

**CENTRO FEDERAL DE EDUCAÇÃO TECNOLÓGICA DE MINAS GERAIS
(CEFET-MG)**

NIRVANA CECILIA RIBEIRO

**REDE METALORGÂNICA DE ZIRCÔNIO E ÁCIDO TEREFTÁLICO: ROTA
SINTÉTICA VERDE E APLICAÇÃO NA ADSORÇÃO DE GASES**

**Belo Horizonte (MG)
2022**

NIRVANA CECILIA RIBEIRO

**REDE METALORGÂNICA DE ZIRCÔNIO E ÁCIDO TEREFTÁLICO: ROTA
SINTÉTICA VERDE E APLICAÇÃO NA ADSORÇÃO DE GASES**

Trabalho de conclusão de curso
apresentado como requisito parcial para a
obtenção do título de Bacharel em Química
Tecnológica.

Orientadora: Prof^a. Dr^a. Raquel Vieira
Mambrini.

Coorientadora: Prof^a. Dr^a. Patrícia Sueli de
Rezende.

CEFET-MG

Belo Horizonte (MG)

2022

NIRVANA CECILIA RIBEIRO

**REDE METALORGÂNICA DE ZIRCÔNIO E ÁCIDO TEREFTÁLICO: ROTA
SINTÉTICA VERDE E APLICAÇÃO NA ADSORÇÃO DE GASES**

**Trabalho de Conclusão de Curso do
Bacharelado em Química Tecnológica
CEFET-MG**

Belo Horizonte, 01 de julho de 2022

**Prof^a. Dr^a. Raquel Vieira Mambrini
(orientadora – CEFET-MG)**

**Prof^a. Dr^a. Patrícia Sueli de Rezende
(coorientadora – CEFET-MG)**

**Prof^a. Diana Quintão Lima
(avaliadora – CEFET-MG)**

**Prof. Patrícia Elizabeth Freitas
(avaliadora – IG-MG)**

DEDICATÓRIA

À ciência pública.

AGRADECIMENTOS

Este trabalho é proveniente de uma força coletiva, união daqueles que contribuíram para que tudo fosse trilhado – não conforme o desejado, mas-, com o objetivo de concluí-lo.

Primeiramente, gostaria de agradecer à minha avô Inês, que pode pagar minha prova para ingresso nos estudos. Espero, que no ‘lugar bom’ em que ela se encontra, o orgulho possa resplandecer. Dito isso, sigo para a base, minha mãe Lenice e meu pai André que simbolizam todo esse esforço, pois sem eles não alcançaria mais esta etapa. É nosso, obrigada! Agradeço também minhas outras mães: tia Dora e vó Nini pelo acolhimento, e minha madrinha, Márcia, que cuidará de mim em um futuro bem próximo. De maneira geral, sou muito agradecida pela família que tenho e pelo bem que me desejam.

Agradeço ao meu companheiro Gustavo por todo esse tempo de compreensão e parceria que formou a nossa família; embora eu compreenda que não foi fácil, saiba que sou grata por estar ao meu lado, e, por tudo que construímos antes e durante este curso. Logo, preciso incluir o meu amor, o Cascão.

Aos meus amigos da UEMG Divinópolis: Érica, Rayane, Raquel, Rafael, Paulo Roberto, Paulo Henrique, Viviane, Ana e Marcelo. Àqueles que precisei deixar para ter um outro sonho, obrigada pela amizade e receptividade durante o curso de Licenciatura em Química. À minha amiga novalimense, Luana.

Na academia agradeço à orientação da Raquel Mambrini, por novas perspectivas e horizontes da química. À Patrícia Rezende por sempre apoiar cada ideia de projeto que apresentei, para além de acompanhar minha jornada desde o curso Técnico em Meio Ambiente. O CEFET também me permitiu criar e estreitar laços, portanto, agradeço as amizades aqui trilhadas, principalmente da Ana Clara e da Nathália Gabriela.

À equipe CTNano, pelo apoio na realização deste trabalho e incentivo para permanência no meio acadêmico. Ana Flávia, Poliane e Leice: obrigada!

RESUMO

RIBEIRO, N. C.; MAMBRINI, R. V.; REZENDE, P. de S. Rede Metalorgânica de Zircônio e Ácido Tereftálico: Rota Sintética Verde e Adsorção de Gases.

A nova classe de materiais porosos conhecida como redes metalorgânicas, do inglês *metal-organic framework* (MOF), apresenta propriedades que possibilitam ampla empregabilidade acadêmica e industrial. Tais características como cristalinidade, tamanho de poros, estabilidade química e térmica e área superficial específica, salientam um panorama aplicável desse polímero de coordenação em catálise, armazenamento e condução de energia, remoção de corantes e metais tóxicos, afora usos farmacêutico e biomédico. A fim de remediar a problemática da poluição atmosférica, as MOFs se destacam para adsorção de gases poluentes, dentre eles o dióxido de carbono (CO₂), associado às mudanças climáticas com caráter emergencial, e a amônia gasosa (NH₃). Neste trabalho objetivou-se o preparo da rede de coordenação conhecida na literatura como UiO-66, que origina-se de ligações covalentes entre um metal, o zircônio, e uma ponte orgânica, nesse caso o ácido tereftálico como ligante orgânico. A rota de síntese ocorreu mediante uso do ácido tereftálico comercial sob agitação contínua no refluxo, utilizando cloreto de zircônio (ZrCl₄) e água como solvente para que pudesse estabelecer rota de síntese baseada nos princípios da Química Verde, assegurando, dessa maneira, a síntese mais segura mediante uso de reagentes menos tóxicos afora isenção da geração de subprodutos. Caracterizou-se posteriormente a MOF UiO-66 obtida por análise termogravimétrica (TGA), espectroscopia de absorção na região do infravermelho (FTIR), difração de Raios X e área superficial por modelagem matemática de Brunauer-Emmett-Teller (BET) e Barrett-Joyner-Halenda (BJH). Dessa forma, tornou-se possível a aplicação da UiO-66 sintetizada na adsorção dos gases CO₂ e NH₃, que mostrou-se efetiva quando comparada aos dados disponíveis na literatura, atingindo 114,24 mg g⁻¹ de CO₂ na UiO-66 pós-lavagem e 49,85 mg g⁻¹ de NH₃ na UiO-66 sintetizada.

Palavras-chave: redes metalorgânicas, UiO-66, ácido tereftálico, zircônio, adsorção, gases poluentes.

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

FIGURAS

| | |
|---|----|
| Figura 1 – Estrutura das MOFs minerais. A) Stepanovita natural de depósito de carvão em esquema aberto aniônico; B) Stepanovita em única camada metal-orgânica em steptanovita; C) Estrutura do mineral zhemchuzhnikovita..... | 4 |
| Figura 2 – Unidades secundárias de construção (SUBs). A) <i>paddle-wheel</i> binuclear; B) ampulheta trinuclear; C) prisma trinuclear; D) cubo tetranuclear; E) octaedro tetranuclear. | 5 |
| Figura 3 – Alguns ligantes comumente utilizados na obtenção das MOFs..... | 7 |
| Figura 4 – MOF-5: $[Zn_4O(COO)_6]$ | 8 |
| Figura 5 – Tipos de isotermas de adsorção. | 10 |
| Figura 6 – Estruturas de diferentes gerações após remoção de molécula ou íon dos poros. | 11 |
| Figura 7 – UiO-66: A) Estrutura unitária; B) Tamanho do poro primário (alaranjado) e poro secundário (verde)..... | 15 |
| Figura 8 – Estrutura da UiO-66. A) Tetraédrica; B) Octaédrica; C) União das duas estruturas..... | 16 |
| Figura 9 – Separação de gases nas redes. | 17 |
| Figura 10 – Emissões cumulativas de CO ₂ e futura forçante radiativa não-CO ₂ determinam a probabilidade de limitar o aquecimento a 1,5 °C. | 21 |
| Figura 11 – Montagem para refluxo..... | 23 |
| Figura 12 – Estrutura para adsorção de CO ₂ | 25 |
| Figura 13 – Estrutura para adsorção de NH ₃ | 26 |
| Figura 14 – Coordenação do ZrCl ₄ com o 1,4-BDC. | 28 |
| Figura 15 – Resultados das rotas de síntese: A) Síntese sem agitação; B) Síntese com agitação e correção do pH; C) Síntese com agitação e sem correção de pH..... | 29 |
| Figura 16 – Curva TG, em ar sintético, da UiO-66 sintetizada..... | 31 |
| Figura 17 - FTIR: H ₂ BDC, precursor de Zr (ZrCl ₄), UiO-66 sintetizada e UiO-66 após lavagem e ativação..... | 32 |
| Figura 18 – Padrão de difração de raio X: A) UiO-66 sintetizada e B) H ₂ BDC..... | 33 |
| Figura 19 – Padrão de DRX para UiO-66. | 34 |
| Figura 20 – Isoterma de adsorção de N ₂ : A) UiO-66 sintetizada; B) UiO-66 lavada e ativada..... | 36 |
| Figura 21 – Adsorção de CO ₂ na UiO-66 sintetizada e UiO-66 lavada e ativada..... | 38 |

Figura 22 – Adsorção de NH_3 na UiO-66 sintetizada e UiO-66 lavada e ativada..... 39

QUADROS

Quadro 1 – Dimensionalidade das MOFs e exemplos. 9

Quadro 2 – Diferentes tipos de MOF e aplicações..... 13

LISTA DE TABELAS

| | |
|--|----|
| Tabela 1 – Resultados BET para UiO-66 sintetizada e UiO-66 lavada e ativada. | 35 |
|--|----|

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

| | |
|-----------------------|---|
| ATR | Refletância Total Atenuada |
| BDC/BDC ²⁻ | Tereftalato |
| BET | Brunauer-Emmett-Teller |
| BJH | Barrett-Joyner-Halenda |
| D | Dimensão |
| DMF | N,N-dimetilformamida |
| DRX | Difração de Raios X |
| FISPQ | Ficha de Informação de Produtos Químicos |
| FTIR | Espectroscopia de absorção na região do infravermelho |
| GEE | Gases do Efeito Estufa |
| GO | Óxido de grafeno |
| H ₂ BDC | Ácido tereftálico |
| HPAs | Hidrocarbonetos Policíclicos Aromáticos |
| IMA | Associação Mineralógica Internacional |
| IPCC | Painel Intergovernamental sobre Mudanças Climáticas |
| IUPAC | União Internacional da Química Pura e Aplicada |
| M | Metal |
| MBB | <i>Single-metal-ion-based molecular building block</i> |
| MOF | <i>Metal-Organic Frameworks</i> (rede metalorgânica) |
| MP | Material Particulado |
| N° | Número |
| P. A. | Para análise |
| p/p ₀ | Unidade de pressão utilizada na análise BET |
| Pcu | <i>Primitive cubic unit</i> |
| pH | Potencial hidrogeniônico |
| RCSR | <i>Reticular Chemistry Structure Resource</i> |
| Ref | Referência |
| SUBs | <i>Secondary Building Units</i> |
| TGA | Análise termogravimétrica |
| T _{offset} | Temperatura final referente à análise termogravimétrica |
| T _{onset} | Temperatura inicial referente à análise termogravimétrica |
| Zr-MOFs | Redes Metal-orgânicas a base de zircônio |

Zr/BDC

MOF de zircônio e tereftalato

SUMÁRIO

| | |
|---|-----------|
| 1 INTRODUÇÃO | 1 |
| 2 OBJETIVOS | 2 |
| 2.1 Objetivo Geral..... | 2 |
| 2.2 Objetivos Específicos..... | 2 |
| 3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA | 3 |
| 3.1 Redes metalorgânicas..... | 3 |
| <i>3.1.1 Definição e características das MOFs</i> | <i>3</i> |
| <i>3.1.2 Aplicação geral das redes metalorgânicas.....</i> | <i>12</i> |
| 3.2 Relação metal-ligante | 13 |
| <i>3.2.1 Zr-MOFs</i> | <i>14</i> |
| <i>3.2.1.1 UiO-66.....</i> | <i>14</i> |
| 3.3 Métodos de adsorção de gases..... | 16 |
| <i>3.3.1 Adsorção de gases em MOFs</i> | <i>16</i> |
| <i>3.3.2 Gases poluentes: características da amônia e dióxido de carbono.....</i> | <i>18</i> |
| <i>3.3.2.1 Amônia</i> | <i>18</i> |
| <i>3.3.2.2 Gás carbônico</i> | <i>19</i> |
| 4 MATERIAIS E MÉTODOS | 22 |
| 4.1 Materiais | 22 |
| <i>4.1.1 Reagentes</i> | <i>22</i> |
| 4.2 Métodos | 22 |
| <i>4.2.1 Rota de síntese da MOF UiO-66</i> | <i>22</i> |
| <i>4.2.2 Tratamento da MOF sintetizada</i> | <i>23</i> |
| <i>4.2.3 Caracterização e delineamento de dados</i> | <i>24</i> |
| <i>4.2.3.1 Análise Termogravimétrica (TGA)</i> | <i>24</i> |
| <i>4.2.3.2 Espectroscopia de Absorção na Região Infravermelho (FTIR).....</i> | <i>24</i> |
| <i>4.2.3.3 Difração de Raio-X (DRX).....</i> | <i>24</i> |
| <i>4.2.3.4 Análise Superficial Específica (BET) e Volume de Poros (BHJ).....</i> | <i>24</i> |
| <i>4.2.4 Adsorção de gases</i> | <i>24</i> |
| <i>4.2.4.1 Adsorção de CO₂</i> | <i>24</i> |
| <i>4.2.4.2 Adsorção de NH₃</i> | <i>25</i> |
| 5 RESULTADOS E DISCUSSÃO | 27 |
| 5.1 Rota de síntese..... | 27 |
| 5.2 Caracterização do produto de síntese..... | 30 |

| | |
|--|-----------|
| <i>5.2.1 Análise termogravimétrica</i> | 30 |
| <i>5.2.2 Espectroscopia de absorção na região do infravermelho</i> | 31 |
| <i>5.2.3 Difração de raios X</i> | 33 |
| <i>5.2.4 Análise de superfície: BET e BJH</i> | 34 |
| 5.3 Aplicação na Adsorção de Gases | 37 |
| 6 CONCLUSÃO | 41 |
| REFERÊNCIAS | 42 |

1 INTRODUÇÃO

As Redes Metalorgânicas (MOFs), em inglês *Metal-Organic Frameworks*, são definidas pela União Internacional de Química Pura e Aplicada (IUPAC) como “redes de coordenação com ligantes orgânicos contendo cavidades potencialmente vazias” (2009), popularizado previamente por Yaghi e colaboradores de 1999 a 2005. Esta classe de polímeros de coordenação apresenta, predominantemente, ligação covalente entre metal-ligante orgânico (FREM et al., 2018), que evidencia características bastante atrativas ao mercado de inovações, como cristalinidade, área superficial específica favorável, poros controlados, estabilidade térmica e química, que permitem multifárias aplicações (FREM et al., 2018; LI et al., 199; IUPAC, 2009; PHILIPP, 2017).

O Antropoceno, nova era geológica discutida entre os cientistas, emerge nas problemáticas oriundas da globalização, explicitando a influência do homem sobre os ciclos de funcionamento do ecossistema, que traz à tona a relação do aumento de gases na atmosfera originado de fontes antropogênicas. Alguns desses gases causam efeitos deletérios à saúde de forma direta, enquanto outros intensificam mudanças climáticas que, consecutivamente, acentuam os problemas ambientais e de saúde pública (ARTAXO, 2014; TAN, 2017), como os gases de efeito estufa (GEE), principalmente o gás carbônico (CO_2) (ARTAXO, 2014; IPCC, 2019; TAN, 2017), e demais gases tóxicos como a amônia gasosa (NH_3) (SILVA, 2015).

Em prol da sustentabilidade, organizações públicas de abrangência mundial passaram a debater as consequências graves geradas pela poluição atmosférica, verificados cientificamente pelo Painel Intergovernamental sobre Mudanças Climáticas (IPCC). Assim, a demanda por tecnologias, preferencialmente limpas, que indagam a eficiência quanto à seletividade de gases adsorvidos e sua reutilização, tem se intensificado, a qual busca-se incessantemente a minimização da disponibilidade de poluentes na atmosfera.

A versatilidade funcional das MOFs se equipara à relevância científica para a área de materiais, visto que os sítios ativos também podem ser utilizados para fins de captura e armazenamento de gases poluentes. Neste trabalho, o preparo da MOF de zircônio e tereftalato, proveniente do ácido tereftálico, foi conduzido via rota de síntese com métodos verdes. A MOF foi caracterizada e testada como adsorvente de gases poluentes como o CO_2 e a NH_3 .

2 OBJETIVOS

2.1 Objetivo Geral

Sintetizar e caracterizar uma rede metalorgânica a partir de zircônio e ácido tereftálico, e testar a rede em adsorção de gases poluentes.

2.2 Objetivos Específicos

- Sintetizar, através de rota de síntese verde, uma rede metalorgânica UiO-66 à base de zircônio (Zr) e tereftalato (BDC);
- Caracterizar a MOF sintetizada por análise termogravimétrica, espectroscopia de absorção na região do infravermelho, difração de raios X e análise de área superficial específica;
- Testar o material como adsorvente de gases poluidores como gás carbônico e amônia;
- Comparar resultados obtidos com outros trabalhos da literatura.

