



**UNIVERSIDADE TECNÓLOGICA FEDERAL DO PARANÁ**  
**PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA AMBIENTAL**  
**MULTICAMPI APUCARANA E LONDRINA**

**JOCACIA MURIELI DE OLIVEIRA MIRANDA KISTER**

**AVALIAÇÃO DE COMPOSTO METALORGÂNICO CONTENDO FERRO E ÁCIDO  
TEREFTÁLICO COMO ADSORVENTE EM SISTEMA SÓLIDO-LÍQUIDO E  
SÓLIDO- GÁS: INOVAÇÃO PARA SOLUÇÕES AMBIENTAIS**

APUCARANA

2021

JOCACIA MURIELI DE OLIVEIRA MIRANDA KISTER

**AVALIAÇÃO DE COMPOSTO METALORGÂNICO CONTENDO FERRO E ÁCIDO  
TEREFTÁLICO COMO ADSORVENTE EM SISTEMA SÓLIDO-LÍQUIDO E  
SÓLIDO- GÁS: INOVAÇÃO PARA SOLUÇÕES AMBIENTAIS**

**EVALUATION OF METALLOORGANIC COMPOUND CONTAINING IRON AND  
TEREFTALLIC ACID AS AN ADSORBENT IN A SOLID-LIQUID AND SOLID-GAS  
SYSTEM: INNOVATION FOR ENVIRONMENTAL SOLUTIONS**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Ambiental / multicampi Apucarana e Londrina da Universidade Tecnológica Federal do Paraná, como requisito parcial à obtenção do título de Mestre em Engenharia Ambiental.

Área de Concentração: Engenharia Ambiental

Linha de Pesquisa: Tecnologias Ambientais

Orientador: Prof. Dr. Alesandro Bail

APUCARANA

2021



[4.0 Internacional](https://creativecommons.org/licenses/by-nc-sa/4.0/)

Esta licença permite que outros remixem, adaptem e criem a partir do trabalho para fins não comerciais, desde que atribuam o devido crédito e que licenciem as novas criações sob termos idênticos.

Conteúdos elaborados por terceiros, citados e referenciados nesta obra não são cobertos pela licença.



Ministério da Educação  
Universidade Tecnológica Federal do  
Paraná - Câmpus Londrina



JOCACIA MURIELI DE OLIVEIRA MIRANDA KISTER

**COMPOSTO METALORGÂNICO CONTENDO FERRO E ÁCIDO TEREFTÁLICO COMO ADSORVENTE EM SISTEMA SÓLIDO-LÍQUIDO E SÓLIDO-GÁS: INOVAÇÃO PARA SOLUÇÕES AMBIENTAIS**

Trabalho de pesquisa de mestrado apresentado como requisito para obtenção do título de Mestre em Engenharia Ambiental da Universidade Tecnológica Federal do Paraná (UTFPR). Área de concentração: Engenharia Ambiental.

Data de aprovação: 26 de Fevereiro de 2021

Prof Alesandro Bail, Doutorado - Universidade Tecnológica Federal do Paraná  
Prof.a Alessandra Machado Baron, - Universidade Tecnológica Federal do Paraná  
Prof Fabio Da Silva Lisboa, Doutorado - Universidade Federal de Itajubá - Unifei (Unifei)

Documento gerado pelo Sistema Acadêmico da UTFPR a partir dos dados da Ata de Defesa em 30/04/2021.

## **AGRADECIMENTOS**

Primeiramente quero agradecer a Jeová que me ajudou a desenvolver qualidades importantes para enfrentar todos os imprevistos e problemas que surgiram durante o percurso. Quero agradecer também a meu cônjuge Cleiton Kister pela ajuda em tudo, principalmente, pelo apoio, preocupação comigo na estrada, paciência nos momentos de crise emocional.

Uma pessoa muito importante para a conclusão desse estudo e que foi também compreensivo e até me oportunizou em trabalhar novamente com ele foi o Professor Alesandro Bail, meu orientador, que com certeza cumpriu o papel de professor, que vai além de transmitir informações científicas, mas tentar entender o aluno como um todo, levando em conta diversos fatores.

Também quero agradecer a direção e a equipe do colegiado que durante esse período me oportunizou, concedendo o tempo necessário devido às eventuais circunstâncias enfrentadas por mim que surgiram de formas imprevisíveis, que poderiam ter me feito desistir de concluir o Mestrado.

Quero agradecer aos professores e colegas que ajudaram nas análises internas e externas, em especial o Discente Mateus Canesin da UTFPR, Câmpus Apucarana, o Professor Dr. Gregório Guadalupe Carbajal Arízaga, da Universidade de Guadalajara – México, a Professora Dra. Renata Mello Giona e o Professor Dr. Ilton José Baraldi da UTFPR, Câmpus Medianeira, a mestranda Luciane Efftting juntamente com o Professor Dr. César Ricardo Teixeira Tarley da UEL.

Realmente ninguém consegue algo por mérito próprio, pessoas importantes são necessárias para se alcançar os objetivos, sejam com uma pequena ou grande parcela de ajuda, de forma que todas são de valor.

KISTER, Jocacia Murieli de Oliveira Miranda. **Avaliação de composto metalorgânico contendo ferro e ácido tereftálico como adsorvente em sistema sólido-líquido e sólido- gás**: inovação para soluções ambientais. 2021. 79. Dissertação (Mestrado em Engenharia Ambiental) – Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Apucarana, 2021.

## RESUMO

As atividades humanas geram efluentes e contaminantes, como surfactantes e medicamentos, que resultam em um grande aporte de substâncias químicas e seus metabólitos nos corpos hídricos, além de gases que aumentam o efeito estufa, tal como o metano. Na literatura há estudos que mostram a ecotoxicidade dos surfactantes ácido dodecilssulfonato de sódio (SDBS) e cloreto de dodecilpiridínio (DPC), além de quantidades significativas do medicamento paracetamol (PCT) em corpos d'água. Isso é um problema ambiental visto que em muitas cidades não há nem mesmo tratamento de esgoto disponível. Com relação ao metano uma alternativa é o biometano, que pode ser obtido pela purificação do biogás, removendo seus poluentes gasosos, que entre muitos processos, a dessulfurização é essencial. O Brasil, por conta do agronegócio, tem grande potencial no setor de biometano, podendo aproveitar para unir o tratamento de efluentes orgânicos à geração de energia. Existem várias tecnologias para remoção de poluentes aquáticos e gasosos, como por exemplo, a adsorção, porém, apesar da infinidade de materiais existentes, a limitação do seu desempenho possibilita a pesquisa de novos materiais. Uma classe de material promissor são as estruturas metalorgânicas (MOFs), pois possuem propriedades superiores aos materiais convencionais e têm sido estudadas em sistemas de sorção gás-sólido e mais recentemente em sistemas líquido-sólido. O presente estudo visa avaliar de forma preliminar o desempenho da MOF Fe-TPA em água para a remoção de paracetamol e dos surfactantes DPC e SDBS, bem como a remoção de gás sulfídrico (H<sub>2</sub>S) de biogás. A MOF foi sintetizada pelo processo solvotérmico descrito na literatura, com algumas adaptações visando um possível escalonamento industrial. A caracterização da MOF foi realizada por DRX, fisissorção de N<sub>2</sub>, FTIR e MEV. O sólido sintetizado apresentou as características esperadas, tais como, cor, porosidade e padrão de cristalinidade. A MOF apresentou limitações quanto à aplicação em meio aquoso e elevado desempenhona remoção de H<sub>2</sub>S.

