

UNIVERSIDADE FEDERAL DE SERGIPE
CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E DE TECNOLOGIA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA

LUAN BRUNO PINHO FLORES

**AVALIAÇÃO DO POTENCIAL DE ADSORÇÃO DE ÁGUA NAS REDES
METALORGÂNICAS NH₂-MIL-125(Ti) E MIL-160(Al)**

São Cristóvão (SE)

(2018)

LUAN BRUNO PINHO FLORES

**AVALIAÇÃO DO POTENCIAL DE ADSORÇÃO DE ÁGUA NAS REDES
METALORGÂNICAS NH₂-MIL-125(Ti) E MIL-160(Al)**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, como requisito parcial à obtenção do título de Mestre em Engenharia Química.

Nome do Orientador: Prof. Dr. André Luis Dantas Ramos

Nome do Coorientador: Prof. Dr. José Jailton Marques

São Cristóvão (SE)

(2018)

**FICHA CATALOGRÁFICA ELABORADA PELA BIBLIOTECA CENTRAL
UNIVERSIDADE FEDERAL DE SERGIPE**

Flores, Luan Bruno Pinho
F634a Avaliação do potencial de adsorção de água das redes
 metalorgânicas NH₂-MIL-125(Ti) e MIL-160(Al) / Luan Bruno Pinho
 Flores ; orientador André Luis Dantas Ramos - São Cristóvão, 2019.
 69 f. : il.

Dissertação (mestrado em Engenharia Química) – Universidade
Federal de Sergipe, 2019.

1. Engenharia Química 2. Adsorção 3. Gases – Absorção e
adsorção. I. Ramos, André Luis Dantas orient. II. Título.

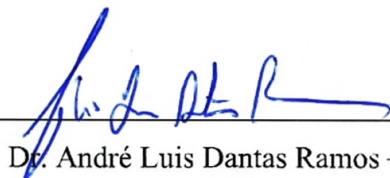
CDU: 66.011

LUAN BRUNO PINHO FLORES

**AVALIAÇÃO DO POTENCIAL DE ADSORÇÃO DE ÁGUA NAS REDES
METALORGÂNICAS NH₂-MIL-125(Ti) E MIL-160(Al)**

Dissertação de Mestrado aprovada no Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química
da Universidade Federal de Sergipe em 29 de outubro de 2018.

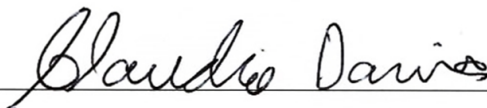
BANCA EXAMINADORA



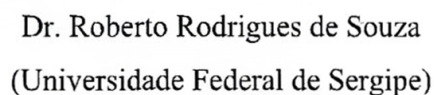
Dr. André Luis Dantas Ramos – Orientador
(Universidade Federal de Sergipe)



Dr. José Jailton Marques – Coorientador
(Universidade Federal de Sergipe)



Dr. Cláudio Dariva
(Universidade Tiradentes)



Dr. Roberto Rodrigues de Souza
(Universidade Federal de Sergipe)

*Dedico este trabalho ao Prof. Dr.
André Luis Dantas Ramos, ao qual me
motivou a trabalhar com aquilo na
qual eu criei verdadeira paixão.*

AGRADECIMENTOS

Agradeço primeiramente a Deus, por ter me concebido essa oportunidade e ter me dado todas as condições para traçar todos os caminhos, por todas as pessoas que Ele colocou em meu caminho, novas amizades, contatos e outras coisas. Tudo advém dEle.

Agradeço aos meus Pais amados, Ápio de Oliveira Flores e Marlucia Rodrigues de Pinho, pelo amparo e pelas palavras de amor e conforto quando me foram necessárias, pelo sustento e por também acreditarem neste sonho junto a mim.

Agradeço de imensidão ao meu orientador André Luis Ramos Dantas, ao desafio de trabalhar com MOFs, pelas quais me apaixonei. Agradeço também pelas palavras de ânimo, pelo profissionalismo, pelas orientações e por acreditar no meu potencial acadêmico.

Agradeço ao Professor José Jailton Marques e Cláudio Dariva, pelas orientações e contribuições para o meu desenvolvimento acadêmico.

Meus sinceros agradecimentos aos meus companheiros de moradia, Nayara Vilhena Aguiar, Rafael Sarmiento da Silva, Schilienne Moreno, Tiago Magnago e Dayene Nunes por todas as coisas vividas nestes 2 anos.

Em nome de Maikon Freire e Maíra Feitosa, agradeço aos amigos do Laboratório LCPA pelo companheirismo e pelo compartilhamento do conhecimento que foi fundamental para o meu amadurecimento acadêmico.

Em nome de Kátilla Monique e Ronney Oliveira, eu agradeço a todos que compõe o NUESC, pela receptividade e contribuição para este trabalho.

Agradeço aos amigos que fiz aqui em Sergipe e também aqueles que não são daqui, por terem me recebido de braços abertos e ser esse povo tão acolhedor.

Ao Programa de Pós-graduação em Engenharia Química da Universidade Federal de Sergipe pela oportunidade de cursar esta pós-graduação

Meus sinceros agradecimentos a CAPES pelo amparo financeiro durante essa pesquisa.

Por fim, meus sinceros agradecimentos a todos aqueles que fizeram parte, direta e indiretamente, durante todo esse período de pesquisa.

Ninguém disse que seria fácil
(Nobody said it was easy)
Coldplay

RESUMO

A presença de água na composição gasosa do gás natural tem sido um dos principais pontos de estudo devido às problemáticas ligadas ao transporte e armazenamento do mesmo. Então, a fim de se evitar estes problemas, o processo de desidratação, por adsorção, é aplicado em unidades de processamento com a finalidade de reduzir a concentração de vapor de água na composição do gás. Entretanto, é observado que os adsorventes utilizados apresentam saturação em um intervalo de tempo muito curto, por outro lado, as redes metalorgânicas (*Metal-organic framework, MOF*) tem se apresentado como potenciais materiais adsorventes de determinados compostos gasosos através das suas características de elevada área superficial e estabilidade térmica. As MOFs NH₂-MIL-125 e MIL-160 apresentam-se estáveis e com alta afinidade em relação à água. Portanto, este trabalho teve como objetivo a avaliação da adsorção de água das redes metalorgânicas supracitadas em condições estáticas e dinâmicas com multicomponentes. As MOFs foram sintetizadas e caracterizadas através das técnicas de difração de raios-X, espectroscopia de infravermelho, análise termogravimétrica e adsorção/dessorção de nitrogênio, e os resultados dessas análises apontaram sucesso no processo de síntese dos materiais com elevadas características de materiais adsorventes. Também foram realizados experimentos de cinética de adsorção de água e adsorção em leito fixo multicomponente (N₂/H₂O) com as MOFs sintetizadas e um adsorvente tradicional ao processo de desidratação do gás natural, uma peneira molecular (Zeólita 3A, PM). Através dos ensaios da cinética de adsorção em modo estático, a zeólita 3A, a NH₂-MIL-125 e MIL-160 se comportaram de acordo com o modelo de pseudo-segunda ordem e apresentaram capacidade máxima de adsorção de 240,5 mg g⁻¹, 516 mg g⁻¹ e 347,2 mg g⁻¹, respectivamente. Em relação aos ensaios de adsorção de água em leito fixo, os adsorventes supracitados apresentaram capacidade de remoção de água na faixa de 84,33 – 95,35 mg g⁻¹ (PM), 192,44 – 259,96 mg g⁻¹ (NH₂-MIL-125) e 243,18 – 316,03 mg g⁻¹ (MIL-160). Logo, as MOFs estudadas obtiveram resultados de adsorção de água superiores em condições estáticas e dinâmicas em relação à peneira molecular, podendo ser consideradas potenciais adsorventes para o processo de remoção de vapor de água de gases.

Palavras-chave: adsorção; MILs MOFs; desidratação de gás

ABSTRACT

The presence of water, in the gas composition of natural gas, has been one of the main points of study due to the problems related to the gas transportation and storage. Then, in order to avoid these problems, the dehydration process is applied in processing units in order to reduce the water vapor concentration in the gas composition. However, it is observed that the adsorbents used show saturation in a very short period of time, on the other hand, the metal-organic framework (MOF) has been presented as potential adsorbent materials of certain gaseous compounds through their characteristics of high surface area and thermal stability. The MILs MOFs NH_2 -MIL-125 and MIL-160 are stable and have a high affinity for water. Therefore, this work had the objective of evaluating the water adsorption of the MOFs above mentioned under static and dynamic conditions with multicomponents. The MOFs were synthesized and characterized by X-ray diffraction, infrared spectroscopy, thermogravimetric analysis and nitrogen adsorption / desorption techniques, and the results of these analyzes were successful in the synthesis process of materials with high adsorbent characteristics. The adsorption kinetics of water and adsorption in a fixed bed with multicomponent flows ($\text{N}_2/\text{H}_2\text{O}$) with the MOFs synthesized and a traditional adsorbent to the process of dehydration, a molecular sieve (Zeolite 3A, MS) were also carried out. By adsorption kinetics, MS, NH_2 -MIL-125 and MIL-160 behaved according to the pseudo-second order model and presented maximum adsorption capacity of 240.5 mg g^{-1} , 516 mg g^{-1} and 347.2 mg g^{-1} , respectively. The adsorbents mentioned above had a water removal capacity in the range of $192.44 - 259.96 \text{ mg g}^{-1}$ (MS), $192.44 - 259.96 \text{ mg g}^{-1}$ (NH_2 -MIL-125) and $243.18 - 316.03 \text{ mg g}^{-1}$ (MIL-160). In conclusion, the studied MOFs obtained superior water adsorption results in static conditions of dynamics in relation to the molecular sieve, and could be considered as a potential adsorbent for the gas vapor removal process.

Keywords: adsorption; MILs MOFs; gas dehydration

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Comparação entre adsorção física e química.....	20
Tabela 2 – Atribuição das principais bandas observadas no espectro de absorção na região do infravermelho da NH ₂ -MIL-125.....	47
Tabela 3 - Atribuição das principais bandas observadas no espectro de absorção na região do infravermelho da MIL-160	48
Tabela 4 – Propriedades texturais obtidas e reportadas da NH ₂ -MIL-125.....	50
Tabela 5 – Dados obtidos através dos experimentos da cinética de adsorção.....	53
Tabela 6 – Dados obtidos através da análise de variância (ANOVA) da triplicada da peneira molecular	55
Tabela 7 - Dados obtidos através da análise de variância (ANOVA) da triplicada da NH ₂ -MIL-125	57
Tabela 8 - Dados obtidos através da análise de variância (ANOVA) da triplicada da MIL-160	59
Tabela 9 – Capacidade máxima de adsorção obtida pelo modo dinâmico dos adsorventes.....	60

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 – Os seis tipos de isotermas de adsorção segundo a IUPAC	21
Figura 2 – Representação esquemática da zona de transferência de massa em coluna de leito fixo.....	26
Figura 3 – Estrutura molecular cristalina da MOF-5 (A), IRMOF-6 (B) e IRMOF-8 (C).....	27
Figura 4 – Estrutura molecular das MOFs NH ₂ -MIL-125 (esquerda) e MIL-125 (direita).....	29
Figura 5 – Estrutura molecular da MOF MIL-160	30
Figura 6 – Mini-reator de teflon e seu revestimento metálico desmontados.	35
Figura 7 – Aparato experimental utilizado para estudo da cinética de adsorção. NH ₂ -MIL-125 (amarelo), MIL-160 (branco) e peneira molecular (marrom).....	38
Figura 8 – Representação do aparato utilizado na calibração do analisador. (1) termômetro digital com bulbo seco, (2) sensor do analisador, (3) termômetro digital com bulbo úmido...	39
Figura 9 – Unidade experimental de adsorção em leito fixo. (1) saturador, (2) rotâmetro, (3) <i>by-pass</i> , (4) coluna empacotada, (5) analisador.....	39
Figura 10 – Sólidos obtidos através das metodologias de síntese das MOFs. NH ₂ -MIL-125 (esquerda) e MIL-160 (direita)	42
Figura 11 – Difratoograma obtido para a NH ₂ -MIL-125 sintetizada (preto) e seu padrão teórico (vermelho)	43
Figura 12 – Difratoograma obtido para a MOF sintetizada MIL-160 (preto) e o padrão da sua isoestrutural CAU-10-Br (azul)	44
Figura 13 – Curvas da análise termogravimétrica (preto) e de DTA (vermelho) para a NH ₂ -MIL-125	45
Figura 14 – Curvas da análise termogravimétrica (preto) e DTA (azul) para a MIL-160.....	46
Figura 15 – Espectros de absorção de infravermelho na região de 1800 a 400 cm ⁻¹ da NH ₂ -MIL-125	47
Figura 16 – Espectros de absorção de infravermelho na região de 1800 a 400 cm ⁻¹ da MIL-160	48
Figura 17 – Isoterma de adsorção (preto)/dessorção (vermelho) de N ₂ a 77 K da NH ₂ -MIL-125	49

Figura 18 – Isoterma de adsorção(preto)/dessorção(azul) de N ₂ a 77 K da MIL-160	51
Figura 19 – curva de cinética de adsorção de água na peneira molecular	52
Figura 20 – curvas de cinética de adsorção de água na NH ₂ -MIL-125	52
Figura 21 – Curva de cinética de adsorção de água na MIL-160	53
Figura 22 – Curvas de ruptura obtidas na triplicata de adsorção de água utilizando peneira molecular	56
Figura 23 – Erro experimental obtido através do desvio padrão da triplicata da peneira molecular	56
Figura 24 – Curvas de ruptura obtidas na triplicata de adsorção de água utilizando a NH ₂ -MIL-125	57
Figura 25 – Erro experimental obtido através do desvio padrão da triplicata da NH ₂ -MIL-125	58
Figura 26 – Curvas de ruptura obtidas na triplicata de adsorção de água utilizando a MIL-160	59
Figura 27 – Erro experimental obtido através do desvio padrão da triplicata da MIL-160.....	59
Figura 28 – Curvas de breakthrough obtidas pela peneira molecular (quadrado), MIL-160 (círculo) e NH ₂ -MIL-125 (triângulo).....	60

LISTA DE SÍMBOLOS OU ABREVIATURAS

ANOVA – Análise de variância

BET – Brunauer-Emmet-Teller

C₀ – concentração no afluente

C₂H₆ – Etano

C₃H₈ – Propano

C₄H₁₀ – Butano

CCDC – *Cambridge Crystallographic Data Centre*

C_{EF} – Concentração no efluente

CH₄ – Metano

CO₂ – Dióxido de carbono

COD – *Crystallography Open Database*

DMF – N,N Dimetilformamida

DRX – Difração de raios-X

DTA – Diferencial da análise termogravimétrica

F – vazão

FDCA – 2,5 ácido furanodicarboxílico

FT-IR – Espectroscopia de Infravermelho por transformada de Fourier

GN – Gás natural

H₂S – Sulfeto de hidrogênio

HK – Horvath-Kawazoe

IUPAC – *International Union for Pure and Applied Chemistry*

KBr – Brometo de potássio

m – massa

MIL – *Materials from Institute Lavoisier*

MOF – *Metal-organic framework*

N₂ – Nitrogênio

O₂ – Oxigênio

P – Pressão

PCP – Polímeros de Coordenação porosos

PM – Peneira molecular

PPO – Pseudo-primeira ordem

P_{SAT} – Pressão de saturação

PSO – Pseudo-segunda ordem

Q_{max} – capacidade máxima de adsorção

R – constante dos gases

RH – Umidade relativa

T – Temperatura

t – tempo

TGA – Análise Termogravimétrica

ZTM – Zona de transferência de massa

δ – Deformação angular

δ_s – Deformação angular simétrica

v – Deformação axial

v_{as} – Deformação axial assimétrica

v_s – Deformação axial simétrica

ω – Deformação angular fora do plano

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO	16
2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	19
2.1 O FENOMÊNO DA ADSORÇÃO	19
2.1.1 Isoterma de adsorção.....	20
2.1.2 Modelos de adsorção.....	22
2.1.3 Cinética de adsorção	23
2.1.4 Adsorção em leito fixo	24
2.2 REDES METALORGÂNICAS.....	26
2.2.1 NH ₂ -MIL-125(Ti) e MIL-160(Al)	28
2.3 CARACTERIZAÇÃO DAS REDES METALORGÂNICAS..	31
2.3.1 Adsorção/dessorção de nitrogênio	31
2.3.2 Análise termogravimétrica.....	32
2.3.3 Espectroscopia de infravermelho	32
2.3.4 Difração de raios-X.....	33
3 METODOLOGIA	34
3.1 MATERIAIS E REAGENTES	34
3.2 SÍNTESE DAS MOFS.....	34
3.2.1 NH ₂ -MIL-125.....	34
3.2.2 MIL-160	35
3.3 CARACTERIZAÇÃO DAS MOFS	36
3.3.1 Difração de raios-X.....	36
3.3.2 Análise termogravimétrica.....	36
3.3.3 Espectroscopia de infravermelho	36
3.3.4 Adsorção/dessorção de nitrogênio a 77 K	37

3.4 EXPERIMENTOS DE ADSORÇÃO.....	37
3.4.1 Cinética de adsorção de água (modo estático).....	37
3.4.2 Adsorção de água em leito fixo (modo dinâmico)	38
4 RESULTADOS E DISCUSSÕES	42
4.1 SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DAS MOFS	42
4.1.1 Difração de raios-X.....	42
4.1.2 Análise termogravimétrica.....	44
4.1.3 Espectroscopia de infravermelho.....	46
4.1.4 Adsorção/dessorção de N ₂ a 77 K.....	49
4.2 EXPERIMENTOS DE ADSORÇÃO.....	51
4.2.1 Cinética de adsorção – modo estático.....	51
4.2.2 Adsorção em leito fixo – modo dinâmico	54
5 CONCLUSÃO E SUGESTÕES DE TRABALHOS FUTUROS ...	63
REFERÊNCIAS	65

1 INTRODUÇÃO

O gás natural (GN), encontra-se em atividades comuns e industriais, como fonte energética para fornos, fogões, automóveis e também utilizado como matéria-prima na produção de hidrogênio, enxofre e amônia (MOKHATAB *et al.*, 2015). Trata-se da mistura gasosa, originadas da decomposição da matéria orgânica sedimentada. É composto por grandes quantidades de metano (CH_4), etano (C_2H_6) e quantidades menores de propano, butano e hidrocarbonetos mais pesados (C_5^+), bem como substâncias indesejáveis como nitrogênio (N_2), oxigênio (O_2), dióxido de carbono (CO_2), sulfeto de hidrogênio (H_2S) e vapor de água (H_2O) (AZELEE *et al.*, 2010).

Segundo Mokhatab *et al.* (2015), “O gás natural foi descoberto numa prospecção de petróleo bruto.” A princípio o GN associado era considerado como rejeito de processo devido seu pequeno volume, então este era submetido à queima. Porém, com o recente aparecimento de jazidas de petróleo com quantidades maiores de gás associado, houve necessidade de estudos referentes ao seu beneficiamento.

O início da era de utilização do gás natural, como fonte de combustível, trouxe consigo a importância da aplicação de tecnologias a fim de tornar este gás bruto em um combustível consumível. Dentre os indesejados do gás natural, os contaminantes mais relevantes são o vapor de água, sulfeto de hidrogênio e dióxido de carbono atenuando as problemáticas intrínsecas ao seu transporte e armazenamento (NETUŠIL e DITL, 2012).

Nas unidades de processamento e beneficiamento do gás natural, existe uma etapa singular intitulada desidratação, que consiste na retirada de vapores de água da composição gasosa. Em geral, são empregados os métodos de absorção, adsorção, condensação e separação supersônica (NIKNAM, *et al.*, 2017; SHOOSHTARI e SHAHSAVAND, 2018), sendo o método de absorção com o uso de glicóis o mais utilizado (NETUŠIL e DITL, 2012).

Em relação ao método mais empregado, a absorção utilizando trietileno glicol como solvente consiste em duas etapas: a absorção de vapor de água propriamente dita, seguindo da etapa de dessorção e regeneração do solvente utilizado. Entretanto, Yu *et al.* (2017) ressaltam que o alto custo energético e a perda de solvente intrínsecos ao processo de recuperação do solvente são problemas que devem ser estudados a fim de melhorar estes índices econômicos.