3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1 Redes metalorgânicas

3.1.1 Definição e características das MOFs

As redes metalorgânicas (MOFs) são uma nova classe de materiais avançados que apresentam propriedades físico-químicas peculiares, dentre as quais podem-se citar alta área superficial, cristalinidade, porosidade permanente e sítios ativos abundantes, o que permite variadas aplicações. Vê-se na literatura um crescente interesse no uso desses materiais, cuja base se dá pela interação, ácido-base de Lewis, entre íons metálicos e ligantes orgânicos. A maioria das MOFs são produzidas em laboratórios, entretanto, encontram-se naturalmente disponível em dois minerais: *stepanovita* e *zhemchuzhnikovita* (FREM et al., 2018).

Os minerais, *stepanovita* e *zhemchuzhnikovita*, foram descobertos em uma mina de depósitos de carvão. Assim, mesmo disponíveis por processos geológicos naturais, são minerais de difícil acesso, uma vez que seu ambiente é muito incomum; geralmente, estão disponíveis na Rússia e Sibéria. A similaridade das características mineralógicas com as MOFs foi descoberta pelo cientista e professor Tomislav Friščić, no Canadá em 2010, que primeiramente comparou o mineral artificialmente, em laboratório, e por fim, com ajuda de colaboradores comprovou a estrutura química natural como de uma rede metal-orgânica (FREM et al., 2018; IMA, 1967; HUSKIĆ et al., 2016; NEVES et al., 2008; TORRES, 2021; SCHOM et al., 2021).

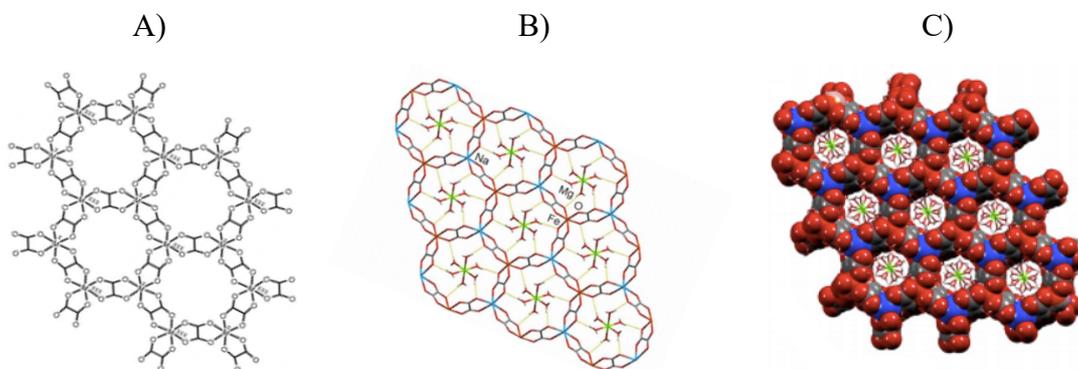
O mineral *stepanovite*, etimologicamente nomeada com o nome do geólogo Pavel Ivanovich Stepanov, foi identificado em 1953. Sua morfologia dá-se em grãos xeromorfos, que, apresentam em sua composição óxidos de: carbono, ferro, magnésio e sódio. Conforme o *International Mineralogical Association* (IMA), possui fórmula química: $\text{NaMgFe}(\text{C}_2\text{O}_4)_3 \cdot 8\text{-}9\text{H}_2\text{O}$, para o mineral natural. Já para o material sintético, têm-se: $\text{Na}[\text{Mg}(\text{H}_2\text{O})_6][\text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4)_3] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, validado em 1959 (FREM et al., 2018; IMA, 1967; HUSKIĆ et al., 2016; NEVES et al., 2008; TORRES, 2021; SCHOM et al., 2021).

Analogamente, o mineral *zhemchuzhnikovita* também se classifica como mineral do grupo especial, cuja composição contém alumínio para além dos óxidos componentes da *stepanovita*, seu mineral isoestrutural. Descoberto por Yuri Apollonovich Zhemchuzhnikov, o material natural de fórmula química $\text{NaMgAl}(\text{C}_2\text{O}_4)_3 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ foi publicado pela primeira vez em 1963. Todavia, o material sintético apresenta formulação: $\text{Na}[\text{Mg}(\text{H}_2\text{O})_6][\text{Al}_{0,55}\text{Fe}_{0,45}(\text{C}_2\text{O}_4)_3] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, aprovado pelo IMA (KNIPOVICH,

KOMKOV, NEFEDOV, 1963; SCHOM et al., 2021). Em concordância com a enciclopédia *Mineralienatlas* (2021), Stefan Schom e demais autores descrevem a variação no percentual de alumínio e ferro do material sintético, sendo 0,75 e 0,25, respectivamente. Ademais, a hidratação do material natural pode apresentar-se com oito ou nove moléculas de água (KNIPOVICH, KOMKOV, NEFEDOV, 1963; SCHOM et al., 2021).

Após aceitação do IMA, os raros minerais ainda se mostram como base de estudos. Porém, Huskić e colaboradores (2016) apresentaram a estrutura dos cristais isométricos com diâmetro de aproximadamente 0,05 mm, podendo então, ser comparado à MOF aberta de oxalato aniônicos, bi ou tridimensional. Dessa maneira, são explicitadas a estrutura da stepanovita natural e artificial e da estrutura cristalina da zhemchuzhnikovita na Figura 1.

Figura 1 – Estrutura das MOFs minerais. A) Stepanovita natural de depósito de carvão em esquema aberto aniônico; B) Stepanovita em única camada metal-orgânica em stepanovita; C) Estrutura do mineral zhemchuzhnikovita.



Fonte: Adaptado de HUSKIĆ et al., 2016.

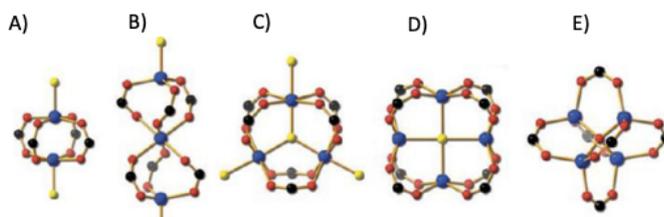
A complexação decorrente do auto arranjo de íons metálicos e ligantes orgânicos polipróticos, geralmente multidentados, resulta em um polímero de coordenação conhecido como MOF, uma rede híbrida metalorgânica. As ligações predominantemente covalentes formam a unidade de construção secundária – *Secondary Building Units* (SUBs), cujo desenvolvimento une os complexos e os íons, a fim de gerar o material poroso de interesse. Essa unidade modular de construção explicita a coordenação do metal mediante geometria característica do centro metálico, que, portanto, define o modo de

coordenação (BRAZÃO et al., 2020; FREM et al., 2018). Quando possui centro metálico único, torna-se um bloco de construção com metal molecular chamado *single-metal-ion-based molecular building block* (MBB).

Em outros casos, há os *clusters* (aglomerados) metálicos que originam os “nós”, enquanto o ligante (*linker*), que cede elétrons, forma as “hastes”. A haste mais comum encontrada na literatura, *paddle-wheel*, consiste na ligação entre dois átomos metálicos e quatro grupos carboxílicos, cujos dois oxigênios provenientes do grupo funcional formam uma ponte com os átomos metálicos. Ademais, encontram-se variações de unidades secundárias conforme o número de núcleos metálicos e o número de carbonos presentes, estes então, denominam os pontos de extensão (BRAZÃO et al., 2020; FREM et al., 2018).

Na Figura 2 pode-se ver distintas SUBs: *paddle-wheel* binuclear, ampulheta trinuclear, prisma trinuclear, cubo tetranuclear, e octaedro tetranuclear. Os pontos esféricos representam os átomos do composto, assim, os átomos de carbono apresentam-se como círculos pretos, os átomos de oxigênio atribuem-se ao vermelho, já o metal mostra-se em azul, e os demais constituintes da molécula estão em amarelo.

Figura 2 – Unidades secundárias de construção (SUBs). A) *paddle-wheel* binuclear; B) ampulheta trinuclear; C) prisma trinuclear; D) cubo tetranuclear; E) octaedro tetranuclear.

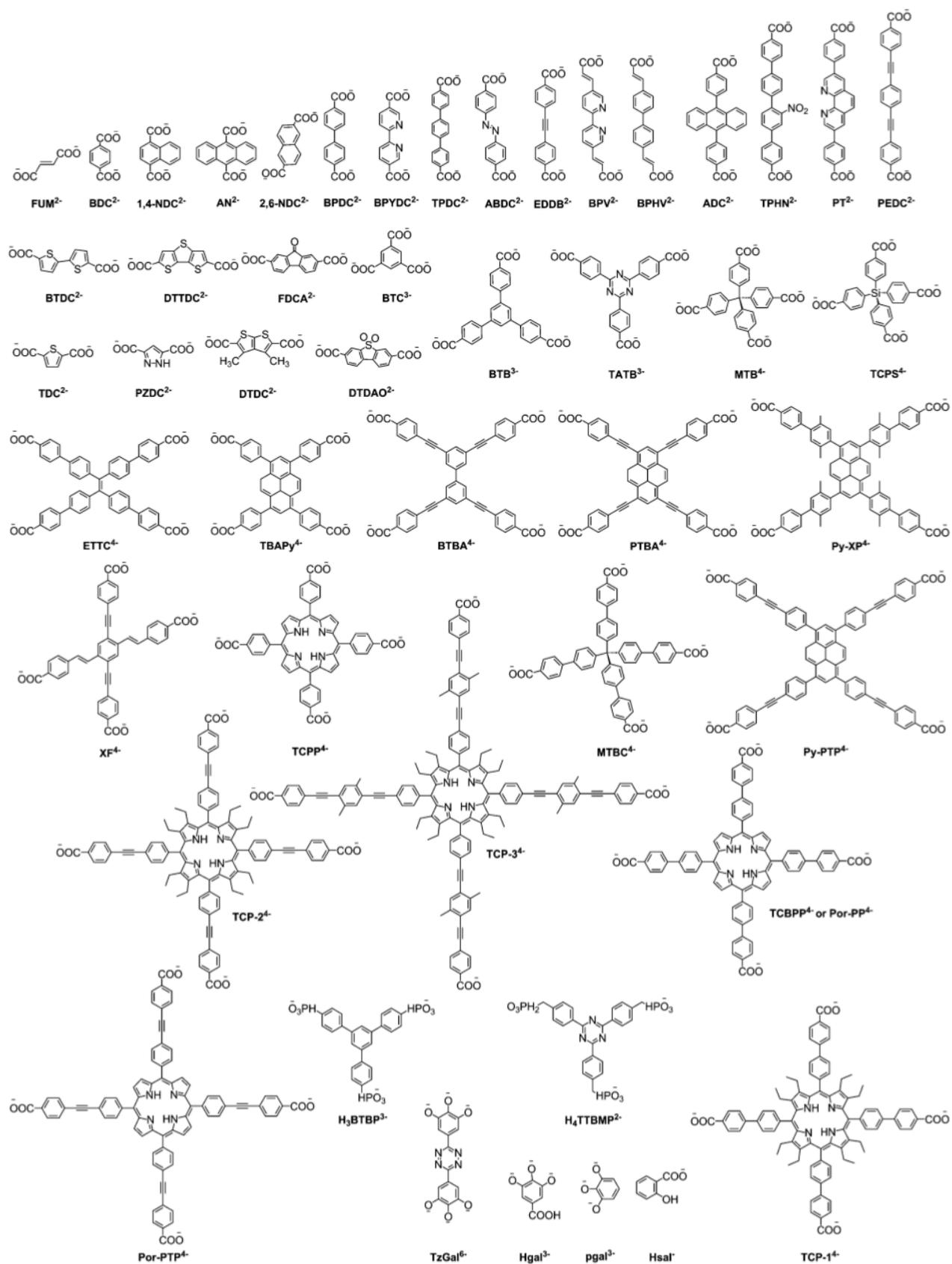


Fonte: Adaptado de ZAO et al., 2010. Copyright 2010 American Chemical Society.

Ressalta-se que a primeira relação conceitual do termo SUB se refere às zeólitas e sua geometria. Mas, com o conceito quimicamente limitado dos “*zeotypes*”, logo adequou-se para as redes metalorgânica a fim de potencializar o material (RAMOS, TANASE, ROTHENBERG, 2014), pois para eficiência estrutural o ligante deve apresentar-se corretamente no interior do material (FREM et al., 2018). Dessa maneira, o ligante orgânico utilizado na síntese desempenha um papel importante para a dimensão e geometria da MOF desejada, além de ser diretamente relacionado às propriedades eletrônicas do sítio ativo.

O ligante comumente utilizado é o ácido tereftálico (H_2BDC) nomenclatura comercial para 1,4-benzoldicarboxílico, porém, nota-se rotas de sínteses com biperidina, ácido trimésico, fumarato e outros, conforme Figura 3 (JEREMIAS, 2014; RAMOS, TANASE, ROTHENBERG, 2014).

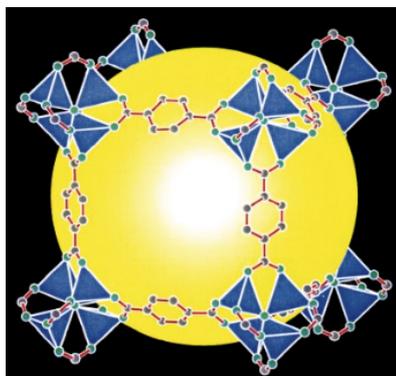
Figura 3 – Alguns ligantes comumente utilizados na obtenção das MOFs.



Fonte: BAI et al., 2016.

Frem et al. (2018) relatam que o desenvolvimento processual das MOFs teve início com a síntese reticular, desenvolvido pelos pioneiros Omar Yaghi e colaboradores em 1999. Este trabalho resultou na MOF-5 de composição $[Zn_4O(COO)_6]$, cuja estrutura em célula única, *primitive cubic unit (pcu)*, conta com o tereftalato (BDC) de haste e zinco como metal. Os clusters de ZnO_4 são evidenciados na extremidade da molécula em cor azul e verde (Figura 4) (FREM et al., 2018; RAMOS, TANASE, ROTHENBERG, 2014; LI et al., 1999).

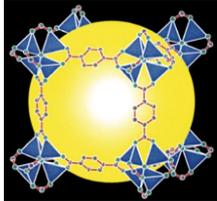
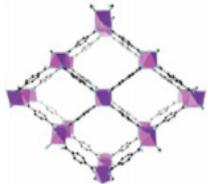
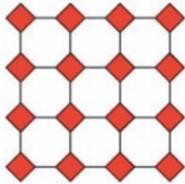
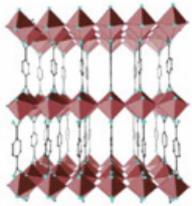
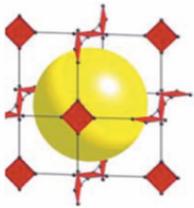
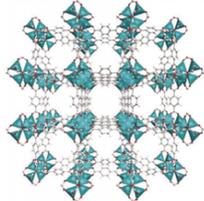
Figura 4 – MOF-5: $[Zn_4O(COO)_6]$.



Fonte: Adaptado de LI et al., 1999.

As topologias básicas das redes, *default nets*, são limitadas quanto à geometria molecular. Apesar dessa condição, o *Reticular Chemistry Structure Resource (RCSR)*, banco de dados para rede de cristal, dispõem de quatro dimensionalidades. Dessa maneira, descrevem os poros interconectados ou isolados, e, 135 estruturas que contemplam moléculas amorfas, ou seja, de estrutura 0-dimensão (0D), 11 estruturas de uma dimensão (1D) normalmente com formato de filamento, 200 que correspondem à estrutura planar de duas dimensões (2D) e 2930 com rede tridimensional (3D) de porosidade controlada pela interação química (RAMOS, TANASE, ROTHENBERG, 2014; RCSR, 2021). Para melhor compreensão, encontram-se no Quadro 1 as dimensões esquemáticas e exemplos reais de suas MOFs correspondentes.

Quadro 1 – Dimensionalidade das MOFs e exemplos.

| Dimensão (D) | Estrutura esquemática | Exemplo de MOF correspondente à estrutura |
|--------------|---|--|
| 0D |  | MOF-5 $Zn_4(BDC)_3$  |
| 1D |  | MIL-53 $[(Al, Ga)(OH)(BDC)]$  |
| 2D |  | MIL-71 $[V_2F_2(OH)_2(BDC) \cdot (solv)_x]$  |
| 3D |  | MOF-5 $Zn_4O(CO_2)_6$ Aglomerado octaédrico  |

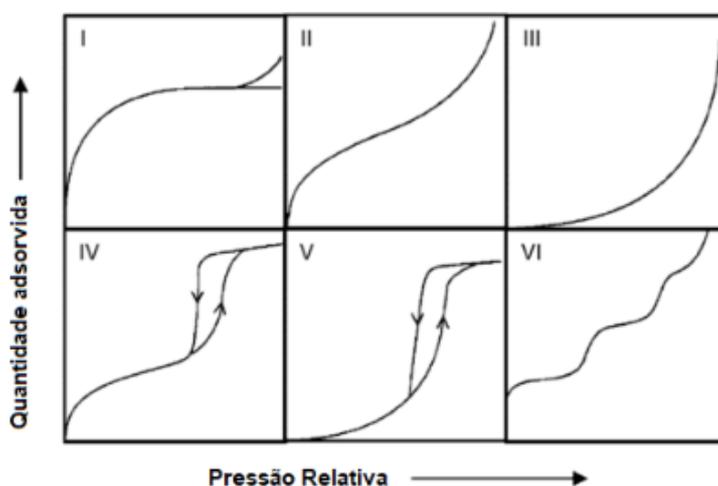
Fonte: Adaptado de FÉREY, 2007; FREM et al., 2018; JEREMIAS, 2014; LI et al., 1999; LIU et al., 2016; O'KEEFFE et al., 2008.