**Palavras-chave:** Efluente; Adsorção; MOF Fe-TPA; Poluentes; Gás Sulfídrico.

KISTER, Jocacia Murieli de Oliveira Miranda. **Evaluation of metallorganic compound containing iron and tereftalic acid as an adsorbent in a solid-liquid and solid-gas system**: innovation for environmental solutions. 2021. 79. Dissertation (Master in Environmental Engineering) – Federal University of Technology – Paraná, Apucarana, 2021.

## ABSTRACT

Human activities generate effluents and pollutants, such as surfactants and medicines, which results in a large contribution of chemical substances and their metabolites in water bodies, in addition to gases that increase the greenhouse effect, such as methane. Literature reports studies on the ecotoxicity of the surfactants and the significant amounts of the drug paracetamol in bodies of water. This is an environmental problem since in many urban centers there is not even sewage treatment available. The biomethane, which may be obtained by purifying biogas to remove mainly H<sub>2</sub>S and CO<sub>2</sub> is an interesting alternative. Due to agribusiness, Brazil has great potential in the biomethane sector, being able to join the treatment of organic effluents to the generation of energy. There are several technologies for removing water and gaseous pollutants, such as adsorption, however, despite the infinity of existing materials, some limiting features makes it possible to search for new ones. One class of promising material is metal-organic structures (MOFs), which presents superior properties in relation to conventional materials and has been studied in gas-solid sorption systems and more recently in liquid-solid systems. The present study aims to evaluate in a preliminary way the performance of the iron- terephthalic acid-based MOF Fe-TPA in water for the removal of paracetamol (PCT) and the surfactants sodium dodecylsulfonate acid (SDBS) and dodecylpyridinium chloride (DPC), as well as, in the removal of hydrogen sulphide (H<sub>2</sub>S) from biogas. The MOF was synthesized by the solvothermal process described in the literature, with some adaptations aiming at a possible industrial scaling. The characterization of MOF was performed by XRD, N<sub>2</sub> physisorption, FTIR and SEM. The synthesized solid presented the expected characteristics, such as color, porosity and crystallinity pattern. MOF presented limitations regarding the application in aqueous medium and high performance in removing H<sub>2</sub>S.

**Keywords:** Effluent; Adsorption; MOF Fe-TPA; Pollutants; Sulfidric acid.

## LISTA DE FIGURAS

<b>Figura 01</b> - Estrutura química do DPC.....	19
<b>Figura 02</b> - Processos tecnológicos comumente observados para dessulfurização do biogás .....	27
<b>Figura 03</b> - Esquema de um filtro instalado em série na linha de biogás contendo limalha de ferro como material adsorvente.....	29
<b>Figura 04</b> - Etapas da cinética de adsorção.....	32
<b>Figura 05</b> - Formas possíveis de isotermas de adsorção.....	37
<b>Figura 06</b> - Processo de formação dos polímeros de coordenação .....	43
<b>Figura 07</b> - Efeito do tamanho e/ou ramificação dos ligantes no tamanho de poro da MOF .....	44
<b>Figura 08</b> - Síntese da MOF Fe-TPA.....	46
<b>Figura 09</b> - Estrutura da MOF Fe-TPA.....	46
<b>Figura 10</b> - Aspectos da MOF após síntese .....	60
<b>Figura 11</b> - Tratamento térmico aplicado à MOF Fe-TPA para remoção do sol- vente remanescente nos poros .....	61
<b>Figura 12</b> - Espectro de FTIR da MOF Fe-TPA.....	62
<b>Figura 13</b> - Espectro de IV da fração sólida obtida da despolimerização com NaOH .....	63
<b>Figura 14</b> - Difratoograma de raios X da MOF sintetizada .....	65
<b>Figura 15</b> - Isoterma de adsorção modelo BET para área específica .....	66
<b>Figura 16</b> - Distribuição de tamanho de poros obtida pelo método BJH .....	67
<b>Figura 17</b> - Imagens de MEV do material produzido .....	69
<b>Figura 18</b> - Detalhe de um cristalito obtido por MEV .....	70
<b>Figura 19</b> - Perfil cristalográfico da MOF Fe-TPA .....	71
<b>Figura 20</b> - Estrutura do SDBS, PCT e DPC.....	72
<b>Figura 21</b> - Conjunto de espectros do DPC.....	73
<b>Figura 22</b> - Curva de calibração do DPC .....	73
<b>Figura 23</b> - Conjunto de espectros do SDBS .....	74
<b>Figura 24</b> - Curva de calibração do SDBS .....	74
<b>Figura 25</b> - Curva de calibração do PCT .....	76
<b>Figura 26</b> - Arranjo experimental utilizado para os testes em batelada para remoção de H <sub>2</sub> S .....	80

## LISTA DE GRÁFICOS

<b>Gráfico 01</b> - Volume de biogás produzido nas plantas em operação no Brasil entre 2003 e 2019 .....	22
<b>Gráfico 02</b> - Porcentagem de remoção do PCT em meio aquoso.....	77
<b>Gráfico 03</b> - Eficiência de remoção de H <sub>2</sub> S pela MOF Fe-TPA.....	84

## LISTA DE TABELAS

<b>Tabela 1</b> - Massas de reagentes e produtos obtidos.....	59
<b>Tabela 2</b> - Área e porcentagens dos gases no frasco de análise .....	82
<b>Tabela 3</b> - Valores reais de adsorção da MOF Fe-TPA ajustados .....	83

## LISTA DE QUADROS

<b>Quadro 1</b> - Principais tecnologias para purificação do biogás.....	26
<b>Quadro 2</b> - Síntese da MOF Fe-TPA.....	51
<b>Quadro 3</b> - Purificação do biogás.....	57

## LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

ABIOGÁS	Associação Brasileira do Biogás
AEO	Álcool graxo-éter de polioxietileno
CIBIOGÁS	Centro Internacional de Energias Renováveis
CTAB	Brometo de cetiltrimetil amônio
DMF	Dimetilformamida;
DPC	Cloreto de dodecilmiridínio
DRX	Difração de raios X
ECYCLE	Empresa que visa sustentabilidade ambiental
EPA	Agência de Proteção Ambiental dos Estados Unidos
FTIR	Espectroscopia vibracional no infravermelho
GNP	Gás Natural de Petróleo
GNV	Gás Natural Veicular
MEV	Microscopia eletrônica de varredura
MMA	Ministério do Meio Ambiente
MOF	Estrutura metalorgânica
OMS	Organização Mundial da Saúde
ONU	Organização das Nações Unidas
PCT	Paracetamol
SDBS	Ácido dodecilssulfonato de sódio
TPA	Ácido tereftálico
UEL	Universidade Estadual de Londrina
UTFPR	Universidade Tecnológica Federal do Paraná

## SUMÁRIO

<b>1 INTRODUÇÃO</b> .....	<b>13</b>
1.1 JUSTIFICATIVA .....	14
1.2 OBJETIVOS .....	15
1.2.1 Objetivo geral .....	15
1.2.2 Objetivos específicos.....	15
<b>2 REVISÃO DE LITERATURA</b> .....	<b>16</b>
2.1 A POLUIÇÃO DOS RECURSOS HÍDRICOS E A ATMOSFERA .....	16
2.2 BIOGÁS.....	20
2.3 METODOLOGIAS PARA PURIFICAÇÃO DO BIOGÁS .....	22
2.4 REMOÇÃO DO H <sub>2</sub> S - RELEVÂNCIA E PRINCIPAIS MÉTODOS ADSORTIVOS .....	25
2.5 ADSORÇÃO .....	29
2.6 CINÉTICA DE ADSORÇÃO .....	30
2.6.1 Modelo de pseudo-primeira ordem.....	32
2.6.2 Modelo de pseudo-segunda ordem .....	32
2.6.3 Equação de Elovich.....	33
2.6.4 Difusão intrapartícula.....	34
2.7 ISOTERMAS DE ADSORÇÃO E DESSORÇÃO .....	35
2.7.1 Isoterma de Freundlich.....	36
2.7.2 Isoterma de Langmuir.....	37
2.7.3 Isoterma BET .....	37
2.8 MATERIAIS ADSORVENTES PARA BIOGÁS, SURFACTANTES E PCT: VANTAGENS E DESVANTAGENS .....	39
2.8.1 Metal-organic frameworks (MOFs) .....	41
2.8.2 MOF Fe-TPA .....	44
<b>3 METODOLOGIA</b> .....	<b>47</b>
3.1 REAGENTES E MATERIAIS.....	47
3.2 SÍNTESE DA MOF FE-TPA .....	47
3.3 CARACTERIZAÇÃO .....	50
3.4 AVALIAÇÃO DA MOF FE-TPA EM MEIO AQUOSO .....	52
3.5 PURIFICAÇÃO DO BIOGÁS.....	54
<b>4 RESULTADOS E DISCUSSÃO</b> .....	<b>56</b>

4.1 ASPECTOS DO PROCESSO SOLVOTÉRMICO E DA MOF PRODUZIDA .....	56
4.2 CARACTERIZAÇÃO DA MOF FE-TPA.....	59
4.3. AVALIAÇÃO DA MOF EM MEIO AQUOSO.....	69
4.4. AVALIAÇÃO DA MOF NA PURIFICAÇÃO DO BIOGÁS.....	77
<b>5 CONSIDERAÇÕES FINAIS .....</b>	<b>1886</b>
<b>REFERÊNCIAS.....</b>	<b>1987</b>
<b>APÊNDICE 1 TESTES DA MOF FE-TPA EM MEIO AQUOSO .....</b>	<b>93</b>

## 1 INTRODUÇÃO

Com o capitalismo e a industrialização, aumentou cada vez mais a necessidade de explorar fontes não renováveis de energia baseadas em petróleo e, conseqüentemente, aumentou-se a geração de efluentes. Com o passar dos anos, isso acarretou em poluição atmosférica e da água, principalmente em países desenvolvidos, responsáveis por problemas de saúde e problemas ambientais, tal como a potencialização do efeito estufa e aumento de resíduos, contendo substâncias que devem receber algum tipo de tratamento para que possam ser descartadas em corpos d'água.

Com relação à poluição da água, efluentes contendo substâncias como os corantes, íons metálicos, surfactantes e metabólitos de medicamentos, porém, requerem o uso de tecnologias mais avançadas que aquelas disponíveis nas Estações de Tratamento, que geralmente por conta do custo envolvido em um processo assim não possui tais tecnologias, principalmente em pequenas cidades. Muitos medicamentos são utilizados pela população sem a necessidade de receita médica, o que resulta em um grande aporte de substâncias químicas e seus metabólitos nos corpos hídricos.

Em busca de mitigar os problemas causados pela poluição atmosférica, tem-se procurado explorar fontes de energias renováveis, principalmente para a produção de biocombustíveis. As energias renováveis, tais como aquelas provenientes dos recursos hídricos e eólicos, são importantes e trazem inúmeros benefícios, porém, há pontos que devem ser considerados. No caso dos recursos hídricos, para a geração de energia, é necessária a construção de hidrelétricas, o que causa grande impacto ambiental. Já para a geração de energia eólica, nem todos os lugares são adequados

para sua implantação, além dos impactos visuais e sonoros para os habitantes próximos, e o impacto sobre as aves do local e migrante.

Uma fonte de energia renovável promissora que tem sido estudada é o biogás. Esse tipo de energia pode ser altamente viável, porque além de prestar serviço ambiental por tratar efluentes, também pode ser usada como ativo energético. O biogás pode ser produzido a partir de diferentes substratos orgânicos e para diferentes aplicações. Além de que, a purificação do biogás para gerar biometano também possibilita sua utilização como combustível.

Tendo em vista essas problemáticas, o desenvolvimento de materiais modernos e mais eficientes para o tratamento de efluentes em água e atmosféricos tem recebido atenção nas últimas décadas. Neste estudo a proposta é a utilização da tecnologia para adsorção, que pode ser aplicada para o saneamento ambiental na remoção de surfactantes, medicamentos e gás que se utiliza das MOFs (estruturas metalorgânicas), que são sólidos altamente porosos e com propriedades texturais importantes. O objetivo é testar com poluentes que podem apresentar compatibilidade com a MOF, no sistema aquoso com os surfactantes cloreto de dodecilpiridínio (DPC) e o ácido dodecilssulfonato de sódio (SDBS) e o medicamento paracetamol (PCT), e no sistema gasoso o gás sulfídrico ( $H_2S$ ), encontrado no biogás.

