se também por aumentar o percentual em massa da espécie de cobre para 5 % em relação a massa de MOF.

O compósito UiO-66(Zr).11.3.CuO-MC, foi preparado a partir da mistura física de CuO junto a metilcelulose durante a etapa de moldagem em proporção de 5 % m/m em relação a massa de MOF ativada. A caracterização por difração de raios X do produto obtido revelou que a estrutura cristalina da UiO-66(Zr) foi preservada (Figura 63). Os picos em 36,51° e 42,39° presentes apenas no padrão de difração do compósito podem ser atribuídos ao CuO. A análise

por fluorescência de raios X indicou que a amostra contém 9,10 % de Cu, 65,0 % de Zr e 0,20 % de Cl.

Figura 63 – Padrões de difração de raios X das amostras UiO-66(Zr).11.3 e UiO-66(Zr).11.3CuO-MC.

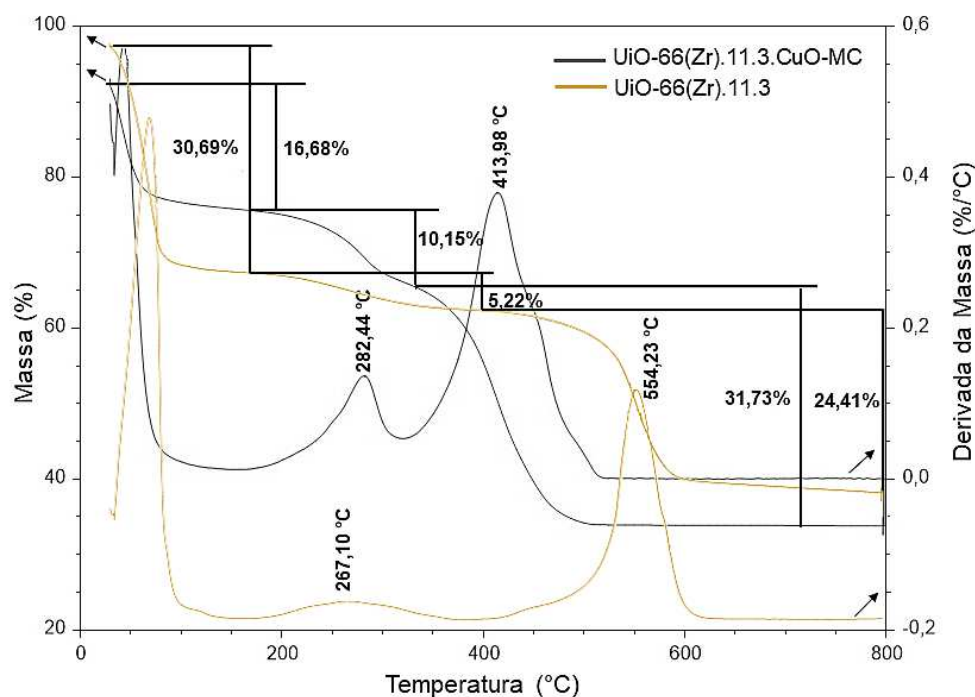


Fonte: Elaborada pela autora (2024).

A curva termogravimétrica obtida para a UiO-66(Zr).11.3.CuO-MC (Figura 64), apresenta uma primeira perda de massa até cerca de 260 °C similar àquela observada para a MOF pura, essa variação é atribuída a saída de moléculas de água presentes na rede, a desidroxilação da SBU e a saída de moduladores (formiato e cloreto). Entre 260–340 °C observa-se a decomposição da metilcelulose, que conforme destacado na curva DTG ocorreu em 282,44 °C. Destaca-se que a metilcelulose pura, quando submetida ao experimento de termogravimetria apresenta decomposição com posterior carbonização, em temperatura mais elevada do que a observada no compósito (~359 °C) (SILVA et al., 2024), essa variação pode ocorrer devido a diversos fatores, como por exemplo, as interações estabelecidas com as outras substâncias presentes no compósito, fazendo com a temperatura de decomposição varie para maiores ou menores valores de temperatura (HANNA et al., 1999; KHELFA et al., 2008; KIM et al., 2022). A decomposição do ligante tereftalato, conforme mostrado na curva DTG, ocorreu em 413,98 °C, valor menor que o encontrado para a MOF pura (554,23 °C) e também menor que o valor observado para a MOF dopada com CuCl₂ (443,79 °C) sugerindo novamente que impregnação com espécie de cobre afetou a estabilidade térmica da UiO-66(Zr), e, confirmando que o fato da quantidade de Cu ser maior na UiO-66(Zr).11.3.CuO-MC em relação a UiO-

66(Zr).11.2.CuCl₂, reduziu de forma um pouco mais pronunciada a estabilidade da MOF, conforme mostrado por Lozano e colaboradores (LOZANO et al., 2020). Destaca-se, porém, que novamente a redução de estabilidade térmica não compromete a utilização do compósito para a aplicação pretendida.

Figura 64 – Curvas TG e DTG das amostras UiO-66(Zr).11.3 e UiO-66(Zr).11.3.CuO-MC.

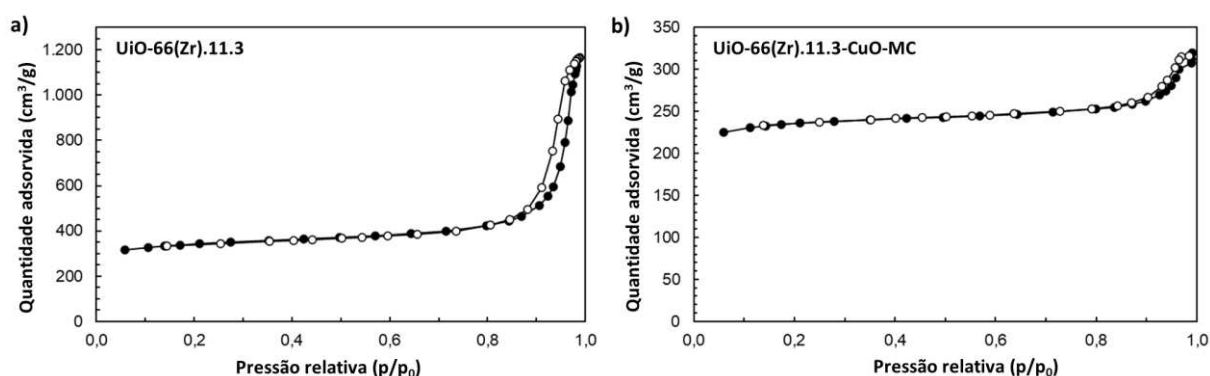


Fonte: Elaborada pela autora (2024).

Legenda: As setas indicam ao qual eixo cada curva corresponde.

A amostra UiO-66.11.3.CuO-MC foi caracterizada por adsorção de nitrogênio, as isotermas obtidas podem ser vistas na Figura 65 que também contém as isotermas da UiO-66(Zr).11.3 utilizada como precursora para o preparo da amostra dopada. O valor de área específica obtida a partir da equação de BET foi de 784 m²/g, indicando que após a extrusão com MC (5 % m/m) e CuO (5 % m/m) a redução da área foi de 31,6 %, que é um valor satisfatório considerando a inserção de suas espécies na formulação do compósito.

Figura 65 – Isotermas de adsorção (círculo fechado) e dessorção (círculo aberto) das amostras UiO-66(Zr).11.3 e UiO-66(Zr).11.3-CuO-MC.



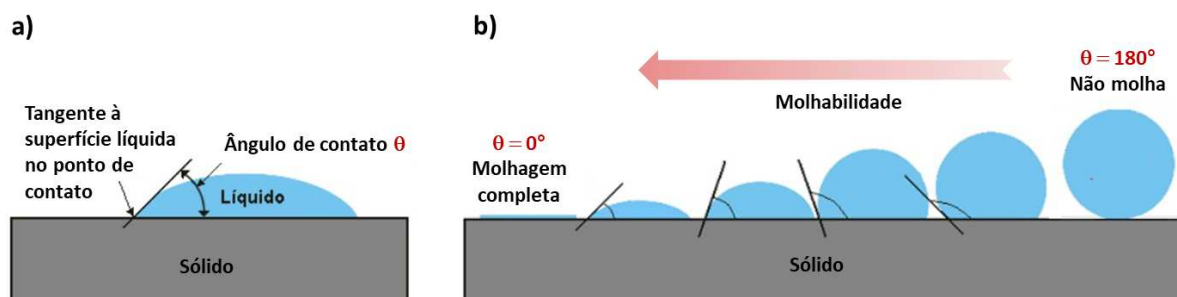
Fonte: Elaborada pela autora (2024).

4.3.2 Recobrimento hidrofóbico

Tentativas de obtenção de recobrimento hidrofóbico foram realizadas a fim de minimizar o efeito competitivo pelos sítios de adsorção das moléculas de água. Usualmente a água apresenta forte efeito competitivo pelos sítios de adsorção do adsorvente, de modo que a redução da afinidade do adsorvente em relação a essas moléculas tende a favorecer a captação das moléculas alvo (JOSHI et al., 2018). Conforme descrito na introdução, a água está presente na composição da corrente de gás ácido que é tratada nas plantas de processamento de gás natural, dessa forma o preparo de adsorventes para esta aplicação deve considerar a presença dessa substância.

A avaliação do grau de hidrofobicidade alcançado em cada procedimento foi realizada através de um teste qualitativo de análise da interação da água com o material. Nesse teste uma gota de água é adicionada sobre uma superfície lisa contendo o material, se a gota se mantiver bem formada sobre o sólido, considera-se que um grau de hidrofobicidade elevado foi alcançado, caso apenas meia gota tenha sido formada a hidrofobicidade é considerada moderada, já para os casos em que a gota é absorvida, considera-se o material não hidrofóbico. Esses testes qualitativos se basearam na medida quantitativa do umedecimento de um sólido por um líquido através da medida do ângulo de contato (θ). Na medida quantitativa utiliza-se um microscópio para determinar o ângulo obtido entre a tangente a superfície da gota e a superfície do material, conforme ilustrado na Figura 66. Quando θ é menor que 90° o material é considerado hidrofílico, se $90^\circ < \theta < 150^\circ$ considera-se que o material é hidrofóbico, já para θ maior que 150° o material é considerado super hidrofóbico.

Figura 66 – a) Determinação do ângulo de contato; b) Aumento da molhabilidade de um sólido com a redução do ângulo de contato.



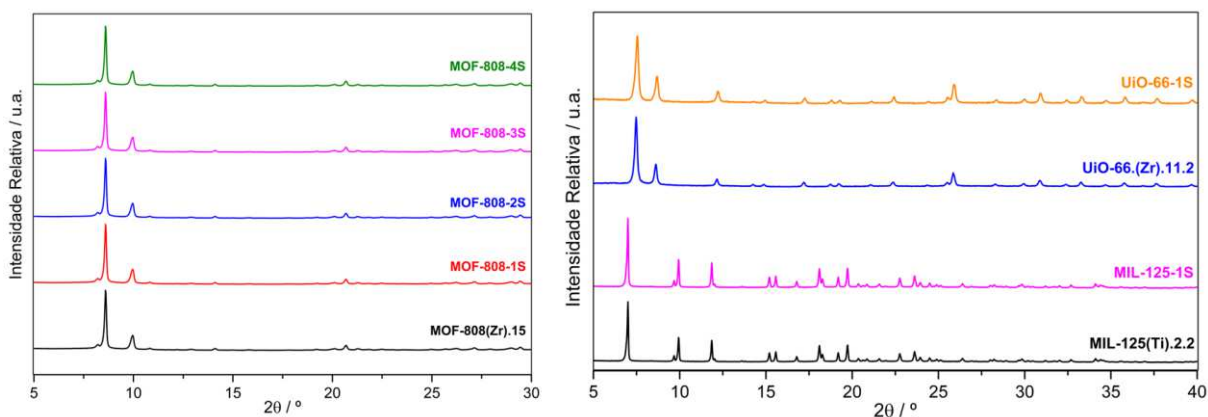
Fonte: Elaborada pela autora (2024).

4.3.2.1 Recobrimento em solução

Os testes de formação de recobrimento hidrofóbico por agitação da MOF em uma solução do agente de recobrimento se basearam em trabalhos descritos na literatura que utilizaram essa técnica e levaram a produção de compósitos hidrofóbicos sem que as propriedades texturais da MOF fossem comprometidas. Para esses testes as substâncias PDMS (polidimetilsiloxano) e STA (ácido esteárico) foram testadas como agentes de recobrimento.

No trabalho de Wen e Guo (WEN; GUO, 2018), a MIL-125(Ti)-NH₂, foi misturada a uma solução de PDMS em heptano, em concentração de 47 % m/m em relação a massa de MOF ativada, em seguida a mistura foi filtrada e o sólido foi seco. Após este procedimento um compósito hidrofóbico foi obtido, com melhora da estabilidade hidrolítica e redução de área superficial específica de apenas 6,14 %. Este trabalho foi uma das referências empregadas para execução dos experimentos com PDMS descritos no tópico 3.2.2.1, da parte experimental. Um total de sete testes com PDMS foram realizados, sendo que cinco levaram a obtenção de materiais hidrofóbicos. Os compósitos hidrofóbicos foram caracterizados por difração de raios X, e, observou-se que a técnica de modificação pós-sintética não comprometeu a estrutura cristalina dos produtos obtidos (Figura 67).

Figura 67 – Padrões de difração de raios X das amostras antes e após a modificação por formação de recobrimento hidrofóbico em solução, as amostras modificadas.

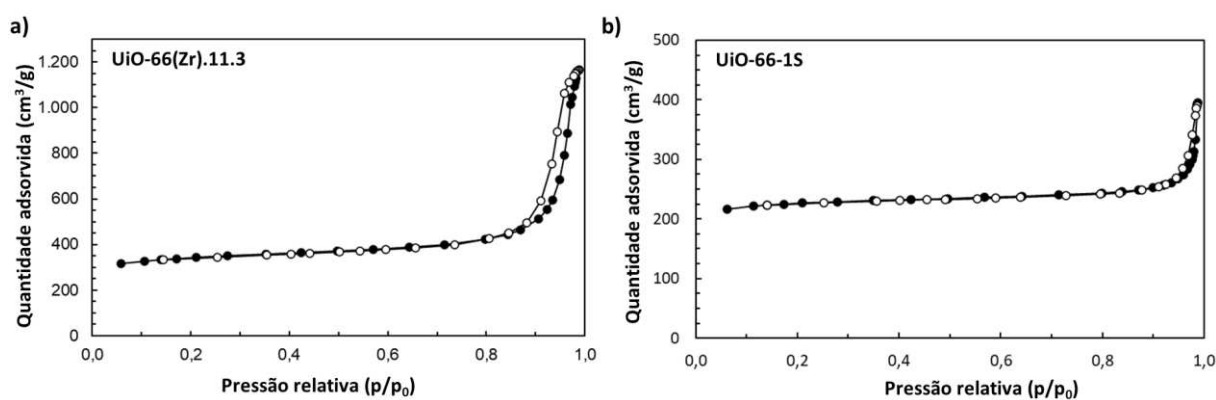


Fonte: Elaborada pela autora (2024).

Legenda: S ao final do nome indica que a amostra foi modificada com recobrimento em solução.

A amostra UiO-66-1S, preparada a partir da agitação em solução com 50 % m/m de PDMS, foi caracterizada também por adsorção de nitrogênio, as isotermas de adsorção/dessorção podem ser vistas na Figura 68. A área BET obtida para esta amostra foi de 753,64 m²/g, 32,25 % menor do que a área da UiO-66(Zr).11.2 pura, esta redução de área foi mais significativa do que o esperado. Além disso, testes de reprodução demonstraram baixa reprodutibilidade do método, levando a obtenção de amostras com perfil variável no teste da gota, o que representa uma limitação desta metodologia.

Figura 68 – Isotermas de adsorção (círculos fechados) e dessorção (círculos abertos) de N₂ para as amostras uiO-66(Zr).11.3 e UiO-66-1S.



Fonte: Elaborada pela autora (2024).

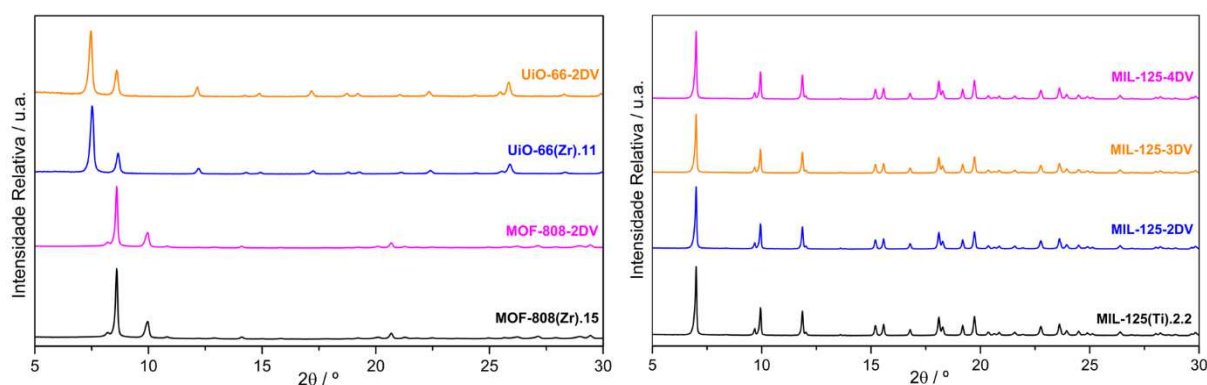
As MOF-808(Zr) e MIL-125(Ti) modificadas por esta técnica que resultaram em compósitos hidrofóbicos, foram moldadas por extrusão e os grânulos produzidos apresentaram baixa resistência ao manuseio devido a presença do PDMS, mostrando-se inadequados para a aplicação de interesse. A preparação de materiais adsorventes para uso em ADS requer que diversos parâmetros sejam atendidos, de modo que a obtenção de uma propriedade desejada não deve comprometer outra propriedade também relevante.