Essa classe de materiais inorgânicos apresenta baixa densidade, área superficial atraente para processos de adsorção, somada à estabilidade térmica e química. Além de cristalinidade e porosidade, que correlacionam a funcionalização dos sítios ativos presentes na molécula (FREM et al., 2018). Apesar da similaridade com a zeólita, que apresenta microporos (5 a 20 Å) e os silicatos com mesoporos (20 A 500 Å), de acordo com a classificação IUPAC, as MOFs diferem-se pelas peculiaridades da variação do

tamanho dos poros através do controle de reagentes, temperatura, rota de síntese, e ativação (FERREIRA, 2018; PALHARES, 2020).

A geometria molecular contribui para o desenvolvimento de poros, assim como, deformações e rotações do ligante. Quando tal característica se une à área superficial favorável, desencadeiam materiais potencialmente aplicáveis aos processos químicos e físicos, em escala de bancada e industrial. Mensuram-se os poros pelas distintas isotermas (Figura 5) resultantes do método de cálculo superficial de *Brunauer-Emmett-Teller* (BET) com nitrogênio a 77 K, temperatura e pressão constantes (OLIVEIRA, 2019), e volume de poros de *Barrett-Joyner-Halenda* (BJH).

Figura 5 – Tipos de isotermas de adsorção.



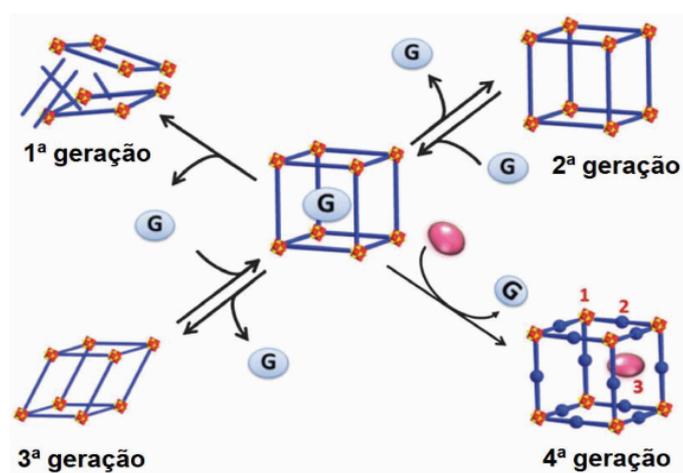
Fonte: IUPAC; PALHARES, 2020.

Observam-se as isotermas como sólidos, sendo que a do tipo I apresenta microporosidade mediante monocamada, a II depende dos pontos de inflexão da curva para definir se não contém poros ou macroporos, a III e V mostram-se com afinidade maior entre outras moléculas que pelo adsorvente-adsorbato. A IV manifesta-se com mesoporos e superfície pouco variável, por fim, a VI não exibe superfície uniforme sem poros. Apesar da classificação dos poros tender amplamente aos microporos (RCSR, 2021), torna-se relevante compreender as isotermas de Langmuir, identificadas na **Figura 5** como isotermas de adsorção I, IV e V. Isotermas dessa classificação, apresentam monocamada de superfície homogênea com sítios ativos de energias iguais, e, não há interação entre os adsorbatos absorvidos, permitindo assim, dessorção (GOMES, 2011; GREEG, SING, 1982; JEREMIAS, 2014). As demais, II, III e VI são perfiladas conforme

modelagem BJH (FERREIRA, 2018; PALHARES, 2020). Concluindo, dessa forma, que os poros se tornam ajustáveis mediante variações de ligantes, metais, e métodos de síntese.

Atendendo à classificação e definição de poros e isotermas torna-se possível compreender as gerações de MOF como polímeros de coordenação otimizados. A rede de primeira geração não apresenta flexibilidade dinâmica, uma vez que ao retirar o solvente do sistema, a estrutura entra em colapso. Essas eram as redes que deram início ao amplo conceito. Outrossim, a MOF de segunda geração, mostra-se rígida com poro relativamente grande, e após a saída da molécula atuante, a porosidade permanece em função do solvente (FREM et al., 2018; LIANG et al., 2017; RAMOS, TANASE, ROTHENBERG, 2014). Em sequência da evolução dos materiais, têm-se a MOF de terceira geração, cuja flexibilidade torna-se um ponto diferencial das demais, definindo, portanto, as *breathing MOFs*, que afirma assim, a flexibilidade do poro e reversibilidade. Posteriormente, a topologia passa a ser inalterada no pós-síntese, viabilizando a funcionalização e especiação dos sítios ativos. À vista disso, define-se a quarta geração das MOFs. As gerações podem ser observadas na Figura 6, em que a coloração azul das linhas representa o ligante, as SUBs encontram-se em vermelho, e por fim, na cor rosa, a espécie de interesse (FREM et al, 2018; RAMOS, TANASE, ROTHENBERG, 2014).

Figura 6 – Estruturas de diferentes gerações após remoção de molécula ou íon dos poros.



Fonte: FREM et al., 2018.

3.1.2 Aplicação geral das redes metalorgânicas

Duan e colaboradores (2021) evidenciam a necessidade por tecnologias em prol da redução e mitigação da disposição de poluentes na atmosfera. Logo, a busca por novas soluções resulta em diversos estudos aplicáveis a tal problemática.

Wang et al. (2021) mostraram como os avanços da indústria contribuíram intensamente para a presença do dióxido de carbono na atmosfera. Sabe-se que a discussão internacional a respeito do CO₂ afirma a calamidade atual que reforça o desequilíbrio energético, alteração na disponibilidade de biomassa, o aquecimento global, bem como, degradação da qualidade de vida e bem-estar populacional. Concomitantemente, o desenvolvimento de materiais favoráveis à captura de demais gases poluentes cresce exponencialmente (DUAN et al., 2021), e na perspectiva de uso de materiais porosos, as MOFs permitem armazenar em suas cavidades, gases e, também, líquidos (FREM et al., 2018).

Percebe-se, portanto, que o maior número de estudos disponíveis na literatura sobre MOFs referem-se à captura de CO₂ (WANG et al., 2021). Portanto, Tan e colaboradores (2014) indicaram que MOFs com ácidos carboxílicos como ligante tendem a apresentar sensibilidade à água, o que então, afirma boa resistência a hidrólises; característica que acresce à aplicação de adsorção de gases. Assim, MOFs como a MOF-74 e suas variações (M-MOF-74), sem hidratação, são capazes de capturar dióxido de carbono atmosférico. Quando este material apresenta M=Mg, resulta na rede Mg-MOF-74, de composição [Mg₂(dobdc)], cuja parte orgânica é o ácido 2,5-dihidroxibenzenodicarboxílico, favorável à adsorção volumétrica e gravimétrica de CO₂ (TAN et al., 2014). Para além da MOF-74, a HKUST-1, MIL-100 e MIL-101 também são efetivas nesse processo de captura gasosa, e quando os ligantes envolvidos são baseados em nitrogênio, enxofre e oxigênio-heterocíclicos nota-se maior eficiência (DUAN et al., 2021).

As características físico-químicas das redes metalorgânicas ultrapassam a idealidade porosa, a qual salientam um panorama favorável ao armazenamento e adsorção de gases, à funcionalização de moléculas, estabilidade e extração de água atmosférica, assim como a conversão energética, e uso em supercapacitores e sensores. As redes metalorgânicas também são aplicáveis à catálise heterogênea, degradação de poluentes por fotocatalise, afora uso farmacêutico e biomédico (ALLENDORF, STAVILA, 2014; DUAN et al., 2021). Destarte, no Quadro 2 são apresentados exemplos de aplicação de diferentes tipos de MOF, assim como sua respectiva nomenclatura.

Quadro 2 – Diferentes tipos de MOF e aplicações.

| MOFs | Aplicação |
|---|--|
| MIL-53, MOF-905 | Células e tanques combustíveis a partir do H ₂ |
| Y-MOF | Amostrador/sensor para identificação de H ₂ S e NH ₃ |
| HKUST-1 | Amostrador/sensor para identificação de orgânicos voláteis, umidade e vapor de água. |
| MOF-74, Mg-MOF-73 | Identificação de CO ₂ |
| MFM-300, Mg-MOF-73 | Mitigação de emissão gasosas (CO ₂ e NO ₂) |
| Mg-MOF, IRMOF-10, ZIF-8 | Catálise heterogênea |
| UiO-67, Co-ZIF-9, NH ₂ -UiO-66 | Fotocatálise |
| ZIF-8, Nano-MOF, ZIF-90 | Medicina |
| MOF-841, MOF-801 | Extração de água atmosférica |
| MOF-5 | Extração de HPAs e compostos fenólicos |
| ZIF-67, Cu-MOF | Armazenamento e condução de energia |
| MOF-Magnética de Fe/Cu | Remoção de corantes e metais |

Fonte: Adaptado de BAI et al., 2016; DUAN et al., 2021; FERREIRA, 2018; FREM et al., 2018; WANG et al., 2021; XIAO et al., 2018.

3.2 Relação metal-ligante

Silva e colaboradores (2015) reiteram que na literatura pode-se encontrar redes oriundas dos metais de transição, metais alcalino-terrosos, e, até redes a partir dos lantanídeos. Para a formação da rede, os ligantes orgânicos devem ser polifuncionais na iminência de ligarem-se aos sítios reativos dos metais, pois, logo nota-se que a parte doadora normalmente origina-se do nitrogênio ou oxigênio; uma vez que as moléculas orgânicas frequentemente utilizadas contém grupos: piridil, ciano, carboxilatos, fosforados, éteres e poliaminas (Figura 3 – p. 8).

Deste modo, as características porosas e seletivas que tornam este material atrativo à pesquisa relacionam-se analogamente à escolha do centro metálico, assim como a interação preferencialmente covalente com o ligante, sob condições de rota sintética previamente estabelecida (OLIVEIRA, 2019; SILVA et al., 2015). Mas, compreende-se as dificuldades de se desenvolver e aplicar este tipo de material inorgânico, tendo em vista que os centros metálicos se mostram em demasiada variação, tal qual a disponibilidade

de ligantes. Essas diferenças químicas são evidenciadas principalmente pelo raio atômico, estado de oxidação, e a densidade de carga do íon metálico (BAI et al., 2016), fora, as extensões de ligações com as trocas dos ligantes orgânicos. Tais pontos inferem na excelência da matriz que se busca.

3.2.1 Zr-MOFs

O zircônio (Zr), metal de transição presente na família 4B, apresenta características como baixa reatividade (SILVA, 2001), resistência ao ataque ácido e à corrosão (LEE, KIM, AHN, 2013), e adequação às modificações bruscas de temperatura (BERTOLINO et al., 2008), além de ser um bom receptor de oxigênio (LEE, KIM, AHN, 2013). Metal amplamente difundido na natureza, o Zr, apresenta-se disponível para formar ligação de coordenação forte quando o íon Zr^{4+} une-se a compostos principalmente carboxilatos (BAI et al., 2016; LEE, KIM, AHN, 2013).

Bai e colaboradores (2016) alegam que o desenvolvimento do material baseado em zircônio segue síntese modulada, expansão isoreticular, design conforme topologia e modificação pós-sintética. Sendo, a síntese modulada, a etapa que pondera os detalhes de coordenação como interação entre metal-ligante para fins de reprodutibilidade. Já a expansão isoreticular conecta-se diretamente com a porosidade molecular e sua área superficial, atendendo às características das SUBs. Quanto à estabilidade, Zhang et al. (2013) ressaltam que as Zr-MOFs baseadas em Zr (IV) apresentam-se favoráveis à estabilidade química e térmica, característica justificada pela afinidade por ligantes oxigenados e estrutura compacta de sua SUB (SCHAATE, et al., 2011).

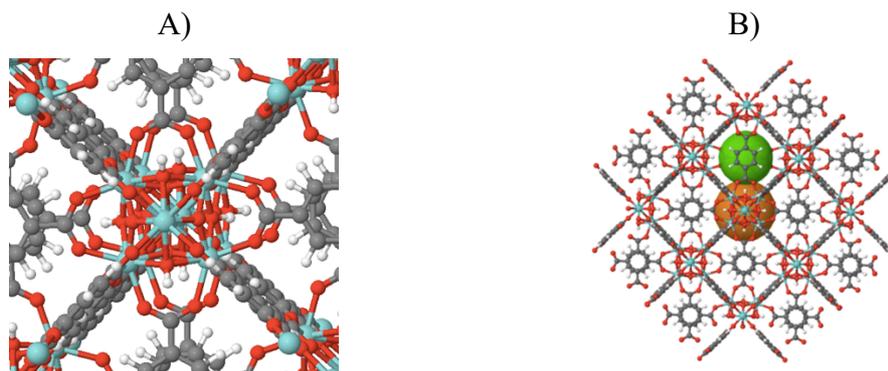
Com a grande versatilidade das Zr-MOFs, suas aplicações qualificam áreas como a catálise, que por sua vez pode ser: heterogênea, ácida, de oxidação, biomimética, eletrocatalise, de hidrogenação, e fotocatalise. Também, podem ser utilizadas na adsorção e separação de líquidos e gases, sensores de fluorescência, eletroquímica, sorção de hidrogênio e atividades biomédicas como *drug delivery* (BAI et al., 2016; SCHAATE et al., 2011; ZHOU et al., 2016).

3.2.1.1 UiO-66

A rede metal-orgânica UiO-66 provém da união de zircônio e ácido tereftálico, sendo que a origem desta rede recebe destaque em seu nome, pois a sigla UiO remete-se à Universidade de Oslo, local onde foi descoberta (LEE, KIM, AHN 2013; GREEVES,

2021). Sua estrutura pode ser notada na Figura 7, a qual a célula unitária (A) quando submetida a análise de poros (B) demonstra que podem ocorrer poros primários, evidenciados na coloração alaranjada, e poros secundários destacados na cor verde. Estes, visam o armazenamento de líquidos ou gases.

Figura 7 – UiO-66: A) Estrutura unitária; B) Tamanho do poro primário (alaranjado) e poro secundário (verde).



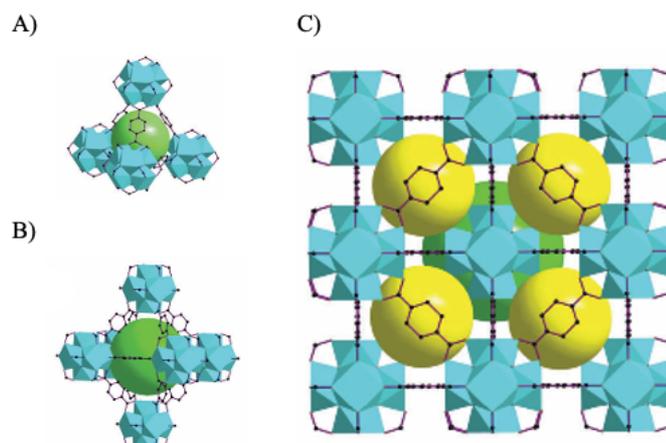
Fonte: Adaptado de GREEVES – ChemTube 3D, 2021.

Segundo Xiao et al. (2018) os materiais do tipo UiO tem a estrutura base em $Zr_6O_4(OH)_4(CO_2)_{12}$ com subunidades secundárias em Zr_6 -SUBs. Tal base associada ao ácido tereftálico, como a UiO-66 tem se destacado em pesquisas pois seu baixo custo resulta em um material com alta estabilidade e boa área superficial.

Os ligantes carboxilatos diatópicos lineares tem se destacado para a síntese de Zr-MOFs, e, dentre este tipo de ligante, o tereftalato (BDC^{2-}), principalmente. A UiO-66 apresenta estrutura octaédrica, a qual cada uma das doze arestas liga-se a uma parte carboxílica proveniente da molécula orgânica de BDC^{2-} , resultando no aglomerado: $[Zr_6(\mu_3-O)_4(\mu_3-OH)_4]^{12+}$, quando livre de defeitos. Sabe-se que cada tereftalato se une a duas subunidades de construção, que por fim, apresenta-se em uma estrutura 3D, tetraédrica e/ou octaédrica (Figura 8 – A e B).

Lee, Kim e Ahn (2013) reiteram que o material pode apresentar-se em estruturas octaédricas com aproximadamente 11 Å e tetraédricas com tamanho próximo à 8 Å, unidos por bases trigonais de 6 Å, cuja ligação das arestas ocorre através da base trigonal; todavia, cada gaiola (*cage*) octaédrico se conecta em oito gaiolas tetraédricas, que por fim, compartilham-se da união triangular como mostrado na Figura 8 – C (BAI et al., 2016).

Figura 8 – Estrutura da UiO-66. A) Tetraédrica; B) Octaédrica; C) União das duas estruturas.