Por outro lado, diversos métodos alternativos à desidratação do gás natural têm sido estudados nos últimos anos, dentre eles a adsorção. O fenômeno da adsorção ocorre pela transferência de um determinado composto do meio fluido para a superfície sólida de um

adsorvente previamente insaturado desse composto. Segundo Li *et al.* (2012), a seletividade a um determinado composto, é a principal propriedade do adsorvente para sistemas de multicomponentes. Esta seleção ocorre por exclusão do tamanho/forma entre as moléculas adsorvidas e a cavidade porosa do adsorvente e pelas interações intermoleculares entre eles.

Até então, o processo de desidratação tem sido aplicado por meio da utilização de zeólitas, alumina, carvão ativado e sílica como materiais adsorventes. Entretanto, Wickenheisser *et al.* (2013) aponta que as zeólitas possuem baixa capacidade máxima de adsorção de água e requerem altas temperaturas na sua regeneração; por outro lado, a sílica apresenta temperaturas de dessorção mais brandas, porém também possui capacidade de adsorção baixa, acarretando em tempos curtos de processamento e períodos longos de regeneração dos adsorventes.

Por outro lado, uma nova classe de materiais cristalinos e microporosos chamados de redes metalorgânicas (do inglês *metal-organic framework*, MOF) vem ganhando destaque (WANG *et al.*, 2018). As MOFs são redes formadas pela ligação de íons ou “clusters” metálicos com ligantes orgânicos e tem ganhado destaques pelo fato de possuírem alta estabilidade térmica e área superficial competitiva aos adsorventes comuns já utilizados, preenchendo a lacuna entre as zeólitas microporosas e silicatos mesoporosos (BUTOVA *et al.*, 2016).

Diante da problemática exposta, parte-se para a seguinte hipótese: será viável o uso de redes metalorgânicas no processo de desidratação do GN por adsorção?

Pode-se encontrar em literatura diversos trabalhos que enfatizam o potencial das MOFs em meio ao processo de adsorção de água. Kondo *et al.* (2007) estudaram a capacidade de adsorção de água de MOFs à base de cobre, em 3 camadas, comparando estruturas de poros largos e estreitos e relataram que a adsorção em sítios hidrofílicos acontece em pressões relativas semelhantes para os três tipos de poros estudados, mesmo sendo utilizado diferentes ligantes na formação do material. Wickenheisser *et al.* (2013) utilizaram a MIL-100(Cr) enxertadas com glicóis e concluíram que essa MOF apresentou potencial de sorção de água, inclusive melhores que os glicóis utilizados como absorvente de água. Com isso, a atratividade e os estudos de MOFs com propriedades hidrofílicas se intensificaram, resultando no desenvolvimento de diversos trabalhos mostrando MOFs com elevada capacidade de adsorção de água.

Em foco, Kim *et al.* (2013) e Gordeeva *et al.* (2016) estudaram as propriedades catalíticas e adsorptivas da NH₂-MIL-125 com aplicação voltada ao reaproveitamento do calor

gerado no processo de adsorção de água e concluíram que esta MOF apresentou capacidade de adsorção atrativa e competitiva, além de estabilidade a processos cíclicos de adsorção e dessorção. Por outro lado, Cadiau *et al.* (2015) desenvolveram uma MOF hidrofílica microporosa denominada MIL-160 que surgiu de uma proposta de síntese com reagentes ambientalmente favoráveis e de baixo custo e, através da caracterização de adsorção de água, mostraram que esta MOF possui grande seletividade à água através de seus componentes químicos, estabilidade estrutural quanto ao processo de adsorção e elevada área superficial.

Encontra-se trabalhos que caracterizam diversas MOFs hidrofílicas com elevadas capacidades de adsorção de água e alguns outros voltados ao reaproveitamento energético gerado neste processo de adsorção. Entretanto, até o presente momento, não foram encontrados registros literários em que se submete a adsorção em condições dinâmicas e em multicomponentes, sendo a água um deles, principalmente das MOFs NH₂-MIL-125 e MIL-160, no qual motivou o desenvolvimento deste trabalho.

O objetivo geral do presente trabalho é a avaliação do processo de adsorção de água das MOFs NH₂-MIL-125 e MIL-160 em condições estáticas e dinâmicas.

São objetivos específicos a serem alcançados:

- Sintetizar redes organometálicas hidrofílicas NH₂-MIL-125(Ti) e MIL-160(Al);
- Caracterizar as MOFs quanto as propriedades cristalográficas, texturais, térmicas e composição química, através das análises de difração de raios-X, adsorção/dessorção de nitrogênio, análise termogravimétrica e espectroscopia de infravermelho, respectivamente;
- Avaliar a cinética de adsorção da água e o comportamento das MOFs perante a um adsorvente tradicional (Zeólita 3A);
- Avaliar, através das curvas de *breakthrough*, o comportamento dos adsorventes utilizados ao processo de adsorção de água em colunas de leito fixo.

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

A seguir, serão apresentados conhecimentos literários complementares para o entendimento do trabalho desenvolvido. Esta revisão baseia-se nos conceitos principais sobre adsorção e adsorção em leito fixo e informações sobre redes metalorgânicas.

2.1 O FENÔMENO DA ADSORÇÃO

A superfície de sólidos, catalíticos ou não, comumente apresentam-se insaturadas. Então, sempre que uma superfície sólida entra em contato com um dado volume gasoso, grande parte de moléculas deste gás será transferida para a superfície insaturada, até que a difusão de moléculas entre o fluido e a superfície catalítica seja constante (THOMAS e THOMAS, 1967; NASCIMENTO *et al.*, 2014). Em outras palavras, o fenômeno da adsorção trata-se da transferência de massa de um meio fluídico concentrado, este denominado adsorvato ou adsorbato, em superfícies sólidas insaturadas denominadas como adsorventes ou adsorbentes.

Termodinamicamente, a adsorção é um processo espontâneo, no qual $\Delta G_{ads} < 0$. Por outro lado, a entropia final do sistema também diminui, devido o decréscimo da desordem, ou seja, $\Delta S < 0$. Conforme a equação termodinâmica $\Delta H = \Delta G_{ads} + T\Delta S_{ads}$, temos que a variação da entalpia também será menor que zero, logo a adsorção é um processo exotérmico (SCHMAL, 2013).

Conforme a expressividade das variáveis do processo de adsorção, o fenômeno pode ser classificado em dois tipos:

- a) Adsorção física ou fisissorção: conduzida através de interações moleculares fracas entre as moléculas adsorvidas e o sólido adsorvente, formando camadas na superfície catalítica. A energia de ativação deste fenômeno é relativamente baixa, pois a temperatura de operação é próxima à temperatura de condensação do adsorbato.
- b) Adsorção química ou quimissorção: caracteriza pela forte interação e especificidade das moléculas adsorvidas com a superfície do sólido adsorvente, formando assim apenas uma camada interativa. A energia de ativação é elevada, conduzindo à variação de entalpia na mesma ordem de grandeza das reações químicas, exigindo temperaturas elevadas no processo. E, como trata-se de

reações químicas, a reversibilidade da reação torna-se rara (ROUQUEROL *et al.*, 1999; SCHMAL, 2013).

Em relação a quimissorção, para que as reações ocorram entre adsorvente e adsorbato, um processo de fisissorção deve ser precedido a fim de se aproximar as moléculas reacionais. Portanto, o fenômeno de adsorção física se faz presente em ambos os casos, podendo ser alterado de acordo com os reagentes em questão. A tabela 1 mostra as principais diferenças entre a adsorção física e química.

Tabela 1 – Comparação entre adsorção física e química

Característica	Fisissorção	Quimissorção
Tipo de sólido	Ocorre em todos os sólidos	Depende do gás
Tipo de gás	Ocorre em todos os gases	Depende do sólido
Temperatura	Próxima à temperatura de ebulição do gás	Muito acima da temperatura de ebulição
Cobertura	Geralmente multicamadas	Monocamada
Reversibilidade	Reversível	Geralmente irreversível
Energia de ativação	Nula	Maior que zero
Calor de adsorção	Baixo (-0,5 a 5 kcal mol ⁻¹)	Alto (-10 a -100 kcal mol ⁻¹)

Fonte: Schmal, 2013

Nascimento *et al.* (2014) relatam que os fatores que influenciam o processo de adsorção são a área superficial, as propriedades do adsorvente e do adsorbato, a temperatura do sistema, natureza do solvente, pH do meio, densidade, grupos funcionais presentes na superfície do adsorvente e tamanho de poros. Uma vez que a adsorção é um fenômeno superficial, é necessário que a superfície do adsorvente tenha uma grande área externa e interna associada à sua estrutura porosa, portanto a capacidade de adsorção depende também do tamanho e da distribuição dos poros na superfície do material. Segundo a *International Union for Pure and Applied Chemistry* (IUPAC), os poros num adsorvente são classificados de acordo com o seu diâmetro como: microporos (< 2 nm), mesoporos (de 2 a 50 nm) e macroporos (> 50 nm) (NISHI e INAGAKI, 2016).

2.1.1 Isoterma de adsorção

A quantidade de gás adsorvido por um sólido é proporcional à massa de adsorvente e depende também, da temperatura, da pressão e da tipicidade do sólido e do gás (THOMAS e THOMAS, 1967). As isotermas de adsorção são definidas como a relação entre a quantidade

adsorvida e a pressão ou concentração de equilíbrio em uma determinada temperatura constante (ROUQUEROL *et al.*, 1999).

As isotermas de adsorção/dessorção foram amplamente estudadas no século XIX até o início do século XX. A IUPAC propôs classificar as isotermas em seis tipos, conforme a Figura 1 (SING, *et al.*, 1985).

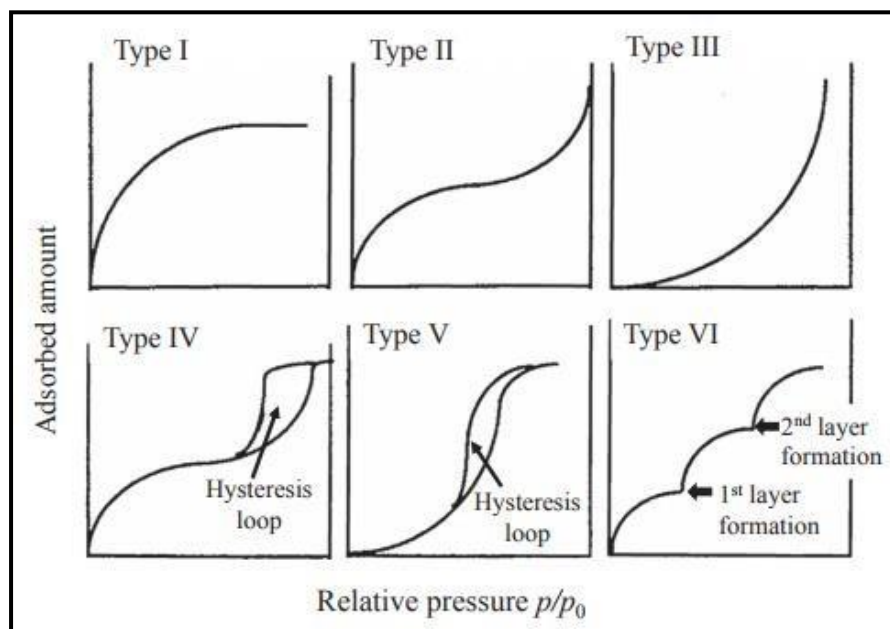


Figura 1 – Os seis tipos de isotermas de adsorção segundo a IUPAC.

Fonte: Nishi e Inagaki, 2016.

O tipo I trata-se de uma típica isoterma de adsorção por sólidos microporosos em monocamada, no qual o preenchimento dessas cavidades ocorre rapidamente com pressão relativa (p/p_0) de 0,1 atingindo o equilíbrio de adsorção com p/p_0 por volta de 0,5. O tipo II mostra a ocorrência de adsorção em monocamada, seguida de formação de multicamadas com o aumento da pressão relativa. Estes dois tipos de isotermas comumente descrevem o comportamento de adsorventes micro e mesoporosos (NISHI e INAGAKI, 2016).

Quanto aos tipos III e V, inicialmente apresenta uma pequena taxa de adsorção devido à fraca interação gás-sólido, entretanto quando uma pequena quantidade é adsorvida na superfície sólida o processo decorre com maior facilidade, em função da forte interação entre as moléculas já adsorvidas na superfície porosa com as moléculas contidas na fase fluida. O tipo IV trata-se de uma típica isoterma de material mesoporoso e possui característica marcante a histerese formada entre as curvas de adsorção e dessorção. Por fim, o tipo VI mostra uma isoterma passo a passo (*step by step*), representando a adsorção camada-por-camada em uma superfície altamente uniforme (MASEL, 1996; NISHI e INAGAKI, 2016).

2.1.2 Modelos de adsorção

Diversos modelos foram empregados a fim de prever os fenômenos de adsorção-dessorção (FOO e HAMEED, 2010). Entretanto, apenas os modelos clássicos de Langmuir e Brunauer-Emmett-Teller (BET) serão abordados devido à natureza microporosa dos materiais a serem utilizados neste trabalho.

a) Modelo de Langmuir: este modelo, estudado por Langmuir em 1913, foi um dos primeiros a representar o processo de adsorção. Considerado o mais simples modelo representativo para adsorção em monocamada, baseia-se nas seguintes suposições:

- As moléculas são adsorvidas em um número bem definido e localizados de sítios;
- Cada sítio pode adsorver apenas uma molécula de adsorbato;
- Todos os sítios são energeticamente equivalentes;
- Não existem interações entre as moléculas adsorvidas (vizinhas) (SCHMAL, 2013).

Considerando a difusão de moléculas entre a superfície do sólido adsorvente e o gás, temos:

$$r_{ads} = k_a \cdot p_A \cdot (1 - \theta_A) \quad (1)$$

$$r_{des} = k_d \cdot \theta_A \quad (2)$$

No equilíbrio, as taxas de adsorção e dessorção se igualam, obtendo a seguinte equação:

$$\theta_A = \frac{k_a \cdot p_A}{k_d + k_a \cdot p_A} \quad (3)$$

Entretanto, essa equação pode ser escrita em função da constante de equilíbrio de adsorção-dessorção, pois trata-se de uma propriedade termodinâmica:

$$K_A = \frac{k_a}{k_d}$$

então:

$$\theta_A = \frac{v_{ads}}{v_m} = \frac{K_A \cdot p_A}{1 + (K_A \cdot p_A)} \quad (4)$$

sendo:

p_A é a pressão parcial do adsorbato, K_A é a constante de equilíbrio de adsorção, θ_A é a fração livre de sítios na superfície, v_{ads} é a quantidade adsorvida e v_m é o limite de saturação da monocamada.

b) Modelo de BET: Partindo dos mesmos pressupostos do modelo de Langmuir, o modelo de adsorção apresentado por Brunauer-Emmett-Teller tratou o lado da fisissorção, considerando a formação de multicamadas na superfície sólida (THOMAS e THOMAS, 1967). Este modelo é expresso pela seguinte equação:

$$\frac{p_A}{[v_{ads} \cdot (p_0 - p_A)]} = \frac{1}{v_m \cdot c} + \left(\frac{c-1}{v_m \cdot c} \right) \frac{p}{p_0} \quad (5)$$

sendo c é a constante de BET expressa pela equação:

$$c = \exp(H_1 - H_L / RT) \quad (6)$$

na qual H_1 e H_L são calores de adsorção da primeira camada e de liquefação do gás adsorvente, respectivamente, R a constante dos gases e T a temperatura.

Em posse da quantidade adsorvida através da equação de BET, a área superficial pode ser obtida pela seguinte equação:

$$A_{BET} = v_{ads} \cdot L \cdot \sigma \quad (7)$$

onde A_{BET} é a área superficial do adsorvente, L é a constante de avogadro ($6,022 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$) e σ a área média ocupada por cada molécula em uma completa monocamada (NASCIMENTO *et al.* 2014).

2.1.3 Cinética de adsorção

Cinética de adsorção é dada como a taxa de remoção do adsorbato na fase fluida em relação ao tempo, envolvendo a transferência de massa de um ou mais componentes contidos em uma massa fluida externa para o interior da partícula adsorvente (NASCIMENTO *et al.* 2014).

Em princípio, a cinética de adsorção pode ser conduzida através de diferentes processos:

- Transferência de massa externa: a qual corresponde a transferência das moléculas da fase fluida para a superfície externa do adsorvente, por intermédio de uma camada de fluido que envolve a partícula;
- Difusão no poro: no qual corresponde à difusão das moléculas adsorvidas para a região interna dos poros;

- c) Difusão na superfície: a qual corresponde à difusão das moléculas totalmente adsorvidas na superfície porosa do adsorvente (SUN *et al.* 2011; SCHMAL, 2013).

A primeira etapa do processo adsorptivo pode ser afetada pela concentração do adsorvato e pela agitação. Em outras palavras, um aumento da concentração de soluto pode acelerar a difusão dos mesmos para a superfície do sólido adsorvente. A segunda etapa é geralmente considerada a etapa determinante, especialmente no caso de adsorventes microporosos. (DO, 1998) Na região microporosa, a resistência à difusão é, na maioria dos casos, a responsável pela seletividade de forma. Nessa região, os efeitos estéricos e as interações entre a molécula adsorvatada e os canais microporosos são dominantes.

Vários modelos cinéticos são utilizados para expressar o mecanismo controlador do processo de adsorção, tais como a reação química, controle de difusão e transferência de massa. Porém, os modelos mais comuns empregados são os de pseudoprimeira ordem e o de pseudosegunda ordem.

- a) Modelo de pseudoprimeira ordem: Uma simples análise de cinética de adsorção é feita através da equação de Lagergren (LAGERGREN, 1898), de pseudoprimeira ordem, baseada na capacidade de adsorção dos sólidos, é dada pela equação 8:

$$\frac{dq_t}{dt} = k_1 \cdot (q_e - q_t) \quad (8)$$

onde: k_1 : constante da taxa de adsorção de pseudoprimeira ordem (min^{-1}); q_e e q_t : são as quantidades adsorvidas por grama de adsorvente no equilíbrio e no tempo t , respectivamente (mg g^{-1})

- b) Modelo de pseudosegunda ordem: O modelo de segunda ordem pode ser expresso de acordo com a equação 9 (HO e MCKAY, 1999):

$$\frac{dq_t}{dt} = k_2 \cdot (q_e - q_t)^2 \quad (9)$$

2.1.4 Adsorção em leito fixo

A escolha do sistema de operação de adsorção depende principalmente do volume de fluido a ser tratado, da continuidade e da composição, assim como das condições de regeneração do adsorvente. (NASCIMENTO *et al.*, 2014)

É muito importante a escolha dos adsorventes. Os sólidos devem ter características de pequena queda de pressão e boa resistência mecânica para suportar o manuseio. Além disso, os adsorventes devem ser seletivos quanto à capacidade de adsorverem solutos específicos. (FOUST *et al.*, 2012)

As isotermas de adsorção têm sido utilizadas na triagem preliminar para um adsorvente, pois dão uma indicação de eficácia de adsorção para remoção de impurezas específicas, bem como a quantidade máxima que se pode ser adsorvido por uma unidade particular. Porém, os dados de isotermas não refletem em escala precisa os dados em sistema de adsorção em leito fixo porque os adsorventes raramente encontram-se totalmente saturados (GUPTA *et al.*, 2000).

A adsorção em leito fixo tem sido amplamente utilizada em processos de separação e purificação. Considerado um sistema de adsorção instantânea, este processo funciona de tal forma no qual, inicialmente, observa-se uma baixa concentração do adsorvato efluente da coluna, devido ao adsorvente ser capaz de remover, efetivamente, o composto alvo da mistura gasosa. Na medida em que o adsorvente começa a apresentar a saturação, a concentração do efluente passa a aumentar, chegando ao ponto de se igualar com a concentração afluenta (SUN *et al.*, 2011; FOUST *et al.*, 2012).

O comportamento dinâmico e a eficiência da coluna, é avaliado através das curvas obtidas pelas concentrações efluente/afluente *versus* tempo, denominadas curvas de ruptura (*breakthrough curve*) (PARK e KNAEBEL, 1992). Estes dados possuem um perfil inicial retilíneo, compreendido pela fase de adsorção completa do adsorvato, ao iniciar a saturação, a curva de *breakthrough* apresenta um perfil em S e pode-se identificar: (i) o ponto de ruptura (C_b), sendo a concentração de adsorvato efluente em 5% e (ii) o ponto de exaustão (C_x) no qual reflete a concentração em torno de 90% (NASCIMENTO *et al.*, 2014).