## 1.1 JUSTIFICATIVA

A tecnologia do uso da MOF ainda é insipiente mundialmente, por ter relativamente poucos anos de estudo sobre sua aplicação para saneamento ambiental na adsorção sólido-líquido, visto ser inicialmente analisada para adsorção sólido-gás. Outro fator é que dependendo da aplicação os reagentes para a síntese do material

pode ser de custo elevado, tornando-se necessário ser estudadas maneiras de aproveitamento da síntese ou buscar alternativas para viabilizar seu uso. Portanto, todos os estudos sobre seu desempenho são bem-vindos para alavancar essa tecnologia inovadora para a indústria. Portanto, estuda-se a possibilidade de se usar MOF Fe-TPA para adsorver DPC, SDBS, PCT e H<sub>2</sub>S.

## 1.2 OBJETIVOS

Este trabalho visa quatro objetivos dentro de um objetivo geral.

### 1.2.1 Objetivo geral

Avaliar a MOF Fe-TPA como adsorvente na purificação de biogás e remoção de poluentes de água.

### 1.2.2 Objetivos específicos

- Sintetizar e caracterizar uma estrutura metalorgânica (MOF) de ferro e ácido tereftálico;
- Aplicar modificações experimentais na síntese do material, como o reator, visando o escalonamento industrial;
- Estudar a possibilidade de aplicação da MOF produzida para remoção de poluentes da água;
- Estudar a possibilidade de aplicação da MOF produzida como adsorvente para purificação de biogás.

## 2 REVISÃO DE LITERATURA

A revisão da literatura contempla inicialmente explicar sobre a poluição da água e do ar e especificar os contaminantes que apresentam compatibilidade com o adsorvente MOF, mostrando as características desse material.

### 2.1 A POLUIÇÃO DOS RECURSOS HÍDRICOS E A ATMOSFERA

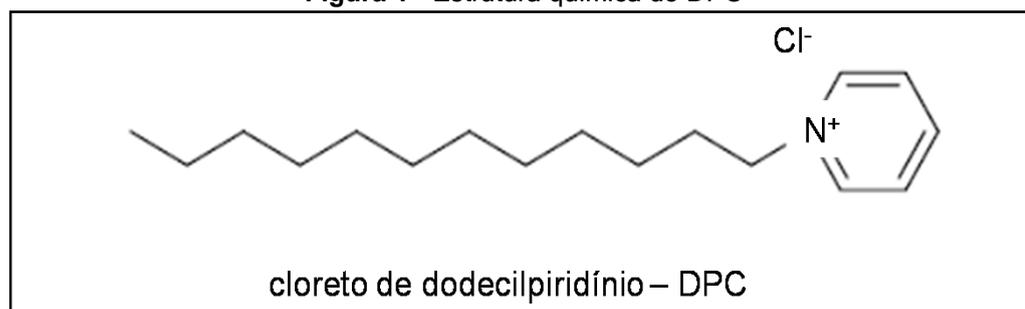
Com os avanços tecnológicos, muitos produtos são fabricados com o intuito de melhorar o cotidiano. Entretanto, dificilmente se analisa como eles serão processados e/ou descartados no meio ambiente, para gases na atmosfera e no caso de efluentes qual será o efeito posterior nos meios aquáticos. Poluição é definida como a inserção de qualquer substância que, devido a sua concentração, possa se tornar nociva à saúde e ao meio ambiente. Como poluentes aquáticos os surfactantes e os medicamentos são bem encontrados. E com relação a gases, com certeza, embora tenha outras fontes poluidoras, a queima de combustível é uma das fontes mais poluentes (ECYCLE, 2020).

Substâncias químicas como surfactantes são moléculas anfipáticas que reduzem a tensão superficial da água (tensoativo), interferem na taxa de aeração e na taxa de luminosidade nos corpos hídricos. São encontrados como componentes inertes das formulações de produtos fitossanitários (agrotóxicos), e detergentes em geral. Um estudo feito com peixes *Hyphessobrycon eques* apresenta o risco que os surfactantes aniônicos podem causar ao ecossistema aquático. No estudo verificou-se que após a exposição, os peixes apresentaram aumento do batimento opercular, com 4 e 24h houve perda da capacidade de arfagem, depois de 48h batimento

opercular lento e com 72 e 96h, fase de recuperação. Apresentando sinais de intoxicação semelhantes para todos os surfactantes testados (CARRASCHI *et al.*, 2011).

Han e seus colaboradores (2019) estudaram a ecotoxicidade exclusivamente do surfactante SDBS e álcool graxo-éter de polioxietileno (AEO) e misturas de SDBS/AEO individuais. A análise foi determinada usando o ensaio de inibição de bioluminescência com *Photobacterium phosphoreum*. O SDBS mostrou uma toxicidade consideravelmente maior do que as misturas de AEO e SDBS/AEO individuais. Imagens obtidas por um microscópio eletrônico de varredura (MEV) apresentaram a ruptura da membrana bacteriana induzida por SDBS, e a adição de AEO aliviou o dano. A sequência de toxicidade das misturas SDBS/AEO demonstrou que a toxicidade dos compósitos estava relacionada à proporção da mistura e não à quantidade de AEO adicionada.

Alguns contaminantes podem ser carcinogênicos ou cumulativos, responsáveis pela proliferação de microrganismos patogênicos, algas ou pela destruição da vida natural e, desta forma, devem ser removidos ou terem seus níveis de concentração diminuídos abaixo dos limites permitidos, como é o caso do surfactante cloreto de dodecilpiridínio (DPC). Este tensoativo está presente em antissépticos e em diversos produtos de consumo humano, servindo de modelo para os demais surfactantes que possuem anel piridínico em sua cadeia, como mostra a Figura 1. Em seu estudo Frota (2016) prepara e caracteriza o óxido de ferro recoberto com sílica mesoporosa modificada com brometo de cetiltrimetil amônio (CTAB) e avalia o material quanto à sua capacidade de remover o surfactante DPC em solução aquosa. O autor conclui que o material foi capaz de remover 89% do contaminante.

**Figura 1** - Estrutura química do DPC

Fonte: Elaborada pelos autores, 2020.

Com relação a medicamentos o uso abusivo pela população, como na comercialização sem a retenção de receita médica, tem resultado em um considerável número de substâncias químicas e seus metabólitos nos corpos hídricos. Na literatura há estudos realizados em corpos d'água em que foram encontradas quantidades significativas de medicamentos, entre estes o paracetamol (IANNACONE e ALVARIÑO, 2009; ZACARÍAS *et al.*, 2017). Esses estudos apresentam os riscos dessas substâncias à saúde humana e a incapacidade técnica das estações de tratamento, no que diz respeito ao tratamento específico da água, para descontaminação por medicamentos e metabólitos, uma vez que em muitas cidades não há nem mesmo disponível tratamento de esgoto.

Além da poluição da água, a poluição do ar também é preocupante. É conhecida como poluição da atmosfera a contaminação do ar por gases, líquidos e partículas sólidas em suspensão, materiais biológicos e até mesmo energia (ECYCLE, 2020; EPA, 2020). Os poluentes atmosféricos podem ser de fontes naturais, como vulcões e neblinas, ou fontes artificiais produzidas pelas atividades humanas. Entre os principais poluentes atmosféricos listados pelo Ministério do Meio Ambiente estão: aldeídos, dióxido de enxofre, dióxido de nitrogênio, hidrocarbonetos, material particulado, monóxido de carbono, ozônio e poluentes climáticos de vida curta (MMA, 2020).