Fonte: Adaptado de BAI et al., 2016.

MOFs como a UiO-66, mostram-se estáveis em temperaturas até 350 °C (LIANG, 2017), e também, sob solventes polipróticos polares (LEE, KIM, AHN, 2013). Devido sua área superficial favorável de 1187 m² g⁻¹, quando analisado como isoterma de Langmuir (BAI et al., 2016; CAVKA et al., 2008), este material pode ser aplicado em catálise, uma vez que os sítios ativos pós-catálise agem como aceptores de elétrons, podendo então, otimizar reações com ações de um catalisador (LEE, KIM, AHN, 2013; REINSCH et al., 2015; XIAO et al., 2018; ZHOU et al., 2016).

3.3 Métodos de adsorção de gases

3.3.1 Adsorção de gases em MOFs

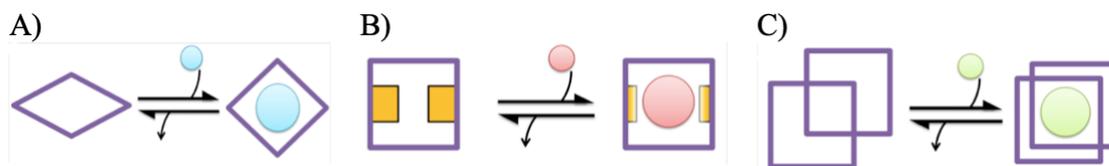
A queima de combustíveis fósseis lança no ar poluentes que intensificam ativamente as mudanças climáticas, sendo o dióxido de carbono o poluente mais comum em tais problemáticas. Logo, o maior dos *greenhouses gases* (CO₂) tornou-se foco da academia, que visa reduzir e/ou mitigar sua disponibilidade na atmosfera (DUAN et al., 2021; FREM et al., 2018). Segundo Frem e colaboradores (2018), bons capturadores deste gás possuem sítios coordenativamente insaturados, que sejam capazes de polarizar a molécula apolar do dióxido de carbono.

Com as limitações dos materiais antecessores às MOFs, expande-se cada vez os trabalhos acadêmicos baseados nas redes metalorgânicas, uma vez que as empregabilidades deste material têm se mostrado ampla, principalmente, na separação de

gases (LIN et al., 2020). Na Figura 9 é mostrado de forma esquemática o funcionamento de sorção de uma MOF, a qual considera-se a *breathing* MOF (A), a interferência e rotação do ligante (B) e o deslizamento do gás (C).

O potencial para separação gasosa depende diretamente das afinidades químicas entre material-gás, e a capacidade de adsorção, que contempla o tamanho do poro e área superficial do material. Logo, as *breathing* MOFs (A) ou MOFs dinâmicas são classificadas como MOFs da terceira geração, cuja flexibilidade permite facilmente adsorção e dessorção de gases (FREM et al., 2018), assimilando o potencial de recebimento de gás dos pulmões durante a respiração humana. (B) refere-se à adaptação do ligante ao modo de coordenação, e quando se faz extensão do ligante, este torna-se um parâmetro relativamente importante na estrutura do material (FREM et al., 2018). Já em (C), o deslizamento do gás para dentro das cavidades vazias da MOF, define a área superficial e tamanho dos poros, a qual a estrutura tem a capacidade de moldar-se para desempenhar sua função como adsorbato.

Figura 9 – Separação de gases nas redes.



Fonte: Adaptado de LIN et al., 2020.

Nik, Chen e Kaliaguine (2012) estudaram a UiO-66 como isoterma de Langmuir para captação de dióxido de carbono e metano, sendo que o CO₂ ocupa a gaiola tetraédrica. Caso a pressão aplicada seja baixa, o índice de adsorção também é baixo, pois em bandas relacionadas ao CO₂ observa-se por infravermelho que quando o gás foi fisiossorvido, logo, evapora-se à temperatura ambiente.

As MOFs tipo UiO apresentam condições favoráveis à adsorção de NH₃, uma vez que esta classe de materiais à base de zircônio apresenta estabilidade quanto a umidade, acidez, pH e temperatura. Entretanto, para que o adsorvente desenvolva o papel a qual foi sintetizado, deve-se moldá-lo com o tamanho e densidade de partículas previamente idealizados, isso, com o uso de reagentes e metodologia de síntese. Dessa forma, a otimização do material pode ser comumente empregada (KHABZINA et al., 2018; PETERSON et al., 2014; PHIKULTHAIL et al., 2017).

Segundo Peterson et al. (2014) a UiO-66 torna-se interessante para pesquisas aplicáveis a filtros. Seu trabalho foi realizado com ácido amino-tereftálico, resultando, portanto, na UiO-66-NH₂ que contém sítios ativos oriundos das ligações de hidrogênio que permitem a adsorção de NH₃.

Já Phikulthail e colaboradores (2017) trabalharam com adsorção de amônia nas estruturas metal-orgânicas à base de Zr, comparando a UiO-66 e a UiO-66 funcionalizada com ácido sulfônico, a UiO-66-SO₃H. Afirmando assim, que houve adsorção do gás amônia nos sítios da estrutura, e, que a funcionalização para aumentar a acidez do material foi benéfica, pois tal característica pode modificar os parâmetros de Brønsted mediante a forte ligação de hidrogênio proveniente do ácido, adsorvendo o gás mais facilmente.

3.3.2 Gases poluentes: características da amônia e dióxido de carbono

3.3.2.1 Amônia

A amônia gasosa presente na atmosfera origina-se de reações não desejadas oriundas de fontes, principalmente, antropogênicas; logo, a molécula de estrutura NH₃ é alcalina, e pode ser rapidamente neutralizada pelos compostos ácidos atmosféricos como o ácido sulfúrico, ácido clorídrico e ácido nítrico (SILVA, 2015). As principais fontes de emissão da amônia gasosa são as fontes industriais como refinarias que fazem uso de fornos e indústrias químicas, motores de combustão interna que geram queima incompleta, e, incineração de resíduos (SCHIRMER, QUADROS, 2010). Não obstante, a agricultura apresenta a maior taxa percentual de emissão por fonte, segundo Sutton (2013), seguido dos excrementos de animais, oceanos e vulcões, queima de biomassa, resíduos e outros.

Este poluente primário, sofre oxidação química na superfície de materiais particulados, e, dessa forma, mantém-se por menos de 24 horas na atmosfera. Entretanto, a amônia gasosa torna-se apta a deposição por precipitação, uma vez que, apresenta elevada solubilidade em água. E, conseqüentemente, aumenta seu tempo de permanência na atmosfera, passando de 1 dia para 7, sendo que esta estadia no ar deve considerar o ambiente de emissão e suas fontes (PINDER et al., 2018; SILVA, 2015).

Também pode acontecer deposição via aerossol ácido após conversão química na atmosfera, tornando-o um poluente secundário (ALVES, 2005; IPCC, 2019). Segundo Behera et al. (2013) essa conversão resulta em sais de amônio, oriundos da união com sulfato e bissulfato, cloretos e nitratos. Assim, esses sais passam a incorporar-se na

atmosfera como material particulado de granulometria menor ou igual a $2,5 \mu\text{m}$ ($\text{MP}_{2,5}$), facilmente transportados pelos ventos e inaláveis pelo ser humano. Gerando assim, irritações na pele e mucosas e aumento de pH do sangue, que implica na desoxigenação sanguínea, levando à morte.

Particularmente, a amônia pode apresentar potencial para estabilização em complexo metálico, característica que propicia o estudo de adsorção em MOFs quanto à cinética, estrutura, neutralização e taxa de substituição molecular de água (DUAN et al., 2021; SILVA, 2015). Khabzina e demais colaboradores (2019) sintetizaram e modelaram a MOF UiO-66 para utilização de filtros de purificação de ar para amônia, cujo trabalho ressalta uma rota de síntese sem lavagem com solventes orgânicos e produtos tóxicos, para além de resultados promissores para este gás; confirmando assim, as propostas de diretrizes para este trabalho.

3.3.2.2 Gás carbônico

O gás carbônico é um produto da combustão completa dos combustíveis fósseis, e está principalmente disponível na atmosfera após sua queima em veículos automotores e indústrias (SILVA, 2015). Com fórmula química CO_2 , peso molecular $44,01 \text{ g mol}^{-1}$, o dióxido de carbono apresenta-se na forma de gás liquefeito cuja densidade relativa iguale-se a 1,52 e seu ponto de fusão/congelamento equivalente a $-78,5 \text{ }^\circ\text{C}$ (SIGMA ALDRICH, 2020).

A Ficha de Informação de Produtos Químicos (FISPQ) do produto comercial descreve em suas informações toxicológicas que o contato com o gás geralmente causa náusea e vertigem. Quando se apresenta em concentrações baixas, o CO_2 interfere no pH sanguíneo dificultando a circulação sanguínea juntamente às complicações respiratórias. Uma vez que estas concentrações se apresentem maiores, o quadro clínico também se intensifica, levando a taquicardia e até a morte. Entretanto, as correlações químicas e/ou físico-químicas da molécula não são descritas minuciosamente, assim como, as demais informações ecotoxicológicas e toxicológicas (SIGMA ALDRICH, 2020).

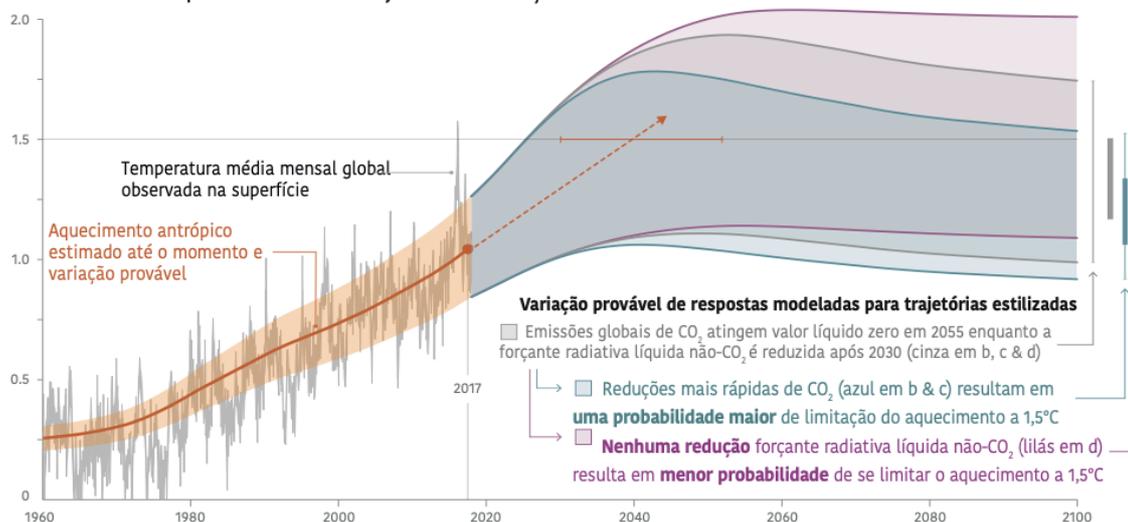
A sina do colapso atmosférico remete-se principalmente ao dióxido de carbono, uma vez que sua presença excessiva origina problemas de impacto global, tais como, o aquecimento global, ilhas de calor, derretimento das geleiras polares, assim como, atribuições negativas à saúde citadas previamente. Segundo o relatório especial do IPCC sobre os impactos do aquecimento global, geraram um aumento de $0,8 \text{ }^\circ\text{C} - 1,2 \text{ }^\circ\text{C}$ desde o nível pré-industrial, podendo atingir a marca histórica de $1,5^\circ\text{C}$ entre 2030 e 2052.

Portanto, como nota de emergência, o relatório cita que a mudança de temperatura global acarreta mudanças notáveis no clima que atenuam negativamente o desenvolvimento sustentável, dificultando assim, a erradicação da pobreza, pois os problemas oriundos das emissões antrópicas persistirão por séculos (IPCC, 2022).

Idealiza-se atingir e manter o nível de zero emissões líquidas de CO₂, ou seja, as emissões que possam sofrer a neutralidade climática. Para zerar as emissões líquidas, inicialmente deve-se reduzir o nível de emissões antrópicas de carbono ao máximo, e, posteriormente os outros gases de efeito estufa (GEE) devem ser neutralizados com medidas próprias para tal, como o reflorestamento (ARTAXO, 2014; LENIN, DAVIS, 2019; IPCC, 2022; TAN, 2017). De acordo com a Figura 10 pode-se acompanhar as emissões cumulativas de dióxido de carbono e a projeção de estagnação do aumento em 1,5°C da temperatura global.

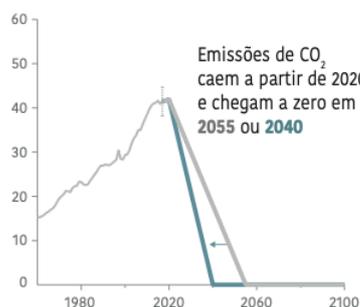
Figura 10 – Emissões cumulativas de CO₂ e futura forçante radiativa não-CO₂ determinam a probabilidade de limitar o aquecimento a 1,5 °C.

a) Mudança observada na temperatura global e respostas modeladas para emissão antrópica estilizada e trajetórias de forçante



b) Trajetórias estilizadas de emissões globais líquidas de CO₂

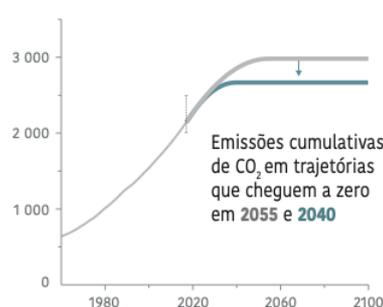
Bilhões de toneladas de CO₂ por ano (GtCO₂/ano)



Reduções de emissão de CO₂ mais rápidas e imediatas limitam as emissões cumulativas de CO₂ mostradas no painel (c).

c) Emissões cumulativas líquidas de CO₂

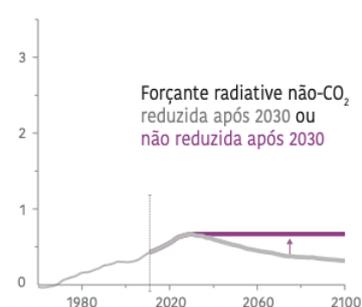
Bilhões de toneladas de CO₂ (GtCO₂)



A elevação máxima de temperatura é determinada pelas emissões líquidas cumulativas de CO₂ e forçante radiativa líquida não-CO₂ devido ao metano, óxido nitroso, aerossóis e outros agentes forçantes antrópicos.

d) Trajetórias de forçante radiativa não-CO₂

Watts por metro quadrado (W/m²)



Fonte: Adaptado de IPCC, 2022.

Conforme dados aqui apresentados e comumente dispostos na literatura sobre a taxa de geração de CO₂ e seus impactos, este trabalho visa fortalecer a proposta do desenvolvimento sustentável e tecnologias limpas para fins de redução das taxas de GEE na atmosfera. Sendo assim, as MOFs apresentam-se como medidas que possivelmente possam contribuir com tal proposta, uma vez que sua estrutura porosa apresenta área superficial favorável à adsorção de gases como o dióxido de carbono.

4 MATERIAIS E MÉTODOS

4.1 Materiais

4.1.1 Reagentes

Para síntese do material, utilizou-se ácido tereftálico comercial (H_2BDC) P.A. 98%, hidróxido de sódio ($NaOH$) e cloreto de zircônio anidro ($ZrCl_4$) P.A. 99,5%. Assim como, ácido sulfúrico (H_2SO_4) P.A. 98% para acidificar o meio, quando necessário. Durante o refluxo, realizou-se banho de silicone sob chapa de aquecimento. E, para aplicação do material sintetizado, usou-se dióxido de carbono gás em cilindro, e amônia gás proveniente da reação entre cloreto de amônio (NH_4Cl) e hidróxido de cálcio ($Ca(OH)_2$).

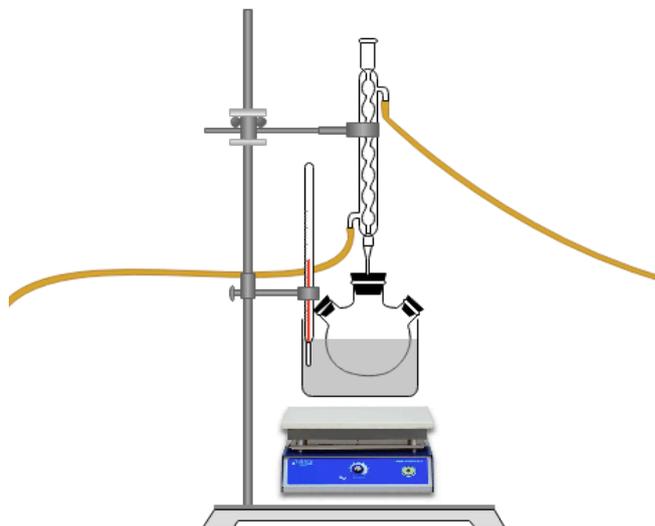
4.2 Métodos

4.2.1 Rota de síntese da MOF UiO-66

Em um béquer adicionaram-se 2,0000 g de cloreto de zircônio (IV) (Aldrich Lote: MKBS1405), pesados em balança analítica (Shimadzu modelo: ATX224). Em seguida, dissolveu-se o $ZrCl_4$ em água destilada até completa dissolução, em banho de ultrassom. Quando o pH se apresentou maior que 1, acidificou-se o meio com ácido sulfúrico P.A. (Dinâmica Lote: 81816), com auxílio do pHmetro (KASVI modelo: Benchtop pHmeter), até atingir pH ideal igual a 1, ou próximo. Em algumas situações, fez-se uso da fita de pH-Fix 0-14 (Macherey-Nagel ref.: 921 10 Lote: 10 D 0791) para verificação do meio. A fim de formar tereftalato (BDC^{2-}), em um segundo béquer, transferiram-se 2,3000 g de ácido tereftálico comercial (Aldrich Lote: MKCC2903) e 1,1000 g de hidróxido de sódio (Neon Lote: 39512) em água destilada. Homogeneizou-se a solução, submetendo-a ao banho de ultrassom (Ultronique Eco-Sonics), até completa dissolução.