De certa forma, o processo de adsorção em leito fixo não acontece como um todo na coluna empacotada. Em outras palavras, um certo comprimento da coluna, chamado de zona de transferência de massa (ZTM) começa a se mover no interior da coluna no sentido da entrada de gás até a saída, conforme ilustrado na Figura 2. Esta zona pode ser considerada como uma região em que a concentração efluente do adsorvato varia de 90% a 5% da sua concentração afluenta, ou seja, ela se desenvolve na seção da coluna saturada e a seção que ainda contém adsorvente não saturado (ALDOURY e AL-KANOOSH, 2014; NASCIMENTO *et al.*, 2014).

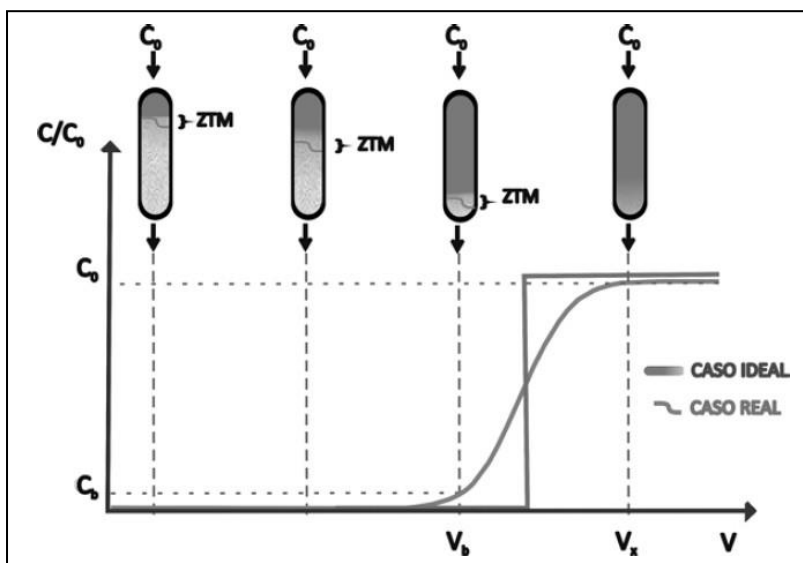


Figura 2 – Representação esquemática da zona de transferência de massa em coluna de leito fixo.

Fonte: Nascimento *et al.*, 2014

Conforme Lodeiro *et al.* (2006) os dados obtidos na curva de ruptura, bem como as constantes do processo, podem ser utilizados para se obter a capacidade máxima de remoção da coluna através da equação:

$$Q_{\max} = \frac{C_0 \cdot F}{m_{\text{ads}}} \int_{t=0}^{t=x} \left(1 - \frac{C}{C_0}\right) dt \quad (10)$$

sendo, $Q_{\max}$ a capacidade máxima de adsorção, C_0 a concentração de entrada do leito, F a vazão, m_{ads} a massa de adsorvente e $t=x$ é o tempo no ponto de ruptura determinado (LODEIRO *et al.*, 2006).

2.2 REDES METALORGÂNICAS

As redes metalorgânicas (do inglês *Metal-organic framework*, MOF) pertencem a uma classe de materiais híbridos formados através da combinação de um íon ou agrupamentos (*clusters*) metálicos coordenados a um ligante orgânico com dimensões porosas bem definidas, conforme ilustrado na Figura 3 (LANGMI *et al.*, 2014; AHMED e JHUNG, 2017).

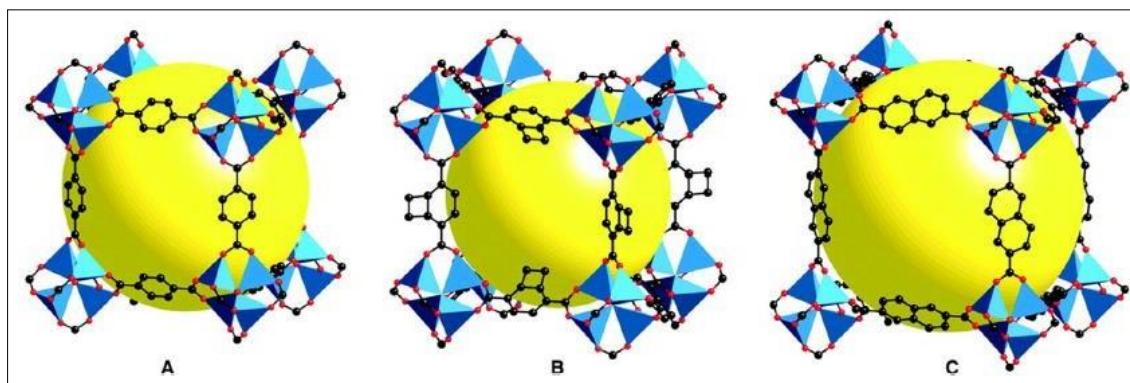


Figura 3 – Estrutura molecular cristalina da MOF-5 (A), IRMOF-6 (B) e IRMOF-8 (C)

Fonte: Langmi *et al.*, 2014

Diversos compostos orgânicos podem atuar como ligantes, dentre eles se destacam as moléculas aromáticas policarboxiladas (ácido tereftálico, ácido trimésico), bipyridinas e moléculas poliazoheterocíclicas, sendo o ácido tereftálico um dos mais utilizados nas sínteses das MOFs (RAMOS *et al.*, 2014).

Quanto à nomenclatura, em decorrência da pesquisa multidisciplinar que envolve química do estado sólido, inorgânica e de coordenação, ainda não há padrões exigidos. Batten *et al.* (2012) classificaram as redes metalorgânicas em três categorias: com base nos componentes (*carboxylate-MOF*, *imidazolate-MOF*, *anionic-MOF*), baseado na estrutura ou topologia da rede (*dia-MOF*, *srs-MOF*) e com base nas propriedades (*porous-MOF*, *porous-CP*, *spin transition-MOF*). Até o presente momento, as MOFs têm sido nomeadas com um acrônimo, seguido de um número sequencial em termos de descoberta. Os acrônimos podem indicar o tipo de material (MOF= *metal organic framework*; COF= *covalente organic framework*; RPF= *rare earth polymeric framework*), o tipo de estrutura (ZMOF= MOF com estrutura similar à uma zeolita; ZIF= *zeolitic imidazole framework*) ou o laboratório que o material foi sintetizado (CPO= *coordination polymer of Oslo*) (RAMOS *et al.*, 2014).

Em termos de síntese, a preservação das unidades de construção de rede se torna o principal foco durante este processo. Porém, as características dos ligantes como comprimento, volume e ângulos de ligação são relevantes para a síntese. No entanto, as metodologias experimentais por tentativa e erro ainda é utilizada na síntese e design de uma nova MOF. Muitas vias de sínteses, sistemáticas e fáceis, são reportadas na literatura tais como hidro/solvo térmica (LIU *et al.*, 2017), micro-ondas e ultrasônica (FIRMINO *et al.*, 2017; MASOONI, *et al.*, 2017) e eletroquímica (ZHANG *et al.*, 2017), entre outras (GANGU *et al.*, 2016).

A síntese hidro/solvo térmica é a rota mais comum dentre as demais, tratando-se uma técnica relativamente trivial, esta é comumente realizada em recipiente único (*one pot*) com altas condições de temperatura e pressão, sendo necessárias etapas de recuperação do sólido formado, posteriores ao processo de síntese (RAMOS *et al.*, 2014). Dependendo dessas variáveis, pode-se empregar até mesmo o uso de vidrarias comuns de laboratório (para temperaturas relativamente baixas), ou então o uso de recipientes de teflon acoplados com aço inoxidável (GANGU *et al.*, 2016).

As MOFs aliam três principais características: cristalinidade, alta área superficial e porosidade e existência de forte interação metal-ligante orgânico (RAMOS *et al.*, 2014), sendo de maior importância as propriedades textuais devido sua superioridade aos materiais análogos (sílica gel, zeólitas e carvão ativado) (BUTOVA *et al.*, 2016). As propriedades de alta estabilidade química, estrutura cristalina bem definida, elevada especificidade na obtenção de diferentes compostos e ampla funcionalidade, é devido à escolha do ligante orgânico e do íon metálico que compõe a estrutura do material. Com isso, as redes metalorgânicas têm se destacado como uma grande interface entre a ciência dos materiais e a química, possibilitando então a síntese de MOFs com aplicações específicas tais como em LEDs (*light emitting devices*) (GAO *et al.*, 2017), catálise (KHOLDEEVA, 2016), adsorção/armazenamento de gás (WANG *et al.*, 2017; ASSAAD e ASSFOUR, 2017) e também na biomedicina (AHMED e JHUNG, 2017).

No âmbito de processos de separação, utiliza-se MOFs (como adsorventes) para a remoção de compostos indesejados ou na captura de substâncias gasosas específicas. Conforme Ahmed e Jhung (2017), a adsorção em redes metalorgânicas, pelo mecanismo de pontes de hidrogênio, é aplicada na remoção de componentes gasosos indesejados, armazenamento de componentes gasosos, na purificação de água e combustíveis e na liberação controlada de fármacos.

2.2.1 NH₂-MIL-125(Ti) e MIL-160(Al)

Em 1999, o grupo de pesquisa liderado pelo prof. Gérard Férey, em revisão de materiais inorgânicos de rede aberta (*open-framework inorganic materials*), encontraram uma estrutura tridimensional porosa utilizando íons metálicos trivalentes (vanádio(III), cromo(III) e ferro(III) e também estendidos a alguns metais do grupo p) e carboxilatos como componente orgânico, posteriormente batizadas como MIL (entende-se por *Materials from Institute*

Lavoisier) (CHEETHAM *et al.*, 1999). Assemelhando-se, em partes, da topologia zeolítica, este material tem se tornado alvo em pesquisas científicas com diversas aplicações por suas características superiores quanto à área de superfície, baixa densidade e tamanho dos poros (JANIAK e VIETH, 2010). Como enfoque deste trabalho, serão abordadas as MOFs NH₂-MIL-125 e MIL-160.

A rede metalorgânica NH₂-MIL-125 teve sua primeira aparição em 2011, num estudo do efeito de funcionalização com NH₂ e CF₃ nas propriedades de sorção de hidrogênio das MOFs avaliadas (ZLOTEA *et al.*, 2011). A NH₂-MIL-125 (isoestrutural a sua versão não funcionalizada) é composta de *clusters* metálicos de titânio e o ligante carboxilato amino funcionalizado oriundo da desprotonação hidrogeniônica do ácido 2-aminotereftálico (H₂BDC-NH₂) formando unidades básicas de [Ti₈O₈(OH)₄(H₂N-BDC)], através destas unidades básicas são formados octâmeros cíclicos pela conexão das arestas ou vértices das unidades octahédricas de titânio, conforme a ilustração esquerda da Figura 4. Dentro da estrutura 3D (ilustração direita da Figura 4), estes octâmeros estão ligados covalentemente a outros 12 octâmeros cíclicos através do ligante 2-aminotereftálico, criando dois tipos de cavidades: uma octaédrica (12,5 Å) e outra tetraédrica (6 Å), sendo acessíveis por janelas triangulares (KIM *et al.*, 2013).

As principais diferenças apontadas entre a MIL-125 e a sua versão amino funcionalizada se resume na redução do tamanho de poro disponível e a área superficial da MOF, além de que, a presença do grupo funcional inserido promove maior afinidade para moléculas polares (ZLOTEA *et al.*, 2011; KIM *et al.*, 2013).

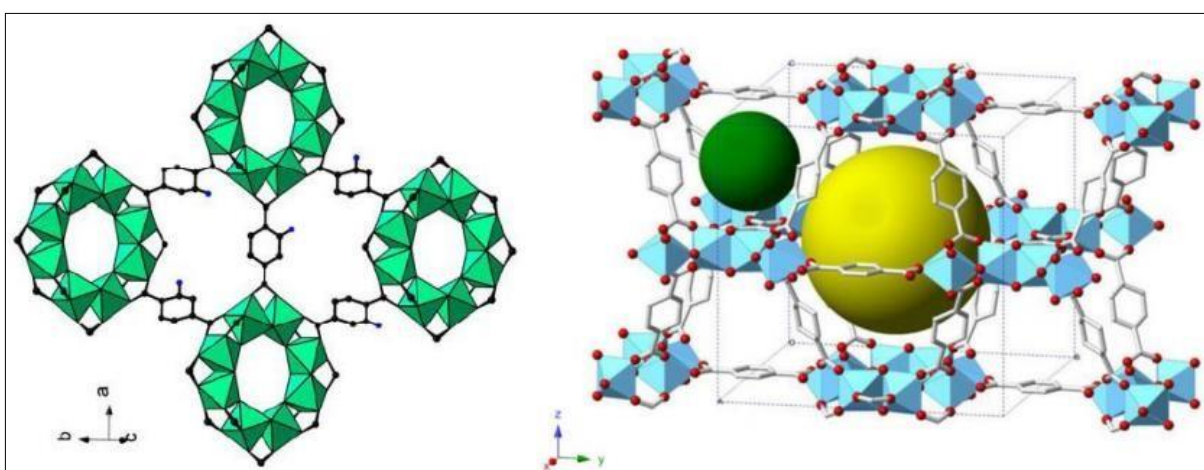


Figura 4 - Estrutura molecular das MOFs NH₂-MIL-125 (esquerda) e MIL-125 (direita)

Fonte: Fu *et al.*, 2012 e Kim *et al.*, 2013

A MOF MIL-160 foi apresentada em 2015 como proposta de um sólido poroso hidrofílico estável, utilizando o alumínio (centro metálico) e o ácido 2,5-furanodicarboxílico

(2,5-furandicarboxylic acid - FDCA) como ligante, sendo isoestrutural à CAU-10 (CAU corresponde à *Christian-Albrechts-University*). A MIL-160 trata-se de uma rede unidimensional composta por unidades básicas octaédricas de $[\text{Al}(\text{OH})(\text{C}_4\text{H}_2\text{O}-(\text{CO}_2)_2)]$. Os centros metálicos se conectam por seus vértices formando a estrutura helicoidal, por outro lado os ligantes são responsáveis pela conexão com outros filetes helicoidais, compondo então a rede metalorgânica (com diâmetro de poro de, aproximadamente, 5 Å), conforme ilustrado na Figura 5 (CADIAU *et al.*, 2015; PERMYAKOVA *et al.*, 2017).

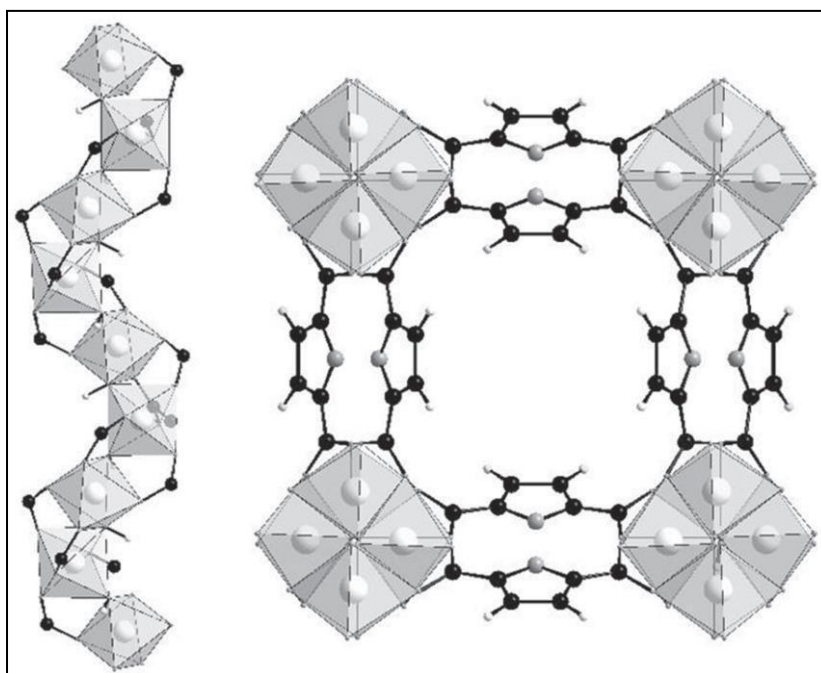


Figura 5 – Estrutura molecular da MOF MIL-160

Fonte: Cadiau *et al.*, 2015

Além das características já mensuradas, observa-se o interesse na utilização das redes metalorgânicas em processos de captura de compostos polares, devido as propriedades intrínsecas à espécie ligante utilizada na síntese, bem como a possibilidade de modificação da estrutura química dos ligantes através da inserção de grupos funcionais, atenuando algumas propriedades desejadas das MOFs, como a polaridade (VAESEN *et al.*, 2013; YANG *et al.*, 2013)

Desde que Henninger *et al.* (2009) estudaram aplicações de adsorção de água em MOFs, a pesquisa no processo de captação de água das redes metalorgânicas tem aumentado. Atualmente, o interesse está voltado ao processo de reaproveitamento da energia térmica residual gerada no processo de adsorção/dessorção de um determinado fluido, como alternativa ao método convencional de compressão de vapor.

Em pesquisa do estado da arte em termos de adsorção, a NH_2 -MIL-125 apresenta interessantes propriedades. Zlotea *et al.* (2011) avaliaram a sorção de hidrogênio e concluíram

que a capacidade de armazenamento de H_2 foi reduzida da MOF amino funcionalizada. Em seguida, Kim *et al.* (2013) pesquisaram a capacidade de adsorção de CO_2 e água da MIL-125 e sua versão amino funcionalizada e concluiu que a NH_2 -MIL-125 apresentou alta estabilidade em água e heptano e maior hidrofilicidade em relação a sua forma primitiva. Rada *et al.* (2015) avaliaram a capacidade de adsorção de dióxido de carbono na presença de metano e concluiu que este material possui potencial para ser um agente de separação de gás natural devido sua seletividade favorável ao CO_2 . Posteriormente, Gordeeva *et al.* (2016) e Solovyeva *et al.* (2017) avaliaram a capacidade de adsorção de água em foco ao aproveitamento energético deste processo, no qual a rede metalorgânica mostrou desempenho favorável ao processo submetido. Entretanto, este trabalho descreve pela primeira vez o uso do NH_2 -MIL-125 como adsorvente de água em condições de leito fixo.

Quanto à MIL-160, sabe-se pouco sobre a aplicação deste material devido à sua recente descoberta, porém já é constado a sua afinidade por compostos polares como CO_2 (BORGES *et al.*, 2017) e H_2O , em função da presença do furano (agrupamento $-O=$) inserido na estrutura química do ligante utilizado no processo de síntese (CADIAU *et al.*, 2015)

2.3 CARACTERIZAÇÃO DAS REDES METALORGÂNICAS

Para relacionar o desempenho de um adsorvente com a rota de síntese empregada, faz-se necessária a obtenção de informações sobre a estrutura do material bem como sua performance em determinadas aplicações. Então são utilizadas diversas técnicas de caracterização, que visam identificar e qualificar as características das MOFs. São utilizadas metodologias que objetivam a determinação das propriedades texturais, estrutura cristalina, ligações químicas formadas e características térmicas.

2.3.1 Adsorção/dessorção de nitrogênio

Através da análise de adsorção de gases é possível determinar a distribuição, volume e tamanho dos poros, bem como a área superficial do adsorvente. Os principais gases utilizados neste ensaio de caracterização são nitrogênio, gás carbônico, hélio, argônio e oxigênio (NASCIMENTO *et al.*, 2014).

A fisissorção de nitrogênio a 77 K é normalmente utilizada para a determinação das propriedades textuais das MOFs (RAMOS *et al.*, 2014). Esta técnica consiste em medir a dependência do volume de nitrogênio gasoso adsorvido em função da pressão relativa, sob temperatura constante de 77 K, permitindo então a construção de isotermas de adsorção/dessorção (BUTOVA *et al.*, 2016).

Através deste referido método de caracterização, Kim *et al.* (2013) determinaram a área superficial, pelo método BET, da NH₂-MIL-125 sintetizada de 1469 m².g⁻¹, o volume dos poros de 0,65 cm³.g⁻¹ distribuídos em tamanhos médios de 5,9 Å de diâmetro conforme o método Horvath-Kawazoe (HK). Em relação a MIL-160, Cadiau *et al.* (2015), utilizando do mesmo método, determinaram a área superficial e volume do microporo de 1070 m².g⁻¹ e 0,398 cm³.g⁻¹, respectivamente.