O tema poluição do ar vem sendo discutido há muito tempo, isso porque com o uso de energias não renováveis para a industrialização, o aumento da poluição do ar nos últimos anos tem crescido cada vez mais. Até mesmo foi tema das comemorações do Dia Mundial do Meio Ambiente, em cinco de junho de 2019, evento sediado na China. O objetivo foi incitar todos a se unirem em explorar energias renováveis e tecnologias verdes, bem como melhorar a qualidade do ar em todo mundo (ONU, 2019). Esse tema é relevante visto que no mundo, anualmente por conta da poluição do ar, morrem aproximadamente sete milhões de pessoas, sendo que quatro milhões das mortes ocorrem na região da Ásia e do Pacífico. Com isso em mente, pesquisadores vêm aperfeiçoando e testando novas tecnologias para tentar solucionar ou minimizar esse problema de escala mundial (OMS, 2018).

Para tratar a água quanto a poluentes como os surfactantes e paracetamol, necessitam o uso de tecnologias mais avançadas do que as geralmente encontradas nas Estações de Tratamento, visto que geralmente, são realizados processos simples para tornar a água passível de ingestão (potável) e os poluentes mais sofisticados permanecem. Já uma alternativa para diminuir a poluição do ar é reduzir a emissão de gases poluentes, principalmente pela frota automobilística, mas que se estende a outros setores, que em grande parte faz uso de combustíveis fósseis ou mesmo do gás natural de petróleo (GNP). Nesse cenário entra em questão o biometano, substituto do GNP, que vem sendo estudado e produzido a partir de biogás, que para esse fim precisa ser purificado.

## 2.2 BIOGÁS

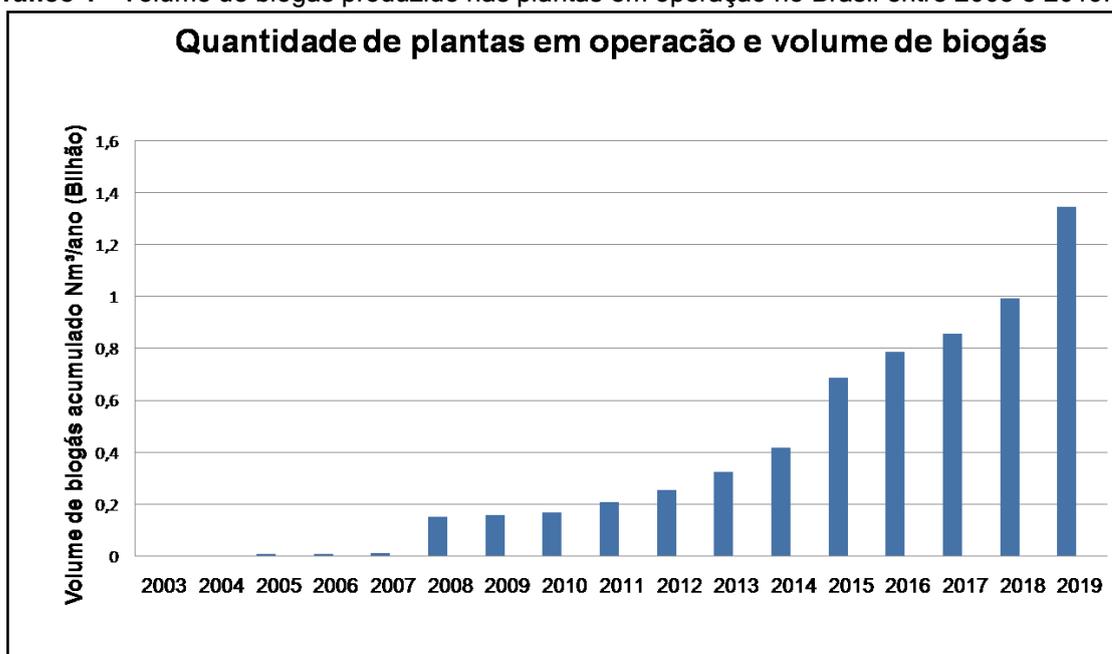
No Brasil, o uso energético do biogás vem sendo realizado há praticamente 50 anos, desde os anos 70, época em que ocorreu a crise energética mundial. Nas últimas décadas, o biogás tem sido utilizado como fonte de energia nacional, principalmente devido ao incentivo do mercado de créditos de carbono, que busca a redução das emissões do metano – principal componente do biogás que é contribuinte do efeito estufa. Atualmente, o Brasil tem mais de 400 plantas de biogás operantes, um crescimento de 40% em relação ao ano passado, que destinam seu uso para a produção de energia térmica, elétrica, mecânica e produção de biometano/GNV (ABIOGÁS, 2020).

O biogás é uma fonte renovável de energia, gerada a partir da digestão anaeróbia de resíduos/matéria orgânica, chamada de substrato. A matéria orgânica é degradada por um consórcio de microrganismos resultando na liberação de biogás e produção de digestato, fração líquida resultante do processo de biodigestão. Sua composição em maior porcentagem é de metano ( $\text{CH}_4$ ) e em menor quantidade de dióxido de carbono ( $\text{CO}_2$ ), mas podem conter outros componentes (KUNZ; STEINMETZ e AMARAL, 2019).

Os resíduos para tratamento podem ser provenientes de esgoto urbano, resíduo orgânico urbano, dejetos da produção de animais e efluentes de indústrias, como no caso de abatedouro de animais, fecularias, usinas de açúcar e etanol, entre outros. Comumente os resíduos são armazenados em piscinas cobertas por lonas, embora possa ser tratado em outros modelos de biodigestores (PORTAL SANEAMENTO BÁSICO, 2020).

O biogás proporciona sustentabilidade, sendo a única energia limpa que possibilita tratar efluentes, uma necessidade ambiental, principalmente para o agronegócio brasileiro, e é um ativo energético. Segundo a Associação Brasileira do biogás, ele pode suprir até 40% da demanda total de energia elétrica no Brasil e 70% do consumo Nacional de diesel. Sua produção vem aumentando, conforme o Gráfico 1 apresenta entre os anos 2003 e 2019, mas ainda demonstra enorme potencial de crescimento no Brasil, visto que sua participação na oferta interna de energia no ano de 2018 representou apenas 0,07% do mercado nacional (CIBIOGÁS, 2020).

**Gráfico 1** - Volume de biogás produzido nas plantas em operação no Brasil entre 2003 e 2019.



Fonte: Adaptado de CIBIOGÁS. Nota Técnica: N° 002/2010 - Panorama do Biogás no Brasil em 2019. Foz do Iguaçu, Abril de 2020.