Montou-se previamente a estrutura para refluxo, conforme Figura 11. Em um balão reacional de fundo redondo (tritubulado) adicionou-se a, primeiramente, solução de $ZrCl_4$. Em seguida, colocou-se o balão sob banho de silicone, com auxílio da chapa aquecedora (IKA® modelo: C-MAG série: HS-7) até a ebulição. Gotejou-se a solução de tereftalato sob a solução de $ZrCl_4$ contida no balão, com o auxílio da pipeta Pasteur.

Figura 11 – Montagem para refluxo.



Fonte: Autoria própria, 2021.

A solução final foi mantida sob aquecimento e refluxo por 24 horas, além de agitação magnética. Durante todo o refluxo, foi utilizado um termômetro digital (Alla Brasil Lote: 003-15) para aferição da temperatura. Por fim, o material obtido foi lavado, centrifugado a 5000 rpm por 5 minutos na centrífuga (Nova Técnica modelo: NT810) e seco a 100 °C em estufa analógica de secagem (Sterelifer modelo: SX 1.0 AS-8 Lote: 2030316) por 7 dias (OLIVEIRA, 2019).

4.2.2 Tratamento da MOF sintetizada

Lavou-se todo material sintetizado com solução de NaOH 0,1 mol L⁻¹ até a neutralização do pH (pH=7) a fim de eliminar resíduos do ácido tereftálico. Em seguida, centrifugou-se por 1 minuto a 5000 rpm.

Em um béquer, adicionaram-se 300 mg da MOF obtida e 20 mL de água destilada. Homogeneizou-se sob agitação magnética por 15 minutos a 600 rpm, e logo, mediu-se o pH com fita. Repetiu-se o procedimento três vezes. Por fim, aguardou-se a sedimentação, retirando o sobrenadante em sequência; após, secou-se o material em estufa por 24 h.

4.2.3 Caracterização e delineamento de dados

4.2.3.1 Análise Termogravimétrica (TGA)

No Laboratório de Caracterização de Materiais do Departamento de Química do CEFET-MG Campus Gameleira, para a análise termogravimétrica (Shimadzu modelo: D60H) condicionou-se o peso da amostra entre 3-10 mg e fluxo de ar sintético de 50 mL min.⁻¹, a qual iniciou-se a análise; aquecendo-se até 900 °C sob razão de 10 °C min.⁻¹.

4.2.3.2 Espectroscopia de Absorção na Região Infravermelho (FTIR)

No Laboratório de Caracterização de Materiais do Departamento de Química do CEFET-MG Campus Gameleira, realizou-se a análise de espectroscopia na região do infravermelho (FTIR) (Shimadzu modelo: IR-Prestige 21) de 4000 a 400 cm⁻¹ através do método Refletância Total Atenuada (ATR).

4.2.3.3 Difração de Raio-X (DRX)

No Laboratório de Caracterização e Microscopia de Materiais do Departamento de Engenharia de Materiais do CEFET-MG Campus Nova Suíça, os padrões de difração dos materiais foram obtidos em um aparelho *X-Ray diffractometer* XRD-7000 da Shimadzu, automático com tubo de Raios X de Cu, utilizando o método de pó. As análises foram obtidas em corrente de 30 mA e tensão de 45 kV. Foram feitas varreduras nos ângulos $5^\circ < 2\theta < 80^\circ$ e com velocidade de 4° min⁻¹, onde o silício foi usado como padrão externo.

4.2.3.4 Análise Superficial Específica (BET) e Volume de Poros (BHJ)

No Laboratório de Caracterização Térmica do Centro de Tecnologia em Nanomateriais e Grafeno da Universidade Federal de Minas Gerais (CTNano/UFMG) com o equipamento Belsorp max (Microtrac BEL Corp.), obteve-se a área superficial específica e o volume de poros pelo método BET multiponto, com nitrogênio líquido (Lab Science) a 77 K.

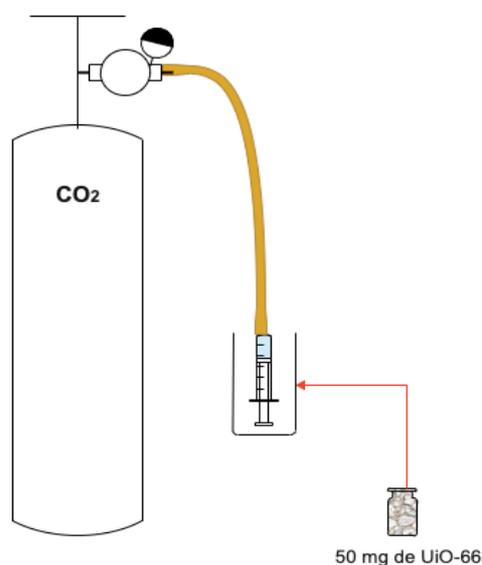
4.2.4 Adsorção de gases

4.2.4.1 Adsorção de CO₂

Após tratamento do material obtido, mediram-se 50 mg da MOF, submetendo a uma corrente de gás de CO₂ (*Air Products* Brasil LTDA. X50SG, número de série:

433108) para monitorar o aumento de massa adsorvente, com o auxílio da balança analítica. Este procedimento foi realizado mensurando a massa em intervalos de 10 minutos por 1 hora (Figura 12).

Figura 12 – Estrutura para adsorção de CO₂.



Fonte: Autoria própria, 2022.

4.2.4.2 Adsorção de NH₃

Após tratamento do material obtido, mediram-se 50 mg da MOF, submetendo-a a corrente de gás de amônia previamente gerado (Figura 13). A adsorção foi medida através do monitoramento do aumento de massa do adsorvente, com o auxílio da balança analítica. Este procedimento foi realizado mensurando a massa em intervalos de 30 minutos por 90 minutos. Para a obtenção do gás amônia, 1,5000 g de NH₄Cl (Vetec cód. 113 Lote: 1104272) e 1,5000 g de Ca(OH)₂ (Proquimios) foram vertidos em um balão de fundo redondo, e sob aquecimento no banho de areia, reagiram formando NH₃ gás (Equação 1).

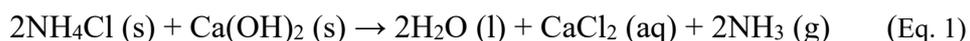
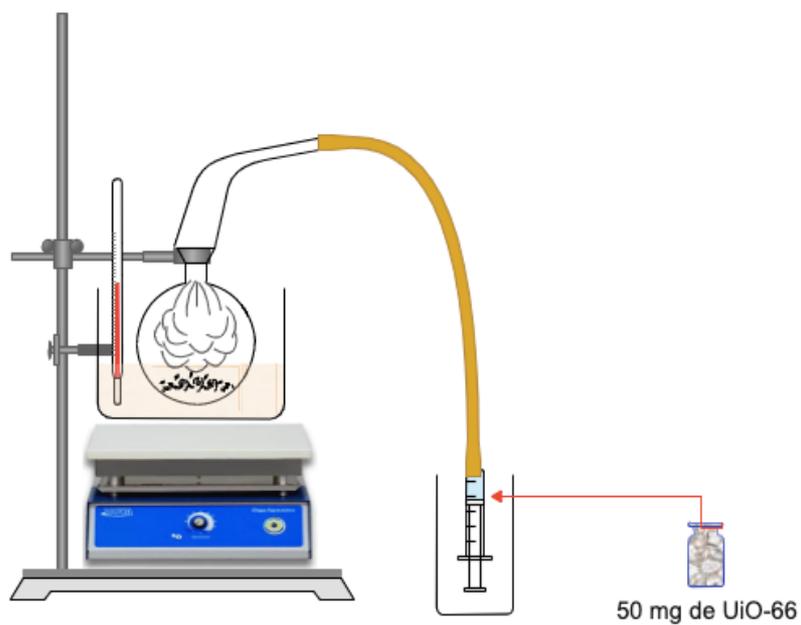


Figura 13 – Estrutura para adsorção de NH_3 .



Fonte: Autoria própria, 2022.

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 Rota de síntese

As MOFs podem ser sintetizadas via hidrotérmica ou solvotérmica, em métodos que visam a obtenção do cristal de alta qualidade. Metodologias mais recentes de síntese objetivam encurtar o tempo de rota, então, prontamente buscam a otimização desta fase, que pode ser auxiliada por micro-ondas, sonoquímica, métodos eletroquímicos e métodos mecanoquímicos (LEE, KIM, AHN 2013; RAMOS, TANASE, ROTHENBERG, 2014; SILVA et. al., 2015).

A metodologia de síntese de uma MOF, como a utilizada na síntese da UiO-66, permeia a lavagem com solventes orgânicos que apresentam características tóxicas, inflamáveis e teratogênicas, uma vez que o N,N-dimetilformamida (DMF) é comumente utilizado (REINSCH et al., 2015). Portanto, para que a síntese se fundamente em uma rota verde, deve-se projetar a metodologia com base nos “12 princípios da Química Verde” de Anastas e Warner (1998), que explicita uso de produtos químicos mais seguros, reduzindo consecutivamente seus derivados em tempo real. Dessa forma, afirma-se, portanto, a prevenção da poluição, degradação não persistente ao meio ambiente e a química inerentemente segura para prevenção de acidentes (SHARMA, MUDHOO, 2011).

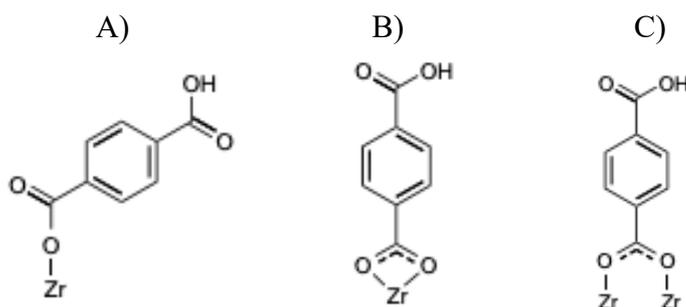
Silva e demais autores (2015) citam que há mais parâmetros que afetam a medida de desempenho durante a rota sintética, sendo assim, o material também sofre influência quanto: ao pH, à pressão e ao tempo de reação. Ramos, Tanase e Rothenberg (2014) afirmam que o controle da temperatura é essencial para que a síntese se efetive, pois, as MOFs geralmente degradam em temperaturas próximas ou superiores a 200°C, logo, esta medida controla a estabilidade da rota.

À vista disso, sintetizou-se o material de estrutura metalorgânica a partir do Zr e BDC²⁻ em refluxo a 120 °C (Equação 2), para obter a MOF Zr/BDC, da literatura UiO-66.



A composição da UiO-66 mostra-se conforme Equação 2, e a coordenação do ácido tereftálico ao zircônio de acordo com a Figura 14. Segundo Lausund e Nilsen (2016), a coordenação do metal oriundo do precursor (ZrCl₄) ao ligante orgânico (H₂BDC) pode ocorrer em estrutura monodentado (Figura 14 - A), bidentado (Figura 14 - B) e como ponte (Figura 14 - C). Considerou-se neste trabalho o modelo monodentado para síntese verde da UiO-66.

Figura 14 – Coordenação do $ZrCl_4$ com o 1,4-BDC.



Fonte: Adaptado de LAUSUND, NILSEN, 2016.

A operacionalização de síntese química menos perigosa também constitui um dos princípios da Química Verde (ANASTAS, WARNER, 1998), logo, a escolha da água como solvente traz benefícios em seu uso e geração de subprodutos com menor toxicidade para a saúde humana e o meio ambiente. Analogamente a esta inovação, faz-se uso da remoção do solvente como o uso de aquecimento, a fim de gerar apenas vapor d'água como resíduo. Dessa maneira, o solvente desprende-se da estrutura e o calor permite a ativação que origina as redes porosas (RAMOS, TANASE, ROTHNEBERG, 2014 *apud* EDDAOUDI et al., 2001; BAI et al., 2016). As sínteses com solventes não tóxicos, como a rota em meio úmido, utilizando apenas água tem sido ponto de estudos, uma vez que apresenta menor custo de produção e mitigação de resíduos substanciais (KHABIZA et al., 2018).

Reinsch et al. (2015) afirmam que o Zr^{4+} quando solúvel em água pode ser incorporado às condições industriais de larga escala, pois, a síntese de Zr-MOF funcionalizada em água foi recentemente relatada na literatura. Portanto, seguindo a ideologia de Reinsch e colaboradores (2015) efetivou-se a síntese da UiO-66 em água, submetendo-a ao tratamento térmico em estufa, posteriormente.

O ácido tereftálico apresenta solubilidade em água igual a $0,017 \text{ g L}^{-1}$ a $25 \text{ }^\circ\text{C}$ (SIGMA ALDRICH, 2022), e, tal característica possibilita a geração de interferências na síntese verde, uma vez que a baixa solubilidade em água permite que o excesso de H_2BDC permaneça no meio. A fim de mitigar esta problemática, optou-se pela realização da lavagem básica ($NaOH \text{ } 0,1 \text{ mol L}^{-1}$) para favorecer a formação de tereftalato.

Logo, foram realizadas três principais rotas de síntese, sendo que a primeira delas foi baseada no trabalho de Oliveira (2019) cuja metodologia fez-se o uso de uma manta aquecedora sob refluxo e, portanto, não foi possível a agitação do sistema;

consequentemente, favoreceu o excesso ácido tereftálico. Lee, Kim e Ahn (2013) destacam que a fonte de metal desta MOF, o $ZrCl_4$, apresenta pH menor que 7, ou seja, meio ácido, portanto, realizou-se a síntese sem correção do pH e sob agitação durante o refluxo. Entretanto, através das caracterizações, ainda foi possível observar o excesso de ácido tereftálico, para além da formação de flocos grandes de um sólido. Dessa maneira, evidencia-se que a correção do pH da solução ($ZrCl_4 + H_2O$) com ácido sulfúrico é necessária. Dentre as propriedades físico-químicas básicas do $ZrCl_4$, nota-se que o potencial hidrogeniônico em solução aquosa saturada deve ser <1 , a $20\text{ }^\circ\text{C}$ (MERCK, 2015). Os resultados da rota hidrotérmica, após secagem em estufa podem ser observados na Figura 15. Estes foram oriundos das metodologias de síntese testadas anteriormente.

Figura 15 – Resultados das rotas de síntese: A) Síntese sem agitação; B) Síntese com agitação e correção do pH; C) Síntese com agitação e sem correção de pH.



Fonte: Acervo pessoal, 2021.

Atingiu-se o rendimento reacional mássico equivalente a:

- 2,987 g de MOF Zr/BDC para primeira rota – sem agitação;
- 3,225 g de MOF Zr/BDC para segunda rota – sem correção do pH e com agitação;
- 3,5424 g de MOF Zr/BDC para terceira rota – com correção de pH e agitação.

Portanto, o material com o melhor rendimento mássico (3,5424 g de MOF Zr/BDC) foi escolhido para caracterização e tratamento subsequente, uma vez que, a metodologia utilizada consistiu na síntese empregando a agitação magnética e a correção do pH do meio, as quais melhoraram o rendimento reacional.

5.2 Caracterização do produto de síntese

O produto da síntese (metodologia com agitação magnética e correção do pH) foi caracterizado por espectroscopia no infravermelho (FTIR) e DRX, termogravimetricamente por TGA, e a análise de superfície por BET e BJH. Para o desenvolvimento desta etapa, buscou-se na literatura trabalhos que enfatizavam a MOF de composição Zr/BDC, conhecida como UiO-66, na adsorção de gases poluentes para comparação dos dados obtidos.

5.2.1 Análise termogravimétrica

A curva termogravimétrica da MOF UiO-66 sintetizada está indicada na Figura 16. Observa-se inicialmente a desidratação do material iniciando-se em 100 °C que corresponde a cerca de 10% da primeira perda mássica, enfatizando a retirada de água e grupos funcionais.