Os testes realizados com o STA, basearam-se na utilização de 20 % m/m em relação a MOF. Apenas para a MOF-808(Zr) o grau de hidrofobicidade moderado foi alcançado. Testes com maiores quantidades de STA não foram realizados porque a técnica de recobrimento por maceração, que será descrita abaixo, permitiu que produtos hidrofóbicos fossem sintetizados para as amostras testadas (UiO-66(Zr), MIL-53-TDC(Al) e MOF-808(Zr)) com percentuais em massa de STA menores, de 5 – 10 %. Uma vez que o percentual do agente de recobrimento tende a reduzir a porosidade do adsorvente de maneira proporcional a quantidade utilizada, a técnica de formação de recobrimento por maceração foi considerada mais adequada.

4.3.2.2 Recobrimento por deposição de vapor

A técnica de deposição de vapor de PDMS foi selecionada para ser testada, pois há trabalhos com as MOFs UiO-66(Zr), MIL-101(Cr), HKUST-1 e MOF-5 que levaram a excelentes resultados na preparação de compósitos hidrofóbicos sem comprometimento da porosidade (HUANG et al., 2016; MOHD AZMI et al., 2022; ZHANG et al., 2014). Dentre os doze testes realizados, cinco levaram a produção de materiais hidrofóbicos. Os padrões de difração de raios X dos compósitos hidrofóbicos podem ser vistos na Figura 69, onde se pode observar que a modificação não comprometeu a estrutura cristalina das MOFs.

Figura 69 – Padrões de difração de raios X das amostras antes e após a modificação de formação de recobrimento por deposição de vapor de PDMS.



Fonte: Elaborada pela autora (2024).

Legenda: DV ao final do nome indica que a amostra foi modificada com recobrimento por deposição de vapor.

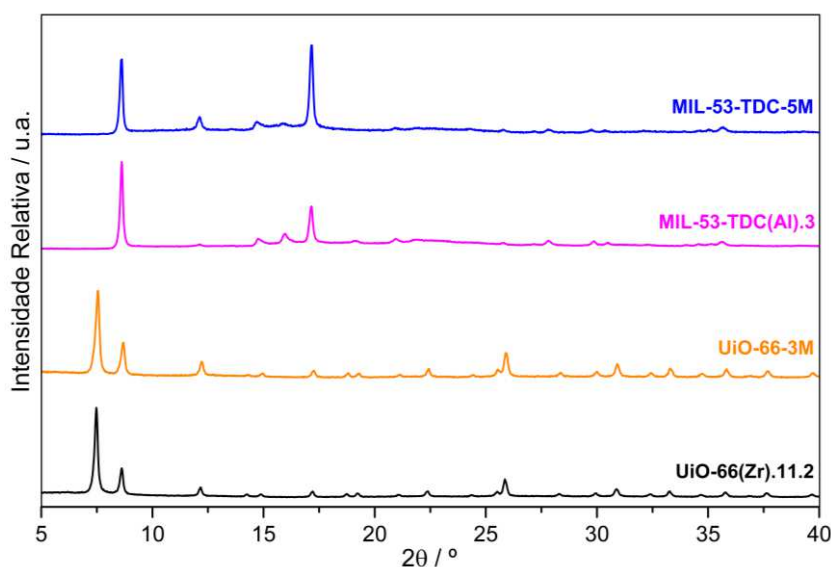
O teste de moldagem da amostra UiO-66(Zr).11-2DV gerou grânulos com resistência mecânica satisfatória, não sendo observado o problema detectado na preparação de recobrimento com PDMS por agitação em solução. Contudo, quando esses testes foram escalonados para produção de quantidades suficientes para realização da caracterização completa das amostras, observou-se que em maiores quantidades não se conseguia obter produtos hidrofóbicos para nenhuma das amostras quando massas maiores que cerca de 50 mg eram preparadas, limitando a utilização dessa técnica.

4.3.2.3 Recobrimento por maceração

A partir dos resultados satisfatórios obtidos na preparação de amostras moldadas por extrusão, onde a etapa inicial se baseia na dispersão do aglutinante sobre a MOF por maceração, considerou-se que essa técnica poderia ser utilizada na preparação de recobrimentos hidrofóbicos. Os testes iniciais foram realizados com o PDMS, como esses testes não se basearam em reportes da literatura, optou-se por utilizar menores percentuais de agente de recobrimento do que nos testes em solução, partindo de 10 % m/m, produtos hidrofóbicos sintetizados com percentuais de 15 e 20 % m/m foram obtidos. Contudo, a moldagem desses materiais com metilcelulose levou a produção de grânulos com baixa resistência ao manuseio. O PDMS foi a primeira substância utilizada para testes de produção de recobrimento hidrofóbico, dadas as limitações apresentadas por este material, o STA foi considerado levando a produção de compósitos hidrofóbicos. Observou-se que na maceração produtos hidrofóbicos

foram produzidos a partir de quantidades menores de STA do que aquelas necessárias na metodologia de recobrimento em solução, sem a necessidade de utilização de solventes, tornando esta metodologia mais vantajosa do ponto de vista técnico, econômico e ambiental. A Figura 70 mostra os padrões de difração de raios X dos compósitos e das MOFs puras antes da modificação, pode-se observar que não houve comprometimento da estrutura cristalina em nenhuma das amostras. Outro aspecto positivo dessa metodologia foi que testes preliminares de moldagem da UiO-66(Zr) modificada com STA e metilcelulose a levaram a grânulos resistentes ao manuseio.

Figura 70 – Padrões de difração de raios X das amostras antes e após a modificação de formação de recobrimento por maceração.



Fonte: Elaborada pela autora (2024).

Legenda: M ao final do nome indica que a amostra foi modificada por maceração com o agente de recobrimento.

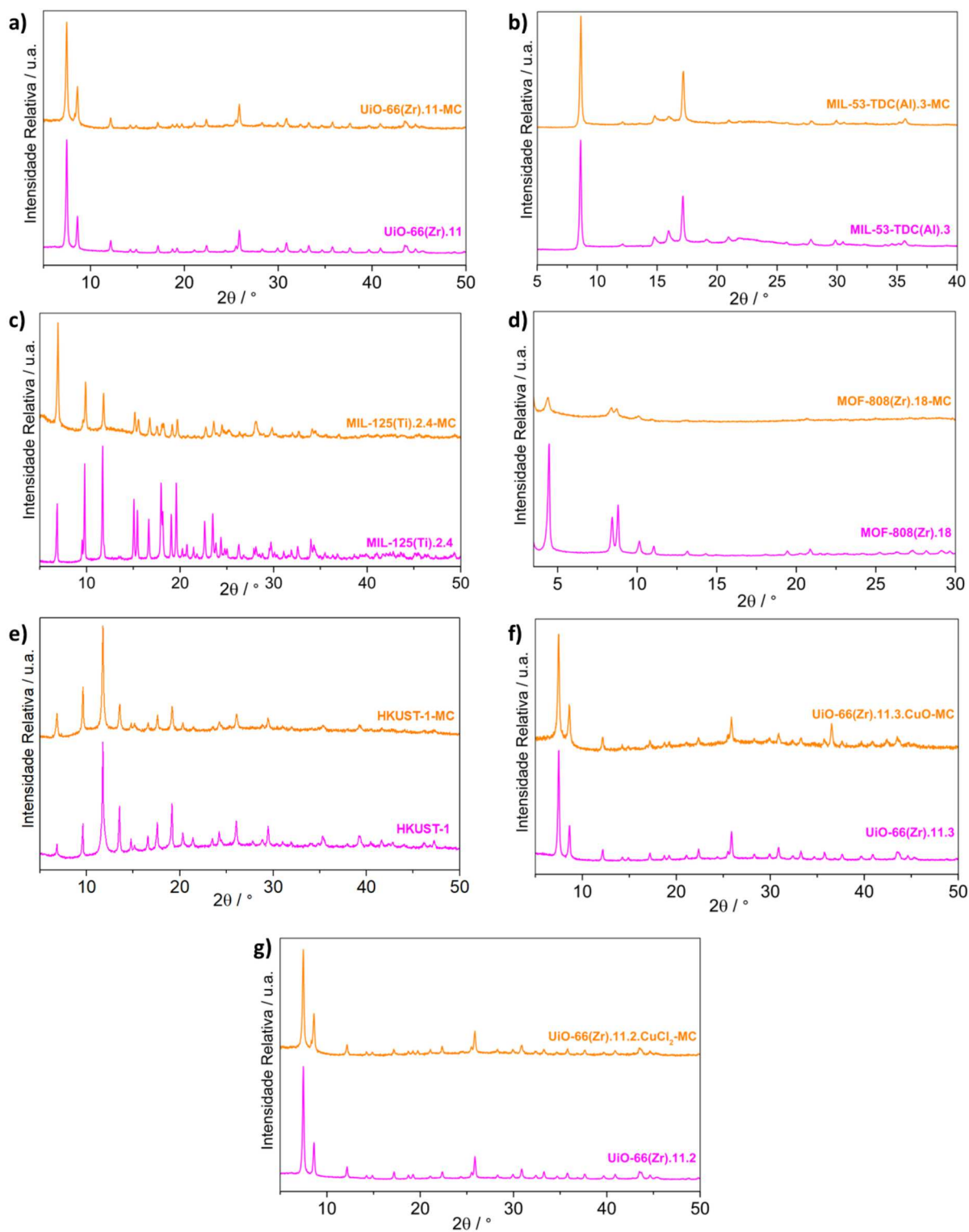
Amostra de UiO-66-(Zr)-3M e a MIL-53-TDC-(Al)-5M foram enviadas para análise de adsorção de nitrogênio para avaliação do impacto da modificação na porosidade das MOFs. Se a modificação não tiver comprometido a porosidade das amostras, compósitos moldados serão preparados para testes de dessulfurização. Durante a vigência deste projeto não foi possível realizar testes de adsorção em compósitos hidrofóbicos, todavia os resultados alcançados demonstraram que a técnica de recobrimento por maceração é promissora, assim investigações mais aprofundadas serão realizadas com intuito de desenvolver materiais adsorventes moldados com caráter hidrofóbico por esta metodologia.

4.4 EXTRUSÃO

A extrusão foi aplicada na produção de compósitos de MOF moldados com metilcelulose para obtenção de grânulos cilíndricos para as cinco MOFs reportadas (UiO-66(Zr).11, MIL-53-TDC(Al).3, MIL-125(Ti).2.4, MOF-808(Zr).18 e HKUST-1) dentre as seis que foram selecionadas nesse trabalho. A extrusão também foi aplicada na moldagem das amostras dopadas UiO-66(Zr).11.2.CuCl₂ e UiO-66(Zr).11.3.CuO. Conforme descrito na parte experimental, a metilcelulose apresentou os melhores resultados dentre os aglutinantes testados e por isso foi escolhida para ser empregada no preparo dos adsorventes que seriam utilizados nos ensaios de ADS.

Após o processo de moldagem medidas de difração de raios X foram utilizadas para que se pudesse avaliar se a extrusão comprometeu a estrutura cristalina dessas MOFs. A Figura 71, mostra os difratogramas que foram obtidos antes e após a moldagem. É possível observar que apenas para a MOF-808(Zr).18 houve comprometimento da estrutura cristalina. Medidas de adsorção de nitrogênio foram realizadas para a avaliação do impacto da moldagem sobre a porosidade das MOFs. A Tabela 25 mostra que, exceto para a MOF-808(Zr).18, a redução de área superficial não foi significativa, conforme desejado, pois o comprometimento da porosidade usualmente leva a queda significativa do desempenho de sólidos adsorventes.

Figura 71 – Padrões de difração obtidos antes e após a moldagem por extrusão.



Fonte: Elaborada pela autora (2024).

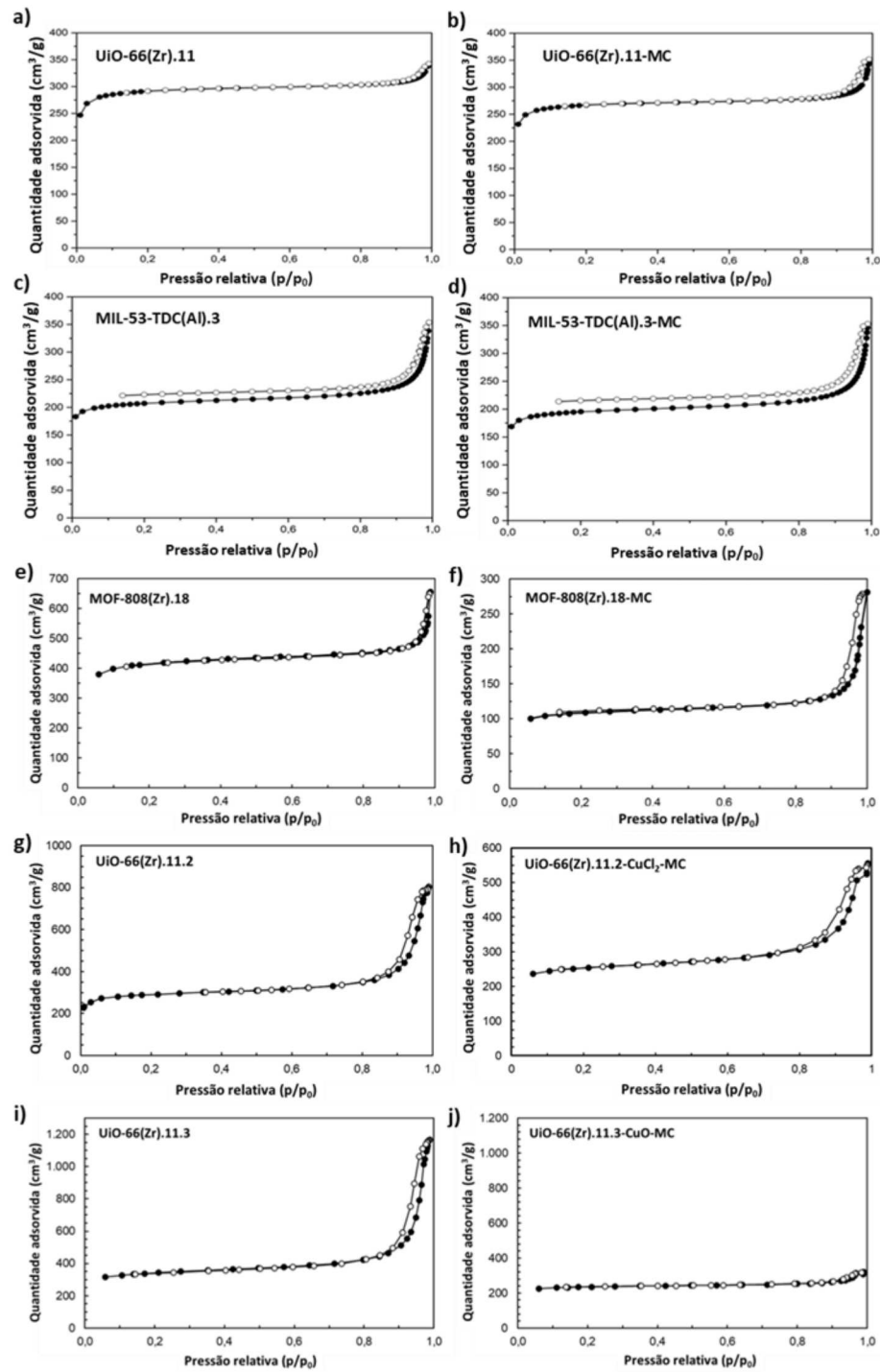
Tabela 25 – Valores de área específica obtidos antes e após a extrusão e redução percentual da área específica após a moldagem.

Amostra	Área Específica (m ² /g)	Redução de Área (%)
UiO-66(Zr).11	1142	8,49
UiO-66(Zr).11-MC	1045	
MIL-53-TDC(Al).3	815	7,12
MIL-53-TDC(Al).3-MC	757	
MOF-808(Zr).18	1354	81,4
MOF-808(Zr).18-MC	252	
MIL-125(Ti).2.4	1012	6,52
MIL-125(Ti).2.4-MC	946	
HKUST-1	1079	8,60
HKUST-1-MC	982	
UiO-66(Zr).11.3	968	12,5
UiO-66(Zr).11.3.CuCl ₂ -MC	847	
UiO-66(Zr).11.3	1146	31,6
UiO-66(Zr).11.3.CuO-MC	1047	

Fonte: Elaborada pela autora (2024).

Os resultados obtidos nas análises de DRXP (Figura 71) e adsorção de nitrogênio (Figura 72), indicam que a estrutura cristalina da MOF-808(Zr).18 colapsou após o processo de extrusão. Este resultado não era esperado, pois essa MOF apresenta estabilidade química e térmica para as condições que foram empregadas. Não é provável que a mistura física com a metilcelulose pudesse implicar em quebra das ligações do *cluster*, dada a robustez que essa MOF apresenta. Acredita-se que algum fator desconhecido, como elevação de temperatura durante etapa de ativação, tenha causado o colapso da estrutura. Liang e colaboradores (LIANG et al., 2014) avaliaram o efeito do aquecimento na diminuição da porosidade da MOF-808(Zr), revelando que em temperaturas acima de 110 °C a porosidade é reduzida sem que alterações no padrão de difração sejam observadas, este fenômeno se deve a quebra parcial das ligações dos ligantes que estendem a rede e dos ligantes nas posições equatoriais, com o rompimento dessas ligações os ligantes passam a ocupar os poros da MOF. Estudos mais detalhados não puderam ser realizados durante a vigência deste projeto, pois não haviam quantidades suficientes dessa amostra, assim com base nos resultados obtidos, esse compósito foi considerado inadequado para ser utilizado nos ensaios de dessulfurização.