O biogás pode ser utilizado para produção de energia elétrica, energia térmica e combustível. Um ponto relevante é que para sua viabilização e aproveitamento energético, faz-se necessária uma etapa de purificação para remoção de substâncias indesejáveis, que são formadas como coprodutos da digestão, tais como hidrogênio ( $H_2$ ), vapor de água ( $H_2O$ ), amônia ( $NH_3$ ), gás sulfídrico ( $H_2S$ ) e siloxanos (compostos

orgânicos sintéticos ligados a átomos de silício), entre outros dependendo do substrato (ABILOGÁS, 2020; CIBIOGÁS, 2020).

### 2.3 METODOLOGIAS PARA PURIFICAÇÃO DO BIOGÁS

De forma resumida os processos para purificação do biogás, segundo a CIBIOGÁS (Centro Internacional de Energias Renováveis) e Awe e seus colaboradores (2017) são:

#### **Tratamento para retirada de umidade (desumidificação)**

Pode ser feito secagem por condensação, absorção e adsorção.

#### **Tratamento para retirada de gás sulfídrico**

- Dessulfurização: há três meios de se fazer a dessulfurização:

Biológico: biológico percolador;

Injeção controlada de ar no digestor (Müller *et al.*, 2014).

Químico: adição de compostos de ferro no substrato e filtros com óxido de ferro para adsorção.

Físico: adsorção em carvão ativado e sistemas de adsorção do gás em soluções aquosas ou água (*water scrubbing system*), zeólitas, gel de sílica ou alumina.

- Biodessulfurização: a oxidação biológica aeróbia do gás sulfídrico pode ser feita por meio de um compressor de ar ou injeção de oxigênio puro, este último é

o mais recomendado visto que o nitrogênio é de difícil remoção nos processos de refino. Neste processo, o ácido sulfídrico, por meio de um grupo específico de microorganismos, produz enxofre que é precipitado no digestato.

### **Tratamento para retirada dos siloxanos**

Esses compostos orgânicos sintéticos são comuns no biogás de aterros sanitários, são produzidos a partir da mecanização de esgotos domésticos e resíduos sólidos. Por serem de difícil degradação não são degradados na digestão anaeróbia. Como são ligados a átomos de silício, na combustão formam dióxido de silício ( $\text{SiO}_2$ ), microcristais abrasivos, que podem se depositar nos equipamentos de geração de energia.

Os siloxanos podem ser tratados por adsorção em carvão ativado, método comercialmente mais usado para removê-los, adsorção em alumínio ativado ou sílica gel e absorção por solventes orgânicos, peroxidação, biofiltração, condensação usando nitrogênio líquido e hidrólise química.

### **Tratamento para retirada do gás carbônico ( $\text{CO}_2$ )**

Separando o  $\text{CO}_2$  do biogás aumenta-se a concentração de metano, aumentando também o poder calorífico do gás, ampliando sua capacidade de estocagem quando comprimido e atendendo às especificações para biometano definidas em cada país ou região, podendo ser usado como gás natural. Há quatro formas de tratamento:

- Adsorção com modulação de pressão

Vantagem: os intervalos de manutenção dos absorventes são praticamente infinitos, desde que o gás bruto não contenha enxofre nem vapor de água.

Desvantagem: as perdas de metano do processo são relativamente altas entre 1 a 5%.

- Lavagem por água

Vantagem: baixo custo e fácil processo, visto que o dióxido de carbono é 26 vezes mais solúvel em água que o metano.

Desvantagem: elevado consumo energético e grandes perdas de metano, próximo a 1%.

- Separação criogênica (retificação, liquefação de gases)

Vantagem: fornece o gás com concentração de metano maior que 99%.

Desvantagem: alto consumo energético.

- Membranas

Baseia-se nas diferentes características de permeabilidade dos elementos químicos através de filtros de membrana.

O Quadro 1 mostra as principais tecnologias de purificação do biogás para os processos citados acima e outros não detalhados neste trabalho.

**Quadro 1** - Principais tecnologias para purificação do biogás.

<b>Sulfeto de Hidrogênio</b>	Precipitação, absorção química, adsorção em carvão ativado, tratamento biológico
<b>Siloxanos</b>	Resfriamento, absorção em mistura líquida de hidrocarbonetos, adsorção em carvão ativado, alumínio e sílica gel, co-separação com sulfeto de hidrogênio
<b>Água</b>	Resfriamento, compressão, absorção, adsorção
<b>Oxigênio e Nitrogênio</b>	Adsorção em carvão ativado, peneira molecular ou membranas
<b>Amônia</b>	Enquanto o gás é seco ou está no processo de ajuste de poder calorífico
<b>Particulados</b>	Filtro mecânico

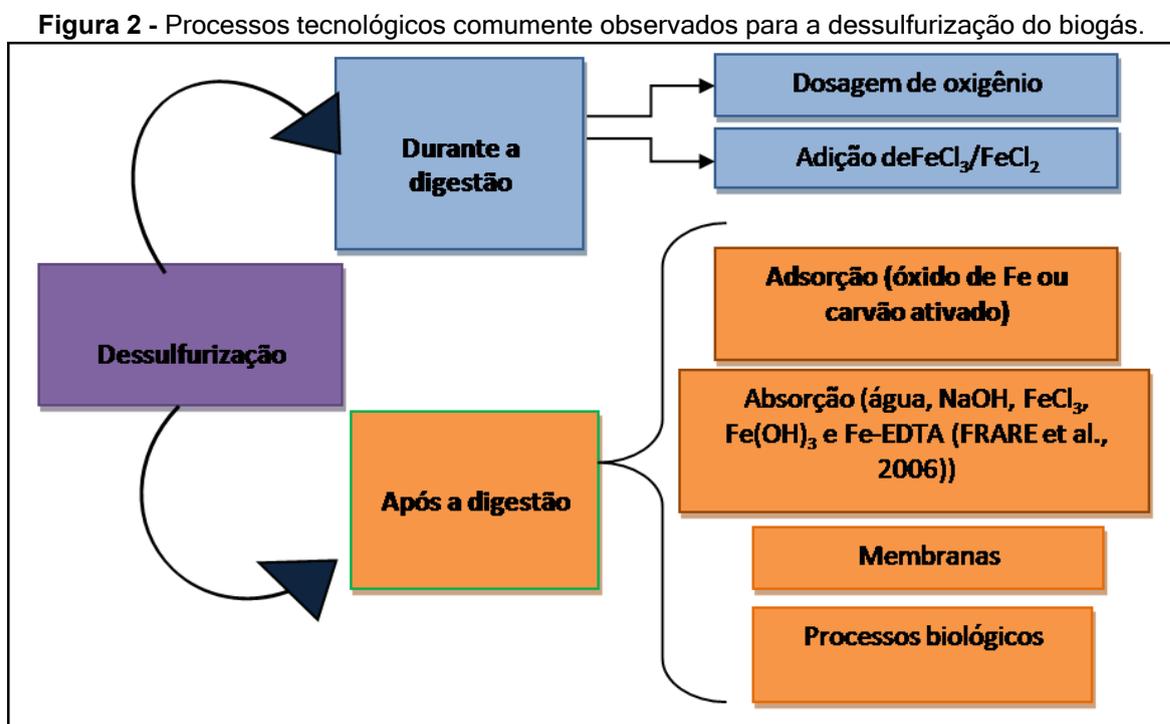
Fonte: Adaptado de BORSCHIVER e SILVA, 2014.