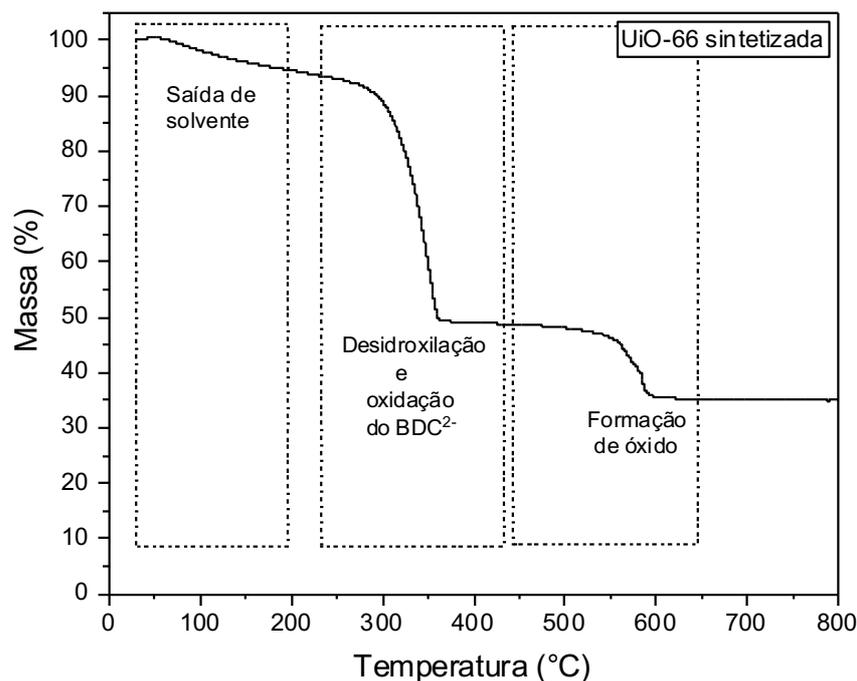
Em 260-280 °C ocorre uma segunda perda de massa de 43,5% correspondente a oxidação do ácido tereftálico (Equação 3) com formação de gás carbônico e água (OLIVEIRA, 2019).



Segundo Xaio et al. (2018) a UiO-66, apresenta na curva de TGA na faixa de 200 °C até 400 °C, uma perda de massa relacionada à oxidação do ligante e à desidroxilação da estrutura com eliminação de água. A partir de 450 °C, ocorre o colapso da estrutura com a formação do resíduo de óxido de zircônio.

Após 600 °C observa-se 35% de resíduo relacionado a óxido de zircônio. Esses valores são bem próximos do obtido por Schaate e colaboradores (2011), que determinaram que o resíduo encontrado se refere a ZrO monocíclico, com percentual igual a 37,3% quando sintetizado.

Figura 16 – Curva TG, em ar sintético, da UiO-66 sintetizada.



Fonte: Autoria própria, 2022.

5.2.2 Espectroscopia de absorção na região do infravermelho

A Figura 17 explicita os espectros referentes à MOF UiO-66 sintetizada e após lavagem e tratamento, assim como seu precursor de metal e o ácido tereftálico.

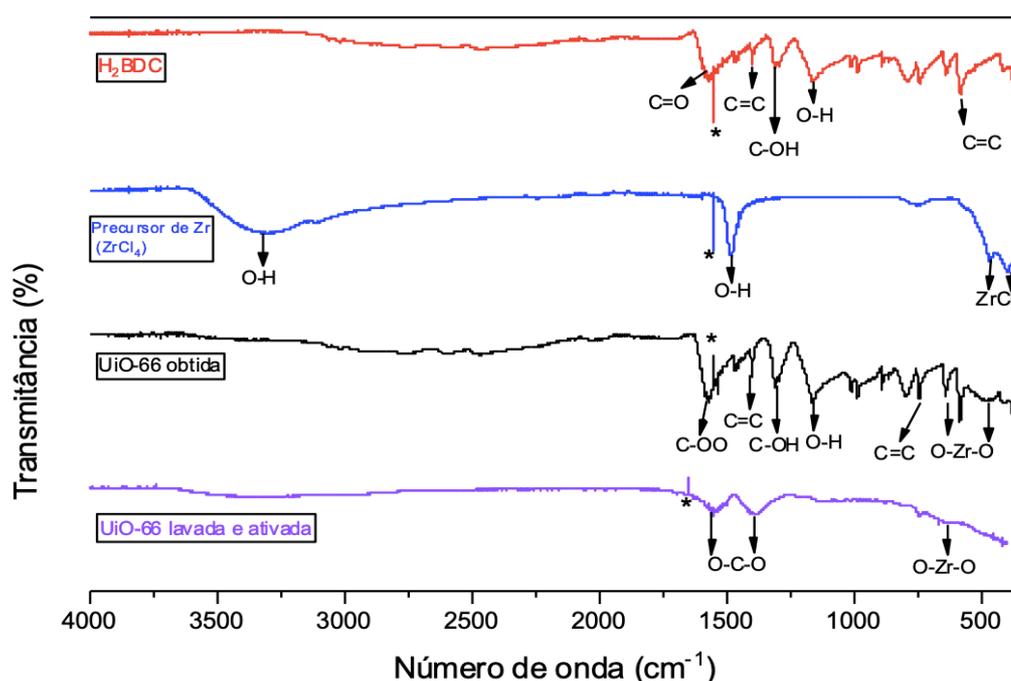
Segundo Buchholz e colaboradores (2016) podem-se observar no espectro do ácido tereftálico, bandas associadas às carbonilas, como bandas referentes ao estiramento C=C do anel aromático em 1574 cm^{-1} , ao estiramento C–OH acoplado em 1425 cm^{-1} e a deformação O–H em 1274 cm^{-1} , bem como a deformação da vibração do anel 1,4-dissubstituído em 725 cm^{-1} , respectivamente. A presença do ruído em 1688 cm^{-1} (*) refere-se a um erro do equipamento no qual a amostra foi processada; entretanto, a banda em 1685 cm^{-1} corresponde à ligação C=O.

O precursor de zircônio, apresenta banda larga em 3370 cm^{-1} , que corresponde a vibração de deformação angular das ligações O-H, e, em 1575 cm^{-1} , a banda refere-se ao estiramento O-H; logo, compreende-se que tal componente apresenta moléculas de água em sua coordenação (AHMED et al., 2019; DUTRA, TAKAHASI, DINIZ, 1995; PIRES, 2022; RODRIGUES et al., 2018). Confirmando a presença do ZrCl_4 , Marin et al. (2016) ressaltam que as bandas 481 e 377 cm^{-1} conferem o alongamento degenerativo e simétrico, respectivamente, do precursor.

Para a UiO-66 sintetizada - sem tratamento -, a banda na faixa de 1575 cm^{-1} corresponde ao grupo O-C-O, e, quando simétrico a região, encontra-se entre $1440\text{--}1380\text{ cm}^{-1}$, para além dos demais pontos destacados anteriormente citados para o ácido tereftálico. O alongamento simétrico das ligações entre Zr e oxigênio, O-Zr-O, podem ser observados em 780 cm^{-1} , e assimétrico, O-Zr-O, em 660 cm^{-1} (AHMED et al., 2019; RODRIGUES et al., 2018). É importante observar que as bandas identificadas em 481 e 377 cm^{-1} do precursor de zircônio desapareceram e novas bandas relacionadas à coordenação do zircônio com BDC^{2-} surgiram, indicando a formação de um novo material.

Na UiO-66 pós-tratamento, observa-se que há menor intensidade das bandas, uma vez que o método utilizado foi área de refletância total. Entretanto, nota-se que uma banda principal presente em aproximadamente 1552 cm^{-1} , e a banda em 1409 cm^{-1} corresponde às ligações O-C-O. Analogamente, Cao et al. (2018) afirmam que essas bandas são características da UiO-66. E, Ahmed e demais colaboradores (2019) confirmam que a banda em 659 cm^{-1} correspondente a O-ZrO, logo, somado ao desaparecimento das bandas características do ácido tereftálico e do precursor de Zr, confirma-se, portanto, a presença de um novo material.

Figura 17 - FTIR: H_2BDC , precursor de Zr (ZrCl_4), UiO-66 sintetizada e UiO-66 após lavagem e ativação.



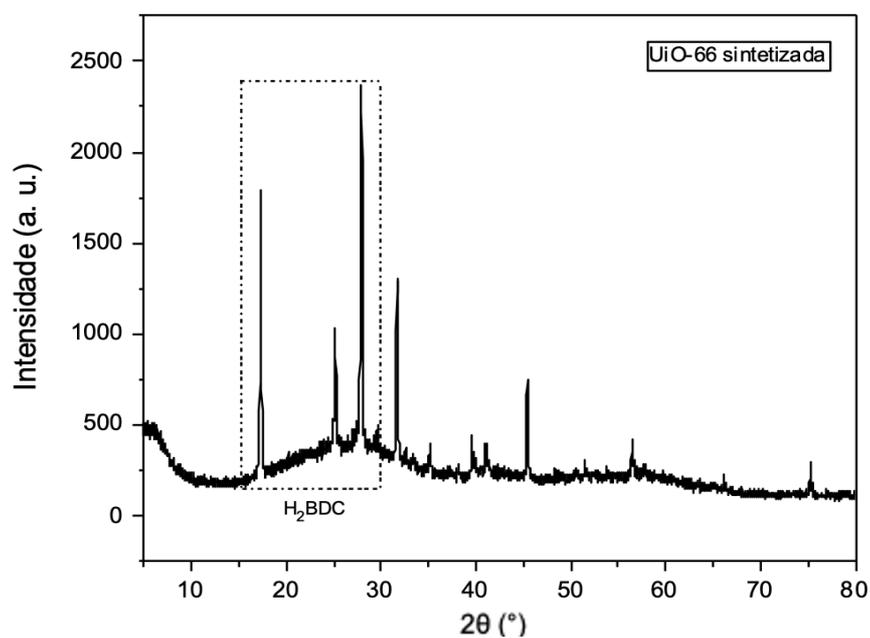
Fonte: Autoria própria, 2022.

5.2.3 Difração de raios X

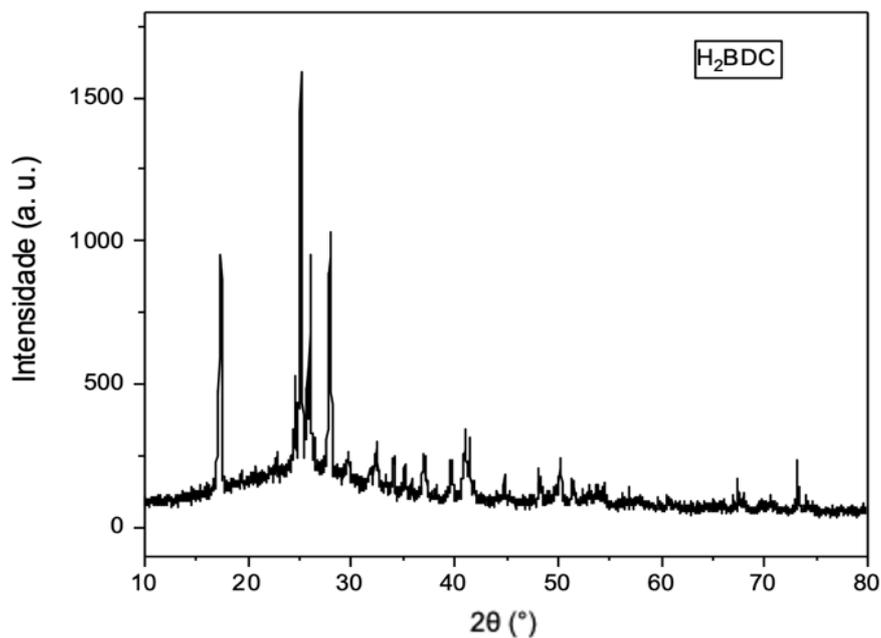
A partir do padrão de difração de raios X da UiO-66 sintetizada (Figura 18 - A) observa-se a semelhança ao padrão de DRX do ácido tereftálico, com picos em 2θ iguais a $17,3^\circ$, $25,1^\circ$ e $27,9^\circ$ (Figura 18 - B) (OLIVEIRA, 2019; PIRES, 2022), confirmando, portanto, o excesso de ácido no material sintetizado.

Figura 18 – Padrão de difração de raio X: A) UiO-66 sintetizada e B) H₂BDC.

A)



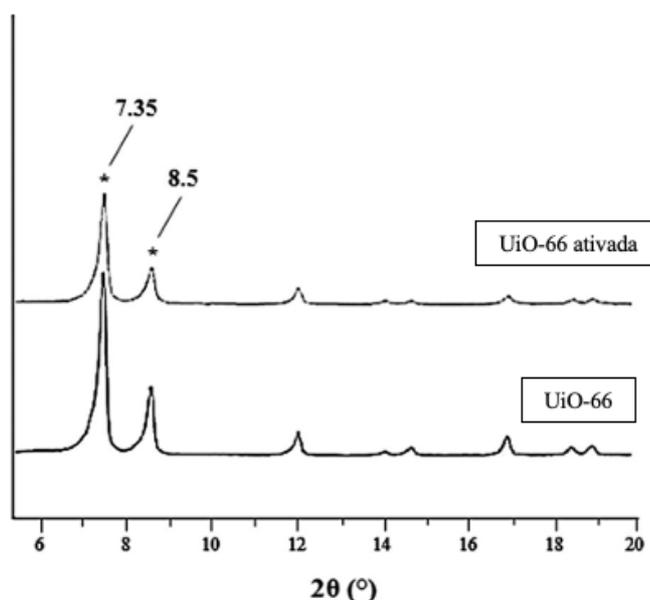
B)



Fonte: Autoria própria, 2022.

Segundo Rodrigues e colaboradores (2018), a UiO-66 apresenta padrão de DRX característico com picos 2θ igual a $7,35^\circ$ e $8,50^\circ$ (Figura 19). Entretanto, tais picos não são facilmente identificados no padrão de DRX para a UiO-66 sintetizada (Figura 18-A), podendo, então, mostrar-se implícita mediante ao excesso de ácido presente.

Figura 19 – Padrão de DRX para UiO-66.



Fonte: Adaptado de RODRIGUES et al., 2018.

5.2.4 Análise de superfície: BET e BJH

A isoterma de adsorção e dessorção de nitrogênio para MOF UiO-66 sintetizada e lavada/ativada estão indicadas na Figura 20. Para ambas as amostras, a isoterma é tipo IV, característica de material mesoporoso, com mudança de inflexão em $0,3 p/p_0$, mostrando-se mais significativa no material lavado.

A área superficial encontrada pelo método matemático BET foi igual a $2,9697 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ para a UiO-66 sintetizada e $4,2337 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ para a UiO-66 lavada e ativada. O material sem tratamento apresentou diâmetro médio do poro majoritariamente perto de $5,6 \text{ nm}$, e após o tratamento (lavagem com NaOH e água, seguido de secagem em estufa a 120°C), observa-se redução no diâmetro dos poros para $4,9 \text{ nm}$, área superficial igual a $4,2337 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ e volume de poros igual a $3,4591 \cdot 10^{-3} \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$ (Tabela 1), afirmando, assim, que nos dois estágios testados os poros são caracterizados como mesoporos de isoterma do tipo IV, mediante descrição do tamanho de poros da IUPAC.

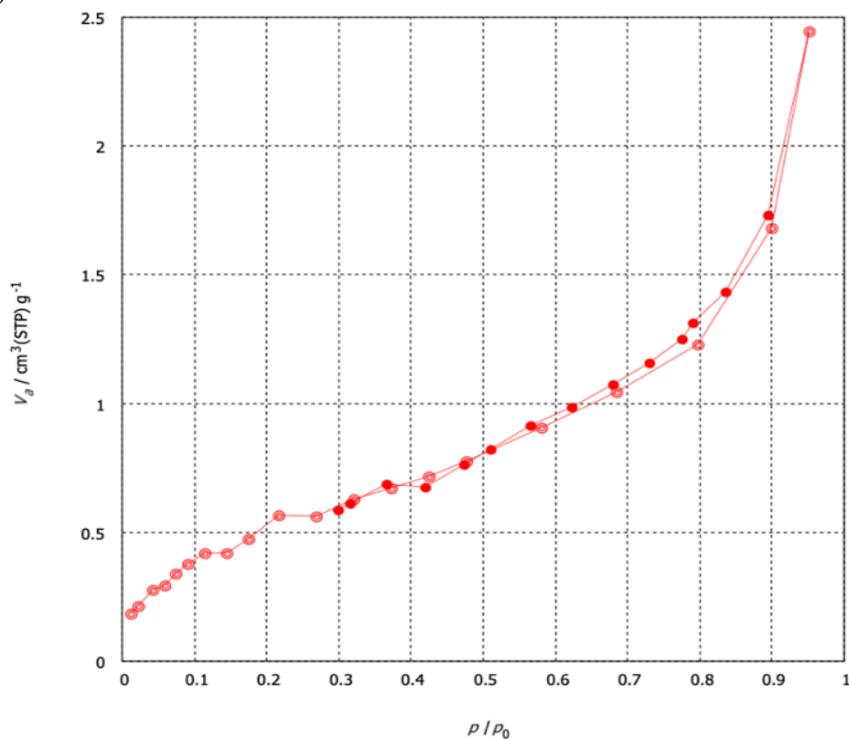
Tabela 1 – Resultados BET para UiO-66 sintetizada e UiO-66 lavada e ativada.

| MOF | Área superficial (m²g⁻¹) | Volume de poros (cm³g⁻¹) | Tamanho médio de poros (nm) |
|-------------------------|---|---|--|
| UiO-66 sintetizada | 2,9697 | 3,0622 ⁻³ | 5,6009 |
| UiO-66 lavada e ativada | 4,2337 | 3,4591 ⁻³ | 4,9569 |

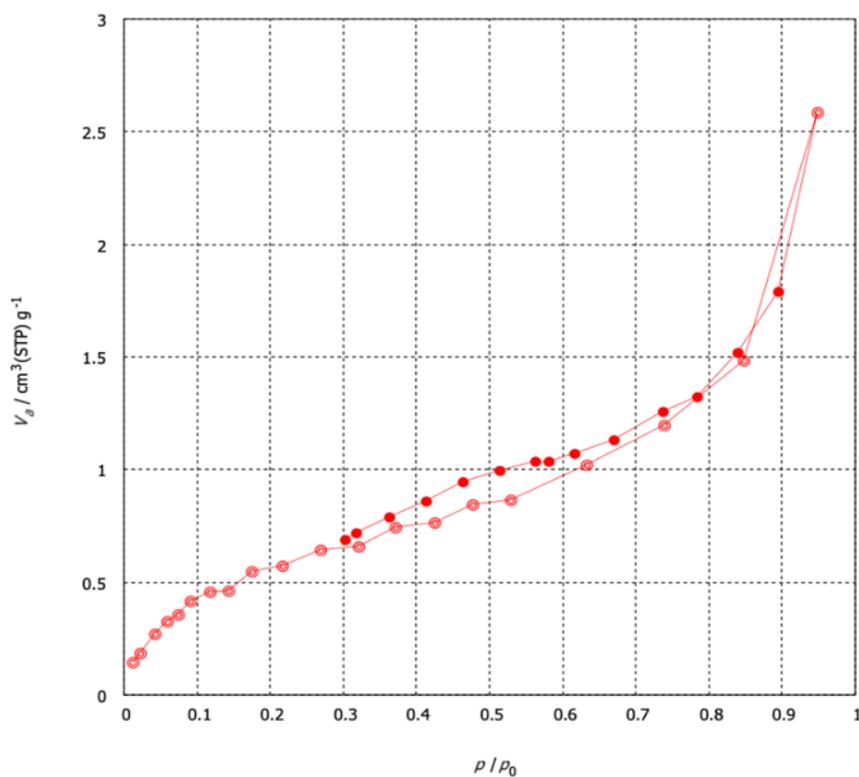
Fonte: Dados experimentais, 2022.