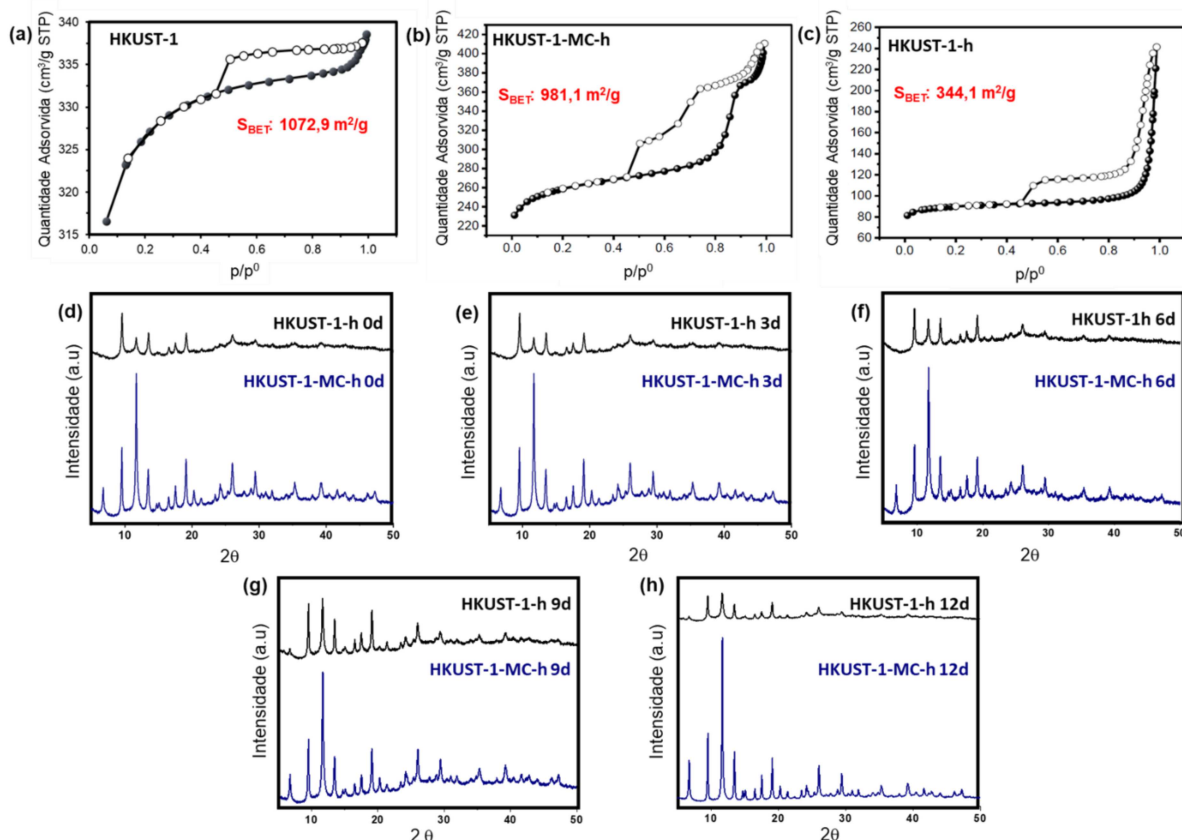
Figura 72 – Isoterma de adsorção (círculos cheios) e dessorção (círculos abertos) obtidas antes e após a moldagem por extrusão.



Fonte: Elaborada pela autora (2024).

As análises de difração de raios X e adsorção de nitrogênio da HKUST-1-MC revelaram resultados que também devem ser destacados. As isotermas de adsorção/dessorção de nitrogênio foram obtidas para a amostra em pó adquirida da Sigma Aldrich (HKUST-1) e para as amostras HKUST-1-MC-h e HKUST-1-h, que foram ativadas por aquecimento a 110 °C durante 24 h e armazenadas em tubos Eppendorf por 9 dias antes da medição da adsorção de nitrogênio (Figura 73(a)–(c)). A área superficial específica calculada para a HKUST-1 e HKUST@MC-h, foram 1073 m²/g e 982 m²/g, respectivamente. A redução da área superficial específica foi de apenas 8,6%, o que demonstra que o processo de extrusão não comprometeu significativamente a porosidade da MOF. Contudo a área superficial específica obtida para a MOF pura que foi ativada (HKUST-1-h) foi de 344 m²/g, significativamente menor do que os valores exibidos pelas outras amostras. A fim de se compreender melhor esse fenômeno, novas amostras foram preparadas e armazenadas sob as mesmas condições que HKUST-1-h e HKUST-1-MC-h, para serem analisadas por PXRD durante o mesmo período de tempo (9 dias). As medições de DRXP demonstraram que a diminuição da área superficial específica da HKUST-1-h foi devido à perda de cristalinidade (Figura 73(d)–(h)). A HKUST-1 é moderadamente estável em atmosfera de ar, de modo que ela passa por um processo de hidrólise causado por moléculas de água presentes na atmosfera que levam a decomposição gradual de sua estrutura ao longo do tempo (ÁLVAREZ et al., 2017; MAJANO et al., 2014). O processo de ativação pode ter acelerado o processo de hidrólise porque as moléculas de água são facilmente adsorvidas na HKUST-1 ativada (LI et al., 2015).

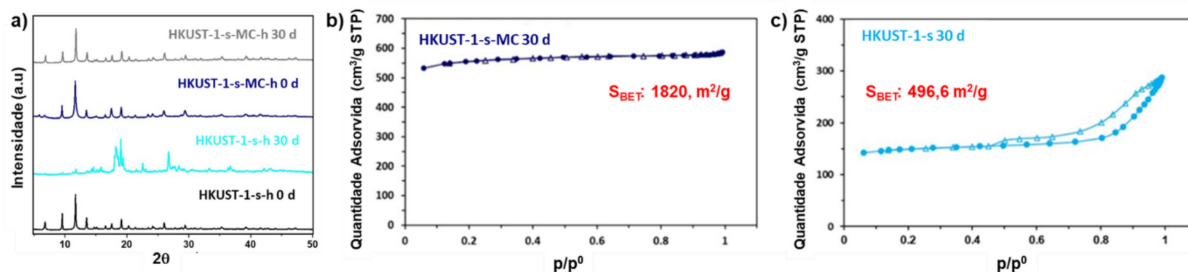
Figura 73 – Isotermas de adsorção (círculo) e dessorção (círculo fechado) após ativação 110 °C por 24 h e 9 dias de armazenamento ao: (a) HKUST-1, (b) HKUST-1-MC-h e (c) HKUST-1-h; padrões de difração longo dos dias após ativação a 110 °C por 24 h: (d) 0d, (e) 3d, (f) 6d, (g) 9d e (h) 12 d.



Fonte: Elaborada pela autora (2024).

Os mesmos resultados foram obtidos para um composto produzido a partir de uma amostra de HKUST-1 sintetizada em nosso laboratório (HKUST-1-s) de acordo com Khoshhal e colaboradores (KHOSHHAL et al., 2015), os padrões de DRXP e isotermas de nitrogênio de amostras ativadas por aquecimento (por exemplo, a 110 °C durante 24 h) e armazenadas em tubos Eppendorf por 30 dias são mostrados na Figura 74. Considerando os resultados obtidos por adsorção de nitrogênio e medidas de DRXP, pode-se concluir que o composto com MC é mais estável do que a MOF pura quando exposto ao ar após o processo de ativação. Estudos sobre a produção de compostos de HKUST-1 com MC e seus derivados demonstraram que os grupos hidroxila do MC são capazes de estabelecer interações com os íons de cobre insaturados do MOF, em alguns casos até mesmo ligações de coordenação são formadas (ABDELHAMEED et al., 2016; EMAM, 2019), esses dados sugerem que a interação entre MC e sítios metálicos pode ter protegido a MOF do ataque de moléculas de água.

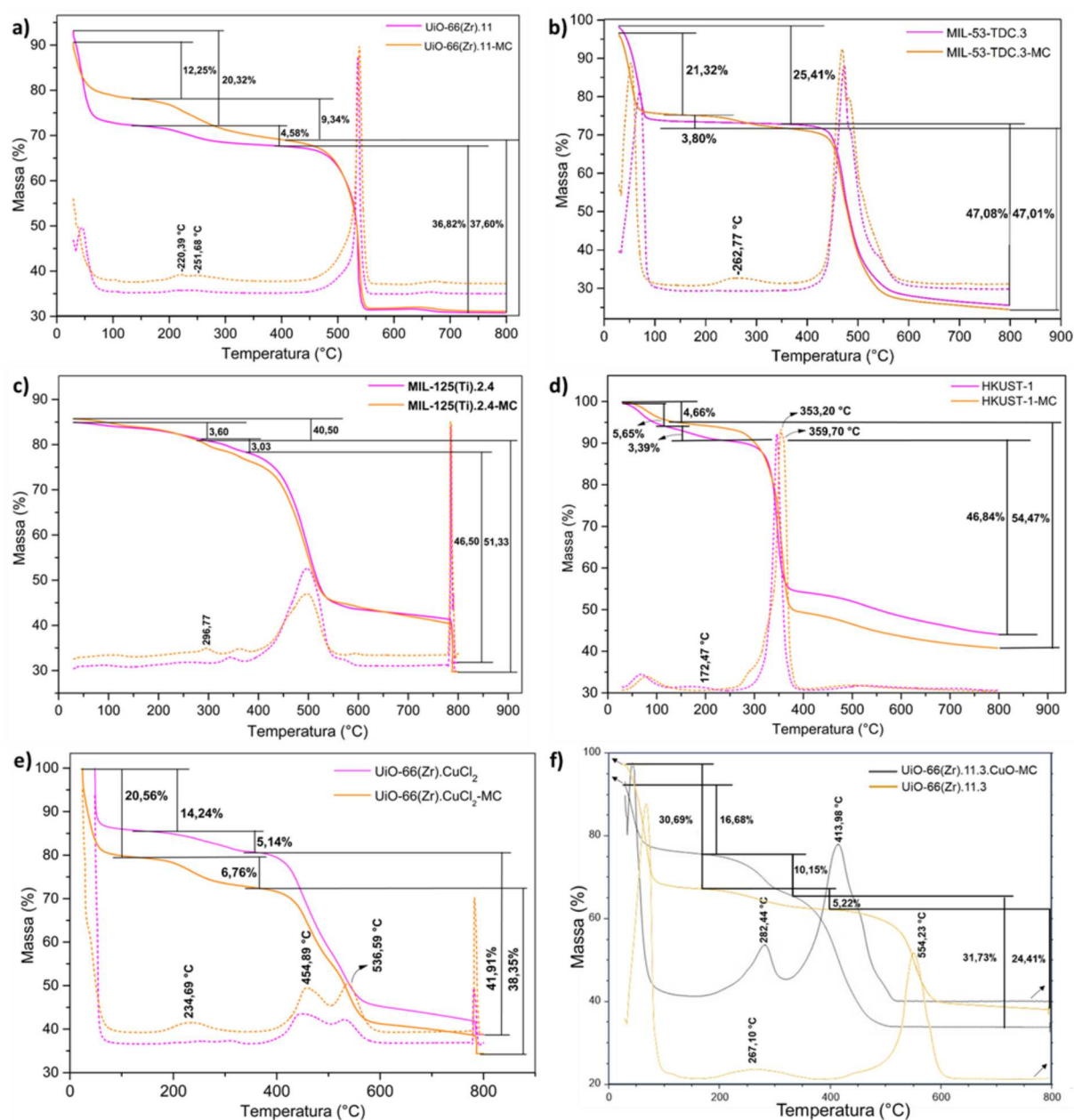
Figura 74 – a) Difratogramas obtidos para a HKUST-1-s-h (pura) e HKUST-1-s-h-MC (compósito) após ativação no dia (0d) e um mês após (30d); b) e c) isotermas de adsorção (símbolos fechados) e dessorção (símbolos abertos).



Fonte: Elaborada pela autora (2024).

Para os materiais em que a cristalinidade e porosidade foram preservadas medidas de termogravimetria foram realizadas a fim de investigar se a formulação do compósito moldado gerou diminuição da estabilidade térmica das MOFs. A Figura 75 contém as curvas termogravimétricas dos compósitos e das MOFs puras. Para todas as amostras pôde-se verificar que não houve diminuição da temperatura de decomposição da MOF, demonstrando que o processo de moldagem não comprometeu a estabilidade térmica dos materiais, conforme desejado. A análise das curvas revelou também a presença variações de massa adicionais nos compósitos, que puderam ser atribuídas a MC. Exceto para a HKUST-1-MC, a temperatura de decomposição da MC foi em torno de 230–300 °C, tal como destacado nas curvas DTG da Figura 75. Para a HKUST-1-MC a decomposição da MC ocorreu em 359 °C, temperatura significativamente maior em relação a outros compósitos. Essa diferença pode ser devida a diferença de interação da MC com a MOF, conforme discutido acima, é possível que a MC tenha se coordenado ao sítio metálico da HKUST-1. A metilcelulose pura quando submetida ao experimento de termogravimetria apresenta decomposição com posterior carbonização em 359 °C (SILVA et al., 2024). Nos demais compósitos os menores valores observados, podem ser devido tanto aos diferentes tipos de interações que foram estabelecidos em cada caso, como também pela variação de composição (HANNA et al., 1999; KHELFA et al., 2008; KIM et al., 2022). Por fim, deve-se destacar que em todos os casos, o compósito é estável em temperaturas superiores a que foi utilizada na ativação térmica (110 °C), de modo que os materiais são estáveis mediante as condições de trabalho que foram empregadas.

Figura 75 – Curvas TG (linhas cheias) e DTG (linhas pontilhadas) da amostra obtidas antes e após a extrusão das amostras.



Fonte: Elaborada pela autora (2024).

Ensaio de resistência mecânica ao esmagamento foram realizados utilizando-se um durômetro digital que registra a força de resistência a compressão que o material suporta até trincar, no momento em que o grânulo sofre qualquer comprometimento o equipamento registra a força máxima suportada. Um total de 20 grânulos foram analisados para cada amostra e o valor médio dos dados coletados foi calculado, os valores obtidos para os compósitos moldados sintetizados neste trabalho estão descritos na Tabela 26.

Tabela 26 – Comparação dos valores de resistência a compressão obtidos para os compósitos sintetizados neste trabalho e fornecidos pelos comercializadores de adsorventes comerciais.

(continua)

Nome	Fornecedor	Classe do Adsorvente	Recomendação de Uso do Fornecedor	Forma	Tamanho (mm)	Resistência a compressão (N)
UiO-66(Zr)-MC	–	MOF	–	Cilindro	2,0 – 3,0	21,4 ^b
UiO-66(Zr).CuO-MC	–	MOF	–	Cilindro	2,0 – 3,0	23,5 ^b
UiO-66(Zr).CuCl ₂ -MC	–	MOF	–	Cilindro	2,0 – 3,0	20,8 ^b
MIL-53-TDC(Al)-MC	–	MOF	–	Cilindro	2,0 – 3,0	13,4 ^b
MIL-125(Ti)-MC	–	MOF	–	Cilindro	2,0 – 3,0	14,5 ^b
HKUST-1	–	MOF	–	Cilindro	2,0 – 3,0	40,0 ^b
RGM3	Norit B. V.	Carvão ativado	Desulfurização	Cilindro	~ 3,0	34,4 ^b
BJLL3-5	Ningxia Yongruida Carbon Co., Ltd.	Carvão ativado	Desulfurização	Cilindro	3,0 – 5,0 ^a	≥ 25

Tabela 26 – Comparação dos valores de resistência a compressão obtidos para os compósitos sintetizados neste trabalho e fornecidos pelos comercializadores de adsorventes comerciais.

(continuação)

4A	Luoyang Jianlong Micro-Nano New Materials Co., Ltd	Zeólita	Desidratação	Cilindro	1,6 – 2,5 ^a	≥ 40
5A-B1	Zhengzhou Gold Mountain Science and Technique Co. Ltd.	Zeólita	Petroquímica, processamento de hidrocarbonetos e separação de ar	Cilindro	2,0 – 2,8	≥ 30
13 X	Jiangxi OIM Chemical Co.,Ltd ALL	Zeólita	Remoção de CO ₂ , umidade e dessulfurização	Cilindro	1,6 ^a	≥ 25/Pc ^c
JZ-ZHS	Shanghai Jiuzhou Chemicals Co. Ltd	Zeólita	Dessulfurização e desidratação	Pellet	1,6	≥ 25/Pc ^c

Fonte: Elaborada pela autora (2024).

^a Diâmetro do cilindro.

^b Valor médio calculado a partir de 20 medidas.

^c Valor de resistência ao esmagamento de cada peça moldada (Pc).

A determinação da resistência mecânica do carvão ativado RGM3 foi realizada mediante as mesmas condições para fins de comparação. Analisando a Tabela 26 observa-se que o valor de resistência mecânica obtido para a HKUST-1-MC (40,0 N) é maior do que para o RGM3 (34,4 N), já para os demais materiais produzidos neste trabalho, os valores foram menores. Valores de resistência mecânica de outros adsorventes comerciais foram coletados para que se pudesse avaliar de maneira mais ampla se a resistência mecânica dos compósitos moldados se aproxima da resistência mecânica de adsorventes consolidados no mercado de adsorventes sólidos. Observa-se pelos dados contidos na Tabela 26, que os grânulos sintetizados neste trabalho possuem resistência mecânica com ordem de grandeza da resistência mecânica comparável a resistência de adsorventes comerciais.

A literatura não especifica valores ótimos de resistência mecânica, porém no desenvolvimento de adsorventes para leite, é fundamental que os mesmos apresentem resistência adequada para o manuseio e empilhamento no leite, pois materiais muito frágeis pulverizam podendo causar efeitos indesejados como a formação de poeira, entupimento do leite e redução na taxa de transferência de massa (LIU; XIE; WU, 2020).

4.5 TESTES DE ADSORÇÃO DE COMPOSTOS SULFURADOS

Os resultados encontrados nos ensaios de adsorção de compostos organosulfurados estão listados na Tabela 27. Considerando que os experimentos foram realizados a partir de soluções padrões de compostos de enxofre preparadas em solventes distintos, o carvão Norit[®] RGM 3 foi analisado mediante as duas condições para que seu desempenho fosse comparado ao de todos os compósitos sob as mesmas condições em que cada um deles foi analisado. Destaca-se que o carvão RGM 3 foi utilizado como material de referência na comparação, pois este é um adsorvente comercial com ótimo desempenho (HERNÁNDEZ et al., 2008; PAPURELLO et al., 2014, 2015) que foi desenvolvido com tecnologia de dopagem com cobre ($\text{Cu}(\text{CO}_3)_2\text{-Cu}(\text{OH})_2$ 10 %m/m) para remoção de compostos sulfurados presentes em menores concentrações no gás natural.