## 2.4 REMOÇÃO DO H<sub>2</sub>S - RELEVÂNCIA E PRINCIPAIS MÉTODOS ADSORTIVOS

A produção de biogás através de digestão anaeróbia geralmente gera sulfeto de hidrogênio. As concentrações podem variar de 100 ppm a 30.000 ppm dependendo do substrato (BEIL e BEYRICH, 2013). Este gás é tóxico para a saúde se encontrado no biogás em concentrações maiores que 5 ppm (KUNZ; STEINMETZ e AMARAL, 2019). Por motivos ambientais, de corrosão de equipamentos, saúde e segurança, a remoção do H<sub>2</sub>S é frequentemente um requisito, principalmente quando o biogás necessita ter a qualidade do gás natural e é destinado à liberação na rede (PAQUES, 2020).

O processo para remoção do H<sub>2</sub>S está dividido em duas fases: a primária, que reduz os níveis a <500 ppm, podendo chegar a cerca de 100 ppm; e uma secundária, a fase de precisão, que ajusta as concentrações de H<sub>2</sub>S nas especificações e requisitos para injeção na rede de biogás natural. Nesta última podem-se alcançar concentrações menores que 0,005 ppm. Os métodos de dessulfurização podem ainda ser divididos em métodos internos, quando ocorrem dentro do biodigestor, e externos,

fora do biodigestor. A Figura 2 apresenta os processos de dessulfurização (KUNZ; STEINMETZ e AMARAL, 2019).



Fonte: Adaptado de KUNZ; STEINMETZ e AMARAL, 2019.

Como mostrado na Figura 2 a remoção de  $\text{H}_2\text{S}$  pode ser realizada pelo processo de adsorção, mas é recomendado removê-lo previamente, porque sua presença pode fazer com que a adsorção no material se torne irreversível. Outro fator a se levar em conta antes do processo de adsorção é a remoção de água, visto que sua presença no biogás também pode resultar em saturação rápida dos materiais adsorventes (DÍAZ *et al.*, 2010).

O processo de dessulfurização é feito por meio de reatores em forma de colunas, instalados em série, na linha do biogás, que contém os materiais adsorventes. Estes reatores operam em etapas diferentes, sendo que na etapa de adsorção dos contaminantes, no caso do  $\text{H}_2\text{S}$ , a pressão gira em torno de mais ou menos 800 kPa e a dessorção ocorre pela despressurização do leito, permitindo a

remoção dos contaminantes e a regeneração do adsorvente. Os processos de adsorção comumente utilizados são o de óxido de ferro e carvão ativado (MUÑOZ *et al.*, 2015)

O processo de adsorção com carvão ativado, chamado também de dessulfurização fina, tem como base a oxidação catalítica do gás sulfídrico na superfície do carvão ativado. O carvão ativado pode ser impregnado com ácido sulfúrico ( $H_2SO_4$ ) e diferentes sais metálicos como carbonato de potássio ( $K_2CO_3$ ), iodeto de potássio (KI), óxido de zinco (ZnO) ou permanganato de potássio ( $KMnO_4$ ), que são utilizados para aumentar a velocidade da reação e melhorar sua capacidade, visto que combina microporosidade e propriedades oxidativas (RYCKEBOSCH; DROUILLON e VERVAEREN, 2011; KUNZ; STEINMETZ e AMARAL, 2019). É utilizado quando a concentração de gás sulfídrico é de no máximo 200 ppm, porque acima disso os custos tornam-se inviáveis (CIBIOGÁS, 2020).

O processo de adsorção com óxido de ferro, *iron sponge* (do inglês “esponja de ferro”) utiliza uma base sólida, no caso lã de aço ou lascas de madeira impregnadas com óxido de ferro recobertas com limalha de ferro para formar o leito de reação (WELLINGER e LINDBERG, 2005), conforme Figura 3.

**Figura 3** - Esquema de um filtro instalado em série na linha de biogás contendo limalha de ferro como material adsorvente.



Fonte: Adaptado de KUNZ; STEINMETZ e AMARAL, 2019.

Aparentemente é um processo simples em que se tem a entrada do biogás bruto no reator com a limalha de ferro que faz a filtração, detalhe de oxidação da limalha de ferro no lado direito da figura, liberando o biogás filtrado.

Até este ponto este estudo considerou os contaminantes ácido dodecilssulfonato de sódio (SDBS), o cloreto de dodecilpiridínio (DPC), o paracetamol (PCT) e o ácido sulfídrico ( $H_2S$ ). Foram citadas algumas formas alternativas para a remoção destes, que têm suas vantagens, mas apresentam também desvantagens, tanto de manutenção, regeneração e custos, o que faz necessário desenvolver tecnologias alternativas e viáveis para melhorar, ou mesmo apresentar possíveis alternativas. Visto que o processo de adsorção é utilizado tanto para o estudo de descontaminação da água e dessulfurização, a adsorção se destaca como meio a ser estudado de forma mais específica. Para tanto se faz necessário conhecer melhor esse processo de adsorção e o que está envolvido, que seja pertinente ao presente estudo.

## 2.5 ADSORÇÃO

Dentre as técnicas disponíveis para remoção de contaminantes de água ou misturas gasosas, a adsorção surge como uma das mais versáteis. Com relação ao biogás, Awe e colaboradores (2017) analisaram em seu estudo o que há de atual nas tecnologias de limpeza e atualização de biogás. Com base nos resultados das comparações, concluíram que 'as tecnologias físicas e químicas com base na absorção, adsorção, reação química, separações criogênicas e de membrana, são maduras e capazes de fornecer biometano que atenda ao índice de Wobbe, para a rede de injeção e utilização de veículos. Porém, essas tecnologias ainda são muito caras, portanto a pesquisa em tecnologias, como os adsorventes, que tenha um custo/benefício melhor é viável.'