2.3.2 Análise termogravimétrica

A estabilidade térmica é uma importante característica das MOFs, mesmo sendo essencialmente inferior aos materiais zeolíticos. Portanto, a análise termogravimétrica (TGA) é usada para estudar as alterações que o aquecimento pode provocar nas substâncias no qual compõe a rede metalorgânica, objetivando estabelecer a faixa de temperatura que o composto adquire composição química definida, ou temperatura em que se inicia alguma alteração indesejada no processo (BUTOVA *et al.*, 2016). Normalmente se utiliza fluxo de gás inerte e, ao final do experimento, tanto moléculas visitantes quanto ligantes foram decompostos, restando apenas a massa de óxido metálico (RAMOS *et al.*, 2014).

As MILs possuem boa estabilidade térmica no qual é comprovado através das suas análises termogravimétricas. As estruturas das NH₂-MIL-125 e MIL-160 conferem estabilidade térmica reportada em torno de 226 °C em ar atmosférico e 400 °C sob fluxo de nitrogênio, respectivamente. (KIM *et al.*, 2013; CADIAU *et al.*, 2015)

2.3.3 Espectroscopia de infravermelho

A espectroscopia na região do infravermelho baseia-se fundamentalmente na medida de absorção em frequências de infravermelho por uma amostra posicionada no caminho do feixe de radiação. Estas radiações apresentam comprimentos de onda típicos que variam de 0,78 a 1000 μm (13.000 a 10 cm⁻¹ em números de onda). Os espectros de infravermelho

geralmente são apresentados na forma de número de onda ou comprimento de onda (eixo X) versus absorbância ou transmitância (eixo Y) (SETTLE, 1997).

A relevância dos grupos funcionais presentes nos materiais adsorventes é de grande importância para ajudar a conhecer os mecanismos de adsorção. Através da análise de infravermelho é possível identificar compostos (orgânicos e inorgânicos) através de suas ligações covalentes (NASCIMENTO *et al.*, 2014). A partir daí é possível identificar grupos funcionais orgânicos que podem atuar como precursores no fenômeno da adsorção.

As MOFs são sintetizadas pela ligação dos ligante orgânico e seu precursor metálico, então esta análise se faz necessário para identificar as bandas características dos grupos funcionais presentes nos ligantes e os metais envolvidos, apontando assim o sucesso da metodologia de síntese.

2.3.4 Difração de raios-X

A difração ocorre quando uma onda encontra uma série de obstáculos que são capazes de dispersar a onda. Os raios-X são uma forma de radiação eletromagnética com altas energias e comprimentos de onda pequenos (de ordem do espaçamento atômico nos sólidos). Quando um feixe de raios-X incide um material sólido, uma fração desse feixe será dispersa em todas as direções pelos elétrons que estão associados a cada átomo ou íon que se encontra na trajetória do feixe. (CALLISTER, RETHWISCH, 2013).

Uma técnica de difração usual emprega uma amostra pulverizada ou policristalina composta por inúmeras partículas finas e orientadas aleatoriamente (CALLISTER, RETHWISCH, 2013).

Para as MOFs, esta técnica se faz necessária para averiguar a formação de material cristalino, suas fases cristalinas, calcular o tamanho dos cristalitos e, quando possível, comparar com os difratogramas teóricos e reportados para confirmar se a síntese do material foi bem sucedida.

3 METODOLOGIA

A seguir, descrevem-se as metodologias de síntese e caracterização das MOFs e sua aplicação em adsorção.

3.1 MATERIAIS E REAGENTES

Isopropóxido de titânio (IV) (97% Aldrich), ácido 2-aminotereftálico (99% Aldrich), N,N-dimetilformamida (99,8% Aldrich), álcool metílico, ácido 2,5-furanodicarboxílico (97% Aldrich), acetato de alumínio básico (Sigma-Aldrich), álcool etílico, água pura, gás nitrogênio (99,99% White Martins) e peneira molecular (0,3 nm Metrohm) foram os materiais e reagentes utilizados neste trabalho. Os mesmos foram utilizados como recebidos

3.2 SINTESE DAS MOFS

Foram investigadas redes metalorgânicas com propriedades hidrofílicas. Diversas MOFs com propriedades de sorção de água já foram reportadas, porém um dos fatores relevantes na seleção do material sintetizado foi também em respeito ao tamanho do poro formado entre as redes. Então, as MOFs NH₂-MIL-125 e MIL-160 foram selecionadas por possuírem tamanho de poro próximo ao do tamanho da molécula de água a fim de que sua seletividade fosse maior para esta substância. (KIM *et al.*, 2013; CADIAU *et al.*, 2015)

3.2.1 NH₂-MIL-125

A síntese da MOF NH₂-MIL-125 seguiu o procedimento adaptado de Kim, *et al.* (2013) e Hu *et al.* (2014). Uma mistura foi preparada com 4 mmol (0,7246 g) de ácido 2-aminotereftálico e 40 mL dos solventes N,N-dimetilformamida (DMF) e álcool metílico (1:1, v/v). Esta foi agitada até a consolidação de uma única fase e em seguida foi adicionado 2 mmol (562 µL) de isopropóxido de titânio (IV) formando uma mistura coloidal. Após 15 minutos sob agitação, a mistura resultante foi transferida para um mini-reator de teflon (Figura 6) e seguiu para aquecimento a temperatura de 150 °C, durante 16 horas.



Figura 6 – Mini-reator de teflon e seu revestimento metálico desmontados.
Fonte: Elaborado pelo autor

Após isto, aguardou-se o resfriamento do reator até temperatura ambiente, em seguida o sólido contido foi filtrado e lavado, em duplicata, com DMF, para remoção do ligante orgânico excedente não reagido. Álcool metílico foi utilizado para a retirada do excesso de DMF. Por fim, para remoção do solvente residual da síntese, o sólido resultante foi aquecido a 150 °C sob vácuo em um pernoite.

3.2.2 MIL-160

A síntese da MIL-160 seguiu o procedimento adaptado de Permyakova *et al.* (2017). Uma mistura de 10 mmol (1,6208 g) de acetato de alumínio básico com 10 mL de água ultrapura foi preparada e em seguida acrescentou-se 10 mmol (1,5609 g) de ácido 2,5 furanodicarboxílico. A mistura resultante permaneceu sob refluxo com agitação constante durante 24 horas. Após o processo hidrotérmico, o sólido formado foi recuperado através da filtração, seguida de lavagem com álcool etílico. Após filtrado, o sólido recuperado foi aquecido a 100 °C por, aproximadamente, 13 horas para remoção da fase líquida residual.

3.3 CARACTERIZAÇÃO DAS MOFS

Através das técnicas abaixo foram investigadas as propriedades texturais, cristalinidade, estabilidade térmica e estrutura química formada das redes metalorgânicas. A metodologia de cada método de caracterização fora similar para ambas as MOFs.

3.3.1 Difração de raios-X

A cristalinidade dos materiais foi verificada através da técnica de difração de raios-X (DRX) (*Shimadzu XRD-6000*), a análise foi feita com radiação $\text{CuK}\alpha$ (40 kV e 30 mA), sendo o intervalo de 5° a 45° com taxa de $0,5^\circ/\text{min}$ e passo de $0,002^\circ$. A referida análise foi realizada no Laboratório de Técnicas de Raios X do Departamento de Engenharia de Materiais da Universidade Federal de Sergipe.

3.3.2 Análise termogravimétrica

O perfil termogravimétrico dos materiais sintetizados foi verificado através das análises termogravimétricas (*NETZSCH Simultaneous Thermal Analyzer 449 F1 Jupiter*). As amostras foram comportadas em cadinhos de alumina e submetidas a aquecimento da temperatura ambiente até 600°C a uma taxa de $10^\circ\text{C}/\text{min}$ sob atmosfera inerte com fluxos de N_2 . A análise foi realizada no Laboratório de Análises Térmicas do Departamento de Engenharia de Materiais, da Universidade Federal de Sergipe.

3.3.3 Espectroscopia de infravermelho

As bandas de grupos funcionais característicos foram obtidos através da análise de espectroscopia de infravermelho por transformada de Fourier (FT-IR) (*Perkin Elmer Spectrum BX*), utilizando pastilhas de brometo de potássio (KBr), o equipamento seguiu sob resolução de 4 cm^{-1} , na faixa de leitura de $4000 - 400\text{ cm}^{-1}$ com 16 varreduras. O procedimento foi realizado no Laboratório Multiusuário II do Departamento de Química da Universidade Federal de Sergipe.

3.3.4 Adsorção/dessorção de nitrogênio a 77 K

As propriedades texturais das MOFs sintetizadas (área superficial e volume de poros) foram determinadas pela adsorção/dessorção de nitrogênio a 77 K (*Quantachrome NOVA 1200e*).

Os materiais foram, inicialmente, submetidos a um aquecimento de 150 °C sob vácuo (*degassing*) durante 6 horas para remoção de voláteis e solvente residual, em seguida iniciou-se o ensaio de fisissorção no qual a massa de MOF, a temperatura constante de 77 K, foi submetida a fluxos de gás nitrogênio e foram determinadas as quantidades adsorvidas do gás em 20 pontos distintos de pressões parciais. A análise foi realizada no Laboratório de Catálise, Energia e Materiais (LCEM) do Instituto de Tecnologia e Pesquisa, da Universidade Tiradentes.

3.4 EXPERIMENTOS DE ADSORÇÃO

Foram realizados estudos de cinética de adsorção de água e ensaios de adsorção em leito fixo utilizando peneira molecular (Zeólita 3A), NH₂-MIL-125 e MIL-160 como adsorventes.

3.4.1 Cinética de adsorção de água (modo estático)

Os experimentos de cinética de adsorção foram realizados através do acompanhamento da variação da massa do adsorvente com o tempo. Foram separadas amostras de, aproximadamente, 0,10 g dos adsorventes e secos a 180 °C, durante 5 horas. Quanto ao sistema utilizado para análise da cinética de adsorção, foi utilizado um dessecador contendo água destilada em sua região de fundo, este sistema permaneceu em repouso até a saturação de vapor d'água que foi alcançada após aproximadamente 3 horas (equilíbrio líquido-vapor). Em seguida, as amostras secas foram alojadas no dessecador saturado em vapor de água e suas massas foram monitoradas nos tempos de 1, 2, 3, 4, 5, 8, 11, 14, 17, 20, 25, 30, 35, 40, 45 minutos. O aparato utilizado para este estudo está ilustrado na Figura 7.

Os resultados obtidos foram comparados com os modelos de pseudo-primeira ordem e pseudo-segunda ordem (equações 8 e 9), com utilização do coeficiente de correlação (R^2) para se avaliar qual modelo se adequou melhor aos adsorventes utilizados.

Pseudo-primeira ordem (PPO): $\frac{dq_t}{dt} = k_1 \cdot (q_e - q_t)$ (8)

Pseudo-segunda ordem (PSO): $\frac{dq_t}{dt} = k_2 \cdot (q_e - q_t)^2$ (9)



Figura 7 – Aparato experimental utilizado para estudo da cinética de adsorção. NH₂-MIL-125 (amarelo), MIL-160 (branco) e peneira molecular (marrom).

Fonte: Elaborado pelo autor

3.4.2 Adsorção de água em leito fixo (modo dinâmico)

Foi utilizado um analisador (C-02, *Instrutherm*), para registro das variáveis de umidade relativa (RH) e temperaturas. Preliminarmente, o equipamento foi calibrado através da montagem de um sistema fechado e adiabático, contendo 25 mL de água destilada sob pressão e temperatura ambiente. Então, o sistema permaneceu sob o monitoramento, através do sensor do aparelho (2), e também dois termômetros digitais (1 e 3) (sendo um de bulbo seco e outro bulbo úmido) em pernoite, conforme ilustrado na Figura 8. Após atingir seu equilíbrio líquido-vapor, o analisador foi calibrado com o ajuste das variáveis de temperatura de bulbo seco e umidade relativa, baseando-se na temperatura dos termômetros e considerando o ar totalmente saturado (RH= 100%).

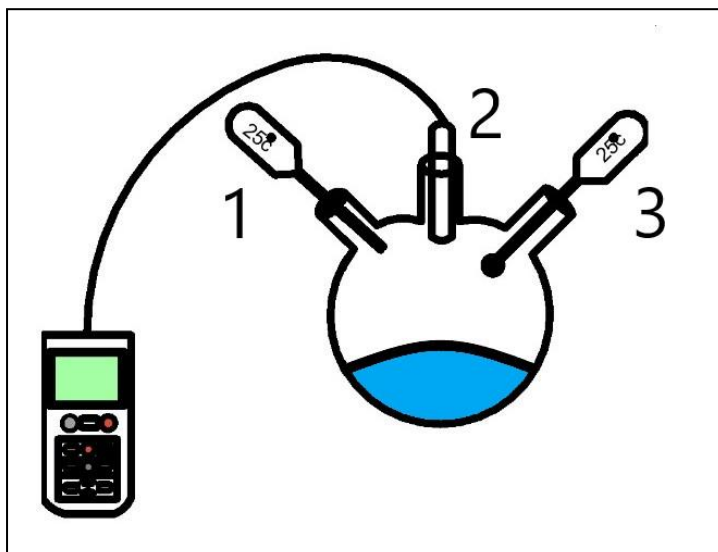


Figura 8 – Representação do aparato utilizado na calibração do analisador. (1) termômetro digital com bulbo seco, (2) sensor do analisador, (3) termômetro digital com bulbo úmido
Fonte: elaborado pelo autor

Os experimentos de adsorção foram realizados no aparato experimental ilustrado na Figura 9. O objetivo dos ensaios de adsorção foi comparar o comportamento da adsorção em leito fixo, com sistema multicomponente, da MOF sintetizada com um adsorvente comercial já utilizado para fins de remoção do vapor de água de gases: a peneira molecular zeólita 3A (FARAG *et al.*, 2011).

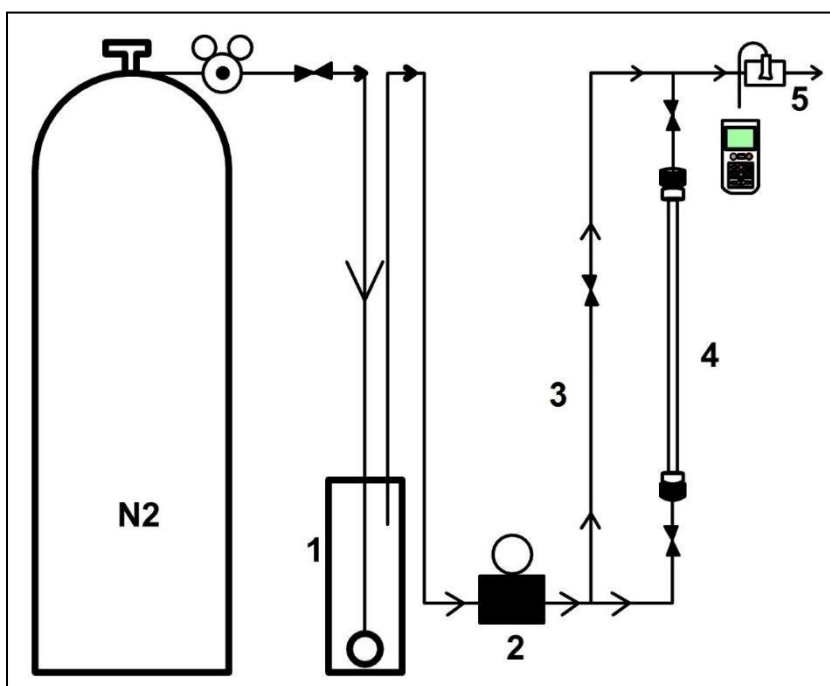


Figura 9 – Unidade experimental de adsorção em leito fixo. (1) saturador, (2) rotâmetro, (3) *by-pass*, (4) coluna empacotada, (5) analisador
Fonte: Elaborado pelo autor

Foram montadas colunas de aço inoxidável de 40 x 9,53 mm para as MOFs e de 30 x 6,35 mm para a peneira molecular e empacotadas com massas iguais a 0,3 g e granulometria menores que 0,149 mm (passante da peneira mesh 100), utilizando papel filtro como suporte. Após o empacotamento, os adsorventes foram ativados a 150 °C sob vácuo para remoção de umidade adsorvida. Quanto à unidade experimental, esta era composta de válvulas de agulha e “T”s de engate rápido, tubulações flexíveis de polietileno, um redutor de pressão na saída do cilindro de gás, um saturador (1), um rotâmetro (2), um *by-pass* (3), a coluna empacotada (4) e o analisador (5).

Os ensaios de adsorção com leito fixo seguiram da seguinte forma: o fluxo de gás nitrogênio foi saturado com água pelo aborbulhamento em um saturador (1), em seguida o gás saturado, em condições normais de temperatura e pressão (T= 25 °C; p= 1bar) fluiu pela coluna recheada (4), então o fluxo de saída da coluna é analisado (5) quanto a sua composição de água através das variáveis de umidade relativa, temperaturas de bulbo seco e ponto de orvalho. Um *by-pass* (3) foi instalado na unidade experimental a fim de se obter a concentração de água do fluxo de entrada da coluna (C_0) e um rotâmetro (2) para ajuste do fluxo de entrada pelas válvulas instaladas na unidade. Os resultados foram coletados em intervalos de 10 em 10 minutos, a vazão de trabalho foi de 45 mL min⁻¹ e a concentração de água no fluxo gasoso de, aproximadamente, 10 mg L⁻¹. Os dados apresentados constituem valores médios de, pelo menos, três réplicas.

Os dados experimentais foram avaliados utilizando a análise de variância (ANOVA). O processamento dos dados e a análise estatística foram realizados usando o programa Microsoft Office Professional Plus Excel 2016.

Foi utilizada a equação geral dos gases (Equação 11), desconsiderando o coeficiente de compressibilidade, devido ao comportamento do gás nas condições de processo (pressão e temperatura) (SMITH, *et al.*, 2007). A concentração de vapor de água no fluxo de saída da coluna foi obtida pela inserção da umidade relativa e pressão de saturação na equação mencionada, originando Equação 14:

$$P.V=n.R.T \quad (11)$$

sabendo que

$$m=PM_{H_2O}n$$

e,

$$C=\frac{m}{V} \therefore \frac{C}{PM} = \frac{n}{V} \quad (12)$$

Por outro lado, sabe-se que

$$P = RH \cdot P_{SAT} \cdot 100 \quad (13)$$

Substituindo (12) e (13) em (11) e atribuindo $PM_{H_2O} = 180,15$, temos:

$$C_{EF} = \frac{(RH \cdot P_{SAT} \cdot 180,15)}{[R \cdot (T + 273,15)]} \quad (14)$$

sendo, C_{EF} : concentração do efluente (mg/L); RH: umidade relativa (%); P_{SAT} : pressão de saturação (kPa) da água; R: constante dos gases ($L \text{ kPa K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$); T: temperatura ($^{\circ}\text{C}$). A pressão de saturação foi determinada através da equação de Buck (BUCK, 1981).

O desempenho de adsorção é descrito através do conceito da curva de ruptura (*breakthrough curve*). Onde o tempo até que a espécie adsorvida é detectada no efluente da coluna em uma determinada concentração (pontos de ruptura e exaustão) traz consigo características importantes. Através dos dados obtidos nos ensaios de adsorção e atribuindo o ponto de exaustão em $C/C_0 = 0,8$ (NASCIMENTO *et al.*, 2014), pode-se definir a capacidade máxima de remoção do de água pela Equação 10 (LODEIRO *et al.*, 2006), já mencionada na sessão de revisão bibliográfica.

$$Q_{\max} = \frac{C_0 \cdot F \cdot 10^{-3}}{m_{\text{ads}}} \int_{t=0}^{t=x} \left(1 - \frac{C_{EF}}{C_0}\right) dt \quad (10)$$

sendo, $Q_{\max}$ a capacidade máxima de água adsorvida (mg g^{-1}), C_0 a concentração de água na entrada do leito (mg L^{-1}), F a vazão (mL min^{-1}), m_{ads} a massa de adsorvente (g) e $t=x$ é o tempo no ponto de exaustão determinado (min).

4 RESULTADOS E DISCUSSÕES

A seguir, serão apresentados os resultados obtidos na síntese e caracterização dos adsorventes bem como em seus ensaios de adsorção.

4.1 SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DAS MOFS

Foram sintetizados materiais de coloração amarelo e outro em branco, correspondente as MOFs $\text{NH}_2\text{-MIL-125}$ e MIL-160 , respectivamente conforme ilustrado na Figura 10.