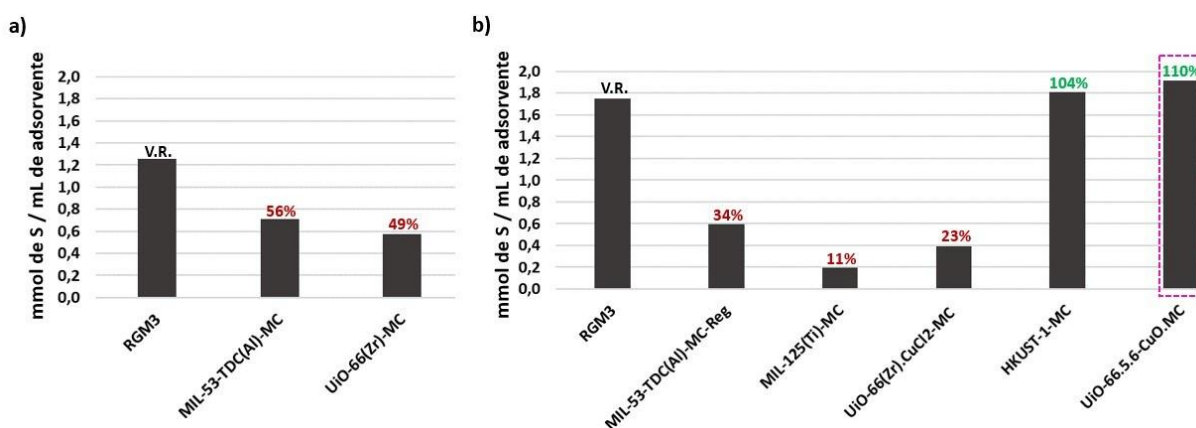
Tabela 27 – Valores de capacidade adsortiva (mmol/mL de adsorvente) obtidos nos experimentos de dessulfurização.

Amostra	EtSH (mmol/mL de adsorvente)	2-PrSH (mmol/mL de adsorvente)	DMDS (mmol/mL de adsorvente)	Total sulfurados (mmol/mL de adsorvente)
<i>Testes com padrão de sulfurados preparados em n-hexano</i>				
UiO-66(Zr)-MC	0,187	0,232	0,157	0,575
MIL-53-TDC(Al)-MC	0,224	0,207	0,276	0,707
RGM3	0,513	0,553	0,188	1,254
<i>Testes com padrão de sulfurados preparados em ciclohexano</i>				
MIL-53-TDC(Al)-MC-Reg	0,162	0,086	0,349	0,597
MIL-125(Ti)-MC	0,065	0,060	0,071	0,196
UiO-66(Zr).CuCl ₂ -MC	0,141	0,120	0,132	0,394
UiO-66(Zr).CuO-MC	0,436	0,427	0,679	1,915
HKUST-1-MC	0,962	0,544	0,302	1,808
RGM3	0,674	0,679	0,392	1,745

Fonte: Elaborada pela autora (2024).

A Figura 76 mostra o comparativo do total de enxofre captado (S mmol/mL de adsorvente) pelas amostras. Na primeira série de testes (Figura 76 a)), onde o n-hexano foi utilizado como solvente, observa-se que o desempenho dos compósitos foi cerca de 50% em relação ao carvão RGM3. Já para a segunda série de experimentos com padrão preparado em ciclohexano (Figura 76 b)), é possível observar que as amostras MIL-125(Ti)-MC, MIL-53-TDC(Al)-MC-Reg e UiO-66(Zr).CuCl₂-MC, apresentaram capacidade adsortiva de total de enxofre significativamente menor em relação ao carvão RGM3. Já para as amostras HKUST-1-MC e UiO-66(Zr).CuO-MC a quantidade total de enxofre captada foi superior ao RGM3 em 4% e 10%, respectivamente. O melhor desempenho dessas amostras pode ser atribuído a presença do cobre, pois conforme discutido, esse elemento geralmente melhora o desempenho de sólidos adsorventes em ADS através da sua capacidade de estabelecer fortes interações com o átomo de enxofre. A amostra UiO-66(Zr).CuCl₂-MC, apesar de conter cobre, apresentou baixo desempenho, o que pode ser explicado pela pequena quantidade de íons que foram adicionados no processo de dopagem (~ 1% m/m em relação a MOF).

Figura 76 – Comparativo das capacidades adsortivas de enxofre total para os adsorventes testados, a capacidade adsortiva do RGM3 foi usada como valor de referência para o cálculo dos percentuais.



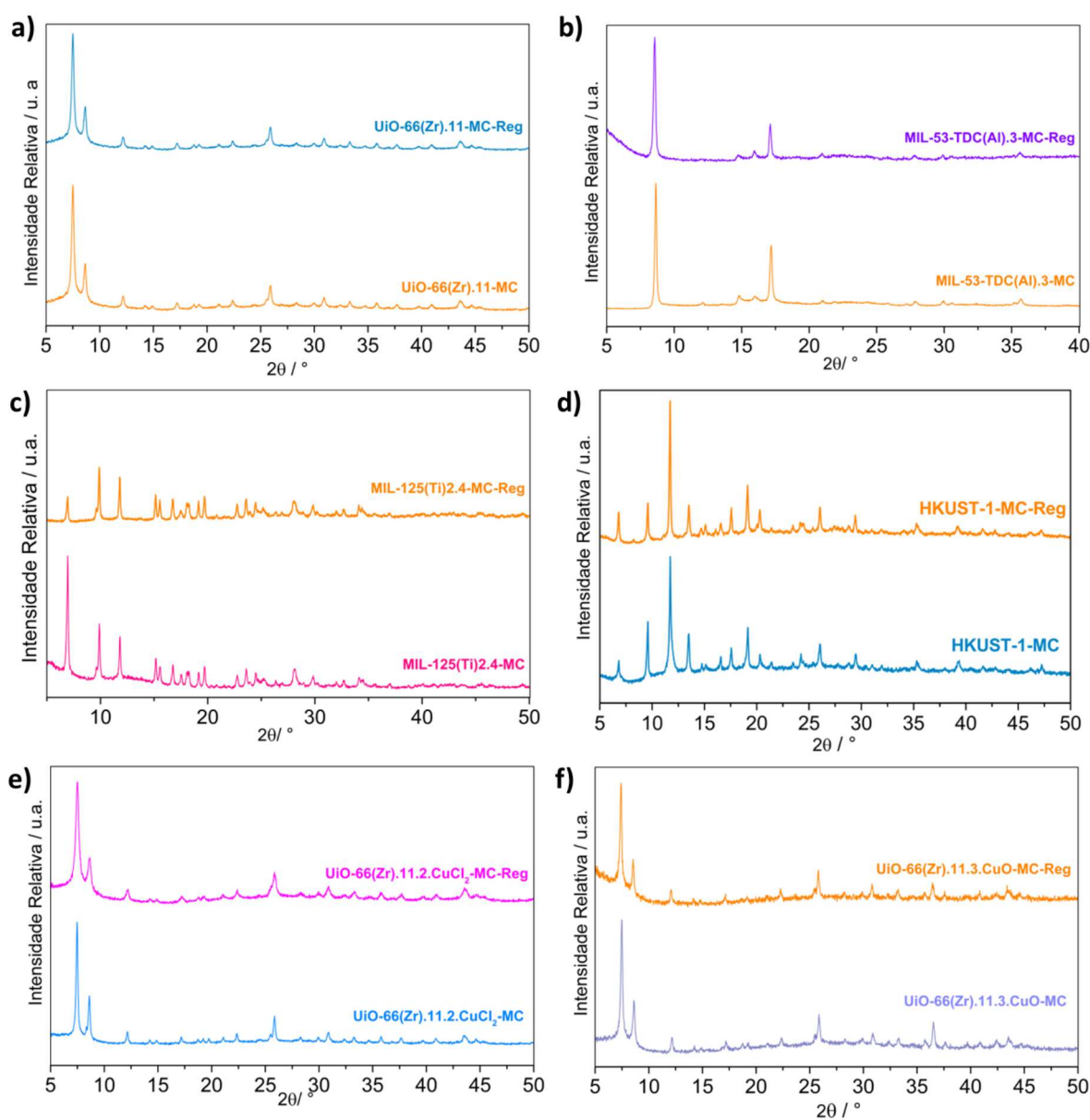
Fonte: Elaborada pela autora (2024).

Legenda: V.R. = valor de referência.

Todos os materiais testados passaram por um processo de ativação por aquecimento (110 °C por 24 h sob pressão reduzida) após os experimentos de dessulfurização com intuito de remover as moléculas que foram adsorvidas. A Figura 77, revela que exceto para a MIL-125(Ti)-MC-Reg, não houve alteração no padrão de difração que indicasse comprometimento de estrutura cristalina, demonstrando que as MOFs foram estáveis sob as

condições de teste e regeneração que foram utilizadas sugerindo que esses adsorventes poderiam ser reutilizados em pelo ao menos mais um ciclo de ADS. A diminuição de intensidade dos picos no padrão da MIL-125(Ti)-MC-Reg em relação ao padrão obtido antes do experimento de dessulfurização, pode estar relacionada ao baixo desempenho dessa amostra, sugerindo que a estrutura cristalina da MOF foi comprometida durante o experimento de ADS.

Figura 77 – Padrões de difração obtidos antes e após a regeneração por ativação térmica realizada para remover a moléculas adsorvidas no experimento de dessulfurização.



Fonte: Elaborada pela autora (2024).

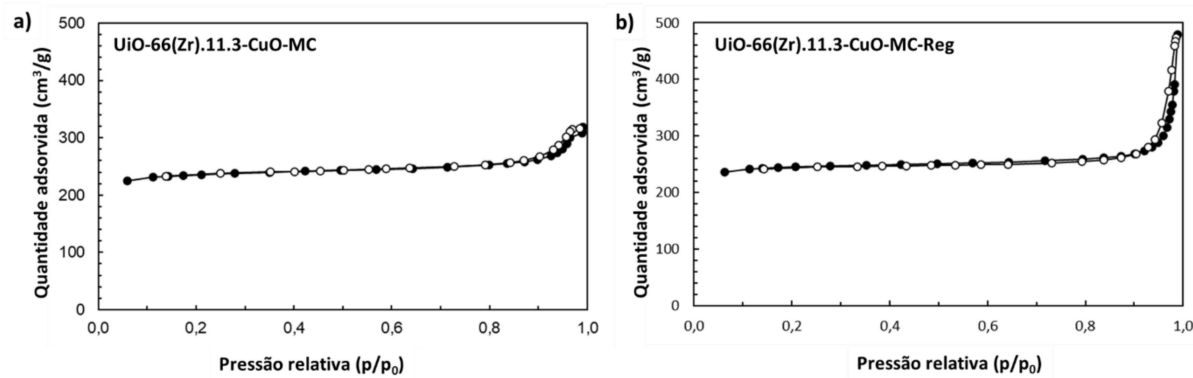
Legenda: Reg = as amostras regeneradas.

A amostra MIL-53-TDC(Al)-MC, demonstrou melhor desempenho na primeira série de testes, e, foi empregada em um segundo ciclo de adsorção após a etapa de regeneração (MIL-53-TDC(Al)-MC-Reg). Os dados revelaram que a quantidade enxofre adsorvida foi de 84,4 % em relação ao primeiro ciclo, revelando que o material apresenta capacidade adsortiva preservada após a reciclagem e que o desempenho do adsorvente é amplificado pela reutilização, com um total de enxofre captado em dois ciclos de 1,304 mg/mL.

Destaca-se que manutenção do padrão de difração da amostra HKUST-1-MC após o experimento de ADS não era esperada, pois segundo a literatura a adsorção de mercaptanas leva à decomposição de HKUST-1 com formação de CuS (CHEN et al., 2015a; DENG et al., 2018; MA et al., 2016, 2018b). O efeito da competição entre as moléculas de adsorvato presentes na mistura multicomponente padrão pode ter minimizado o ataque das mercaptanas aos centros metálicos. Além disso, pode ser que a formulação do compósito com metilcelulose tenha não somente melhorado a estabilidade hidrolítica, como também sua estabilidade frente a mercaptanas. A compreensão desse fenômeno exige estudos mais aprofundados para que se possa confirmar quais fatores responsáveis por esta mudança de comportamento e se o compósito HKUST-1-MC poderia realmente ser reutilizado no processo de dessulfurização. Uma vez que, os resultados alcançados para essa amostra foram promissores, pois a formulação do compósito moldado levou à produção de um material com resistência mecânica adequada, estabilidade hidrolítica aprimorada e a degradação após o experimento de dessulfurização não foi observada, com preservação do bom desempenho em ADS característico da HKUST-1 pura, estudos futuros serão conduzidos para investigar a HKUST-1-MC em ciclos sucessivos de adsorção e dessorção de compostos organosulfurados.

Com relação a UiO-66(Zr).CuO-MC, amostra que apresentou maior capacidade adsortiva, destaca-se que a dopagem com cobre aumentou a capacidade adsortiva de total de enxofre em ~ 330%. A análise de adsorção de nitrogênio após a regeneração por ativação térmica revelou que as moléculas adsorvidas foram eficientemente removidas, pois o valor de área superficial específica foi de 813 m²/g, 4,70 % maior que o valor encontrado antes da utilização em ADS (Figura 78). Esse resultado somado a preservação da estrutura cristalina indicam o potencial dessa amostra para reutilização na captura de compostos organosulfurados, o que a tornaria ainda mais eficiente. Considerando esses resultados, estudos mais aprofundados acerca do preparo adsorventes recicláveis formulados a partir de compósitos de MOF dopados com espécies de cobre serão realizados.

Figura 78 – Isotermas de adsorção (círculos abertos) e dessorção (círculos fechados) obtidas antes (UiO-66(Zr).11.3.CuO-MC) e após a regeneração (UiO-66(Zr).11.3.CuO-MC-Reg) para remoção das moléculas adsorvidas no experimento de dessulfurização.



Fonte: Elaborada pela autora (2024).

5 CONCLUSÃO

Durante a execução deste projeto foi possível sintetizar na escala desejada as 5 MOFs reportadas que foram selecionadas (UiO-66(Zr), MIL-53-TDC(Al), MOF-808(Zr), MIL-125(Ti) e MIL-101(Cr)) com avaliação das melhores condições reacionais em cada um dos casos. Para as MOFs UiO-66(Zr), MIL-53-TDC(Al) e MOF-808(Zr) foi possível desenvolver protocolos de síntese adaptados que se mostraram mais sustentáveis a partir da redução nas quantidades de solvente e ácido modulador em relação as metodologias descritas na literatura que foram tomadas como referência. Os percentuais de redução foram respectivamente de 93 e 75,5 % nas quantidades de solvente (DMF) e ácido modulador (HCl) empregadas para a síntese da UiO-66(Zr). Para a MIL-53-TDC(Al) a redução na quantidade de solventes (DMF e H₂O) foi de 50 %. Já para a MOF-808(Zr) o volume de solvente (DMF) e ácido modulador (AF) foram reduzidos em 65 %, para essa MOF realizou-se também redução no tempo de reação, passando de sete para três dias.

Os experimentos para produção de MOFs inéditas foram conduzidos em diferentes condições reacionais e com aplicação de variadas metodologias de síntese. Embora múltiplos parâmetros tenham sido utilizados, não foi possível sintetizar MOFs inéditas a partir dos precursores selecionados, sendo obtidos apenas dois complexos de magnésio com o ligante 2,5-tiofenodicarboxilato (Mg-TDC.1 e Mg-TDC.6). Destaca-se a quantidade de MOFs reportadas construídas a partir dos ácidos carboxílicos e os íons metálicos que foram estudados, é considerada baixa frente ao total de estruturas descritas com esses metais e outros ligantes carboxilatos, o que pode estar relacionado a uma fator limitante para a obtenção de MOFs com esses precursores, que ainda não foi elucidado.

Na etapa seguinte a produção de MOFs, experimentos de modificação pós sintética foram realizados com o bjetivos de melhorar a perfomace dos materiais nos ensaios de dessulfurização adsortiva. As modificações realizadas para aumentar seletividade por aumento de hidrofobicidade geraram resultados promissores através da formação de recobrimento hidrofobico com o ácido esteárico, contudo não foi possível finalizar o preparo de adsorventes com essa modificação. Já com relação as modificações por impregnação com espécies de cobre, dois adsorventes de UiO-66(Zr) dopada com cobre foram preparados.

Na etapa final de preparação dos adsorventes para aplicação na dessulfurização adsortiva, diferentes compósitos inéditos moldados com aglutinantes foram sintetizados, dentre os quais, aqueles produzidos com metilcelulose apresentaram maior resistência mecânica, possibilitando que o ajuste de granulometria fosse realizado de maneira satisfatória. Os

compósitos foram extrudados na forma de grânulos cilíndricos que superaram as limitações dos materiais na forma de pó, sendo mais adequados para a utilização nas unidades de separação de gases. Destaca-se ainda que para a HKUST-1-MC foi verificada também a melhora da estabilidade hidrolítica da MOF após a moldagem com metilcelulose.

Para os ensaios de dessulfurização 6 compósitos inéditos foram produzidos, UiO-66(Zr).11-MC, MIL-53-TDC(Al).3-MC, MIL-125(Ti).2.4-MC, UiO-66(Zr).11.2.CuCl₂-MC, UiO-66(Zr).11.3.CuO-MC e HKUST-1-MC, a partir das MOFs sintetizadas neste trabalho com exceção o último, que foi preparado a partir da amostra comercial fornecida pela Sigma Aldrich. Os resultados obtidos para esses materiais foram comparados ao carvão comercial RGM3, que foi testado sob as mesmas condições para efeito de comparação com um produto referência no setor de adsorventes para captura de organosulfurados encontrados no gás natural. A caracterização dos compósitos após a realização dos testes revelou que apenas para o MIL-125(Ti).2.4-MC, houve comprometimento estrutural, indicando que os demais são estáveis nas condições de teste que foram empregadas, que são similares àquelas usualmente encontradas em plantas de processamento de gás natural.