Figura 20 – Isoterma de adsorção de N₂: A) UiO-66 sintetizada; B) UiO-66 lavada e ativada.

A)



B)



Fonte: Autoria própria, 2022.

Mesmo que o esperado para área superficial para UiO-66 seja de aproximadamente $1187 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ (SCHAATE et al., 2011), Schaate e colaboradores (2011) demonstram que as isotermas de sorção de N_2 apresentam resultados distintos para modificações do material mediante uso de ácido como modulador. Sendo assim, o resultado para a MOF Zr-BDC sintetizada (sem o modulador) resultou em área superficial igual a $700 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$, uma vez que não apresentava moléculas hóspedes a serem removidas. E, quando a MOF Zr-BDC foi submetida a lavagem com 30 equivalentes de ácido benzóico, a área superficial reduziu para $600 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$.

Ren et al. (2014) encontraram isoterma do tipo I para Zr-MOF, a qual descreve-se a área de superfície BET e o volume total de poros para o material sem modulador foi igual a $241 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ e $0,13 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$, respectivamente. Entretanto, quando a MOF foi submetida a lavagem com 100 equivalente de ácido acético, tais valores aumentaram para $1367 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ de área de superfície e $0,56 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$ para o volume de poros, mostrando, portanto, que a lavagem possibilita a desobstrução dos poros, levando a melhoria do potencial adsorptivo do material.

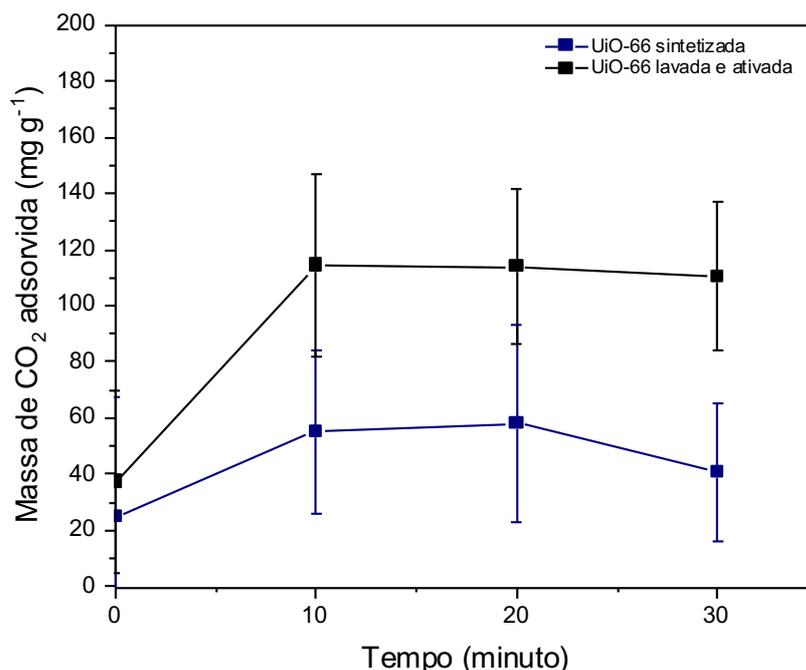
Segundo dados da Tabela 1 é possível observar que a UiO-66 lavada e ativada apresenta maior área superficial e volume de poros, afirmando que a lavagem foi efetiva no processo. Porém, confere-se ao material atributos de polímero de coordenação, com características de poros na faixa 2 nm a 20 nm, ou seja, mesoporosos. Conforme Ren et al. (2014) nota-se que a dificuldade de síntese das Zr-MOFs corrobora para descoordenação das fases, levando assim, a uma área superficial específica baixa.

5.3 Aplicação na Adsorção de Gases

A capacidade adsorptiva da UiO-66 foi avaliada para adsorção de gases, com o dióxido de carbono e amônia gasosa, respectivamente. Os resultados obtidos para adsorção de CO_2 , cuja cinética inicialmente estudada conferia o tempo de adsorção de 1 h em 50 mg de material adsorvente encontram-se disponíveis na Figura 21. A UiO-66 obtida logo após a síntese iniciou o processo de adsorção na faixa de 0-20 minutos, onde apresenta o aumento de massa inicial, atingindo o limite máximo de $58,11 \text{ mg g}^{-1}$. Logo é procedido de um decaimento no tempo de 30 minutos, reduzindo aproximadamente $17,47 \text{ mg g}^{-1}$ de CO_2 , podendo indicar fisiossorção, uma vez que a dessorção rápida atribui-se a um fenômeno superficial que permite a remoção da fase fluida (gás) da superfície da fase sólida (MIMURA, SALES, PINHEIRO, 2010).

A UiO-66 pós-tratamento e ativação, desenvolvida para este trabalho, apresentou estabilidade mássica na faixa de 10-20 minutos, fixando-se entre 113,95-114,24 mg g⁻¹ de adsorção de CO₂. Posteriormente, houve um decaimento igual a 3,64 mg g⁻¹ comparado ao período anterior devido a interação fraca do adsorvente-adsorvato oriunda de força de Van der Waals (MIMURA, SALES, PINHEIRO, 2010).

Figura 21 – Adsorção de CO₂ na UiO-66 sintetizada e UiO-66 lavada e ativada.



Fonte: Autoria própria, 2022.

Com os avanços tecnológicos, a disponibilidade do grafeno no mercado tem possibilitado o desenvolvimento de nanocompósitos mediante inclusão do óxido de grafeno (GO) à diversas bases de materiais. O grafeno é um nanomaterial que apresenta estrutura bidimensional (2D), na qual a monocamada de carbonos sustenta-se por ligações covalentes, com hibridização sp² (MBAYACHI et al., 2021; PARK, RUOFF, 2009), possibilitando o desenvolvimento de nanomateriais como UiO-66/GO. A UiO-66 de Cao e colaboradores (2014) adsorveu 121,9 mg g⁻¹ de CO₂, enquanto a formação de compósitos possibilitou o aumento e otimização dos poros, e, consecutivamente, adsorção melhorada em 48,00% (148,31 mg a 1 bar).

Entretanto, é notório que a UiO-66, desenvolvida via hidrotérmal sob agitação e correção do pH, após tratamento (lavagem e ativação térmica) apresentou dados similares

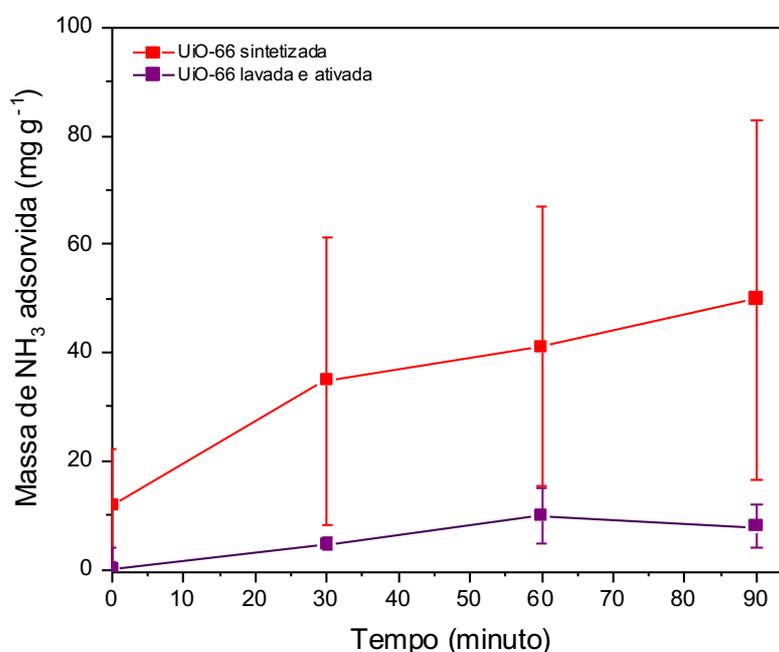
ao material de Cao et al. (2014), o que afirma que a adsorção $114,24 \text{ mg g}^{-1}$ de CO_2 mostra-se promissora sem a adição de demais componentes.

A Figura 22 mostra a adsorção de NH_3 por 90 minutos com a rede pós-síntese e pós-tratamento. Contrariamente ao ocorrido na adsorção de CO_2 , a rede sem tratamento adsorveu maiores quantidades de gás amônia. Nota-se que a adsorção na UiO-66 sintetizada mostra-se com grandes desvios de massa adsorvida, atingindo melhor adsorção em 90 minutos, com um total de $49,85 \text{ mg g}^{-1}$ de NH_3 .

Porém, no material pós-tratamento a adsorção foi baixa, mostrando-se não efetiva. É importante ressaltar que esta curva de adsorção apresentou desvios mais baixos quando comparados aos desvios da UiO-66 sintetizada. Na faixa de 0-60 minutos, a adsorção máxima foi equivalente a $9,88 \text{ mg g}^{-1}$, consecutivamente desorveu $1,96 \text{ mg g}^{-1}$ no intervalo de 60-90 minutos.

A UiO-66 sintetizada não foi modulada com solvente, logo, sua superfície apresenta H_2BDC . A presença do excesso de ácido tereftálico permite a presença de grupos funcionais mais acessíveis na superfície, que podem interagir mais facilmente com a amônia gasosa, favorecendo, portanto, ligações químicas como adsorção via quimissorção (MIMURA, SALES, PINHEIRO, 2010).

Figura 22 – Adsorção de NH_3 na UiO-66 sintetizada e UiO-66 lavada e ativada.



Fonte: Autoria própria, 2022.

Ajoyan, Marino e Howarth (2018) comentam sobre a ameaça antropogênica que tange a poluição do ar. Com isso, destacam que estudos com UiO-66 estão sendo direcionados para captura de amônia atmosférica. Entretanto, como o grupo em questão é ligeiramente volumoso, necessita-se de modificação pós-síntese para melhor adequação da amônia gasosa nos poros, seja desobstruindo os poros, ou favorecendo o aumento de sítios ativos disponíveis para interação com o gás. Assim, a UiO-66-OH e UiO-66-NH₂ apresentam maior facilidade de interação por ligações que envolvam os seguintes grupos: -OH, -NH₂ e NH₃; como no trabalho de Peterson et al. (2014) que relata o uso de ácido 2-amino-tereftálico na rota, a fim de desenvolver a UiO-66-NH₂ com alta performance para adsorção de amônia, em uma tendência clara de captura de NH₃ conforme redução da pressão, explicitando que quanto menor a pressão, maior a disponibilidade de sítios ativos.

Para Khabiza et al. (2018), a adsorção de amônia na UiO-66-COOH₁₃ foi significativa, com captação igual a 55 mg g⁻¹. As diferenças encontradas em seu trabalho são justificadas conforme a presença de defeitos no material, alterando assim, sua superfície. Sendo assim, a síntese em água favorece a concentração de grupos hidroxila de superfície, possibilitando a adsorção de água e amônia no sítio ácido dentro da estrutura (KABIZA et al., 2018; PHIKULTHAI, 2017). Mesmo após funcionalização da UiO-66 com o acréscimo do grupo -COOH₁₃, nota-se que a adsorção realizada na UiO-66 sintetizada para este trabalho apresentou adsorção máxima de 49,85 mg g⁻¹ de NH₃, valor próximo do encontrado por Khabiza et al. (2018).

Trabalhos como o de Ren et al. (2014) com diferentes rotas de síntese para UiO-66, Schaate et al. (2011) com uso de ácido benzoico como modulador e Xiao et al. (2018) que faz uso de NH₃ na síntese e N,N-dimetilformamida/metanol como moduladores, explicitam a necessidade de modificação e modulação do material e sua estrutura, a fim de melhorias do material, e consecutivamente a adsorção de gases.

Mediante as comparações com a literatura, pode-se compreender que não foi necessário utilizar demais moduladores para obter resultados promissores de adsorção com a UiO-66. Entretanto, tal versatilidade, ressalta que é possível desenvolver o material e elevar a quantidade de sítios ativos presentes na rede, tendo em vista que as MOFs do tipo UiO modificadas mostram-se susceptíveis à interação química, efetivando dessa maneira, a adsorção de gases através de ligações químicas.

6 CONCLUSÃO

Estruturas como as MOFs demonstram a importância do desenvolvimento de pesquisas acadêmicas que visem o desenvolvimento e a otimização de materiais para usos diversos. A aplicação das redes metalorgânicas em adsorção de gases mostra-se em potencial, uma vez que os estudos divulgados nos últimos 10 anos crescem exponencialmente.

O processo de síntese de uma Zr-MOF à base de ácido tereftálico e cloreto de zircônio origina a rede conhecida como UiO-66, e a metodologia hidrotérmica de refluxo sob agitação utilizada neste trabalho mostrou-se efetiva. Logo, o objetivo de síntese verde do material foi atingido, na qual utilizou-se apenas água como solvente e modulador, para além de secagem em estufa. Mesmo com excesso de ácido tereftálico constituindo o material pós-síntese, a lavagem básica ponderou esta problemática, e, em sequência, possibilitou a caracterização do material e sua comparação com a literatura.

Analogamente, em outros estudos a UiO-66 obtida apresentou estabilidade química e térmica conforme demonstra a análise termogravimétrica e o infravermelho. Embora a análise de poros apresente pouca semelhança, pode-se verificar que o material se apresentou como isoterma do tipo IV, caracterizando, a presença de mesoporos, o que tornou possível a adsorção de gases poluentes como a amônia e o dióxido de carbono, com taxas próximas das encontradas na literatura.

Todavia, observa-se que o material ainda precisa passar por adequações em sua metodologia como o uso de reagentes, também verdes, para modulação e diminuição dos grãos, o que consecutivamente, fornece melhoria na área superficial específica, a fim de enquadrar o material desenvolvido como uma MOF. Os estudos de aprimoramento da síntese consideram a criação de pontos favoráveis à interação química, como o aumento de sítios ativos, que favorece a interação entre adsorvente e o adsorvato, e, consecutivamente, aumenta a taxa de adsorção/dessorção do material.