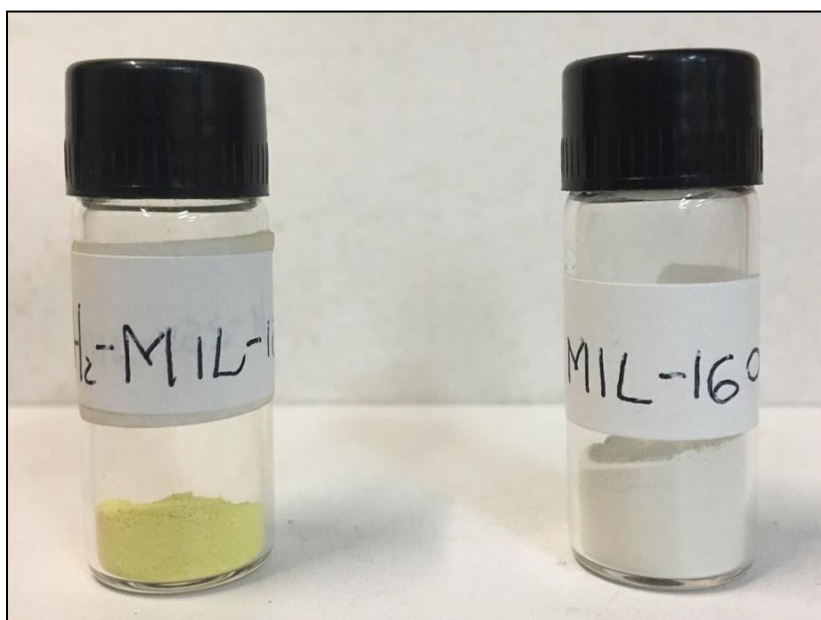


Figura 10 – Sólidos obtidos através das metodologias de síntese das MOFs. $\text{NH}_2\text{-MIL-125}$ (esquerda) e MIL-160 (direita)

Foram realizadas análises de caracterização físico-química (DRX e FT-IR) dos materiais a fim de se confirmar se houve a formação das MOFs desejadas e também análises térmicas e texturais (TGA e Adsorção/dessorção de N_2 a 77K) para avaliar suas características adsorptivas. Os resultados são apresentados e discutidos nas sessões seguintes.

4.1.1 Difração de raios-X

As redes metalorgânicas são materiais cristalinos formados através de ligações coordenadas entre metal e ligante orgânico. As análises de DRX têm como objetivo

identificar se houveram a formação da estrutura cristalina das MOFs e comparar com difratogramas já reportados para confirmar o sucesso na metodologia de síntese. Nas Figuras 10 e 11 são ilustrados os difratogramas dos adsorventes sintetizados.

A Figura 11 mostra a formação de um material puro e de fase única, o que aponta uma elevada cristalinidade para a síntese da MOF NH₂-MIL-125. O difratograma obtido encontra-se de acordo com o padrão teórico obtido através da base de dados *Crystallography Open Database (COD)* com o código COD ID de 7211159 com os mesmos picos principais apresentados na faixa de 5 – 22° (SMALLEY *et al.*, 2013).

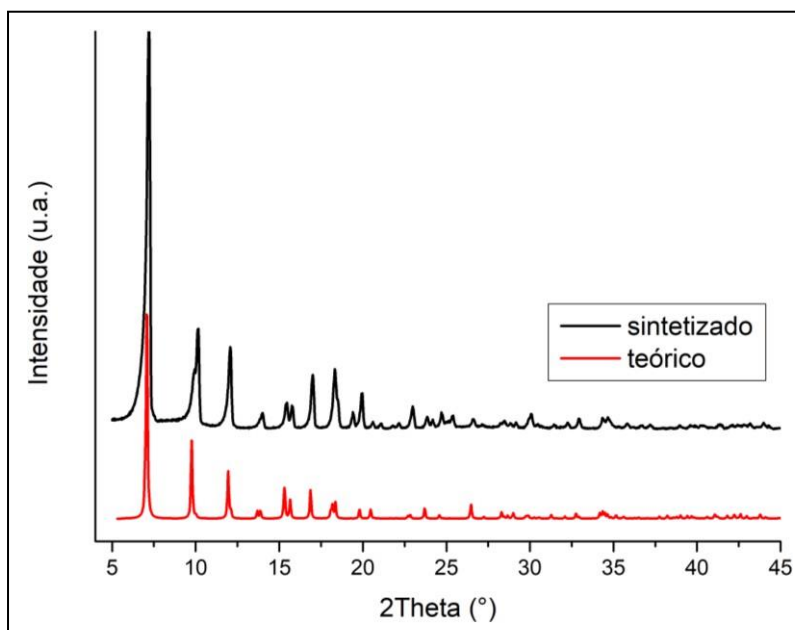


Figura 11 – Difratograma obtido para a NH₂-MIL-125 sintetizada (preto) e seu padrão teórico (vermelho)

Além disso, o difratograma obtido é compatível com os difratogramas reportados por Zlotea *et al.* (2011), Kim *et al.* (2013) e Hu *et al.* (2014) os quais também sintetizaram a referida MOF, confirmando a formação da estrutura cristalina da NH₂-MIL-125.

Quanto a MIL-160, pode-se observar na Figura 12 a formação de um material puro e de fase única, apontando a formação da estrutura cristalina na síntese. Não foram encontrados difratogramas teóricos em base de dados existentes da referida MOF, porém pode-se observar que o resultado obtido apresenta picos semelhantes a sua isoestrutural CAU-10-Br (CADIAU *et al.*, 2015), utilizada como dados teóricos na imagem (difratograma obtido através do banco de dados cristalográficos *The Cambridge Crystallographic Data Centre*, CCDC: 905199) (REINSCH *et al.*, 2013). Pode-se observar diferenças entre as intensidades dos difratogramas obtidos entre a MOF sintetizada e o teórico, o que pode ser atribuído ao diferente composto

orgânico ligante utilizado na CAU-10-Br e também a presença do Bromo na composição do ligante, o que promove pequenas alterações na estrutura cristalina, mas não em sua forma.

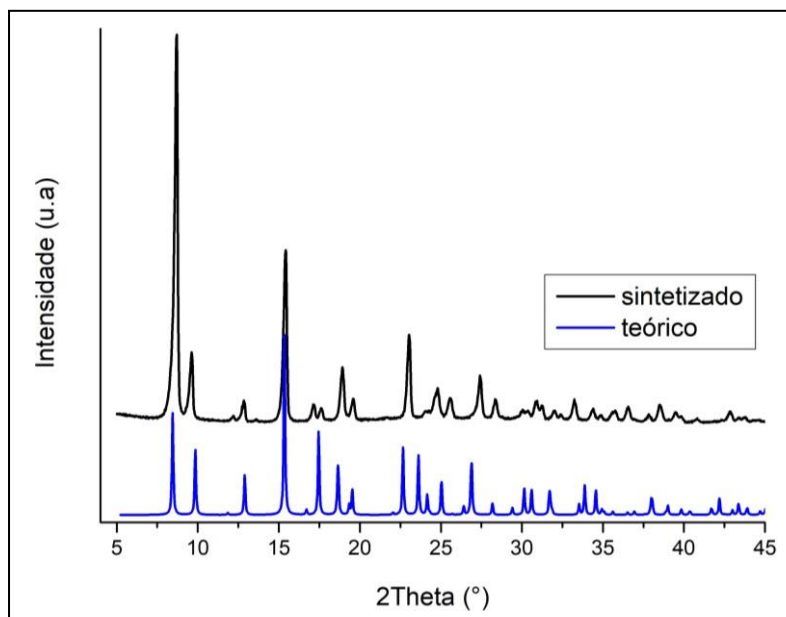


Figura 12 – Difratoograma obtido para a MOF sintetizada MIL-160 (preto) e o padrão da sua isoestrutural CAU-10-Br (azul)

Por outro lado, o resultado obtido da MIL-160 sintetizada está de acordo com os resultados dessa análise reportados na literatura por Cadiau *et al.* (2015) e Permyakova *et al.* (2017), apontando a formação da estrutura cristalina esperada para a MOF.

4.1.2 Análise termogravimétrica

A análise termogravimétrica tem como objetivo relatar informações do perfil térmico dos materiais sintetizados, para ter conhecimento da faixa de temperatura operacional dos materiais. Nas Figuras 12 e 13, são ilustrados os resultados das análises termogravimétricas realizadas nas MOFs sintetizadas.

A Figura 13 mostra a curva termogravimétrica em função da temperatura e também sua diferencial (DTA) da NH₂-MIL-125. Pode-se observar três perdas de massa durante a análise: a primeira perda de, aproximadamente, 15% de massa na faixa de 70 a 150 °C (um evento exotérmico, com banda expressa na DTA próximo de 125 °C), no qual se justifica pela eliminação de solventes residuais (DMF e metanol). Segundo Favaro (2016), solventes hospedeiros ficam adsorvidos nas capilaridades porosas da NH₂-MIL-125, no qual não são removidos na etapa de ativação.

Em seguida, observa-se uma segunda perda de massa iniciando em 250 °C justificada pela eliminação do ligante orgânico remanescente da síntese (outro evento exotérmico, com banda suave próximo à 400 °C na DTA) e início da decomposição da rede metalorgânica, com fim aproximado em 600 °C, restando apenas 60% de massa residual correspondente ao óxido de titânio. Os resultados obtidos apresentam o mesmo perfil também apresentados por Kim *et. al.* (2013) e Guo *et al.* (2015), assumindo então que o colapso estrutural da NH₂-MIL-125 inicia-se, aproximadamente, em 330 °C, sendo aconselhável a submissão de temperaturas menores a esta MOF.

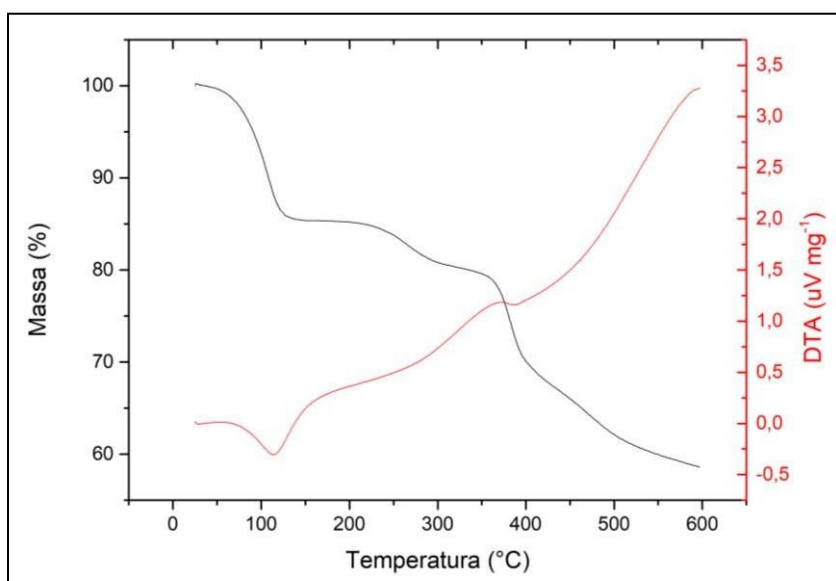


Figura 13 – Curvas da análise termogravimétrica (preto) e de DTA (vermelho) para a NH₂-MIL-125

A Figura 14 ilustra a curva termogravimétrica em função da temperatura formada pela análise da MIL-160 e também sua DTA. Pode-se observar a perda de, aproximadamente, 5% de massa entre 100 e 275 °C, justificado pela presença de solvente residual do processo de síntese. Em seguida, há uma perda de mais 5% em massa entre as temperaturas de 300 e 350 °C (um evento exotérmico, com banda expressa próximo a 300 °C na DTA), devido à perda do ácido orgânico excedente utilizado como ligante na síntese. Então, a partir de 400 °C, pode-se observar o início do colapso estrutural da MIL-160 através da deterioração do ligante carboxilato participante da estrutura da MOF (apontando outro evento exotérmico com banda expressiva em 450 °C na DTA), encerrando-se em 500 °C com perda de 60% da sua massa total.

O mesmo perfil termogravimétrico e os dados de perda de massa obtidos também foram compatíveis aos apresentados por Cadiau *et al.* (2015) e Permyakova *et al.* (2017),

assumindo então que a integridade da estrutura desta MOF é conservada em até 350 °C, não sendo aconselhável a utilização de temperaturas maiores.

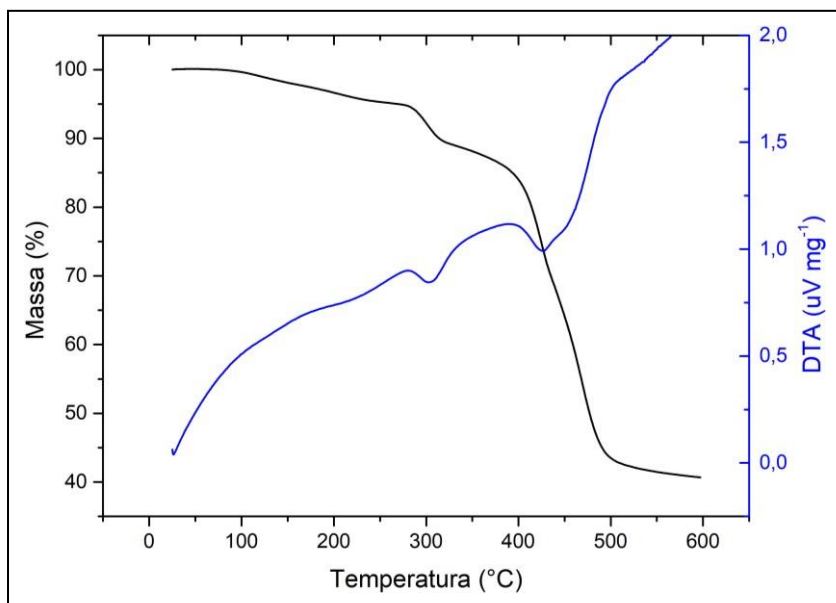


Figura 14 – Curvas da análise termogravimétrica (preto) e DTA (azul) para a MIL-160

Perante os resultados obtidos na análise termogravimétrica, foi possível determinar a temperatura de ativação dos adsorventes aplicada em etapa preliminar aos ensaios de adsorção. Além disso, as fases de ativação das MOFs pós síntese, bem como o processo de degaseificação na análise de adsorção/dessorção de N₂ a 77K estavam na faixa estável de temperatura dos materiais.

4.1.3 Espectroscopia de infravermelho

As MOFs do instituto Lavoisier (MIL) são, em sua maioria, identificadas por possuírem carboxilatos como ligantes orgânicos. Este grupo funcional corresponde a um íon resultante da desprotonação do ácido carboxílico, resultando no carboxilato com forma de COO⁻, apresentando bandas intensas entre 1650-1550 cm⁻¹ e em 1400 cm⁻¹, que provém da deformação axial assimétrica e simétrica deste grupo funcional (SILVERSTEIN *et al.*, 2002).

Em ambas as MOFs foram identificadas hidroxilas intermoleculares (banda forte e larga presente entre 3400 – 3200 cm⁻¹ e bandas A) correspondentes à deformação axial de O-H em ligação de hidrogênio intermolecular, justificadas pela presença de moléculas hóspedes presentes na estrutura do material, solvente residual das MOFs (metanol para a NH₂-MIL-125 e água para a MIL-160) já identificados em análises anteriores, e/ou umidade do ar adsorvida, sobrepondo todo e qualquer pico característico de carboxilatos e amins expressos nessa

região. Devido isso, foram ilustrados os espectros na região de 1800 a 400 cm^{-1} das MOFs sintetizadas nas Figuras 15 e 16.

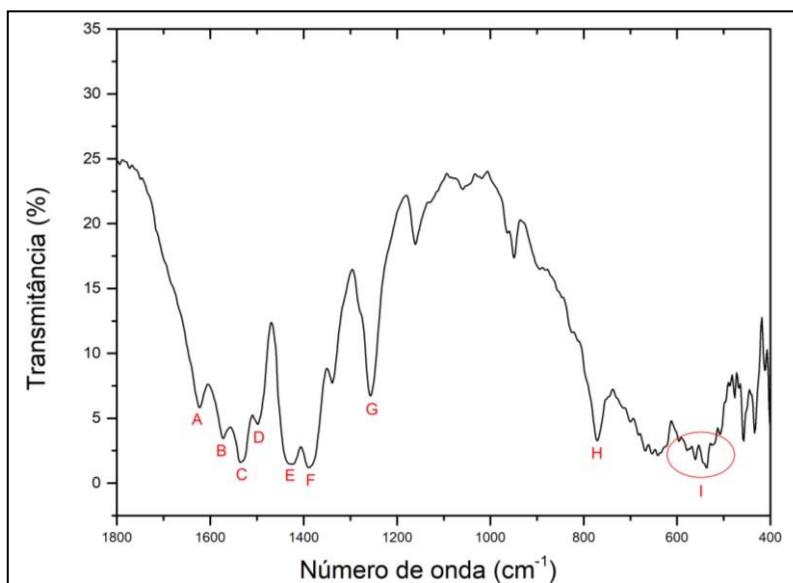


Figura 15 – Espectros de absorção de infravermelho na região de 1800 a 400 cm^{-1} da NH_2 -MIL-125

Tabela 2 – Atribuição das principais bandas observadas no espectro de absorção na região do infravermelho da NH_2 -MIL-125

Bandas	Número de onda (cm^{-1})	Simbologia	Tipo de vibração	Procedência da banda
A	1623	ν OH	Deformação axial de O-H	hidroxila
B	1570	ν_{as} COO^-	deformação axial assimétrica de COO^-	carboxilato
C	1535	ν_{as} COO^-	deformação axial assimétrica de COO^-	carboxilato
D	1493	ν CC	deformação axial de C=C	cadeia cíclica
E	1425	ν_{s} COO^-	deformação axial simétrica de COO^-	carboxilato
F	1387	ν_{s} COO^-	deformação axial simétrica de COO^-	carboxilato
G	1255	ν CN	deformação axial de C-N	amina primária
H	770	ω CH	deformação angular fora do plano de C-H	cadeia cíclica
I	580-510	δ OTiO	deformação angular (O-Ti-O)	óxido de titânio

Conforme observado na Figura 15 e Tabela 2, foram identificados os grupos funcionais característicos da NH_2 -MIL-125, como os íons carboxilatos oriundos da quebra da propriedade ácida do ligante orgânico, são observados duas vibrações assimétricas (bandas B e C) e simétricas (bandas E e F), devido as duas formas que o ligante orgânico se conecta ao centro metálico. (SABO *et al.*, 2006) Também foram identificadas bandas representativas da

presença de anel aromático (bandas D e H), confirmando a presença do anel benzeno presente na estrutura química do ligante orgânico. Em seguida, foi identificada a presença do agrupamento amina (banda G) proveniente do ligante funcionalizado e, por fim, a banda I ressalta a ligação O-Ti-O proveniente da formação do *cluster* metálico desta MOF (IVANOVA e HARIZANOVA, 2001).

Na Figura 16 e Tabela 3, estão identificadas as bandas características da MIL-160. Observa-se a presença do íon carboxilato (bandas B e D) resultante da dissociação do hidrogênio ácido, bem como a presença de picos característicos de cadeias cíclicas (bandas C e G) e éteres (bandas E e F) correspondentes do furano presente na estrutura química do ligante orgânico. Além disso, foram identificadas as ligações feitas pelo centro metálico Al-O e Al-C (bandas H e I), comprovando a formação da estrutura da MOF (YATE *et al.*, 2009).