Na primeira série de ensaios de dessulfurização, onde o n-hexano foi utilizado como solvente, observou-se que o desempenho dos compósitos de UiO-66(Zr).11-MC, MIL-53-TDC(Al).3-MC foi de cerca de 50% em relação ao carvão RGM3. Como a MIL-53-TDC(Al).3-MC apresentou melhor desempenho, essa amostra foi regenerada por ativação térmica e testada em um segundo ciclo de adsorção, apresentando manutenção de sua capacidade adsorptiva. Já para a segunda série de experimentos com padrão preparado em ciclohexano as amostras MIL-125(Ti).2.4-MC, MIL-53-TDC(Al).3-MC-Reg e UiO-66(Zr).11.2.CuCl₂-MC, apresentaram capacidade adsorptiva de total de enxofre significativamente menor em relação ao carvão RGM3, enquanto as amostras HKUST-1-MC e UiO-66(Zr).CuO-MC superaram a capacidade adsorptiva do RGM3 em 4% e 10%, respectivamente. O melhor desempenho desses materiais foi atribuído a presença do cobre, pois conforme discutido, esse elemento geralmente melhora o desempenho de sólidos adsorventes na captação de compostos sulfurados através da sua capacidade de estabelecer fortes interações como átomo de enxofre.

A execução deste trabalho possibilitou que, tal como proposto, adsorventes alternativos para remoção de compostos de enxofre presentes no gás natural fossem sintetizados e aplicados em ensaios de dessulfurização adsorptiva sob condições realísticas. A utilização da estratégia de modificação pós sintética por impregnação com óxido de cobre aumentou em cerca de 330 % o desempenho da UiO-66(Zr), levando a obtenção do adsorvente com maior capacidade

adsortiva de total de enxofre, superando até mesmo material de referência RGM3. Além disso, foi demonstrada a possibilidade de reutilização da $UiO66(Zr).11.3.CuO-MC$, que teve sua área específica regenerada por meio de ativação térmica para remoção das moléculas adsorvidas, que representa uma importante vantagem em relação ao RGM3 que não pode ser regenerado.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- ABANADES, J. et al. **CO₂ Capture technology at high scale** - Spanish (Captura CO₂: tecnologías para una captación a gran escala). [s.l: s.n.], 2015.
- ABDELHAMEED, R. M. et al. Cu–BTC@cotton composite: design and removal of ethion insecticide from water. **RSC Advances**, v. 6, n. 48, p. 42324–42333, 2016.
- ABDUL MUBARAK, N. S. et al. The chemistry of MIL-125 based materials: Structure, synthesis, modification strategies and photocatalytic applications. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 10, n. 1, p. 106883, 2022.
- ABRAMOVA, A. et al. Extrusion-Spheronization of UiO-66 and UiO-66_NH₂ into Robust-Shaped Solids and Their Use for Gaseous Molecular Iodine, Xenon, and Krypton Adsorption. **ACS Applied Materials & Interfaces**, v. 14, n. 8, p. 10669–10680, 2022.
- AGÊNCIA NACIONAL DO PETRÓLEO, GÁS NATURAL E BIOCOMBUSTÍVEIS. **Resolução Anp Nº 16, de 17.6.2008, Dou 18 de Junho de 2008**. Disponível em: <https://atosoficiais.com.br/anp/resolucao-n-16-2008?origin=instituicao&q=16/2008>. Acesso em: 09 out. 2023.
- AHMED, I.; JHUNG, S. H. Adsorptive desulfurization and denitrogenation using metal-organic frameworks. **Journal of Hazardous Materials**, v. 301, p. 259–276, 2016.
- AKHTAR, F. et al. Structuring adsorbents and catalysts by processing of porous powders. **Journal of the European Ceramic Society**, v. 34, n. 7, p. 1643–1666, 2014.
- ALIVAND, M. S. et al. Facile and high-yield synthesis of improved MIL-101(Cr) metal-organic framework with exceptional CO₂ and H₂S uptake; the impact of excess ligand-cluster. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 279, p. 153–164, 2019.
- ÁLVAREZ, J. R. et al. Structure stability of HKUST-1 towards water and ethanol and their effect on its CO₂ capture properties. **Dalton Transactions**, v. 46, n. 28, p. 9192–9200, 2017.
- AVCI-CAMUR, C. et al. Aqueous production of spherical Zr-MOF beads via continuous-flow spray-drying. **Green chemistry**, v. 20, n. 4, p. 873–878, 2018.
- BAEZA, P. et al. Desulfurization by adsorption with copper supported on zirconia. **Catalysis Communications**, v. 9, n. 5, p. 751–755, 2008.
- BAREA, E.; MONTORO, C.; NAVARRO, J. A. R. Toxic gas removal-metal-organic frameworks for the capture and degradation of toxic gases and vapours. **Chemical Society Reviews**, v. 43, n. 16, p. 5419–5430, 2014.
- BARTHELET, K. et al. A Breathing Hybrid Organic–Inorganic Solid with Very Large Pores and High Magnetic Characteristics. **Angewandte Chemie International Edition**, v. 41, n. 2, p. 281–284, 18 jan. 2002.
- BARVINSCHI, P. et al. Evaluation of cation influence on the formation of M(II)Cr₂O₄ during the thermal decomposition of mixed carboxylate type precursors. **Journal of Thermal Analysis and Calorimetry**, v. 112, n. 1, p. 359–366, 2013.

BATTEN STUART, R. et al. **Terminology of metal–organic frameworks and coordination polymers (IUPAC Recommendations 2013)**. *Pure and Applied Chemistry*, 2013. Disponível em: <file://www.degruyter.com/view/j/pac.2013.85.issue-8/pac-rec-12-11-20/pac-rec-12-11-20.xml>

BAVYKINA, A. et al. Metal–Organic Frameworks in Heterogeneous Catalysis: Recent Progress, New Trends, and Future Perspectives. *Chemical Reviews*, v. 120, n. 16, p. 8468–8535, 26 ago. 2020.

BELMABKHOUT, Y. et al. Natural gas upgrading using a fluorinated MOF with tuned H₂S and CO₂ adsorption selectivity. *Nature Energy*, v. 3, n. 12, p. 1059–1066, 2018.

BHATT, P. M. et al. Isoreticular rare earth fcu-MOFs for the selective removal of H₂S from CO₂ containing gases. *Chemical Engineering Journal*, v. 324, p. 392–396, 2017.

BOBBITT, N. S. et al. Metal-organic frameworks for the removal of toxic industrial chemicals and chemical warfare agents. *Chemical Society Reviews*, v. 46, n. 11, p. 3357–3385, 2017.

BOEHLE, Tony. **File: HKUST-1 activated**. 2013. Disponível em: <https://commons.wikimedia.org/w/index.php?curid=27424501>. Acesso em: 08 jan. 2024

BRASÍLIA. Carlos Eduardo Ferreira Domingues. Secretaria de Trabalho Subsecretaria de Inspeção do Trabalho (org.). **RELATÓRIO ANÁLISE DE IMPACTO REGULATÓRIO: normas regulamentadoras nº 09 e nº 15: agentes químicos. NORMAS REGULAMENTADORAS Nº 09 e Nº 15 – Agentes Químicos**. 2022. Disponível em: https://www.gov.br/trabalho-e-emprego/pt-br/assuntos/inspecao-do-trabalho/seguranca-e-saude-no-trabalho/relatorios-air/relatorio-air-agentes_quimicos_e_agentes_cancerigenos.pdf. Acesso em: 11 out. 2023.

BROMBERG, L. et al. Chromium(III) Terephthalate Metal Organic Framework (MIL-101): HF-Free Synthesis, Structure, Polyoxometalate Composites, and Catalytic Properties. *Chemistry of Materials*, v. 24, n. 9, p. 1664–1675, 8 maio 2012.

CALVERT, J. G. Glossary of atmospheric chemistry terms (Recommendations 1990). *Pure and applied chemistry*, v. 62, n. 11, p. 2167–2219, 1990.

CARO, J. Quo Vadis, MOF? *Chemie Ingenieur Technik*, v. 90, n. 11, p. 1759–1768, 1 nov. 2018.

CARREON, M. A.; VENNA, S. R. **Metal-Organic Framework Membranes for Molecular Gas Separations**. [s.l.] WORLD SCIENTIFIC (EUROPE), 2018. v. Volume 6

CASTELLS-GIL, J. et al. Surface Functionalization of Metal–Organic Framework Crystals with Catechol Coatings for Enhanced Moisture Tolerance. *ACS Applied Materials & Interfaces*, v. 9, n. 51, p. 44641–44648, 27 dez. 2017.

CAVKA, J. H. et al. A new zirconium inorganic building brick forming metal organic frameworks with exceptional stability. *Journal of the American Chemical Society*, v. 130, n. 42, p. 13850–13851, 2008.

- CHANUT, N. et al. Observing the Effects of Shaping on Gas Adsorption in Metal-Organic Frameworks. **European Journal of Inorganic Chemistry**, v. 2016, n. 27, p. 4416–4423, 2016.
- CHAUVY, R.; DE WEIRELD, G. CO₂ Utilization Technologies in Europe: A Short Review. **Energy Technology**, v. 8, n. 12, p. 2000627, 1 dez. 2020.
- CHEN, G. et al. Metal organic frameworks for selective adsorption of t -butyl mercaptan from natural gas. **Energy and Fuels**, v. 29, n. 5, p. 3312–3321, 2015a.
- CHEN, X. Y. et al. Membrane gas separation technologies for biogas upgrading. **RSC Advances**, v. 5, n. 31, p. 24399–24448, 2015b.
- CHO, K. Y. et al. Facile control of defect site density and particle size of UiO-66 for enhanced hydrolysis rates: insights into feasibility of Zr(IV)-based metal-organic framework (MOF) catalysts. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 245, p. 635–647, 2019.
- CHOI, H. J.; DINCĂ, M.; LONG, J. R. Broadly Hysteretic H₂ Adsorption in the Microporous Metal–Organic Framework Co(1,4-benzenedipyrzolate). **Journal of the American Chemical Society**, v. 130, n. 25, p. 7848–7850, 1 jun. 2008.
- CHUI, S. S.-Y. et al. A Chemically Functionalizable Nanoporous Material [Cu₃(TMA)2(H₂O)₃]_n. **Science**, v. 283, n. 5405, p. 1148–1150, 19 fev. 1999.
- CINTRA, Pâmela. **Limites de Exposição Ocupacional: nr-15 e acgih. NR-15 e ACGIH**. 2018. Disponível em: <https://enesens.com.br/limites-de-exposicao/>. Acesso em: 10 out. 2023.
- CUI, H.; TURN, S. Q.; REESE, M. A. Removal of sulfur compounds from utility pipelined synthetic natural gas using modified activated carbons. **Catalysis Today**, v. 139, n. 4, p. 274–279, 2009.
- DAN-HARDI, M. et al. A New Photoactive Crystalline Highly Porous Titanium(IV) Dicarboxylate. **Journal of the American Chemical Society**, v. 131, n. 31, p. 10857–10859, 2009.
- DEHGHAN, R.; ANBIA, M. Zeolites for adsorptive desulfurization from fuels: A review. **Fuel Processing Technology**, v. 167, p. 99–116, 2017.
- DEMESSENCE, A. et al. Strong CO₂ Binding in a Water-Stable, Triazolate-Bridged Metal–Organic Framework Functionalized with Ethylenediamine. **Journal of the American Chemical Society**, v. 131, n. 25, p. 8784–8786, 1 jul. 2009.
- DENG, Y. et al. Activation strategies of metal-organic frameworks for the sorption of reduced sulfur compounds. **Chemical Engineering Journal**, v. 350, p. 747–756, 2018.
- DERIA, P. et al. Beyond post-synthesis modification: evolution of metal–organic frameworks via building block replacement. **Chemical Society Reviews**, v. 43, n. 16, p. 5896–5912, 2014.
- DHAINAUT, J. et al. Systematic study of the impact of MOF densification into tablets on textural and mechanical properties. **CrystEngComm**, v. 19, n. 29, p. 4211–4218, 2017.

- DHUMAL, N. R. et al. Molecular Interactions of a Cu-Based Metal–Organic Framework with a Confined Imidazolium-Based Ionic Liquid: A Combined Density Functional Theory and Experimental Vibrational Spectroscopy Study. **The Journal of Physical Chemistry C**, v. 120, n. 6, p. 3295–3304, 18 fev. 2016.
- DU, L.; YANG, J.; XU, X. Highly Enhanced Adsorption of Dimethyl Disulfide from Model Oil on MOF-199/Attapulgite Composites. **Industrial and Engineering Chemistry Research**, v. 58, n. 5, p. 2009–2016, 2019.
- EDDAOUDI, M. et al. Modular Chemistry: Secondary Building Units as a Basis for the Design of Highly Porous and Robust Metal–Organic Carboxylate Frameworks. **Accounts of Chemical Research**, v. 34, n. 4, p. 319–330, 1 abr. 2001.
- EDDAOUDI, M. et al. Systematic Design of Pore Size and Functionality in Isoreticular MOFs and Their Application in Methane Storage. **Science**, v. 295, n. 5554, p. 469–472, 18 jan. 2002.
- EDUBILLI, S.; GUMMA, S. A systematic evaluation of UiO-66 metal organic framework for CO₂/N₂ separation. **Separation and Purification Technology**, v. 224, p. 85–94, 2019.
- EMAM, H. E. Generic strategies for functionalization of cellulosic textiles with metal salts. **Cellulose**, v. 26, n. 3, p. 1431–1447, 2019.
- FARAMAWY, S.; ZAKI, T.; SAKR, A. A.-E. Natural gas origin, composition, and processing: A review. **Journal of Natural Gas Science and Engineering**, v. 34, p. 34–54, 2016.
- FAUST, T. MOFs move to market. **Nature Chemistry**, v. 8, n. 11, p. 990–991, 2016.
- FENG, L. et al. Controllable Synthesis of Metal–Organic Frameworks and Their Hierarchical Assemblies. **Matter**, v. 1, n. 4, p. 801–824, 2 out. 2019.
- FENG, L. et al. Hierarchically porous metal–organic frameworks: synthetic strategies and applications. **National Science Review**, v. 7, n. 11, p. 1743–1758, 13 nov. 2020.
- FÉREY, G. et al. A Hybrid Solid with Giant Pores Prepared by a Combination of Targeted Chemistry, Simulation, and Powder Diffraction. **Angewandte Chemie International Edition**, v. 43, n. 46, p. 6296–6301, 26 nov. 2004.
- FÉREY, G. et al. A Chromium Terephthalate-Based Solid with Unusually Large Pore Volumes and Surface Area. **Science**, v. 309, n. 5743, p. 2040–2042, 23 set. 2005a.
- FÉREY, G. et al. A Chromium Terephthalate-Based Solid with Unusually Large Pore Volumes and Surface Area. **Science**, v. 309, n. 5743, p. 2040–2042, 23 set. 2005b.
- FIGLIOLINI, M.; HEDLUND, K. F. S.; GRAEPIN, C.; SILVA, T. C. N.; AZEVEDO, F. C. G. de; KEMERICH, P. D. da C. GÁS NATURAL: POTENCIALIDADES DE UTILIZAÇÃO NO BRASIL. **Revista Eletrônica em Gestão, Educação e Tecnologia Ambiental**, [S. l.], v. 10, n. 10, p. 2251–2265, 2013. DOI: 10.5902/223611707896. Disponível em: <https://periodicos.ufsm.br/reget/article/view/7896>. Acesso em: 9 jan. 2024.

- FU, L. et al. Research progress on CO₂ capture and utilization technology. **Journal of CO₂ Utilization**, v. 66, p. 102260, 2022.
- FURUKAWA, H. et al. Water adsorption in porous metal–organic frameworks and related materials. **Journal of the American Chemical Society**, v. 136, n. 11, p. 4369–4381, 2014.
- GALLI, S. et al. Adsorption of Harmful Organic Vapors by Flexible Hydrophobic Bis-pyrazolate Based MOFs. **Chemistry of Materials**, v. 22, n. 5, p. 1664–1672, 9 mar. 2010.
- GAO, M.-L. et al. Superhydrophobic/Superoleophilic MOF Composites for Oil–Water Separation. **Inorganic Chemistry**, v. 58, n. 4, p. 2261–2264, 18 fev. 2019.
- GEORGIADIS, A. G.; CHARISIOU, N. D.; GOULA, M. A. Removal of hydrogen sulfide from various industrial gases: A review of the most promising adsorbing materials. **Catalysts**, v. 10, n. 5, p. 521, 2020.
- GLASBY, L. T. et al. DigiMOF: A Database of Metal–Organic Framework Synthesis Information Generated via Text Mining. **Chemistry of Materials**, v. 35, n. 11, p. 4510–4524, 13 jun. 2023.
- GORDON, J.; KAZEMIAN, H.; ROHANI, S. MIL-53(Fe), MIL-101, and SBA-15 porous materials: Potential platforms for drug delivery. **Materials Science and Engineering: C**, v. 47, p. 172–179, 2015.
- GRANT GLOVER, T. et al. MOF-74 building unit has a direct impact on toxic gas adsorption. **Chemical Engineering Science**, v. 66, n. 2, p. 163–170, 2011.
- GUADALUPE-FERNANDEZ, V. et al. Industrial odour pollution and human health: a systematic review and meta-analysis. **Environmental Health**, v. 20, n. 1, p. 108, 2021.
- GUILLERM, V. et al. A series of isorecticular, highly stable, porous zirconium oxide based metal–organic frameworks. **Angewandte Chemie International Edition**, v. 51, n. 37, p. 9267–9271, 2012.
- GUO, P. et al. Water Sensitivity in Zn₄O-Based MOFs is Structure and History Dependent. **Journal of the American Chemical Society**, v. 137, n. 7, p. 2651–2657, 25 fev. 2015.
- GUPTA, N. K. et al. Probing the origin and stability of bivalency in copper based porous coordination network and its application for H₂S gas capture. **Scientific Reports**, v. 12, n. 1, p. 15388, 2022.
- HAJER, M. A.; PELZER, P. 2050—An Energetic Odyssey: Understanding ‘Techniques of Futuring’ in the transition towards renewable energy. **Energy Research & Social Science**, v. 44, p. 222–231, 2018.
- HAMON, L. et al. Comparative Study of Hydrogen Sulfide Adsorption in the MIL-53(Al, Cr, Fe), MIL-47(V), MIL-100(Cr), and MIL-101(Cr) Metal–Organic Frameworks at Room Temperature. **Journal of the American Chemical Society**, v. 131, n. 25, p. 8775–8777, 1 jul. 2009.
- HANNA, A. A. et al. Thermal properties of cellulose acetate and its complexes with some transition metals. **Polymer Degradation and Stability**, v. 63, n. 2, p. 293–296, 1999.