REFERÊNCIAS

- AHMED, I. Ionic liquid entrapped UiO-66: Efficient adsorbent for Gd^{3+} capture from Water. **Chemical Engineering Journal**, v. 370, p. 792-799, 2019.
- ALLENDORF, M. D.; STAVILA, V. Crystal Engineering, Structure–function Relationships, and the Future of Metal–organic Frameworks. The Royal Society of Chemistry, **Cryst. Eng. Comm.**, 8 p., 2014, DOI:10.1039/c4ce01693a.
- ALVES, C. Aerossóis Atmosféricos: Perspectiva Histórica, Fontes, Processos Químicos de Formação e Composição Orgânica. **Química Nova**, v. 28, n. 5, p. 859-870, Portugal, mar. 2005.
- ANASTAS, P. T.; WARNER, T. C. **Green Chemistry: Theory and Practice**. London: Oxford University Press, 1998.
- ARTAXO, P. Uma nova era geológica em nosso planeta: o Antropoceno? Dossiê Clima, **Revista USP**, São Paulo, n. 103, p. 13-24, 2014.
- BAI Y. et al. Zr-based metal–organic frameworks: design, synthesis, structure, and applications. **Chem. Soc. Rev.**, v. 45, p. 2327-2367, 2016. DOI: 10.1039/c5cs00837a.
- BEHERA, S. N. et al. Ammonia in the atmosphere: a review on emission sources, atmospheric chemistry, and deposition on terrestrial bodies. **Environmental Science Pollution Research**, v. 20, p. 80923-8131, 2013. DOI: 10.1007/s11356-013-2051-9.
- BERTOLINO, L. C. et al. Zirconita. **Rochas e Minerais Industriais - CETEM.**, cap. 40, 2 ed., p. 917-930. s.l.: 2008.
- BRAZÃO, P. R. B. et al. Síntese e Caracterização de MOFs Utilizando Ácido 1,4-Benzenodicarboxílico e Zinco: Nova Rota Verde Hodritérmica. **Holos**, v. 3, 11 p., 2020. DOI: 10.15628/holos.2020.9823.
- BUCHHOLZ, M. et al. Interaction of Carboxylic Acids with Rutile $TiO_2(110)$: IR- Investigations of Terephthalic and Benzoic Acid Adsorbed on a Single Crystal Substrate. **Surface Science**, 643, 117-123, 2016. DOI: <https://doi.org/10.1016/J.SUSC.2015.08.006>.
- CAO, Y. et al. Preparation and enhanced CO_2 adsorption capacity of UiO-66/graphene oxide composites. **Journal of Industrial and Engineering Chemistry**, v. 27, p. 102-107, 2014. DOI: <http://dx.doi.org/10.1016/j.jiec.2014.12.021>.
- CAO, Y. et al. UIO-66- NH_2 /GO Composite: Synthesis, Characterization and CO_2 Adsorption Performance. **Materials**, v. 11, n. 589, 2018. DOI: 10.3390/ma11040589.

- 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. DOI: 10.1021/ja8057953.
- DUAN, C. et al. Recent Advancements in Metal-organic Frameworks for Green Applications. **Green Energy & Environment**, China, 1 ed., v. 6, p. 33-49. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.gee.2020.04.006>. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S246802572030039X?via%3Dihub>. Acesso em: 12 de jul. 2021.
- EDDAOUDI, M. et al. Modular Chemistry: Secondary Building Units as a Basis for the Design of Highly Porous and Robust Metal–Organic Carboxylate Frameworks. **Acc. Chem. Res.**, v. 34, n. 4, p. 319–330, 2001. DOI: <https://doi.org/10.1021/ar000034b>.
- FÉREY, G. Hybrid Porous Solids: Past, Present, Future. The Royal Society of Chemistry, **Chem. Soc. Ver.**, v. 37, p. 191-214, 2008. DOI: 10.13140/2.1.4951.8884.
- FERREIRA, G. F. **A Química das Redes Metal-orgânicas e seu Potencial em Questões Ambientais**. Monografia (Graduação em Química). Universidade Federal de São João Del-Rei. São João Del-Rei, 2018.
- FREM, R. C. G. et al. MOFs (Metal-Organic Frameworks): Uma Fascinante Classe de Materiais Inorgânicos Porosos. **Química Nova**, São Paulo, v. 41, n. 10, p. 1178-1191, set. 2018. DOI: <http://dx.doi.org/10.21577/0100-4042.20170285>. Disponível em: <http://static.sites.s bq.org.br/quimicanova.s bq.org.br/pdf/RV20180175.pdf>. Acesso em: 12 de jul. 2021.
- GREEVES, N. **MOF-UiO-66**. ChemTube 3D®. University of Liverpool, 2018-2021. [Online]. Disponível em: <https://www.chemtube3d.com/mof-uio66/>. Acesso em: 06 de out. de 2021.
- GOMES, K. K. P. **Síntese e Caracterização de Aluminofosfato Impregnado com Molibdênio/Zinco Visando a Dessulfurização por Adsorção**. Tese (Doutorado em Engenharia Química) - Universidade Federal do Rio Grande do Norte. Natal: s.n., 2011. Disponível em: https://repositorio.ufrn.br/bitstream/123456789/15910/1/KalyaneKPG_TESE.pdf. Acesso em: 23 de out. de 2021.
- HUSKIĆ, I. et al. Minerals with Metal-organic Framework Structures. **GEOCHEMISTRY. Science Advances**, Washington, DC, 7 p., 2016. DOI:10.1126/sciadv.1600621.
- IMA - International Mineralogical Association. Comissão sobre novos minerais e nomes de minerais. **Mineralogical Magazine**, v. 36, p.131-136, 1967. *Apud*: MINDAT.ORG.

- Stepanovite.** Hudson Institute of Mineralogy, 2021. Disponível em: <https://www.mindat.org/min-3763.html>. Acesso em: 9 de ago. de 2021.
- IPCC - Intergovernmental Panel on Climate Change. **2019 Refinement to the 2006 IPCC Guidelines for National Greenhouse Gas Inventories, 2019.** [Online]. Disponível em: <https://www.ipcc.ch/report/2019-refinement-to-the-2006-ipcc-guidelines-for-national-greenhouse-gas-inventories/>. Acesso em: 12 de jul. 2021.
- IPCC - Intergovernmental Panel on Climate Change. **Climate Change 2022: Impacts, Adaptation a Vulnerability. Summary for Policymakers.** IPCC WGII Sixth Assessment Report. 3676 p. 2022.
- IUPAC – International Union of Pure and Applied Chemistry. **Cordination Polymers and Metal Organic Frameworks: Terminology and Nomenclature Guidelines.** Inorganic Chemistry, 2009. [Online]. Disponível em: https://iupac.org/projects/project-details/?project_nr=2009-012-2-200. Acesso em: 04 de jul. de 2022.
- JEREMIAS, F. **Synthesis and Characterization of Metal-Organic Frameworks for Heat Transformation Applications.** Tese (Doutorado em Matemática e Ciências Naturais) - Faculdade de Düsseldorf. Alemanha, 2014. DOI: 10.13140/2.1.4951.8884.
- KHABZINA, Y. et al. Synthesis and Shaping Scale-up Study of Functionalized UiO-66 MOF for Ammonia Air Purification Filters. *Industrial and engineering chemistry research, American Chemical Society*, v. 57, n. 24, p. 8200-8208, 2018.
- KNIPOVICH, Y. N., KOMKOV, A. I.; NEFEDOV, E. T. On Stepanovite and the New Mineral Zhemchuzhnikovite. **Trudy Vsesouznogo Ordena Lenina Naucno Issledovatel'skogo Geologicheskogo Instituta**, v. 96, p. 131-135, 1963. Disponível em: https://rruff.info/rruff_1.0/uploads/Trudy96_131.pdf. Acesso em: 9 de ago. de 2021.
- LAUSUND, K. B.; NILSEN O. All-gas-phase synthesis of UiO-66 through modulated atomic layer deposition. **Nature**, v. 7, p. 13578, 2016. DOI: 10.2038/ncomms13578.
- LEE, Y-R.; KIM, J.; AHN, W-R. Synthesis of metal-organic frameworks: A mini review. **J. Chem. Eng., Korean**, v. 30, n. 9, p. 1667-1680, 2013. DOI: 10.1007/s11814-013-0140-6.
- LI, H. et al. Design and synthesis of an exceptionally stable and highly porous metal-organic framework. **Nature**, v. 402, p. 276-279, 1999.
- LIANG, J. et al. Heterogeneous Catalysis in Zeolites, Mesoporous Silica, and Metal- Organic Frameworks. **Advanced Materials**, v. 29, 2017. DOI: 10.1002/adma.201701139.
- LIN, R. B. et al. Optimized separation of acetylene from carbon dioxide and ethylene in a microporous material. **J. Am. Chem. Soc.**, v. 139, p. 8022–8028, 2017.

- LIU, R. et al. The Preparation of Metal–organic Frameworks and Their Biomedical Application. **International Journal of Nanomedicine**, China, v. 11, p. 1187-1200, 2016.
- MARIN, P. et al. Synthesis, Characterization and Application of ZrCl₄-Graphene Composite Supported on Activated Carbon for Efficient Removal of Fluoride to Obtain Drinking Water. **Water Air Soil Pollut**, v. 227, n. 479, 2016. DOI: 10.1007/s11270-016-3188-1.
- MBAYACHI, V. B. et al. Graphene synthesis, characterization, and its applications: A review. **Results in Chemistry: [S.L.]**, v. 3, p. 100163, 2021. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.rechem.2021.100163>.
- MIMURA, A. M. S.; SALES, J. R. C.; PINHEIRO, P. C. Atividades Experimentais Simples Envolvendo Adsorção sobre Carvão. *Química Nova na Escola*, v.32, n. 1, 2020. Disponível em: http://qnesc.sbq.org.br/online/qnesc32_1/10-EEQ-2209.pdf. Acesso em: 04 de jul. de 2022.
- NIK, O. G.; CHEN, X. Y.; KALIAGUINE, S. Functionalized metal organic framework-polyimide mixed matrix membranes for CO₂/CH₄ separation. *Journal of Membrane Science*, v. 413-414, p. 48-61, 2012. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2012.04.003>. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S037673881200289X>. Acesso em: 8 de nov. de 2021.
- O'KEEFFE, M. et al. The Reticular Chemistry Structure Resource (RCSR) Database of, and Symbols for, Crystal Nets. **American Chemical Society**, 2008. DOI: 10.1021/ar800124u. Disponível em: <http://yaghi.berkeley.edu/pdfPublications/08resource.pdf>. Acesso em: 13 de ago. de 2021.
- OLIVEIRA, N. R. de. **Síntese e Caracterização de MOFs à Base de Ácido Tereftálico Obtido Através de PET e Sua Utilização na Remoção de Contaminantes do Petróleo**. Dissertação (Mestrado em Química) - Programa de Pós Graduação Multicêntrico em Química de Minas Gerais, Centro Federal de Educação Tecnológica de Minas Gerais. Belo Horizonte, 2019.
- PALHARES, H. G. **Síntese de Materiais de Estrutura Metal-orgânica (MOF) e Compósitos Derivados para Aplicação Ambiental em Fotocatálise e Separação de Gases. Estudo da Influência da Formação de Estruturas Hierárquicas por Meio da Inserção de Meso e Macro-porosidade**. Tese (Doutorado em Engenharia Metalúrgica, Materias e de Minas) – Escola de Engenharia, Universidade Federal de Minas Gerais. Belo Horizonte, 2020.

- PETERSON, G. W. et al. Engineering UiO-66-NH₂ for Toxic Gas Removal. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, v. 53, p. 701-707, 2017.
- PHIKULTHAI, S. et al. Adsorption of Ammonia on Zirconium-Based Metal-Organic Framework: A Combined Experimental and Theoretical Study. **Key Engineering Materials**, v. 757, p. 93-977, ISSN: 1662-9795, 2017.
- PHILIPP, M. **Síntese e caracterização de Metal-Organic Framework (MOF) para uso na adsorção de CO₂**. Tese (Mestrado em Engenharia e Tecnologia de Materiais) - Faculdade de Engenharia, Pontifícia Universidade Católica do Rio Grande do Sul. Porto Alegre, 2017.
- PINDER, R.W. et al. Environmental impact of atmospheric NH₃ emissions under present and futures conditions in the eastern United States. **Geophys. Res. Lett.**, v. 35, 2008. DOI: 10.1029/2008GL033732.
- PIRES, J. S. E. **Aplicação de MOF de ferro e ácido tereftálico na remoção de fármacos em efluentes aquosos / Jaqueline Silva Evangelista Pires**. Dissertação (Mestrado em Química) - Centro Federal de Educação Tecnológica de Minas Gerais, Programa de Pós-Graduação Multicêntrico em Química de Minas Gerais, Belo Horizonte, 2022.
- RAMOS, A. L. D.; TANASE, S.; ROTHENBERG, G. Redes Metalorgânicas e suas Aplicações em Catálise. **Química Nova**, v. 37, n.1, p. 123-133.
- RCSR Data-base - Reticular Chemistry Structure Resource. **Estruturas**. Universidade de Estocolmo, 2021. [Online]. Disponível em: <http://rcsr.anu.edu.au/>. Acesso em: 13 de ago. de 2021.
- REINSCH, H. et al. Green synthesis of zirconium-MOFs. The Royal Society of Chemistry, **Cryst. Eng. Comm.**, 5 p., 2015. DOI: 10.1039/c5ce00618j.
- RODRIGUES, M. A. et al. Nanostructured membranes containing UiO-66 (Zr) and MIL-101 (Cr) for O₂/N₂ and CO₂/N₂ separation. Elsevier, **Separation and Purification Technology**, v. 192, p. 491-500, 2018.
- SCHAATE, A. et al. Modulated Synthesis of Zr-Based Metal–Organic Frameworks: From Nano to Single Crystals. **Chem. Eur. J.**, v. 17, p. 6643 – 665, 2011. DOI: 10.1002/chem.201003211.
- SCHIRMER, W. N.; QUADROS, M. E. Compostos orgânicos voláteis biogênicos emitidos a partir de vegetação e seu papel no ozônio troposférico urbano. **REVSBAU: Revista da Sociedade Brasileira de Arborização Urbana**, v. 5, n. 1, p. 25-42, 2010. Disponível em: http://www.revsbau.esalq.usp.br/artigos_cientificos/artigo102-publicacao.pdf. Acesso em: 31 de março de 2022.

- SCHOM, S. et al. **Stepanovite**. Mineralienatlas: Fossilienatlas. Encyclopedia. Mineral Data®. 2021. [Online]. Disponível em: <https://www.mineralienatlas.de/lexikon/index.php/MineralData?mineral=Stepanovite>. Acesso em: 9 de ago. de 2021.
- SCHOM, S. et al. **Zhemchuzhnikovite**. Mineralienatlas: Fossilienatlas. Encyclopedia. 2021. [Online]. Disponível em: https://rruff.info/rruff_1.0/uploads/Trudy96_131.pdf. Acesso em: 9 de ago. de 2021.
- SHARMA, S. K.; MUDHOO, A. **Green chemistry for environmental sustainability**. Boca Raton: CRC Press, 2011. ISSN: 978-1-4398-2473-3.
- SIGMA ALDRICH. Ácido tereftálico para síntese. **Ficha de Informação de Produto Químico**, v. 8.3, 8 p., 2021.
- SIGMA ALDRICH. Carbon Dioxide (99,8). **Ficha de Informação de Produto Químico**, v. 6.2, 9 p., 2020.
- SILVA, M. B. F. da. **Zircônio**. Balanço Mineral Brasileiro, 2001. [Online]. Disponível em: <https://www.gov.br/anm/pt-br/centrais-de-conteudo/dnpm/paginas/balanco-mineral/arquivos/balanco-mineral-brasileiro-2001-zirconio>. Acesso em: 23 de out. de 2001.
- SILVA, P. et al. Multifuncional metal–organic frameworks: from academia to industrial applications. **Chemical Society Reviews**, v. 44, n 19, p. 6647-7014, 2015. ISSN 0306-0012. DOI: 10.1039/c5cs00307e.
- SILVA, S. R. da C. **Concentrações de Amônia na Atmosfera na Cidade de São Paulo e sua Relação com a Poluição Veicular**. Tese (Mestrado Profissional Ambiente, Saúde e Sustentabilidade) - Faculdade de Saúde Pública da Universidade de São Paulo. São Paulo, 2015.
- SUTTON, M. et al. Towards a climate-dependent paradigm of ammonia emission and deposition. **Phil. Trans. R. Soc. B.**, v. 368, p. 20130166, 2013. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1098/rstb.2013.0166>. Acesso em: 31 de mar. de 2022.
- TAN, K. et al. Water Interactions in Metal Organic Frameworks. The Royal Society of Chemistry, **Cryst. Eng. Comm.**, 23 p., 2014, DOI: 10.1039/C4CE01406E.
- TAN, Z. **Air Pollution and Greenhouse Gases: From Basic Concepts to Engineering Applications for Air Emission Control**. Canadá: Springer, 2017. ISSN 1865-3537.
- TORRES, J. A. **Stepanovita**. Orgânico Oxalato: $\text{NaMgFe}^{3+}(\text{C}_2\text{O}_4)_3 \cdot 8-9\text{H}_2\text{O}$. 2021. [Online]. Disponível em: <https://www.mineralesweb.es/organic/stepanov.htm>. Acesso em: 9 de ago. de 2021.

- WANG, X. et al. The Progress of Nanomaterials for Carbon Dioxide Capture via the Adsorption Process. The Royal Society of Chemistry, **Environmental Science: Nano**, China, v.8, p. 890-912. DOI:10.1039/d0en01140a.
- XIAO, W. et al. Time Modulation of Defects in UiO-66 and Applications in Oxidative Desulfurization. Royal Society of Chemistry, **Cryst. Eng. Comm.**, p. 1-3, 2018.
- ZAO, D. et al. Tuning the Topology and Functionality of Metal-Organic Frameworks. **Ligand Design**, v. 44, n. 2, p. 123-133, 2020.
- ZHANG, Z. et al. Sorting of C₄ olefins with interpenetrated hybrid ultra-microporous materials by combining molecular recognition and size-sieving. **Angew. Chem. Int. Ed. Engl.**, v. 56, p. 16282–16287, 2017.
- ZHOU, F. Zirconium-containing UiO-66 as an efficient and reusable catalyst for transesterification of triglyceride with methanol. **Journal of Energy Chemistry**, p. 1–6, 2016.