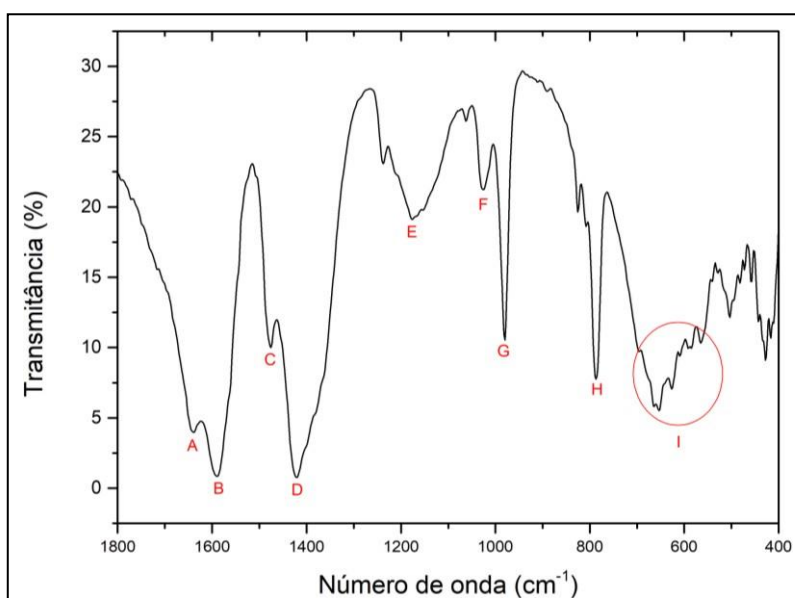


Figura 16 – Espectros de absorção de infravermelho na região de 1800 a 400 cm^{-1} da MIL-160

Tabela 3 - Atribuição das principais bandas observadas no espectro de absorção na região do infravermelho da MIL-160

Bandas	Número de onda (cm^{-1})	Simbologia	Tipo de vibração	Procedência da banda
A	1642	ν OH	deformação axial de O-H	hidroxila
B	1589	ν_{as} COO^-	deformação axial assimétrica de COO^-	carboxilato
C	1476	ν CC	deformação axial de C=C	cadeia cíclica
D	1421	ν_{s} COO^-	deformação axial simétrica de COO^-	carboxilato
E	1175	ν_{as} COC	deformação axial assimétrica de C-O-C	éter
F	1027	ν_{s} COC	deformação axial simétrica de C-O-C	éter
G	978	ω CH	deformação angular fora	cadeia cíclica

H	786	δ AlC	do plano alongamento Al-C	centro metálico
I	655-563	δ AlO	alongamento Al-O	centro metálico

A identificação das funções orgânicas dos ligantes orgânicos, bem como as ligações que os centros metálicos nos espectros obtidos para a MIL-160 e a NH₂-MIL-125, refletem a estrutura química das MOFs em questão, garantindo o sucesso da metodologia síntese. Além de que, os resultados obtidos também se apresentaram em concordância com os resultados de infravermelho reportados pelos autores que obtiveram as redes metalorgânicas supracitadas. (KIM *et al.*, 2013; PERMYAKOVA *et al.*, 2017).

4.1.4 Adsorção/dessorção de N₂ a 77 K

As propriedades texturais das MOFs sintetizadas foram determinadas a partir dos resultados obtidos pela análise de fisissorção de nitrogênio. Informações como área superficial, volume e tamanho de poros são necessários para se estimar a performance dos adsorventes (BUTOVA *et al.* 2016). As Figuras 17 e 18 ilustram as isotermas de adsorção/dessorção de N₂ a 77 K da NH₂-MIL-125 e da MIL-160, respectivamente.

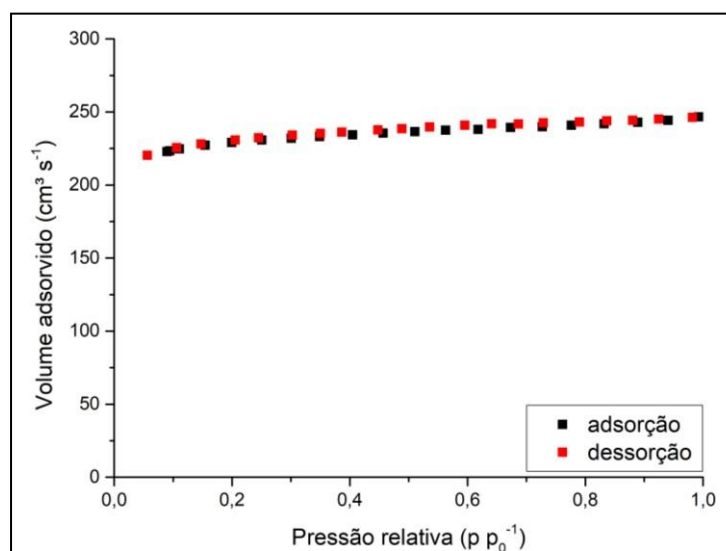


Figura 17 – Isotherma de adsorção (preto)/dessorção (vermelho) de N₂ a 77 K da NH₂-MIL-125

De acordo com os dados obtidos nas figuras, subentende-se um crescimento vertical em baixas pressões relativas ($p/p_0 < 0,1$), pontos não ilustrados devido às limitações experimentais do aparelho utilizado. Porém, os perfis das isotermas de adsorção indicam a formação de isotermas do tipo I, segundo a atual classificação da IUPAC, sem a presença de

histereses, no qual caracteriza os materiais como microporosos. Os perfis das isotermas apresentado neste trabalho são compatíveis aos reportados por Fu *et al.* (2012), Kim *et al.* (2013) e Rada *et al.* (2015) em relação a NH₂-MIL-125 e Cadiau *et al.* (2015) e Permyakova *et al.* (2017) para a MIL-160.

Sobre a NH₂-MIL-125 sintetizada, a área superficial calculada pelo método BET, e o volume de poros são comparados com demais autores na Tabela 4. Observa-se que os resultados obtidos neste trabalho foram inferiores em relação aos dados apresentados por Fu *et al.* (2012), Kim *et al.* (2013) e Rada *et al.* (2015), isso pode ser atribuído à presença de solventes remanescentes nas cavidades porosas não removidos no processo de *degass* e incompleta formação da estrutura porosa, em alguns pontos, no processo de síntese, impedindo que a disposição de poros fossem maiores no processo de adsorção, refletido no resultado de volume de microporos.

Tabela 4 – Propriedades texturais obtidas e reportadas da NH₂-MIL-125.

Amostra	Área superficial (m ² g ⁻¹)	Volume de microporos (cm ³ g ⁻¹)	Referência
NH ₂ -MIL-125	1302	-	Fu <i>et al.</i> (2012)
NH ₂ -MIL-125	1469	0,65	Kim <i>et al.</i> (2013)
NH ₂ -MIL-125	1660	0,57	Rada <i>et al.</i> (2015)
NH ₂ -MIL-125	680±20,5	0,35±0,05	Este trabalho

Em relação à MIL-160, a área superficial obtida pelo método BET foi de 748±20,5 m²/g e volume de microporos 0,38±0,05 cm³/g. Os resultados obtidos neste trabalho foram inferiores aos reportados por Cadiau *et al.* (2015), segundo os referidos autores, a MIL-160 possui área superficial de 1070 m²/g e volume de poro 0,398 cm³/g. Os diferentes resultados obtidos entre este trabalho e Cadiau *et al.* (2015) estão relacionados ao processo de síntese utilizado, solvente remanescente do processo de síntese, podem justificar esta pequena diferença, bem como pequenas diferenças na metodologia da análise poderiam afetar o resultado.

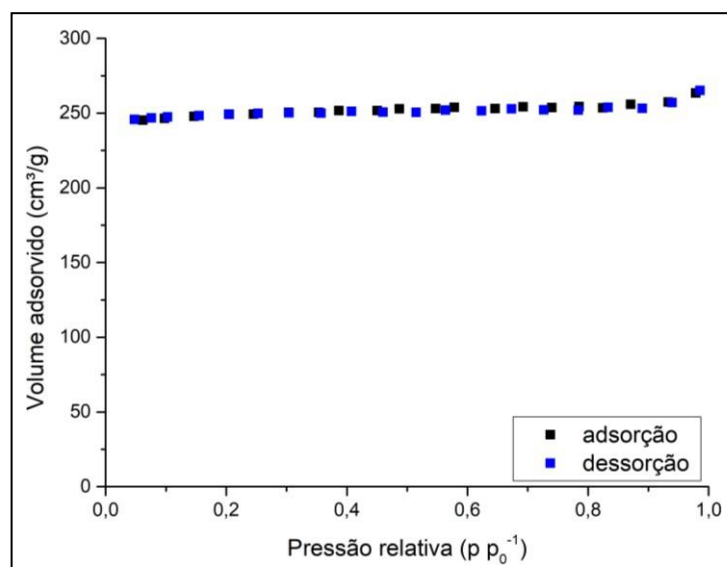


Figura 18 – Isotherma de adsorção(preto)/dessorção(azul) de N_2 a 77 K da MIL-160

Segundo Netušil e Dittl (2012), às zeólitas 3A, possuem área superficial reportada na faixa de 650 – 800 m^2/g . Estes resultados são, aparentemente, próximos aos obtidos para as MOFs sintetizadas, portanto é esperado que o desempenho dos adsorventes não seja diretamente ligado a área superficial, mas sim nas demais propriedades intrínsecas a eles.

4.2 EXPERIMENTOS DE ADSORÇÃO

Neste tópico, serão discutidos os resultados dos estudos da cinética de adsorção, bem como os resultados alcançados pela adsorção em leito fixo da peneira molecular e das MOFs NH_2 -MIL-125 e MIL-160.

4.2.1 Cinética de adsorção – modo estático

No processo de secagem (pré-tratamento), observou-se que os adsorventes se apresentaram favoráveis à ativação permanecendo com massa constante em 5 horas de ativação. O efeito da taxa de quantidade adsorvida (dq_t/dt) em função da quantidade adsorvida (q_t) dos adsorventes estudados, resultantes das equações (8) e (9), estão ilustrados nas Figuras 19, 20 e 21.

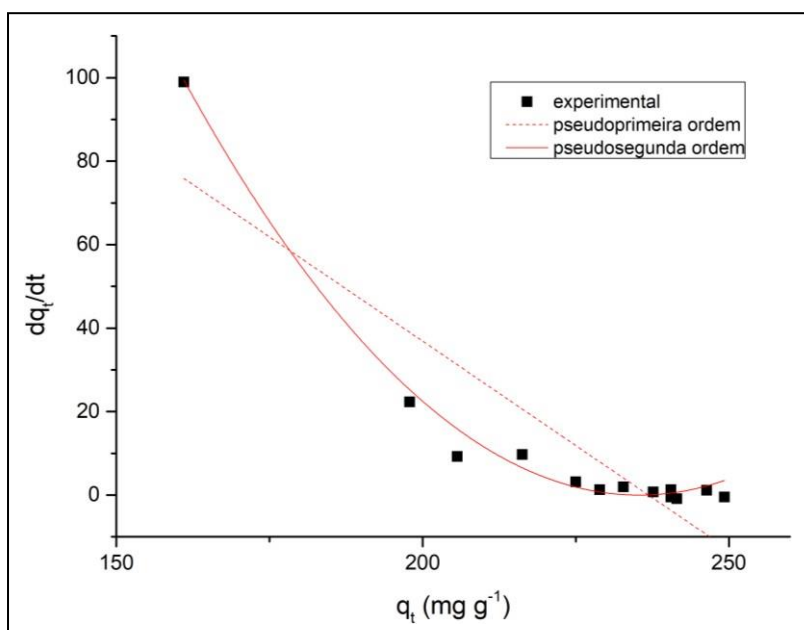


Figura 19 – curva de cinética de adsorção de água na peneira molecular

Pode-se observar que todos os adsorventes apresentaram uma alta taxa de adsorção de água nos minutos iniciais, ilustrado pela distância dos primeiros pontos na dq_t/dt . Os dados obtidos experimentalmente de quantidade adsorvida no equilíbrio (q_e), a constante cinética e o coeficiente de correlação dos adsorventes em relação aos modelos cinéticos estão ilustrados na Tabela 5. Observa-se, tanto pelo ajuste das curvas das Figuras quanto pelos valores dos coeficientes de correlação, que ambos os adsorventes tiveram comportamento aproximado ao modelo de pseudo-segunda ordem.

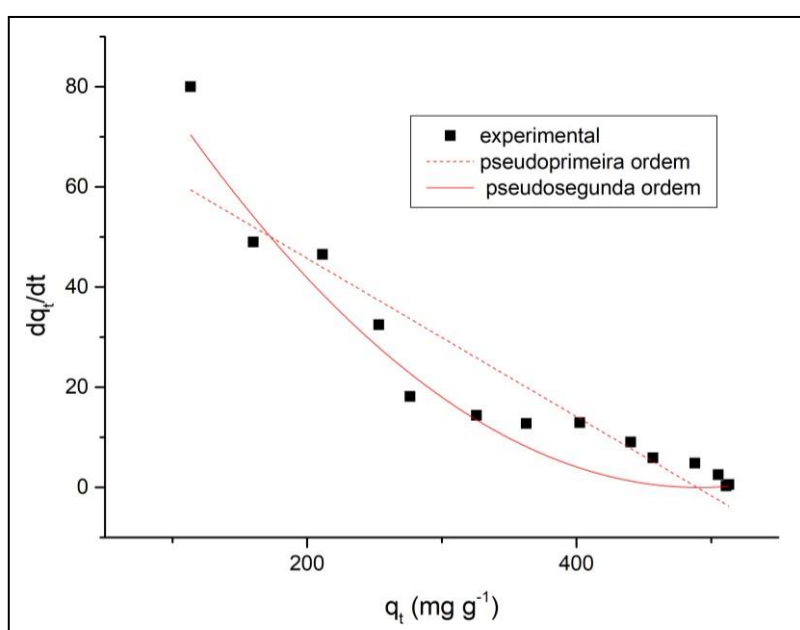


Figura 20 – curvas de cinética de adsorção de água na NH₂-MIL-125

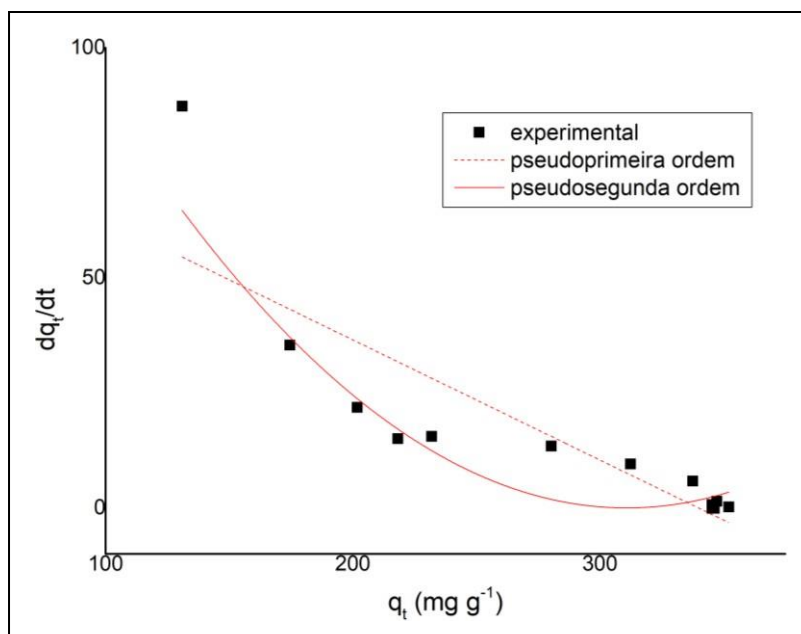


Figura 21 – curva de cinética de adsorção de água na MIL-160

Tabela 5 – Dados obtidos através dos experimentos da cinética de adsorção.

	q_e^{exp} $mg\ g^{-1}$	Modelos cinéticos					
		pseudoprimeira ordem			pseudosegunda ordem		
		q_e^{cal} $mg\ g^{-1}$	K_1 min^{-1}	R^2	q_e^{cal} $mg\ g^{-1}$	K_2 min^{-1}	R^2
Zeólita 3A	240,5	236,9	0,97	0,89	235,3	0,018	0,99
NH₂-MIL-125	516,0	489,5	0,16	0,93	491,3	$4,934 \times 10^{-4}$	0,98
MIL-160	347,2	339,8	0,26	0,86	310,8	0,002	0,96

Por se tratarem de adsorventes microporos, a baixa resistência de difusão nos poros facilita o processo de adsorção das moléculas de água nos microporos do material, tornando-o rapidamente saturado quando em contato com uma alta concentração de água (DO, 1998; NISHI e INAGAKI, 2016).

A capacidade de adsorção de água na zeólita 3A utilizada encontra-se de acordo com os dados já reportados pela literatura. Carmo e Gubulin (1997) realizaram experimentos de adsorção de água em diferentes temperaturas de zeólitas 3A e obtiveram a capacidade de adsorção de $241\ mg\ g^{-1}$ a $25\ ^\circ C$, comprovando a procedência da peneira molecular utilizada.

Quanto à NH₂-MIL-125, Kim *et al.* (2013) relatou que esta MOF obteve capacidade de adsorção máxima de $662\ mg\ g^{-1}$ a $25\ ^\circ C$, sendo este superior ao obtido neste trabalho. A diferença entre as MOFs obtidas, principalmente em relação às propriedades texturais

discutidas na Tabela 4, em especial a área superficial, justifica esta diferença de resultados obtidos.

Por fim, sobre a MIL-160, Cadiau *et al.* (2015) relatou que a capacidade de adsorção de água desta MOF, a 30 °C e 1,2 kPa foi de 320 mg g⁻¹. O valor é ligeiramente inferior à capacidade de adsorção obtida com a MOF sintetizada no presente trabalho, o que pode ser justificado pela diferença de temperatura do experimento (25 °C x 30 °C) e à diferenças de propriedades texturais.

Em relação aos adsorventes utilizados, observa-se que as MOFs obtiveram maior capacidade de adsorção de água em relação à zeólita 3A, dando destaque à NH₂-MIL-125. Estas MOFs são rotuladas como hidrofílicas, devido à presença de componentes polarizadores (amina para a NH₂-MIL-125 e o furano para a MIL-160), no qual intensifica a espontaneidade do processo de adsorção. Além disso, as MOFs possuem áreas superficiais superiores e possuem maior sensibilidade à ativação térmica, ativando-se em condições mais brandas (KIM *et al.*, 2013; CADIAU *et al.*, 2015). Ressalta-se ainda que se espera obter capacidades de adsorção das MOFs menores, visto que as áreas superficiais obtidas neste trabalho são menores que as reportadas na literatura.

4.2.2 Adsorção em leito fixo – modo dinâmico

Os experimentos foram realizados em triplicata. A execução de réplicas dos ensaios de adsorção reflete a reprodutibilidade do aparato experimental e confiabilidade aos resultados calculados através dos dados obtidos pela curva de *breakthrough*. Os dados conferidos antes de 50 minutos foram ocultos devido ser o tempo de estabilização do fluxo gasoso na região de análise, para registro da concentração de água efluente. Ressalta-se que, para efeitos de cálculo da quantidade de água adsorvida (Equação 10), considerou-se o tempo inicial igual a 0 min e o valor de C/C_0 estabilizado que aparece no início dos gráficos. Pode-se observar que o ponto de ruptura foi alcançado após 50 minutos, não comprometendo a identificação dos pontos de ruptura e exaustão.

Através dos gráficos ilustrados, pode-se observar que os valores mínimos iniciais de C/C_0 são diferentes de zero, e isso pode ser explicado devido a dois fatores experimentais: (i) o volume das colunas utilizadas relacionados com a vazão experimental refletem em um baixo tempo de residência do gás no interior da coluna, não sendo suficiente para que toda a quantidade de água na composição gasosa fosse adsorvida; (ii) erros experimentais intrínsecos

ao sistema de análise utilizado (Ex: vazamentos), podendo conter pequenas interferências externas.

Através da análise da variância, pode-se avaliar se os resultados obtidos entre as triplicatas, possuem concordância entre si através da avaliação do fator F (calculado através da variância dentro e entre os ensaios). Quando o fator se encontra acima do fator crítico ($F_{\text{calculado}} > F_{\text{crítico}}$), significa que os dados são representativos para qualquer experimento nas mesmas condições, ou seja, está intimamente ligado à reprodutibilidade da metodologia experimental (HENSON, 2015).

As Figuras 21 e 22 mostra as curvas de ruptura obtidas através da triplicata dos ensaios de adsorção em leito fixo da zeólita 3A e o erro calculado através do desvio padrão dos pontos. De acordo com a figura, observa-se que os pontos de ruptura dos três ensaios foram identificados na faixa de 90 ± 10 minutos ($0,4 > C/C_0 > 0,5$) e segundo o gráfico de erros da média dos pontos, observa-se que os pontos foram compatíveis nas triplicatas, exceto os pontos de 90 e 100 minutos que apresentam altos desvios padrões. A Tabela 6 mostra o resultado da análise estatística. Através da análise de variância, foi calculado o fator F e observou-se que o mesmo obteve resultado superior ao $F_{\text{crítico}}$, atribuindo reprodutibilidade e confiabilidade aos resultados representados pela média dos ensaios.