HARA, Y.; KANAMORI, K.; NAKANISHI, K. Self-Assembly of Metal–Organic Frameworks into Monolithic Materials with Highly Controlled Trimodal Pore Structures. **Angewandte Chemie**, v. 131, n. 52, p. 19223–19229, 2019.

HE, W. et al. Post-synthesis modification of metal–organic frameworks: synthesis, characteristics, and applications. **Journal of Materials Chemistry A**, v. 11, n. 45, p. 24519–24550, 2023.

HERNANDEZ, S. P.; FINO, D.; RUSSO, N. High performance sorbents for diesel oil desulfurization. **Chemical Engineering Science**, v. 65, n. 1, p. 603–609, 2010.

HOANG, L. T. M. et al. An azobenzene-containing metal–organic framework as an efficient heterogeneous catalyst for direct amidation of benzoic acids: synthesis of bioactive compounds. **Chemical Communications**, v. 51, n. 96, p. 17132–17135, 2015.

HON LAU, C.; BABARAO, R.; HILL, M. R. A route to drastic increase of CO₂ uptake in Zr metal organic framework UiO-66. **Chemical Communications**, v. 49, n. 35, p. 3634–3636, 2013.

HOVINGTON, P. et al. **Rapid cycle temperature swing adsorption process using solid structured sorbent for CO₂ capture from cement flue gas**. Proceedings of the 16th Greenhouse Gas Control Technologies Conference (GHGT-16). **Anais...**2022.

HOWARTH, A. J. et al. Chemical, thermal and mechanical stabilities of metal–organic frameworks. **Nature Reviews Materials**, v. 1, p. 15018, 2016.

HU, Z. et al. Combination of Optimization and Metalated-Ligand Exchange: An Effective Approach to Functionalize UiO-66(Zr) MOFs for CO₂ Separation. **Chemistry – A European Journal**, v. 21, n. 48, p. 17246–17255, 2015a.

HU, Z. et al. A Modulated Hydrothermal (MHT) Approach for the Facile Synthesis of UiO-66-Type MOFs. **Inorganic Chemistry**, v. 54, n. 10, p. 4862–4868, 2015b.

HU, Z. et al. Modulated Hydrothermal Synthesis of Highly Stable MOF-808(Hf) for Methane Storage. **ACS Sustainable Chemistry & Engineering**, v. 8, n. 46, p. 17042–17053, 23 nov. 2020.

HUANG, G. et al. Polydimethylsiloxane Coating for a Palladium/MOF Composite: Highly Improved Catalytic Performance by Surface Hydrophobization. **Angewandte Chemie International Edition**, v. 55, n. 26, p. 7379–7383, 20 jun. 2016.

HUANG, Z.-H.; LIU, G.; KANG, F. Glucose-Promoted Zn-Based Metal–Organic Framework/Graphene Oxide Composites for Hydrogen Sulfide Removal. **ACS Applied Materials & Interfaces**, v. 4, n. 9, p. 4942–4947, 26 set. 2012.

ISRAELSON, G. Results of testing various natural gas desulfurization adsorbents. **Journal of Materials Engineering and Performance**, v. 13, p. 282–286, 2004.

JOSHI, J. N. et al. Probing metal–organic framework design for adsorptive natural gas purification. **Langmuir**, v. 34, n. 29, p. 8443–8450, 2018.

KALAJ, M.; COHEN, S. M. Postsynthetic Modification: An Enabling Technology for the Advancement of Metal–Organic Frameworks. **ACS Central Science**, v. 6, n. 7, p. 1046–1057, 22 jul. 2020.

KANG, M. et al. A diamine-grafted metal–organic framework with outstanding CO₂ capture properties and a facile coating approach for imparting exceptional moisture stability. **Journal of Materials Chemistry A**, v. 7, n. 14, p. 8177–8183, 2019.

KANG, S.-H. et al. Effective removal of odorants in gaseous fuel for the hydrogen station using hydrodesulfurization and adsorption. **Energy & fuels**, v. 21, n. 6, p. 3537–3540, 2007.

KATZ, M. J. et al. A facile synthesis of UiO-66, UiO-67 and their derivatives. **Chemical Communications**, v. 49, n. 82, p. 9449–9451, 2013.

KAYAL, S.; SUN, B.; CHAKRABORTY, A. Study of metal-organic framework MIL-101(Cr) for natural gas (methane) storage and compare with other MOFs (metal-organic frameworks). **Energy**, v. 91, p. 772–781, 2015.

KHELFA, A. et al. Influence of some minerals on the cellulose thermal degradation mechanisms. **Journal of Thermal Analysis and Calorimetry**, v. 92, n. 3, p. 795–799, 2008.

KHOSHHAL, S. et al. Study of the temperature and solvent content effects on the structure of Cu–BTC metal organic framework for hydrogen storage. **RSC Advances**, v. 5, n. 31, p. 24758–24768, 2015.

KIM, J. et al. Cellulose-type binder enabling CuCl₂ supported on nanoporous bayerite to have high CO adsorption ability via reduction of Cu²⁺ to Cu⁺. **Korean Journal of Chemical Engineering**, v. 39, n. 3, p. 684–694, 2022.

KIRCHON, A. et al. From fundamentals to applications: a toolbox for robust and multifunctional MOF materials. **Chemical Society Reviews**, v. 47, n. 23, p. 8611–8638, 2018.

KRIESTEN, M. et al. Shaping of Flexible Metal-Organic Frameworks: Combining Macroscopic Stability and Framework Flexibility. **European Journal of Inorganic Chemistry**, v. 2019, n. 43, p. 4700–4709, 24 nov. 2019.

KUMAR, V. et al. Metal organic frameworks as potent treatment media for odorants and volatiles in air. **Environmental Research**, v. 168, p. 336–356, 2019.

LEE, D. et al. Adsorptive removal of tetrahydrothiophene (THT) and tert-butylmercaptan (TBM) using Na-Y and AgNa-Y zeolites for fuel cell applications. **Applied Catalysis A: General**, v. 334, n. 1–2, p. 129–136, 2008.

LI, H. et al. Establishing Microporosity in Open Metal–Organic Frameworks: Gas Sorption Isotherms for Zn(BDC) (BDC = 1,4-Benzenedicarboxylate). **Journal of the American Chemical Society**, v. 120, n. 33, p. 8571–8572, 1 ago. 1998.

LI, H. et al. Design and synthesis of an exceptionally stable and highly porous metal-organic framework. **Nature**, v. 402, n. 6759, p. 276–279, 1999.

LI, H. et al. Recent advances in gas storage and separation using metal–organic frameworks. **Materials Today**, v. 21, n. 2, p. 108–121, 2018.

LI, J. R.; SCULLEY, J.; ZHOU, H. C. Metal-organic frameworks for separations. **Chemical Reviews**, v. 112, n. 2, p. 869–932, 2012.

LI, Y. et al. Removal of sulfur compounds by a copper-based metal organic framework under ambient conditions. **Energy and Fuels**, v. 29, n. 1, p. 298–304, 2015.

LI, Y. et al. Synthesis and shaping of metal-organic frameworks: a review. **Chemical Communications**, 2022.

LI, Y.-X. et al. Adjusting accommodation microenvironment for Cu⁺ to enhance oxidation inhibition for thiophene capture. **AIChE Journal**, v. 67, n. 10, p. e17368, 1 out. 2021.

LIANG, W. et al. Tuning pore size in a zirconium–tricarboxylate metal–organic framework. **CrystEngComm**, v. 16, n. 29, p. 6530–6533, 2014.

LIN, J.-B. et al. A scalable metal-organic framework as a durable physisorbent for carbon dioxide capture. **Science**, v. 374, n. 6574, p. 1464–1469, 17 dez. 2021.

LIN, R.-B. et al. Microporous Metal-Organic Framework Materials for Gas Separation. **Chem**, v. 6, n. 2, p. 337–363, 2020.

LIU, B. et al. Adsorption equilibrium of thiophenic sulfur compounds on the Cu-BTC metal-organic framework. **Journal of Chemical and Engineering Data**, v. 57, n. 4, p. 1326–1330, 2012.

LIU, J. et al. Selective H₂S/CO₂ Separation by Metal-Organic Frameworks Based on Chemical-Physical Adsorption. **Journal of Physical Chemistry C**, v. 121, n. 24, p. 13249–13255, 2017.

LIU, J.; JIANG, S.; ZHANG, Q. Doping copper ions in a metal-organic framework (UiO-66-NH₂): Location effect examined by ultrafast spectroscopy. **Chinese Journal of Chemical Physics**, v. 33, n. 4, p. 394–400, 2020.

LIU, X.-M.; XIE, L.-H.; WU, Y. Recent advances in the shaping of metal–organic frameworks. **Inorganic Chemistry Frontiers**, v. 7, n. 15, p. 2840–2866, 2020.

LOZANO, L. A. et al. Metal–organic framework-based sustainable nanocatalysts for CO oxidation. **Nanomaterials**, v. 10, n. 1, p. 165, 2020.

LU, W. et al. Tuning the structure and function of metal–organic frameworks via linker design. **Chemical Society Reviews**, v. 43, n. 16, p. 5561–5593, 2014.

MA, D. et al. Metal-organic frameworks: Synthetic methods for industrial production. **Nano Research**, v. 16, n. 5, p. 7906–7925, 2023.

MA, X. et al. Reactive adsorption of low concentration methyl mercaptan on a Cu-based MOF with controllable size and shape. **RSC advances**, v. 6, n. 99, p. 96997–97003, 2016.

- MA, X. et al. Efficient removal of low concentration methyl mercaptan by HKUST-1 membrane constructed on porous alumina granules. **CrystEngComm**, v. 20, n. 4, p. 407–411, 2018a.
- MA, X. et al. Efficient removal of low concentration methyl mercaptan by HKUST-1 membrane constructed on porous alumina granules. **CrystEngComm**, v. 20, n. 4, p. 407–411, 2018b.
- MACRAE, C. F. et al. Mercury 4.0: From visualization to analysis, design and prediction. **Applied Crystallography**, v. 53, n. 1, p. 226–235, 2020.
- MAJANO, G. et al. Solvent-Mediated Reconstruction of the Metal–Organic Framework HKUST-1 (Cu₃(BTC)₂). **Advanced Functional Materials**, v. 24, n. 25, p. 3855–3865, 1 jul. 2014.
- MAJCHRZAK-KUCEBA, I.; ŚCIUBIDŁO, A. Shaping metal–organic framework (MOF) powder materials for CO₂ capture applications—a thermogravimetric study. **Journal of Thermal Analysis and Calorimetry**, v. 138, p. 4139–4144, 2019.
- MASCARENHAS, A. J. S.; OLIVEIRA, E. C.; PASTORE, H. O. Peneiras moleculares: selecionando as moléculas por seu tamanho. **Cadernos Temáticos de Química Nova na Escola, Edição especial**, p. 25–34, 2001.
- MEILI, D.; HAI-LONG, J. Improving Water Stability of Metal–Organic Frameworks by a General Surface Hydrophobic Polymerization. **CCS Chemistry**, v. 3, n. 8, p. 2740–2748, 24 dez. 2020.
- MOGHADAM, P. Z. et al. Targeted classification of metal–organic frameworks in the Cambridge structural database (CSD). **Chemical Science**, v. 11, n. 32, p. 8373–8387, 2020.
- MOHD AZMI, L. H. et al. Fabrication of MIL-101-polydimethylsiloxane composites for environmental toluene abatement from humid air. **Chemical Engineering Journal**, v. 429, p. 132304, 2022.
- MOHIDEEN, M. I. H. et al. A Fine-Tuned MOF for Gas and Vapor Separation: A Multipurpose Adsorbent for Acid Gas Removal, Dehydration, and BTX Sieving. **Chem**, v. 3, n. 5, p. 822–833, 2017.
- MOREIRA, M. A. et al. Reverse shape selectivity in the liquid-phase adsorption of xylene isomers in zirconium terephthalate MOF UiO-66. **Langmuir**, v. 28, n. 13, p. 5715–5723, 2012a.
- MOREIRA, M. A. et al. Effect of ethylbenzene in p-xylene selectivity of the porous titanium amino terephthalate MIL-125(Ti)₂NH₂. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 158, p. 229–234, 2012b.
- MORITA, M. et al. Highly efficient oxidative adsorption of methanethiol from hydrocarbon gas using Cu²⁺-based porous coordination polymers. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 243, p. 351–354, 2017.
- MORITA, M. et al. Direct observation of dimethyl sulfide trapped by MOF proving efficient removal of sulfur impurities. **RSC Advances**, v. 10, n. 8, p. 4710–4714, 2020.

MOUCHAHAM, G.; WANG, S.; SERRE, C. The Stability of Metal–Organic Frameworks. Em: **Metal-Organic Frameworks**. [s.l: s.n.]. p. 1–28.

MUELLER, U. et al. Metal–organic frameworks—prospective industrial applications. **Journal of Materials Chemistry**, v. 16, n. 7, p. 626–636, 2006.

NAIMS, H.; EPPINGER, E. Transformation strategies connected to carbon capture and utilization: A cross-sectoral configurational study. **Journal of Cleaner Production**, v. 351, p. 131391, 2022.

NASCIMENTO, R. F. DO et al. Adsorção: aspectos teóricos e aplicações ambientais. 2020.

NGUYEN, H. T. et al. A mild and efficient method for the synthesis of pyrroles using MIL-53(Al) as a catalyst under solvent-free sonication. **RSC Advances**, v. 9, n. 16, p. 9093–9098, 2019.

NICKERL, G. et al. Integration of accessible secondary metal sites into MOFs for H₂S removal. **Inorganic Chemistry Frontiers**, v. 1, n. 4, p. 325–330, 2014.

NILO INDIO DO BRASIL (Rio de Janeiro). Petrobras. **Processamento de Petróleo e Gás: petróleo e seus derivados, processamento primário, processos de refino, petroquímica, meio ambiente**. Rio de Janeiro: Ltc, 2012. 266 p.

ØIEN, S. et al. Detailed Structure Analysis of Atomic Positions and Defects in Zirconium Metal–Organic Frameworks. **Crystal Growth & Design**, v. 14, n. 11, p. 5370–5372, 5 nov. 2014.

OMAR, R. A.; VERMA, N. Review of Adsorptive Desulfurization of Liquid Fuels and Regeneration Attempts. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, v. 61, n. 25, p. 8595–8606, 29 jun. 2022.

PACHECO, K. A. et al. Assessment of property estimation methods for the thermodynamics of carbon dioxide-based products. **Energy Conversion and Management**, v. 211, p. 112756, 2020.

PANGESTU, A. et al. Green Electro-Synthesized MIL-101(Fe) and Its Aspirin Detoxification Performance Compared to MOF-808. **Journal of Inorganic and Organometallic Polymers and Materials**, v. 32, n. 5, p. 1828–1839, 2022.

PARK, K. S. et al. Exceptional chemical and thermal stability of zeolitic imidazolate frameworks. **Proceedings of the National Academy of Sciences**, v. 103, n. 27, p. 10186–10191, 5 jul. 2006.

PAUL, T. et al. Scale-up of metal-organic frameworks production: Engineering strategies and prospects towards sustainable manufacturing. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 11, n. 5, p. 111112, 2023.

PEARSON, R. G. Hard and Soft Acids and Bases. **Journal of the American Chemical Society**, v. 85, n. 22, p. 3533–3539, 1 nov. 1963.

PEPLOW, M. Materials science: The hole story. **Nature**, v. 520, n. 7546, p. 148–150, 2015.

PERALTA, D. et al. Metal–organic framework materials for desulfurization by adsorption. **Energy & fuels**, v. 26, n. 8, p. 4953–4960, 2012.

PEREIRA, A. et al. Shaping of ZIF-8 and MIL-53 (Al) adsorbents for CH₄/N₂ separation. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 331, p. 111648, 2022.

PÉREZ-BOTELLA, E.; VALENCIA, S.; REY, F. Zeolites in Adsorption Processes: State of the Art and Future Prospects. **Chemical Reviews**, v. 122, n. 24, p. 17647–17695, 28 dez. 2022.

PERMYAKOVA, A. et al. Synthesis optimization, shaping, and heat reallocation evaluation of the hydrophilic metal–organic framework MIL-160 (Al). **ChemSusChem**, v. 10, n. 7, p. 1419–1426, 2017.

PREVISÃO da Produção de Petróleo e Gás Natural. 2022. Elaborado por EPE - Empresa de Pesquisa Energética. Disponível em: https://www.epe.gov.br/sites-pt/publicacoes-dados-abertos/publicacoes/PublicacoesArquivos/publicacao-689/topico-640/Caderno%20de%20Previs%C3%A3o%20da%20Produ%C3%A7%C3%A3o%20de%20Petr%C3%B3leo%20e%20G%C3%A1s%20Natural%20-%20PDE%202032_20set22.pdf. Acesso em: 13 out. 2023.

PU, S. et al. Performance comparison of metal–organic framework extrudates and commercial zeolite for ethylene/ethane separation. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, v. 57, n. 5, p. 1645–1654, 2018.

RAGON, F. et al. In situ energy-dispersive X-ray diffraction for the synthesis optimization and scale-up of the porous zirconium terephthalate UiO-66. **Inorganic chemistry**, v. 53, n. 5, p. 2491–2500, 2014a.

RAGON, F. et al. In Situ Energy-Dispersive X-ray Diffraction for the Synthesis Optimization and Scale-up of the Porous Zirconium Terephthalate UiO-66. **Inorganic Chemistry**, v. 53, n. 5, p. 2491–2500, 3 mar. 2014b.

REN, J. et al. Modulated synthesis of zirconium-metal organic framework (Zr-MOF) for hydrogen storage applications. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 39, n. 2, p. 890–895, 2014.