Tabela 6 – Dados obtidos através da análise de variância (ANOVA) da triplicada da peneira molecular

Fonte da variação	Soma dos quadrados	Graus de liberdade	Quadrado médio	F	valor-P	F crítico
Dentro do ensaio	2,00	14	0,14	55,98	1,08E-16	2,06
Entre os ensaios	0,03	2	0,02			

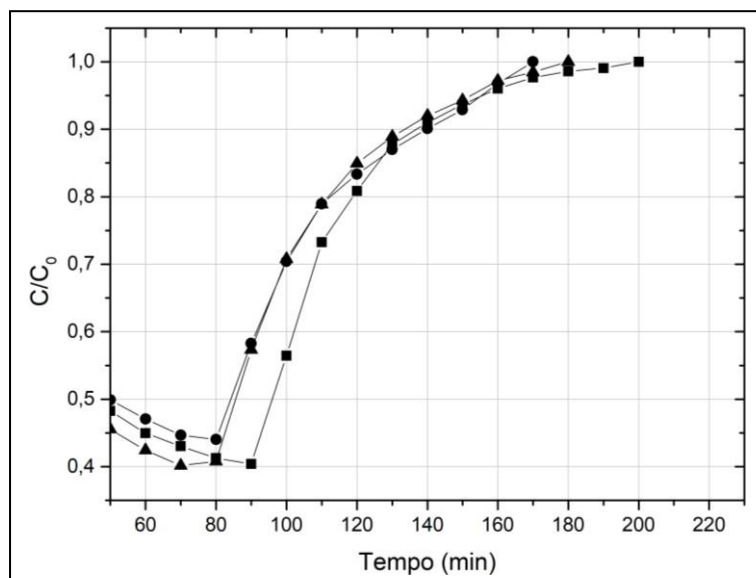


Figura 22 – Curvas de ruptura obtidas na triplicata de adsorção de água utilizando peneira molecular

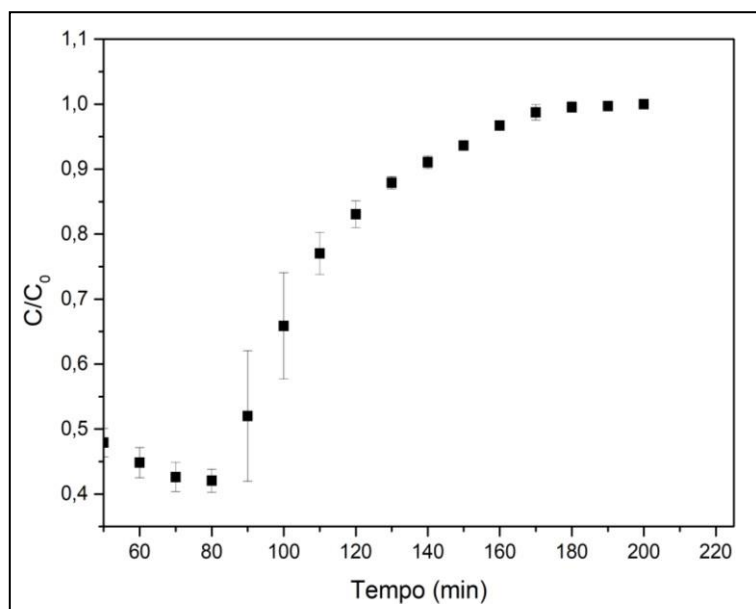


Figura 23 – Erro experimental obtido através do desvio padrão da triplicata da peneira molecular

As Figuras 23 e 24 mostram as curvas de ruptura da MOF NH₂-MIL-125. Observa-se uma discrepância nos pontos de ruptura nos três ensaios realizados e em toda continuação do formato-S representativo da zona de transferência de massa, apontando erros nesta região, segundo o gráfico da Figura 24. É atribuído ao ensaio representado por círculos um menor tempo que dos demais do ponto de ruptura por apresentar uma massa disponível reduzida dentre os demais ensaios, visto que, nessa amostragem, houve uma perda de 19% de massa no processo de ativação. Quanto aos demais ensaios não houveram diferenças entre as massas disponíveis, atribuindo a pequena diferença nos resultados aos fatores de síntese, como a disponibilidade de poros entre as amostras, bem como pequenas diferenças no processo de

ativação preliminar à adsorção e erros experimentais intrínsecos a análise do gás efluente. A Tabela 7 apresenta o tratamento estatístico dos ensaios de adsorção e, mesmo com algumas diferenças nos perfis apresentados, os dados mostram que o $F_{\text{calculado}}$ possui um valor acima do $F_{\text{crítico}}$, atribuindo então confiabilidade aos resultados representados pela média dos ensaios. A diferença dos dois parâmetros é menor que a obtida com a zeólita 3^a, visto que o erro experimental observado foi maior.

Tabela 7 - Dados obtidos através da análise de variância (ANOVA) da triplicada da NH₂-MIL-125

Fonte da variação	Soma dos quadrados	Graus de liberdade	Quadrado médio	F	valor-P	F crítico
Dentro do ensaio	4,52	34	0,13	12,85	1,31E-18	1,60
Entre os ensaios	0,32	2	0,16			

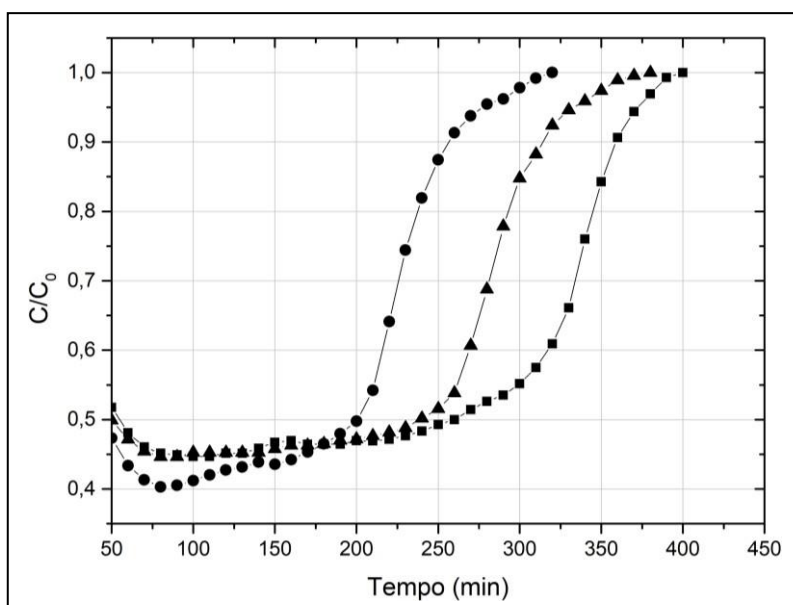


Figura 24 – Curvas de ruptura obtidas na triplicada de adsorção de água utilizando a NH₂-MIL-125

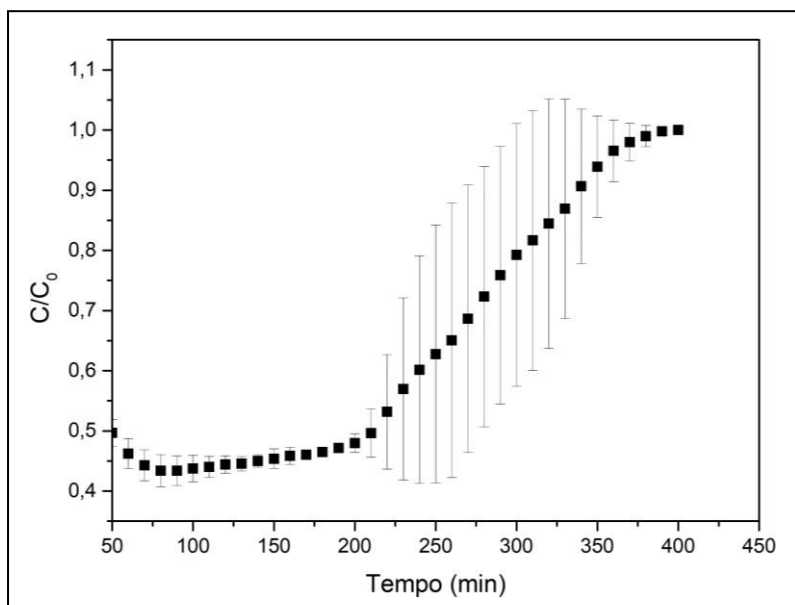


Figura 25 - Erro experimental obtido através do desvio padrão da triplicata da $\text{NH}_2\text{-MIL-125}$

As curvas de rupturas obtidas pela MOF MIL-160 e o erro experimental estimado estão ilustrados nas Figuras 25 e 26. Pode-se observar uma pequena similaridade entre duas primeiras curvas (representadas por círculo e triângulo) e uma certa discrepância no ensaio representado por quadrados, refletindo em elevados desvios padrões dos pontos médios em todo o gráfico da Figura 26. A amostragem do ensaio representado por quadrados apresentou perda de massa de apenas 5% no processo de ativação, preservando uma boa quantidade de adsorvente seco para o teste, atribuindo maior capacidade de adsorção em relação aos demais. Um fator interessante pode ser observado no comportamento inicial do gráfico, em que o valor de C/C_0 comportava-se sob declínio linear até o ponto de ruptura, mostrando que esta MOF possui forte tendência à adsorção de água, justificados pelos grupos funcionais presentes em sua estrutura química, como o furano e o alumínio (CADIAU, *et al.*, 2015), porém as limitações experimentais do analisador interferem no conhecimento de C/C_0 mínimo alcançado. Além disso, a diferenciação entre os resultados pode estar atrelada à disponibilidade das capilaridades porosas da MIL-160, assim como pequenas diferenças apresentadas no processo de ativação e erros experimentais intrínsecos a análise do gás efluente. A Tabela 8 apresenta os dados da análise da variância dos ensaios realizados com a MIL-160 e, mesmo com algumas diferenças nos perfis apresentados, os dados estatísticos mostram que o $F_{\text{calculado}}$ foi maior que o $F_{\text{crítico}}$ reprodutibilidade aos ensaios realizados e novamente com uma diferença menor que na zeólita 3A.

Tabela 8 - Dados obtidos através da análise de variância (ANOVA) da triplicata da MIL-160

Fonte da variação	Soma dos quadrados	Graus de liberdade	Quadrado médio	F	valor-P	F crítico
Dentro do ensaio	5,91	36	0,16	6,78	3,4E-12	1,58
Entre os ensaios	0,26	2	0,13			

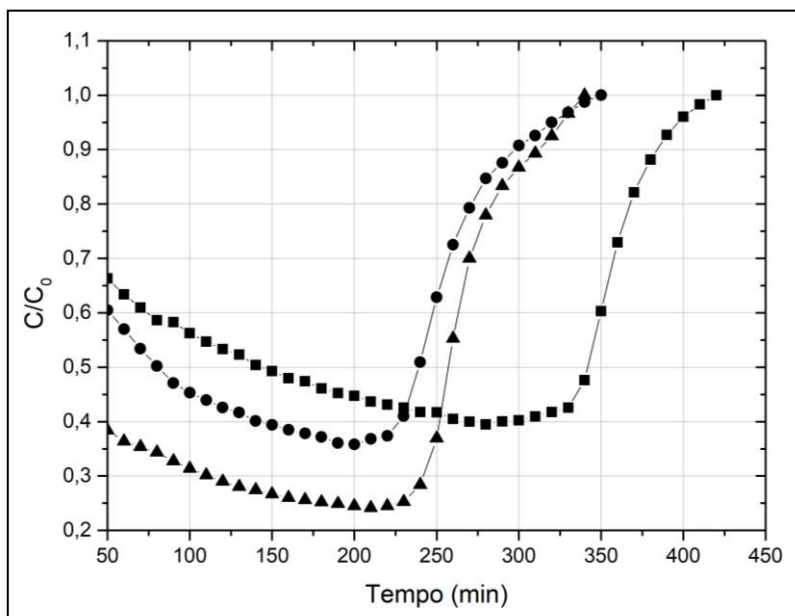


Figura 26 - Curvas de ruptura obtidas na triplicata de adsorção de água utilizando a MIL-160

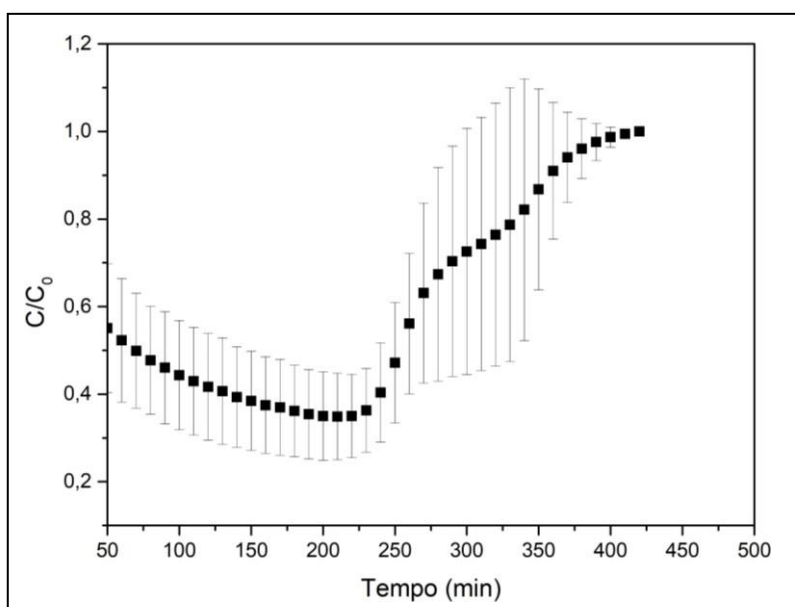


Figura 27 - Erro experimental obtido através do desvio padrão da triplicata da MIL-160

Por fim, a Figura 27 apresenta as médias obtidas das curvas de *breakthrough* dos ensaios de adsorção dos adsorventes utilizados.

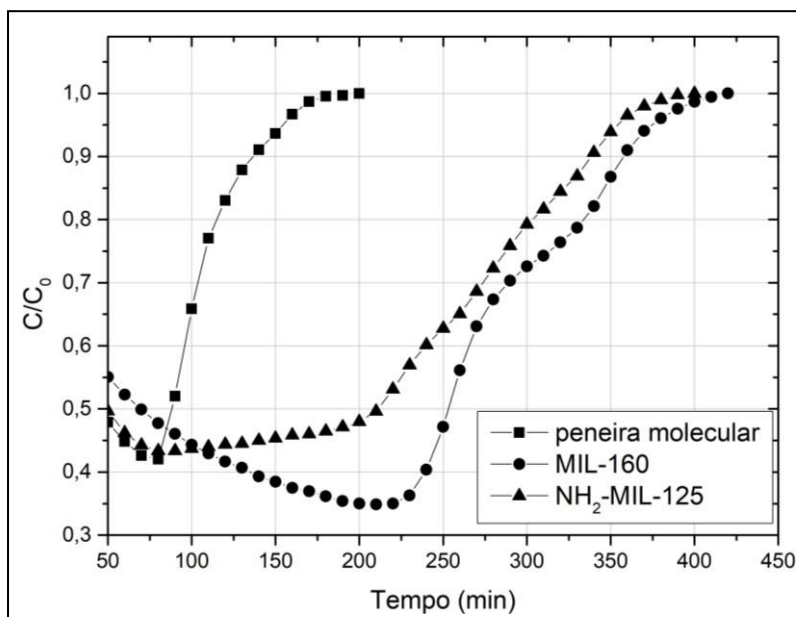


Figura 28 – curvas de breakthrough obtidas pela peneira molecular (quadrado), MIL-160 (círculo) e NH₂-MIL-125 (triângulo)

A Tabela 9 mostra os potenciais de adsorção dos 3 materiais através do modo dinâmico, obtidos a partir da Equação 10.

Tabela 9 – Capacidade máxima de adsorção obtida pelo modo dinâmico dos adsorventes.

Adsorvente	$Q_{\max}$ (mg g ⁻¹)
Zeólita 3A	84,33 – 95,35
NH ₂ -MIL-125	192,44 – 259,96
MIL-160	243,18 – 316,44

Pode-se observar que as MOFs sintetizadas obtiveram melhor desempenho em relação a peneira molecular, e pode-se associar isto a:

- condições de pré-tratamento aplicadas aos adsorventes. Segundo Netušil e Dittl (2012), a peneira molecular possui área superficial competitiva com as MOFs, reportadas na faixa de 650 – 800 m²/g, mas as condições de ativação aplicadas, como a temperatura de 150 °C, mostram que as MOFs são mais sensíveis à ativação, visto que as mesmas apresentam melhor desempenho de ativação em temperaturas menores que às peneiras moleculares (recomendadas em 290 °C) (NETUŠIL e DITL, 2012);
- as propriedades hidrofílicas das MOFs, relacionadas a composição química, conferem maior afinidade no processo de adsorção, alcançando valores aproximados as capacidades de adsorção obtidas através das cinéticas e dos ensaios em leito fixo. A estrutura química das MOFs possui características hidrofílicas devido à presença

de elementos presentes nos ligantes, agregando propriedades polares à estrutura (NH_2 , para a $\text{NH}_2\text{-MIL-125}$ e o furano para a MIL-160) (KIM *et al.*, 2013; CADIAU *et al.*, 2015).

Comparando-se os valores das Tabelas 5 e 9, observa-se que as capacidades de adsorção obtidas pelo método estático foram sempre maiores que as obtidas pelo método dinâmico, com fluxo. De acordo com Foust *et al.* (2012), a capacidade máxima em adsorção em leito fixo é sempre menor em relação à adsorção em modo estático devido às metodologias empregadas, visto que as condições de pressão e componente único, que são apresentados no método estático, atenuam a espontaneidade e as forças intrínsecas ao processo de adsorção. Por outro lado, a adsorção realizada em leito recheado, na presença de multicomponentes, confere concorrência entre as moléculas no processo de adsorção, bem como a possibilidade de espaços não preenchidos nos capilares dos adsorventes, mesmo nas condições de saturação identificadas (NASCIMENTO *et al.*, 2014).

Dentre as MOFs, destaca-se a MIL-160 com capacidade máxima de adsorção em leito fixo de até $316,03 \text{ mg g}^{-1}$, um valor muito próximo à capacidade obtida através da cinética de adsorção ($347,2 \text{ mg g}^{-1}$). Por outro lado, a $\text{NH}_2\text{-MIL-125}$ apresentou capacidade máxima, na performance de leito fixo, de até $259,96 \text{ mg g}^{-1}$, sendo este aproximadamente a metade do resultado obtido no experimento cinético (516 mg g^{-1}). Nota-se, também, que houve uma inversão na capacidade de adsorção, tendo a MIL-160 apresentado adsorção máxima menor que a $\text{NH}_2\text{-MIL-125}$ em modo estático e maior em modo dinâmico. Supõe-se que a afinidade a moléculas de água para a MIL-160 é maior em relação à MOF concorrente, a presença do anel furano na estrutura do ligante orgânico presente em torno da cavidade porosa, agrega maior atração molecular a água, em comparação a $\text{NH}_2\text{-MIL-125}$ que tem a polaridade atenuada apenas pela presença da amina no ligante funcionalizado.

Em relação ao sistema multicomponente, foi realizada uma breve comparação entre os gases metano e nitrogênio, o N_2 possui solubilidade em água de $0,019 \text{ g kg}^{-1}$ a 20°C , enquanto o metano possui solubilidade maior de $0,024 \text{ g kg}^{-1}$ (Engineering Toolbox, 2008). Através destes dados e, considerando que apenas moléculas de água seriam adsorvidas no processo, pode-se estimar que os pontos de exaustão dos adsorventes seriam detectados num tempo menor para o metano, visto que a quantidade de moléculas de águas solubilizadas no gás seria maior e/ou os valores representados por C/C_0 apresentariam valores maiores, devido o tempo de residência do gás na coluna ser insuficiente como já discutido anteriormente.

Mesmo assim, os resultados mostrados mostram a potencialidade da aplicação das MOFs sintetizadas para desidratação de gás natural.

Tratando-se de materiais recém-descobertos, os interesses das MOFs estão voltados a adsorção dos gases mais comuns, como a remoção e armazenamento de dióxido de carbono, metano, sulfeto de hidrogênio e entre outros (RADA *et al.*, 2015; BORGES *et al.*, 2017). É encontrado na literatura trabalhos que tratam do aproveitamento energético gerado pelo processo de adsorção de água como componente único (KÜSGENS *et al.*, 2009; GORDEEVA *et al.*, 2016). Até o presente momento não se encontram trabalhos relacionados em adsorção de sistema multicomponentes, sendo um deles água, em leito fixo com MOFs, inclusive com a MIL-160 e a NH₂-MIL-125.

5 CONCLUSÃO E SUGESTÕES DE TRABALHOS FUTUROS

Foram sintetizadas as redes metalorgânicas NH₂-MIL-125 e MIL-160 e caracterizadas com as técnicas de Difração de raios-X, Espectroscopia de infravermelho, Análises Termogravimétricas e Adsorção/dessorção de N₂ a 77 K.

As análises de Difração raios-X e espectroscopia de infravermelho por transformada de Fourier mostraram que a metodologia de síntese utilizada foi bem sucedida através da comparação dos difratogramas obtidos aos já reportados na literatura e também na identificação dos grupos funcionais característicos das MOFs.

A análise termogravimétrica caracterizou que estruturas da NH₂-MIL-125 e MIL-160 entram em colapso em torno de 400 °C e 500 °C, respectivamente, sendo aconselhável, portanto, trabalhar com temperaturas abaixo deste limite.

Através da análise de adsorção/dessorção de nitrogênio, foi observado que as MOFs estudadas apresentam isotermas do tipo I, no qual as classifica como materiais microporosos. Além disto, foi revelado, através da análise, que a NH₂-MIL-125 obteve área superficial bastante inferior aos reportados na literatura, por outro lado, a MIL-160 apresentou área superficial pouco menor que os dados literários apresentados.

Por meio do estudo da cinética de adsorção em modo estático, pode-se concluir que a ordem da capacidade de adsorção foi: NH₂-MIL-125 > MIL-160 > zeólita 3A, com todos os materiais comportando-se de acordo com o modelo cinético de pseudo-segunda ordem.

Foram realizados ensaios de adsorção em leito fixo com os três materiais, através do fluxo binário N₂/H₂O. Através da análise de variância (ANOVA) das triplicatas dos ensaios de adsorção, pode-se verificar, através da superioridade do fator F em relação ao F_{crítico}, que os resultados obtidos são confiáveis e reprodutíveis. Observou-se que, para as condições apresentadas, as MOFs apresentaram maior capacidade de adsorção em relação à zeólita 3A, dando destaque à MIL-160, que apresentou capacidade de remoção de água maior que o triplo, em relação à peneira molecular.

Os resultados obtidos são justificados devido às propriedades hidrofílicas das MOFs já reportados na literatura e a sensibilidade ao processo de ativação realizado anteriormente aos ensaios, concluindo que as MOFs investigadas possuem grande potencial adsorvente de água, destacando-se a MIL-160 por apresentar capacidades máximas próximas entre si.

Como sugestão de trabalhos posteriores, são aconselháveis o estudo de outras metodologias de síntese e purificação das MOFs relatadas neste trabalho, a replicação dos

experimentos de adsorção em leito fixo com outras vazões, concentrações, pressões, temperaturas e técnicas de regeneração, bem como a utilização de outros métodos de separação como adsorção de balanço de pressão (*Pressure swing adsorption – PSA*) e adsorção com balanço de temperatura (*Temperature swing adsorption – TSA*) utilizando as MOFs. Também é sugerido a realização de experimentos de adsorção em leito fixo utilizando metano ou gás natural como gás de arraste, para confirmar o potencial de desidratação de gás natural destes materiais.

REFERÊNCIAS

- AHMED, I.; JHUNG, S. Applications of metal-organic frameworks in adsorption/separation processes via hydrogen bonding interactions. **Chemical Engineering Journal**. V. 310 p. 197-215. 2017.
- ALDOURY, M. M. I.; AL-KANOOSH, A. A. **Heavy Metals Removal from liquid waste using granular Activated Carbon**. 1 ed. Deutschland: LAP LAMBERT Academic Publishing, 2014
- ASSAAD, T.; ASSFOUR, B. Metal organic framework MIL-101 for radioiodine capture and storage. **Journal of nuclear materials**. V. 493 p. 6-11, 2017.
- AZELEE, W.; BAKAR, W. A.; ALI, R. Natural gas. In: POTOCHNIK, P. (ed) **Natural Gas**, chap. 1, New York: InTech, 2010.
- BAKAR, W. A. W. A.; ALI, R. Natural gas. In: POTOCHNIK, P. (ed) **Natural Gas**, chap. 1, New York: InTech, 2010.
- BORGES, D. D.; NORMAND, P.; PERMIKOVA, A.; BABARAO, R.; NEYMANS, N.; GALVAO, D. S.; SERRE, C.; WEIRELD, G. D.; MAURIN, G. Gas adsorption and separation by the Al-based Metal-organic framework MIL-160. **The journal of physical chemistry**. V. 121 p. 26822-26832, 2017
- BUCK, A. L. New equations for computing vapor pressure and Enhancement Factor. **Journal of applied meteorology**. V. 20 p. 1527-1532, 1981.
- BUTOVA, V. V.; SOLDATOV, M. A.; GUDA, A. A.; LOMACHENKO, K. A.; LAMBERTI, C. Metal-organic frameworks: structure, properties, methods of synthesis and characterization. **Russian Chemical Reviews**. V. 85 (3) p. 280-307, 2016.
- CADIAU, A.; LEE, J. S.; BORGES, D. D.; FABRY, P.; DEVIC, T.; WHARMBY, M. T.; MARTINEAU, C.; FOUCHER, D.; TAULELLE, F.; JUN, C.; HWANG, Y. K.; STOCK, N.; DE LANGE, M. F.; KAPTEIJN, F.; GASCON, J.; MAURIN, G.; CHANG, J.; SERRE, C. Design of hydrophilic metal organic framework water adsorbents for heat reallocation. **Advanced Materials (Wheimein Print)**. V. 27 p. 4775-4780, 2015.
- CALLISTER, W. D.; RETHWISCH, D. G. **Ciência e engenharia de materiais: uma introdução**. 8 ed. Rio de Janeiro: LTC, 2013. 817 p.
- CARMO, M. J.; GUBULIN, J. C. Ethanol-water adsorption on commercial 3A zeolites: kinetic and thermodynamic data. **Brazilian Journal of Chemical Engineering**. V 14(3) p. 00, 2007.
- CHEETHAM, A.; FÉREY, G.; LOISEAU, T. Open-Framework Inorganic Materials. **Angewandte Chemie-Int ed**. V. 38 p. 3268-3292, 1999.
- DO, D. D. **Adsorption Analysis: Equilibria and kinetics**. 1 ed. Singapore: Imperial College Press, 1998 p. 888.

Engineering Toolbox (2008). Solubility of gases in Water, disponível em: <
https://www.engineeringtoolbox.com/gases-solubility-water-d_1148.html>, consultado em
 15/10/2018

FARAG, H. A. A.; EZZAT, M. M.; AMER, H.; NASHED, A. W. Natural gas dehydration by desiccant materials. **Alexandria Engineering Journal**. V. 50 p. 431-439, 2011

FAVARO, M. A. **Síntese e caracterização da MOF NH₂-MIL-125 (Ti) e sua aplicação como catalisador na reação de condensação de Knoevenagel**. 2016. 113 f. Dissertação (Mestrado em Química) Universidade Estadual Paulista, Instituto de Química. Araraquara-SP, Brasil, 2016

FIRMINO, A.; MENDES, R.; ANANIAS, D.; VILELA, S.; CARLOS, S.; TOMÉ, J.; ROCHA, J.; PAZ, F. Microwave synthesis of a photoluminescent metal-organic framework based on a rigid tetrakisphosphonate linker. **Inorganica chimica acta**. V. 455 p. 584-594, 2017.

FU, Y.; SUN, D.; CHEN, Y.; HUANG, R.; DING, Z.; FU, X.; LI, Z. An amine-functionalized titanium metal-organic framework photocatalyst with visible-light-induced activity for CO₂ reduction. **Angewandte Chemie-Int ed**. V. 51 p. 3364-3367, 2012.

FOO, K.; HAMEED, B. Insights into the modeling of adsorption isotherm systems. **Chemical Engineering Journal**. V. 156 p. 2-10, 2010.

FOUST, A. S.; WENZEL, L. A.; CLUMP, C. W.; MAUS, L.; ANDERSEN, L. B. **Princípio das operações unitárias**. 2 ed. Rio de Janeiro: LTC, 2012. 670 p.

GANDU, K.; MADDILA, S.; MUKKAMALA, S.; JONNALAGADDA, S. A review on contemporary Metal-Organic Framework materials. **Inorganica Chimica Acta**. V. 446 p. 61-74, 2016.

GAO, Y.; LI, S.; LI, Y.; YAO, L.; ZHANG, H. Accelerated photocatalytic degradation of organic pollutant over metal-organic framework MIL-53(Fe) under visible LED light mediated by persulfate. **Applied Catalysis B: Environmental**. V. 202 p. 165-174, 2017.

GORDEEVA, L.; SOLOVYEVA, M.; ARISTOV, Y. NH₂-MIL-125 as a promising material for adsorptive heat transformation and storage. **Energy**. V. 100 p. 18-24, 2016.

GUO, X.; HUANG, H.; BAN, Y.; YANG, Q.; XIAO, Y.; LI, Y.; YANG, W.; ZHONG, C. Mixed matrix membranes incorporated with amine-functionalized titanium-based metal-organic framework for CO₂/CH₄ separation. **Journal of Membrane Science**. V. 478 p. 130-139, 2015.

GUPTA, V. K.; SRIVASTAVA, S. K.; TYAGI, R. Design parameters for the treatment of phenolic wastes by carbon columns (obtained from fertilizer waste material). **Water Research**. V. 34 p. 1543-1550, 2000

HENNINGER, S. K.; HABIB, H. A.; J, C. MOFs as adsorbents for low temperature heating and cooling applications. **Journal of the American Chemical Society**. V. 131(8) p. 2776-2777, 2009

HENSON, R. N. Analysis of variance (ANOVA). **Brain Mapping**. V. 1 p. 477-481, 2015

HU, S.; LIU, M.; LI, K.; ZUO, Y.; ZHANG, A.; SONG, C.; ZHANG, G.; GUO, X. Solvothermal synthesis of NH₂-MIL-125(Ti) from circular plate to octahedron. **CrystEngComm**. V. 16 p. 9645-9650, 2014.

IVANOVA, T.; HARIZANOVA, A. Characterization of TiO₂ and TiO₂ – MnO oxides prepared by sol-gel method. **Solid State Ionics**. V. 138 p. 227-232, 2001.

JANIAK, C.; VIETH, J. MOFs, MIL and more: concepts, properties and applications for porous coordination networks (PCNs). **New Journal of Chemistry**. V. 34 p. 2366-2388, 2010.

KHOLDEEVA, O. Liquid-phase selective oxidation catalysis with metal-organic framework. **Catalysis today**. V. 278 p. 22-29, 2016.

KIM, S.; KIM, J.; KIM, H.; CHO, H.; AHN, W. Adsorption/catalytic properties of MIL-125 and NH₂-MIL-125. **Catalysis Today**. V. 204 p. 85-93, 2013.

KONDO, A.; DAIMARU, T.; NOGUCHI, H.; OHBA, T.; KANEKO, K.; KANOH, H. Adsorption of water on three-dimensional pillared-layer metal organic framework. **Journal of Colloid and Interface Science**. V. 314 p. 422-426, 2007.

KÜSGENS, P.; ROSE, M.; SENKOVSKA, I.; FRÖDE, H.; HENSCHER, A.; SIEGLE, S.; KASKEL, S. Characterization of metal-organic framework by water adsorption. **Microporous and Mesoporous Materials**. V. 120 p. 325-330, 2009

LANGMI, H.; REN, J.; BRIAN, N.; MATHE, M.; BESSARABOV, D. Hydrogen storage in Metal-organic frameworks: a review. **Electrochimica Acta**. V. 128 p. 368-392, 2014.

LI, J; SCULLEY, J; ZHOU, H. Metal-organic frameworks for separations. **Chemical Reviews**. V. 112 (2) p. 869-932, 2012

LODEIRO, P.; HERRERO, R.; SASTRE DE VICENTE, M. E. Batch desorption studies and multiple sorption-regeneration cycles in a fixed-bed column for Cd(II) elimination by protonated Sargassum muticum. **J Hazard Mater**. V. 137(3) p. 1649-1655, 2006.

MASEL, R. **Principles of adsorption and reactions on solid surfaces**. 1 ed. New York: Wiley, 1996. p. 818.

MASOOMI, M.; BAGHERI, M.; MORSALI, A. Porosity and dye adsorption enhancement by ultrasonic synthesized Cd(II) based metal-organic framework. **Ultrasonics sonochemistry**. V. 37 p. 244-250, 2017.

MOKHATAB, S.; POE, W. A.; MAK, J. Y. **Handbook of natural gas transmission and processing**. 3 ed. Texas: Gulf Professional Publishing, 2015. 160 p.

NASCIMENTO, R. F.; DE LIMA, A. C. A.; VIDAL, C. B.; MELO, D. Q.; RAULINO, G. S. **C. Adsorção: Aspectos teóricos e aplicações ambientais**. 1 ed. Fortaleza: Imprensa Universitária, 2014. 255 p.

NETUŠIL, M.; DITL, P. Natural gas dehydration. In: GUPTA, S. B. (ed) **Natural gas - extraction to end use**, chap. 1, New York: InTech, 2012.

NIKNAM, P. H.; MORTAHEB, H. R.; MOKHTARANI, B. Optimization of dehydration process to improve stability and efficiency of supersonic separation. **Journal of Natural Gas Science and Engineering**. V. 43 p. 90-95, 2017

NISHI, Y.; INAGAKI, M. Gas adsorption/desorption isotherm for pore structure characterization. In: INAGAKI, M., KANG, F. (eds) **Materials Science and Engineering of Carbon: Characterization**, 1 ed., chap. 11, Oxford: Butterworth-Heinemann, 2016.

PARK, I.; KNAEBEL, K. S. Adsorption Breakthrough Behavior: Unusual effects and possible causes. **AIChE Journal**. V. 38 p. 660-670, 1992

PERMYAKOVA, A.; SKRYLNYK, O.; COURBON, E.; AFFRAM, M.; WANG, S.; LEE, U.; VALEKAR, A. H.; NOUAR, F.; MOUCHAHAM, G.; DEVIC, T.; WEIRELD, G. D.; CHANG, J.; STEUNOU, N.; FRERE, M.; SERRE, C. Synthesis optimization, shaping, and heat reallocation evaluation of the hydrophilic metal-organic framework MIL-160(Al). **ChemSusChem**. V. 10 p. 1419-1426, 2017.

RADA, Z.; ABID, H.; SHANG, J.; HE, Y.; WEBLEY, P.; LIU, S.; SUN, H.; WANG, S. Effects of amino functionality on uptake of CO₂, CH₄ and selectivity of CO₂/CH₄ on titanium based MOFs. **Fuel**. V. 160 p. 318-327, 2015.

RAMOS, A. L. D.; TANASE, S.; ROTHENBERG, G. Redes metalorgânicas e suas aplicações em catálise. **Química Nova**. V. 37 p. 123-133. 2014.

REINSCH, H.; WAITSCHAT, S.; STOCK, N. Mixed-linker MOFs with CAU-10 structure: synthesis and gas sorption characteristics. **Dalton Transactions**. V. 42 p. 4840-4847, 2013.

ROUQUEROL, F.; ROUQUEROL, J.; SING, K. **Adsorption by powders & porous solids: principles, methodology and applications**. San Diego: Academic Press, 1999. p. 467.

SABO, M.; BÖHLMANN, W.; KASKEL, S. Titanium terephthalate (TT-1) hybrid materials with high specific surface area. **Journal of Materials Chemistry**. V. 16 p. 2354-2357, 2006.

SCHMAL, M. **Cinética e reatores: aplicação na engenharia química: teoria e exercícios**. 2. ed. Rio de Janeiro: Synergia, 2013. 678 p.

SETTLE, F. **Handbook of instrumental techniques for analytical chemistry**. New York: Prentice Hall, 1997. 995p.

SHOOSHTARI S. H. R.; A. SHAHSAVAND. Optimal operation of refrigeration oriented supersonic separators for natural gas dehydration via heterogeneous condensation. **Applied Thermal Engineering**. V. 139 p. 76-86, 2018.

SILVERSTEIN, R.M.; BASSLER, G.C.; MORRILL, T.C. Spectrometric Identification of Organic Compounds. 7th Ed. Wiley, 2002

SING, K. S. W.; EVERETT, D. H.; HAUL, R. A. W.; MOSCOU, L.; PIEROTTI, R. A.; ROUQUÉROL, J.; SIEMIENIEWSKA, T. Reporting physisorption data for gas/solid systems with special reference to the determination of surface area and porosity. **Pure & Applied Chemistry**. V. 57(4) p. 603-619, 1985.

SMALLEY, A. P.; REID, D. G.; TAN, J. C.; LLOYD, G. O. Alternative synthetic methodology for amide formation in the post-synthetic modification of Ti-MIL125-NH₂. **CrystEngComm**. V. 15 p. 9368-9371, 2013.

SMITH, J. M.; VAN NESS, H. C.; ABBOTT, M. M. **Introdução à Termodinâmica da Engenharia Química**. LTC, Rio de Janeiro, 2007. 638p.

SOLOVYEVA, M.; ARISTOV, Y.; GORDEEVA, L. NH₂-MIL-125 as promising adsorbent for adsorptive cooling: Water adsorption dynamics. **Applied Thermal Engineering**. V. 116 p. 541-548, 2017.

SUN, Y.; SHI, Q.-H.; ZHANG, L.; ZHAO, G.-F.; LIU, F.-F. Adsorption and Chromatography. **Comprehensive Biotechnology (Second Edition)**. V. 2 p. 665-679, 2011.

THOMAS, J. M.; THOMAS, W. J. **Introduction to the principles of heterogeneous catalysis**. Califórnia: Academic Press, 1967. 544 p.

VAESEN, S.; GUILLERM, V.; YANG, Q.; WIERSUM, A.; MARSZALEK, B.; GIL, B.; VIMONT, A.; DATURI, M.; DEVIC, T.; LLEWELLYN, P. L.; SERRE, C.; MAURIN, G.; WEIRELD, G. A robust amino-functionalized Titanium (IV) based MOF for improved separation of acid gases. **Chemical Communications**. V. 49(86) p. 10082, 2013.

VAZ, C. E. M.; MAIA, J. L. P.; DOS SANTOS, W. G. **Tecnologia da indústria do gás natural**. 1 ed. São Paulo: Blucher, 2008. 416 p.

WANG, B; XIE, L.; WANG, X.; LIU, X.; LI, J.; LI, J. Applications of metal-organic frameworks for green energy and environment: New advances in adsorptive gas separation, storage and removal. **Green Energy & Environment**. V. 3 p. 191-288, 2018

WANG, C.; LIU, B.; SUN, F.; XIE, J.; PAN, Q. New challenge of microporous metal-organic frameworks for adsorption of hydrogen fluoride gas. **Materials Letters**. V. 197 p. 175-179, 2017.

WICKENHEISSER, M.; JEREMIAS, F.; HENNINGER, S. K.; JANIÁK, C. Grafting of hydrophilic ethylene glycols or ethylenediamine on coordinatively unsaturated metals sites in MIL-100(Cr) for improved water adsorption characteristics. **Inorganica Chimica Acta**. V. 407 p. 145-152, 2013.

YANG, Q.; VAESEN, S.; RAGON, F.; WIERSUM, A. D.; WU, D.; LAGO, A.; DEVIC, T.; MATINEAU, C.; TAULELLE, F.; LLEWELLYN, P. L.; JOBIC, H.; ZHONG, C.; SERRE, C.; WEIRELD, G.; MAURIN, G. A water stable metal-organic framework with optimal

features for CO₂ capture. **Angewandte Chemie International Edition**. V. 52(39) p. 10316-10320, 2013.

YATE, L.; CAICEDO, J. C.; MACIAS, A. H.; ESPINOZA-BELTRÁN, F. J.; ZAMBRANO, G.; MUÑOZ-SALDAÑA, J.; PRIETO, P. Composition and mechanical properties of AlC, AlN and AlCN thin films obtained by r.f. magnetron sputtering. **Surface & Coating Technology**. V. 203 p. 1904-1907, 2009.

YU, G.; DAI, C.; WU, L.; LEI, Z. Natural gas dehydration with ionic liquids, **energy&fuels**, v. 31 (2), p. 1429-1439, 2017.

ZHANG, F.; ZHANG, T.; ZOU, X.; LIANG, X.; ZHU, G.; QU, F. Electrochemical synthesis of metal organic framework films with proton conductive property. **Solid state ionics**. V. 301 p. 125-132, 2017.

ZLOTEA, C.; PHANON, D.; MAZAJ, M.; HEURTAUX, D.; GUILLERM, V.; SERRE, C.; HORCAJADA, P.; DEVIC, T.; MAGNIER, E.; CUEVAS, F.; FÉREY, G.; LLEWELLYN P.; LATROCHE, M. Effect of NH₂ and CF₃ functionalization on the hydrogen sorption properties of MOFs. **Dalton Transactions**. V. 40 p. 4879-4881, 2011.