RIO DE JANEIRO. Cássio Adriano Nunes Teixeira. Banco Nacional de Desenvolvimento Econômico e Social. **GÁS NATURAL – UM COMBUSTÍVEL CHAVE PARA UMA ECONOMIA DE BAIXO CARBONO**. Banco Nacional de Desenvolvimento Econômico e Social, Rio de Janeiro, v. 27, p. 131-175, 20 maio 2021. Semestral. Disponível em: <https://web.bndes.gov.br/bib/jspui/handle/1408/20781>. Acesso em: 13 maio 2024. (RIO DE JANEIRO, 2021).

RIPPEL, R.; RIPPEL, V. C. L.; LIMA, J. F. de. APONTAMENTOS SOBRE A POPULAÇÃO, O CONSUMO DE ENERGIA E A CONSERVAÇÃO DOS RECURSOS NATURAIS. **Temas & Matizes**, [S. l.], v. 8, n. 16, p. p.155–171, 2000. DOI: 10.48075/rtm.v8i16.3939. Disponível em: <https://e-revista.unioeste.br/index.php/temasematizes/article/view/3939>. Acesso em: 9 jan. 2024.

RUBIO-MARTINEZ, M. et al. New synthetic routes towards MOF production at scale. **Chemical Society Reviews**, v. 46, n. 11, p. 3453–3480, 2017.

RYZHIKOV, A. et al. Methyl mercaptan and carbonyl sulfide traces removal through adsorption and catalysis on zeolites and layered double hydroxides. **Applied Catalysis A: General**, v. 397, n. 1, p. 218–224, 2011.

SAHA, B.; VEDACHALAM, S.; DALAI, A. K. Review on recent advances in adsorptive desulfurization. **Fuel Processing Technology**, v. 214, p. 106685, 2021.

SAHA, D. et al. Postextraction Separation, On-Board Storage, and Catalytic Conversion of Methane in Natural Gas: A Review. **Chemical Reviews**, v. 116, n. 19, p. 11436–11499, 12 out. 2016.

SALVADOR. P. L. V. et al. Companhia de Gás da Bahia – Bahiagás. **Gás Natural: benefícios ambientais no estado da Bahia. Benefícios Ambientais no Estado da Bahia**. 2005. Disponível em: https://www.bahiagas.com.br/download/livro_gas_natural.pdf. Acesso em: 10 out. 2023.

SALVADOR. Maria Bernadete G. P. Sarmiento Gutierrez. Ministério da Economia. **O SETOR DE GÁS NATURAL NO BRASI: UMA COMPARAÇÃO COM OS PAÍSES DA OCDE**. 2022. Elaborado por Instituto de Pesquisa Econômica Aplicada – IPEA. Disponível em: <https://repositorio.ipea.gov.br/handle/11058/11226>. Acesso em: 15 out. 2023.

SÁNCHEZ-GONZÁLEZ, E. et al. Highly reversible sorption of H₂S and CO₂ by an environmentally friendly Mg-based MOF. **Journal of Materials Chemistry A**, v. 6, n. 35, p. 16900–16909, 2018.

SANTOS, E. M. da S. A relação do Homem com o processamento de energia e seu consumo. **Inclusão Social**, [S. l.], v. 12, n. 1, 2018. Disponível em: <https://revista.ibict.br/inclusao/article/view/4395>. Acesso em: 9 jan. 2024.

SCHAATE, A. et al. Modulated Synthesis of Zr-Based Metal–Organic Frameworks: From Nano to Single Crystals. **Chemistry – A European Journal**, v. 17, n. 24, p. 6643–6651, 6 jun. 2011.

SCHOEDEL, A. Chapter 2 - Secondary building units of MOFs. Em: MOZAFARI, M. (Ed.). **Metal-Organic Frameworks for Biomedical Applications**. [s.l.] Woodhead Publishing, 2020. p. 11–44.

SEO, Y.-K. et al. Large scale fluorine-free synthesis of hierarchically porous iron(III) trimesate MIL-100(Fe) with a zeolite MTN topology. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 157, p. 137–145, 2012.

SERRE, C. et al. Very Large Breathing Effect in the First Nanoporous Chromium(III)-Based Solids: MIL-53 or CrIII(OH)·{O₂C–C₆H₄–CO₂}·{HO₂C–C₆H₄–CO₂H}_x·H₂O_y. **Journal of the American Chemical Society**, v. 124, n. 45, p. 13519–13526, 1 nov. 2002.

SHADMEHR, J.; ZEINALI, S.; TOHIDI, M. Synthesis of a chromium terephthalate metal organic framework and use as nanoporous adsorbent for removal of diazinon organophosphorus insecticide from aqueous media. **Journal of Dispersion Science and Technology**, v. 40, n. 10, p. 1423–1440, 3 out. 2019.

SHAH, M. S.; TSAPATSI, M.; SIEPMANN, J. I. Hydrogen Sulfide Capture: From Absorption in Polar Liquids to Oxide, Zeolite, and Metal-Organic Framework Adsorbents and Membranes. **Chemical Reviews**, v. 117, n. 14, p. 9755–9803, 2017.

SHEARER, G. C. et al. Tuned to Perfection: Ironing Out the Defects in Metal–Organic Framework UiO-66. **Chemistry of Materials**, v. 26, n. 14, p. 4068–4071, 22 jul. 2014.

SHEARER, G. C. et al. Defect Engineering: Tuning the Porosity and Composition of the Metal–Organic Framework UiO-66 via Modulated Synthesis. **Chemistry of Materials**, v. 28, n. 11, p. 3749–3761, 14 jun. 2016.

SHEN, J.-X. et al. Stabilizing CuI in MIL-101(Cr) by introducing long-chain alkane for adsorptive desulfurization. **Separation and Purification Technology**, v. 290, p. 120892, 2022.

SHEN, Y. et al. Selective adsorption for removing sulfur: a potential ultra-deep desulfurization approach of jet fuels. **RSC advances**, v. 2, n. 5, p. 1700–1711, 2012.

SILVA, F. H. et al. A resistant and stable HKUST@MC composite for highly efficient gas adsorptive desulfurization. **New Journal of Chemistry**, v. 48, n. 14, p. 6451–6461, 2024.

SILVA, P. et al. Multifunctional metal-organic frameworks: From academia to industrial applications. **Chemical Society Reviews**, v. 44, n. 19, p. 6774–6803, 2015.

SIU, B. et al. Selective adsorption of volatile organic compounds in metal-organic frameworks (MOFs). **Coordination Chemistry Reviews**, v. 485, p. 215119, 2023.

SONI CASTRO, P. et al. Review of the adsorbents/catalysts for the removal of sulfur compounds from natural gas. **Gas Science and Engineering**, v. 115, p. 205004, 2023a.

SONI CASTRO, P. et al. Review of the adsorbents/catalysts for the removal of sulfur compounds from natural gas. **Gas Science and Engineering**, v. 115, p. 205004, 2023b.

SPEIGHT, J. G. **Handbook of petroleum product analysis**. [s.l.] John Wiley & Sons, 2015.

SPEIGHT, J. G. 1 - History and use. Em: SPEIGHT, J. G. (Ed.). **Natural Gas (Second Edition)**. Boston: Gulf Professional Publishing, 2019a. p. 3–24.

SPEIGHT, J. G. 4 - Composition and properties. Em: SPEIGHT, J. G. (Ed.). **Natural Gas (Second Edition)**. Boston: Gulf Professional Publishing, 2019b. p. 99–148.

SPEIGHT, J. G. 6 - History of gas processing. Em: SPEIGHT, J. G. (Ed.). **Natural Gas (Second Edition)**. Boston: Gulf Professional Publishing, 2019c. p. 189–218.

SPEIGHT, J. G. 10 - Energy security and the environment. Em: SPEIGHT, J. G. (Ed.). **Natural Gas (Second Edition)**. Boston: Gulf Professional Publishing, 2019d. p. 361–390.

SPEIGHT, J. G. 7 - Process classification. Em: SPEIGHT, J. G. (Ed.). **Natural Gas (Second Edition)**. Boston: Gulf Professional Publishing, 2019e. p. 219–276.

SPEIGHT, J. G. 7 - Process classification. Em: SPEIGHT, J. G. (Ed.). **Natural Gas (Second Edition)**. Boston: Gulf Professional Publishing, 2019f. p. 219–276.

SPEIGHT, J. G. 8 - Gas cleaning processes. Em: SPEIGHT, J. G. (Ed.). **Natural Gas (Second Edition)**. Boston: Gulf Professional Publishing, 2019g. p. 277–324.

STARTUP MOF Tech. 2023. Disponível em: <https://sites.usp.br/rcgi/br/sobre-o-rcgi/startups/mof-tech/>. Acesso em: 25 out. 2023.

STEINER, T. The Hydrogen Bond in the Solid State. **Angewandte Chemie International Edition**, v. 41, n. 1, p. 48–76, 2002.

SUBUDHI, S.; RATH, D.; PARIDA, K. M. A mechanistic approach towards the photocatalytic organic transformations over functionalised metal organic frameworks: a review. **Catalysis Science & Technology**, v. 8, n. 3, p. 679–696, 2018.

SUN, H. et al. Metal-Modified Cu-BTC Acid for Highly Enhanced Adsorption of Organosulfur Species. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, v. 56, n. 34, p. 9541–9550, 30 ago. 2017a.

SUN, J.; KWON, H. T.; JEONG, H.-K. Continuous synthesis of high quality metal–organic framework HKUST-1 crystals and composites via aerosol-assisted synthesis. **Polyhedron**, v. 153, p. 226–233, 2018.

SUN, X. et al. A novel mechanochemical method for reconstructing the moisture-degraded HKUST-1. **Chemical Communications**, v. 51, n. 54, p. 10835–10838, 2015.

SUN, Y. et al. A molecular-level superhydrophobic external surface to improve the stability of metal–organic frameworks. **Journal of Materials Chemistry A**, v. 5, n. 35, p. 18770–18776, 2017b.

TAHERI, A.; BABAKHANI, E. G.; TOWFIGHI, J. Methyl mercaptan removal from natural gas using MIL-53(Al). **Journal of Natural Gas Science and Engineering**, v. 38, p. 272–282, 2017.

TANNERT, N. et al. Evaluation of the highly stable metal–organic framework MIL-53(Al)-TDC (TDC = 2,5-thiophenedicarboxylate) as a new and promising adsorbent for heat transformation applications. **Journal of Materials Chemistry A**, v. 6, n. 36, p. 17706–17712, 2018.

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

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

TIAN, F. et al. Thiophene adsorption onto metal–organic framework HKUST-1 in the presence of toluene and cyclohexene. **Fuel**, v. 158, p. 200–206, 2015.

TOMIC, E. A. Thermal stability of coordination polymers. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 9, n. 11, p. 3745–3752, 1 nov. 1965.

TRANCHEMONTAGNE, D. J. et al. Reticular Chemistry of Metal–Organic Polyhedra. **Angewandte Chemie International Edition**, v. 47, n. 28, p. 5136–5147, 2008.

TSCHESENSE, C. B. L. et al. New Group 13 MIL-53 Derivates based on 2,5-Thiophenedicarboxylic Acid. **Zeitschrift für Anorganische und Allgemeine Chemie**, v. 643, n. 21, p. 1600–1608, 2017.

VALENZANO, L. et al. Disclosing the Complex Structure of UiO-66 Metal Organic Framework: A Synergic Combination of Experiment and Theory. **Chemistry of Materials**, v. 23, n. 7, p. 1700–1718, 12 abr. 2011.

VELLINGIRI, K.; DEEP, A.; KIM, K. H. Metal-Organic Frameworks as a Potential Platform for Selective Treatment of Gaseous Sulfur Compounds. **ACS Applied Materials and Interfaces**, v. 8, n. 44, p. 29835–29857, 2016.

WALES, D. J. et al. Gas sensing using porous materials for automotive applications. **Chemical Society Reviews**, v. 44, n. 13, p. 4290–4321, 2015.

WANG, H.; LUSTIG, W. P.; LI, J. Sensing and capture of toxic and hazardous gases and vapors by metal-organic frameworks. **Chemical Society Reviews**, v. 47, n. 13, p. 4729–4756, 2018.

WANG, J.-C. et al. Cu (ii)/Cu (0)@ UiO-66-NH₂: base metal@ MOFs as heterogeneous catalysts for olefin oxidation and reduction. **Chemical communications**, v. 52, n. 89, p. 13116–13119, 2016.

WANG, S.; FAN, Y.; JIA, X. Sodium dodecyl sulfate-assisted synthesis of hierarchically porous ZIF-8 particles for removing mercaptan from gasoline. **Chemical Engineering Journal**, v. 256, p. 14–22, 2014.

WANG, X.; ECONOMIDES, M. **Advanced natural gas engineering**. [s.l.] Elsevier, 2013.

WANG, X.-L. et al. Adsorptive removal of sulfur compounds using IRMOF-3 at ambient temperature. **Applied Surface Science**, v. 289, p. 107–113, 2014.

WEBER, G. et al. Adsorption Equilibrium of Light Mercaptans on Faujasites. **Adsorption**, v. 11, n. 1, p. 183–188, 2005.

WEN, G.; GUO, Z. Facile modification of NH₂-MIL-125(Ti) to enhance water stability for efficient adsorptive removal of crystal violet from aqueous solution. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, v. 541, p. 58–67, 2018.

WIJAYA, C. J. et al. Statistically optimum HKUST-1 synthesized by room temperature coordination modulation method for the adsorption of crystal violet dye. **Molecules**, v. 26, n. 21, p. 6430, 2021.

WINARTA, J. et al. A Decade of UiO-66 Research: A Historic Review of Dynamic Structure, Synthesis Mechanisms, and Characterization Techniques of an Archetypal Metal–Organic Framework. **Crystal Growth & Design**, v. 20, n. 2, p. 1347–1362, 5 fev. 2020.

- WU, L. et al. A combined experimental/computational study on the adsorption of organosulfur compounds over metal-organic frameworks from fuels. **Langmuir**, v. 30, n. 4, p. 1080–1088, 2014.
- WU, W. B. et al. High removal of thiophene from model gasoline by porous MIL-101(Cr)/SA hybrid membrane. **RSC Advances**, v. 8, n. 71, p. 41003–41011, 2018.
- XIE, L.-H. et al. Hydrophobic Metal–Organic Frameworks: Assessment, Construction, and Diverse Applications. **Advanced Science**, v. 7, n. 4, p. 1901758, 1 fev. 2020.
- XU, J. et al. Optimized synthesis of Zr(IV) metal organic frameworks (MOFs-808) for efficient hydrogen storage. **New Journal of Chemistry**, v. 43, n. 10, p. 4092–4099, 2019.
- YANG, S. et al. A partially interpenetrated metal–organic framework for selective hysteretic sorption of carbon dioxide. **Nature Materials**, v. 11, n. 8, p. 710–716, 2012.
- YANG, S. et al. Irreversible Network Transformation in a Dynamic Porous Host Catalyzed by Sulfur Dioxide. **Journal of the American Chemical Society**, v. 135, n. 13, p. 4954–4957, 3 abr. 2013.
- YE, G. et al. Boosting Catalytic Performance of Metal–Organic Framework by Increasing the Defects via a Facile and Green Approach. **ACS Applied Materials & Interfaces**, v. 9, n. 40, p. 34937–34943, 11 out. 2017.
- YESKENDIR, B. et al. From metal–organic framework powders to shaped solids: recent developments and challenges. **Materials Advances**, v. 2, n. 22, p. 7139–7186, 2021.
- YI, D.; HUANG, H.; LI, S. Desulfurization of model oil via adsorption by copper (II) modified bentonite. **Bulletin of the Korean Chemical Society**, v. 34, n. 3, p. 777–782, 2013.
- YU, C. et al. Functionalization of Zr-based MOFs with alkyl and perfluoroalkyl groups: the effect on the water sorption behavior. **Dalton Transactions**, v. 44, n. 45, p. 19687–19692, 2015.
- YUAN, S. et al. Stable Metal–Organic Frameworks: Design, Synthesis, and Applications. **Advanced Materials**, v. 30, n. 37, p. 1–35, 2018a.
- YUAN, S. et al. Stable Metal–Organic Frameworks with Group 4 Metals: Current Status and Trends. **ACS Central Science**, v. 4, n. 4, p. 440–450, 25 abr. 2018b.
- YULIA, F. et al. Metal-Organic Framework Based Chromium Terephthalate (MIL-101 Cr) Growth for Carbon Dioxide Capture: A Review. **Journal of Advanced Research in Fluid Mechanics and Thermal Sciences**, v. 57, n. 2, p. 158–174, 16 fev. 2021.
- YUSUF, V. F.; MALEK, N. I.; KAILASA, S. K. Review on Metal–Organic Framework Classification, Synthetic Approaches, and Influencing Factors: Applications in Energy, Drug Delivery, and Wastewater Treatment. **ACS Omega**, v. 7, n. 49, p. 44507–44531, 13 dez. 2022.
- ZÁRATE, J. A. et al. Outstanding reversible H₂S capture by an Al(III)-based MOF. **Chemical Communications**, v. 55, n. 21, p. 3049–3052, 2019.

ZHANG, H. X. et al. Adsorption behavior of metal-organic frameworks for thiophenic sulfur from diesel oil. **Industrial and Engineering Chemistry Research**, v. 51, n. 38, p. 12449–12455, 2012.

ZHANG, W. et al. A facile and general coating approach to moisture/water-resistant metal-organic frameworks with intact porosity. **Journal of the American Chemical Society**, v. 136, n. 49, p. 16978–16981, 2014.

ZHANG, Z. et al. Synthesis of amine grafted Cu-BTC and its application in regenerable adsorption of ultra-low concentration methyl mercaptan. **Separation and Purification Technology**, v. 304, p. 122356, 2023.

ZHAO, T. et al. High-yield, fluoride-free and large-scale synthesis of MIL-101(Cr). **Dalton Transactions**, v. 44, n. 38, p. 16791–16801, 2015.

ZHAO, Y. et al. Constructing AgY@Cu-BTC hybrid composite for enhanced sulfides capture and moisture resistance. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 341, p. 112043, 2022.

ZHU, L. et al. Modification of zeolite by metal and adsorption desulfurization of organic sulfide in natural gas. **Journal of Natural Gas Science and Engineering**, v. 69, p. 102941, 2019.

ZOU, M.; DONG, M.; ZHAO, T. Advances in Metal-Organic Frameworks MIL-101 (Cr). **International Journal of Molecular Sciences**, v. 23, n. 16, p. 9396, 2022.

ANEXO A – Tentativas de obtenção de compostos inéditos

Tabela 28 – Condições empregadas na síntese dos compostos inéditos que não foram descritas no texto.

(continua)

Amostra	Metal:Ligante/mmol:mmol	Base ou Ác. Modulador (mmol)	Solvente/ Volume (mL)	T (°C)/ t (h)	Metodologia	Observação
<i>H₂SDA</i>						
Al-H ₂ SDA.4-1	Al(NO ₃) ₃ ·9H ₂ O: H ₂ SDA/0,2:0,1	NaOH/0,1	DMF/5, EtOH/15	135/84	SV	Cristais formados na solução filtrada 4 meses após a reação
Zr- H ₂ SDA.1-1	Zr(OCl ₂)·8H ₂ O: H ₂ SDA /0,;0,2	AA/1	DMF/9	120/24	SV	Pó branco muito fino
Mg-H ₂ SDA.1-1	Mg(NO ₃) ₃ ·6H ₂ O: H ₂ SDA/0,2:0,2	AA/1	DMF/9	120/24	SV	Após 7 meses formou pó branco globular
<i>H₂TDC</i>						
MIL-53-TDC.7-1	Al ₂ O ₃ :H ₂ TDC/ 0,88:0,88	-	DMF/ 0,001	135/84	IL	Cristais incolores foram obtidos junto com um pó marrom

Tabela 29 – Condições empregadas na síntese dos compostos inéditos que não foram descritas no texto.

(continuação)

Zr-TDC.1-1	Zr(OCl ₂)·8H ₂ O: H ₂ TDC/0,2:0,2	-	DMF/10	120/24	SV	Gel branco com pontos opacos
Cr-TDC	Cr(NO ₃) ₃ ·9H ₂ O: H ₂ TDC / 0,5:0,5	-	DMF/1, MeOH/2	120/90	SV	Precipitado verde gelatinoso obtido na síntese foi separado e após 5 meses cristais verdes foram obtidos
<i>H₂ISO</i>						
Zr-ISO.1	Zr(OCl ₂)·8H ₂ O: H ₂ ISO/2:2	-	DMF/155	120/24	SV	Sólido branco gelatinoso
Mg-ISO.1-1	Mg(NO ₃) ₃ ·6H ₂ O: H ₂ ISO/0,2:0,2	AA/1	DMF/10	120/24	SV	Não formou produto
<i>H₃TRIM</i>						
Zr-TRIM.1-1	Zr(OCl ₂)·8H ₂ O: H ₃ TRIM/0,3:0,1	AF/2	DMF/4,5	120/48	SV	Sólido branco

Tabela 30 – Condições empregadas na síntese dos compostos inéditos que não foram descritas no texto.

(continuação)

Zr-TRIM.2-1	Zr(OCl ₂)·8H ₂ O: H ₃ TRIM/0,3:0,1	AF/0,5	DMF/1	120/48	SV	Sólido branco em quantidade insuficiente para caracterização
Zr-TRIM.3-1	Zr(OCl ₂)·8H ₂ O: H ₃ TRIM/0,3:0,1	-	DMF/1	120/48	SV	Sólido branco gelatinoso difícil de ser separado por centrifugação
Al-TRIM.1-1	Al(NO ₃) ₃ ·9H ₂ O: H ₂ SDA/0,8:1,2	-	H ₂ O/0,1	200/10	IL	Sólido solubilizou durante a lavagem indicando que não houve reação
Al-TRIM.2-1	Al(NO ₃) ₃ ·9H ₂ O: H ₂ SDA/0,3:0,2	-	H ₂ O/1 DMF/1	t.a	ML	Adição gota a gota do metal solubilizado em H ₂ O ao ligante solubilizado em DMF. Não formou produto
Cr-TRIM.1-1	Cr(NO ₃) ₃ ·9H ₂ O: H ₂ SDA/0,8:1,2	-	H ₂ O/0,1	200/10	IL	Sólido aglomerado solubilizou durante a lavagem indicando que não houve reação
Cr-TRIM.2-1	Cr(NO ₃) ₃ ·9H ₂ O: H ₂ SDA/0,8:1,2	-	H ₂ O/1	200/10	IL	Precipitado verde gelatinoso

Tabela 31 – Condições empregadas na síntese dos compostos inéditos que não foram descritas no texto.

(continuação)

Cr-TRIM.3-1	Cr(NO ₃) ₃ ·9H ₂ O: H ₂ SDA/0,8:1,2	-	H ₂ O/1	135/45 + 27 de resfriamento	SV	Precipitado verde escuro gelatinoso	
Cr-TRIM.4-1	Cr(NO ₃) ₃ ·9H ₂ O: H ₂ TRIM/0,4:0,6	-	H ₂ O/3 DMF/2	135/45 + 27 de resfriamento	SV	Precipitado verde escuro gelatinoso	
<i>H₂DTDB</i>							
Zr-DTDB.1-1	Zr(OCl ₂)·8H ₂ O: DTDB/1:1	H ₂	HCl/0,5	DMF/2	120/24	SV	Mistura de sólidos contendo cristais que solubilizaram na lavagem
Zr-DTDB.2-1	Zr(H ₃ CCOOH) _{4(aq)} : H ₂ DTDB/0,1:0,2	NaOH/0,4	DMF/10	120/24	SV	O sal do ligante foi preparado por agitação do H ₂ DTDB com NaOH por 4:30h. Uma mistura de sólido preto com gel branco foi obtida e descartada	
Zr-DTDB.2-1	Zr(H ₃ CCOOH) _{4(aq)} : H ₂ DTDB/0,2:0,2	-	DMF/10	120/24	SV	Uma mistura de sólido preto com gel branco foi obtida e descartada	
Al-DTDB.1-1	AlCl ₃ ·6H ₂ O: H ₂ DTDB/ 0,3:0,3	-	DMF/1 H ₂ O/2	120/24	SV	Sólido aglomerado branco foi lavado e caracterizado como amorfo por DRXP	

Tabela 32 – Condições empregadas na síntese dos compostos inéditos que não foram descritas no texto.

(continuação)

Mg-DTDB.1-1	Mg(NO ₃) ₂ ·6H ₂ O: H ₂ DTDB/0,2:0,2	-	DMF/1 H ₂ O/1	120/24+10 de resfriamento	SV	Formou precipitado branco quando H ₂ O, ao final da reação uma solução marrom foi obtida e armazenada, nenhum precipitado se formou
Mg-DTDB.2-1	Mg(NO ₃) ₂ ·6H ₂ O: H ₂ DTDB/0,1:0,1	-	EtOH/3 DMF/2	120/24	SV	Solução marrom foi obtida e armazenada, nenhum precipitado se formou
Mn-DTDB.1-1	Mn(H ₃ CCOOH) ₂ ·4H ₂ O: H ₂ DTDB/0,2:0,2	NaOH/0,4	H ₂ O/5 DMF/5	120/24	SV	O sal do ligante foi preparado por agitação H ₂ DTDB com NaOH por 4:30h. Um sólido preto foi obtido e descartado
Mn-DTDB.2-1	Mn(H ₃ CCOOH) ₂ ·4H ₂ O: H ₂ DTDB/0,2:0,2	-	DMF/10	120/24	SV	Um sólido preto foi obtido e descartado

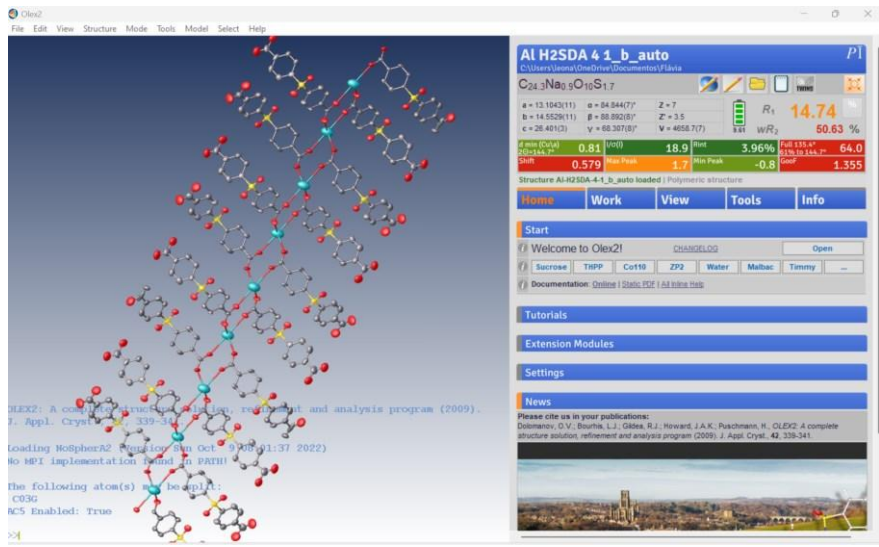
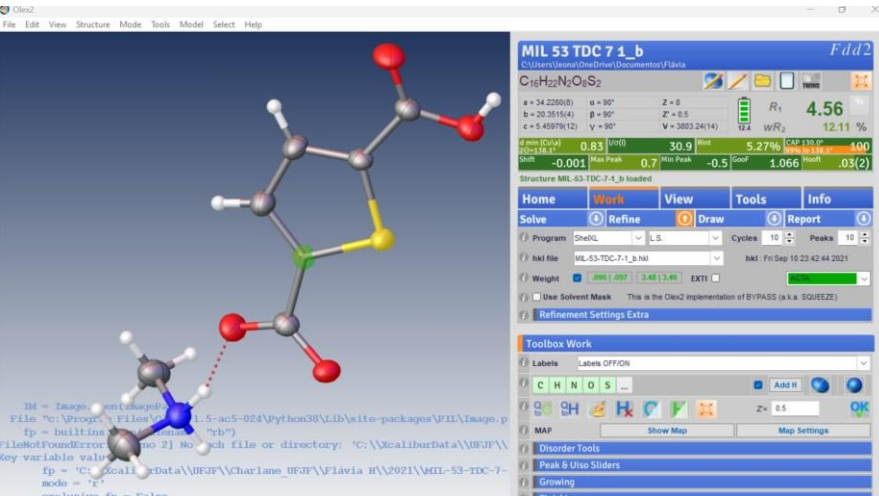
Fonte: Elaborada pela autora.

Legenda: SV = Síntese solvotérmica; IL = Síntese ILAG, realizada em estufa com quantidade mínima de solvente. ML = Mistura lenta. t.a = Temperatura ambiente.

ANEXO B – Resolução estrutural preliminar de compostos inéditos

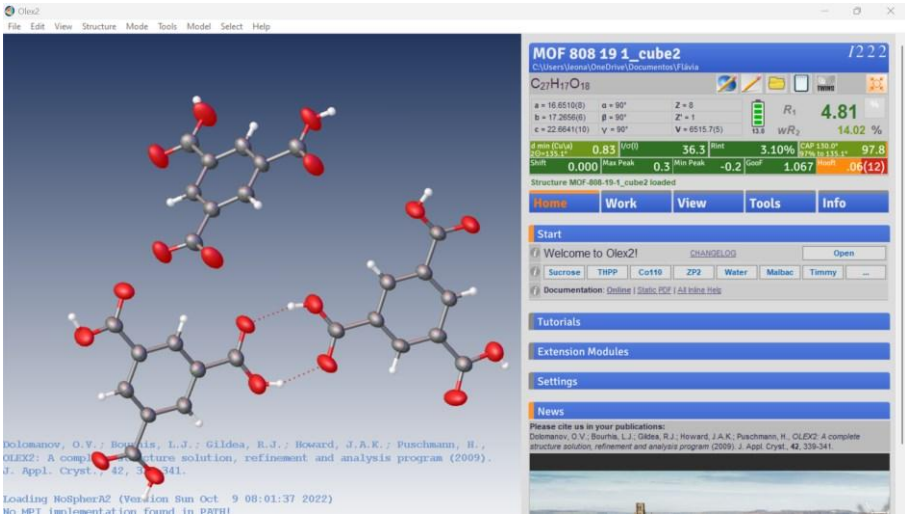
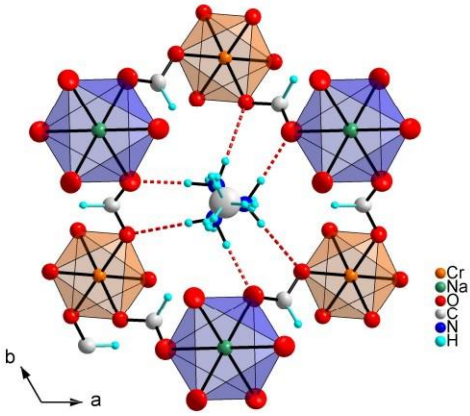
Quadro 3 – Dados preliminares de resolução estrutural dos compostos inéditos que não foram descritos.

(continua)

Amostra	Observações
Al-H ₂ SDA-4-1	<p>Polímero de coordenação 1D, porém a qualidade da medida foi muito baixa e a resolução estrutural não pôde ser finalizada.</p> 
MIL-53-TDC-7-1	<p>Apenas um cocrystal TDC e dimetilamina (proveniente da hidrólise do DMF).</p> 

Quadro 3 – Dados preliminares de resolução estrutural dos compostos inéditos que não foram descritos.

(continuação)

<p>MOF-808-19-1</p>	<p>Apenas o ácido trimésico.</p> 
<p>Cr-TDC</p>	<p>Polímero 3D de Cr/Na, com formiato (proveniente da descarboxilação do ácido).</p> <p>Reportado como raro polímero Cr-3D, com propriedades luminescentes em 2015 (https://sci-hub.hkvisa.net/10.1039/C5DT00060B)</p> 

ANEXO C – Atividades Complementares

Artigo publicado em periódico internacional referente ao trabalho desenvolvido na tese:



From the journal:
New Journal of Chemistry

Resistant, stable HKUST@MC composite for highly-efficient gas adsorptive desulfurization



[Flávia Heredia e Silva](#), [Leonã S. Flores](#), [Aline Farias Moreira da Silva](#), [Célia Machado Ronconi](#), [Alexandre Amaral Leitão](#) and [Charlane Cimini Corrêa](#)

Abstract

HKUST-1 is a well-known copper-based metal-organic framework (MOF), promising to be used in separation process, however their industrial usage remains confined due to the difficult handling and low mechanical stability when in a powder form. In this work, we have synthesized and analyzed mechanical properties of novel HKUST-1 shaped composites based on methylcellulose (MC) and poly(vinyl formal) (PVMF), using a simple and inexpensive extrusion technique. The composites were characterized by different techniques, such as Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR) and powder X-ray diffraction analysis (PXRD), which demonstrated that structure and crystallinity were not compromised by the shaping process. Mechanical properties were investigated by compressive strength measurements and scanning electron microscopy (SEM). The composite with methyl cellulose showed good mechanical resistance, with an average crushing strength value of 40 N. Nitrogen sorption measurement showed that the specific surface area reduction due to the shaping process for HKUST@MC was only 8.6 %. The greater hydrolytic stability after heat activation of HKUST@MC compared to pure MOF was also verified. The adsorptive capacity of HKUST@MC towards organosulfur compounds found in sour gas was evaluated in a desulfurization test using a realistic multicomponent gas mixture. HKUST@MC exhibiting a high efficiency to adsorb organosulfur, outperformed the benchmark sulfur adsorbent Norit RGM 3 in the adsorption of ethanethiol and dimethyl disulfide. Therefore, in this work we present a technically feasible and cost-effective method to produce a novel HKUST-1 shaped composite with good mechanical and water resistance preserving the MOF porosity and gas adsorption properties.



**34º ENCONTRO REGIONAL DA
SOCIEDADE BRASILEIRA DE QUÍMICA**

09 A 11 DE DEZEMBRO DE 2022 | BELO HORIZONTE - MG

CERTIFICADO

Certificamos que FLÁVIA HEREDIA E SILVA , CPF 09702821681, participou do minicurso LEVANDO TECNOLOGIAS DO LABORATÓRIO AO MERCADO: ESCALONAMENTO E MODELAGEM DE NEGÓCIO, com carga horária de 4 horas, ministrado por Rochel M. Lago (UFMG) e time Escalab, durante o XXXIV Encontro Regional da SBQ-MG, realizado no Centro de Atividades Didáticas I da UFMG, em Belo Horizonte, no período de 09 a 11 de dezembro de 2022.



Heveline Silva
*Presidente da Comissão Organizadora
Secretária Regional da SBQ-MG*



Celso de Oliveira Rezende Jr.
*Presidente da Comissão Científica
Vice-secretário Regional da SBQ-MG*



**34º ENCONTRO REGIONAL DA
SOCIEDADE BRASILEIRA DE QUÍMICA**

09 A 11 DE DEZEMBRO DE 2022 | BELO HORIZONTE - MG

CERTIFICADO

Certificamos que FLÁVIA HEREDIA E SILVA , CPF 09702821681, participou do XXXIV Encontro Regional da SBQ-MG, realizado no Centro de Atividades Didáticas I da UFMG, em Belo Horizonte, no período de 09 a 11 de dezembro de 2022.



Heveline Silva
*Presidente da Comissão Organizadora
Secretária Regional da SBQ-MG*



Celso de Oliveira Rezende Jr.
*Presidente da Comissão Científica
Vice-secretário Regional da SBQ-MG*





Certifico que

Flávia Heredia e Silva

participou do Mini-curso CARACTERIZAÇÃO DE CATALISADORES POR RESSONÂNCIA
MAGNÉTICA NUCLEAR (RMN) NO ESTADO SÓLIDO nos dias 15 a 17 de julho de 2020 com
carga horária de 10:30 horas.

A handwritten signature in blue ink, appearing to read 'Alexandre Barros Gaspar', is written over a horizontal line.

Alexandre Barros Gaspar
Supervisor da Regional 2 da SBCAT