A adsorção é um processo físico-químico em que o adsorvato, a espécie química a qual se pretende remover de uma fase fluida, é adsorvido na superfície do adsorvente, material sólido cuja superfície possui alta capacidade para retenção do adsorvato, pela ação de forças físicas ou químicas. Dessa forma ocorre a transferência seletiva de componentes da fase fluida para a superfície do sólido. Após atingir a superfície, o soluto se difunde até encontrar os seus sítios ativos para efetivar a adsorção. O processo pode ocorrer em monocamada e multicamadas, uma interação superficial, e em sítios ativos no sólido adsorvente (ATKINS e PAULA, 2018).

Para ser eficiente, o adsorvente tem de ter capacidade de reter o adsorvato. A retenção pode ocorrer pelos mecanismos de fisissorção ou quimissorção, diferenciados principalmente pela magnitude da interação. Em geral, o mecanismo de fisissorção descreve a velocidade com a qual as moléculas do adsorvato são

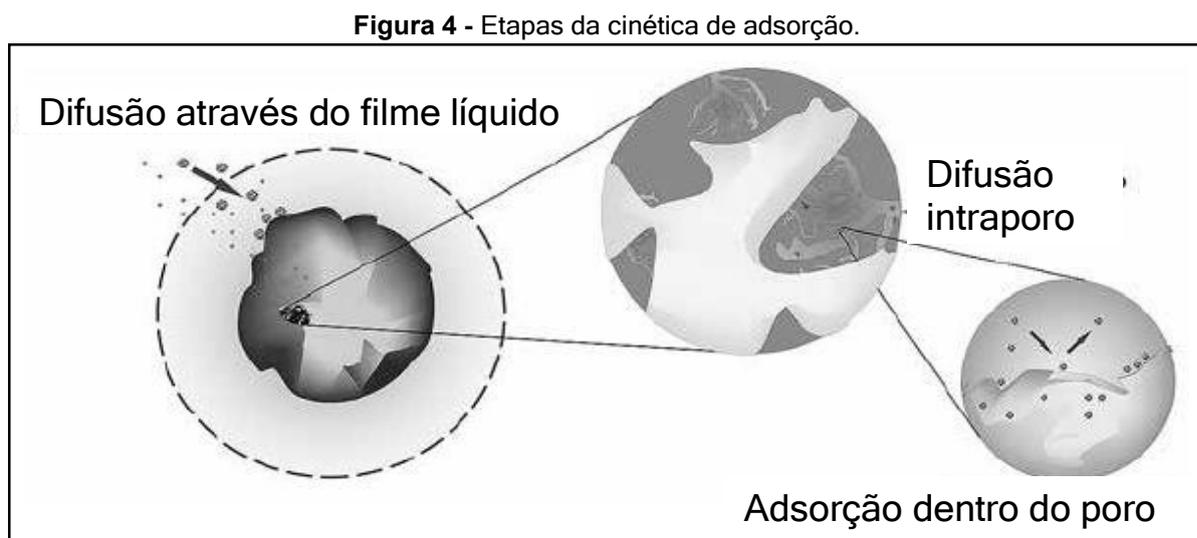
adsorvidas pelo adsorvente. A velocidade dessa reação de adsorção depende de alguns fatores como a concentração da solução, estrutura de poros do adsorvente, natureza do adsorvato, peso molecular, pH, solubilidade e temperatura. A quimissorção já é uma interação química mais forte e ocorre quando as moléculas, átomos ou íons se unem a superfície do adsorvente através das ligações químicas (ligação covalente) e se alojam em partes que ocasionam uma grande coordenação com o substrato (RUTHVEN, 2006).

O processo de dessorção pode ser considerado como o processo reverso da adsorção, podendo ser definido como a liberação de uma espécie química de uma interface líquido-sólida para o meio líquido da solução. Este processo é utilizado com o objetivo de analisar a possível reutilização do material adsorvente, como também a capacidade de recuperação do adsorvato. Portanto, o processo de adsorção tem sido alvo de muitos estudos nos últimos anos e a investigação de novos materiais adsorventes, tais como as MOFs, têm sido amplamente considerados como alternativas para o tratamento de água e gases (KUMAR *et al*, 2018).

## 2.6 CINÉTICA DE ADSORÇÃO

Alguns aspectos são fundamentais para a compreensão do sistema de adsorção. Entre eles está a cinética de adsorção que contribui para entender os mecanismos envolvidos, como no caso dos sólidos porosos, nos quais o processo de adsorção poder ser regulado pela capacidade de permeação dos poros. Basicamente no processo ocorre a difusão externa e interna. A difusão externa pode ser afetada pela concentração do adsorvato e pela agitação. Assim, um aumento da concentração do soluto pode acelerar a difusão dos mesmos da solução para a superfície do sólido,

até a entrada dos poros. A capacidade máxima de adsorção é obtida da isoterma de adsorção em equilíbrio. A difusão interna (intra-poro), no geral é considerada a etapa determinante, especialmente no caso de adsorventes microporosos. A Figura 4 apresenta as etapas da cinética de adsorção (NASCIMENTO *et al.*, 2014).



Fonte: Adaptado Nascimento *et al.*, 2014.

Interessante que a figura mostra a difusão através do filme líquido e o que ocorre dentro do poro no transporte da molécula até chegar ao sítio ativo. A cinética pode ser estudada considerando um conjunto de resistências à transferência de massa no filme (camada limite), no exterior da partícula adsorvente (difusão externa) e no interior da partícula (difusão no poro). Para o estudo da cinética de adsorção são utilizados modelos cinéticos que descrevem a interação de um adsorvato com a superfície de um adsorvente. Entre os mais utilizados, estão os modelos de pseudo-primeira ordem (PPO), pseudo-segunda ordem (PSO), Elovich e Difusão Intrapartícula (DIP) (LARGITTE e PASQUIER, 2016).

### 2.6.1 Modelo de pseudo-primeira ordem

A adsorção de um adsorvato em meio aquoso sobre um adsorvente pode ser considerada como um processo reversível com o equilíbrio estabelecido entre a solução e o sólido (KUMAR *et al.*, 2010). Lagergren em 1898, presumiu que a velocidade de remoção do adsorvato, com o tempo, é diretamente proporcional à diferença na concentração de saturação e no número de sítios sólidos ativos. A equação cinética de Lagergren é a mais utilizada para adsorção de um adsorvato de solução aquosa (JOÃO; JÚNIOR e VIEIRA, 2018). A Equação 1 representa esse modelo:

$$\log_{10}(q_e - q) = \log_{10} q_e - \frac{k_1}{2,303} t \quad (\text{Equação 1})$$

Sendo:

$k$  = constante da velocidade de adsorção pseudo-primeira ordem ( $L \text{ min}^{-1}$ );

$t$  = tempo de adsorção (min);

$q_e$  e  $q$  = quantidade de adsorvato adsorvida ( $\text{mg g}^{-1}$ ) no equilíbrio e no tempo  $t$ , respectivamente.

Esse modelo é limitado porque apresenta bons resultados apenas nos instantes iniciais do processo de adsorção.

### 2.6.2 Modelo de pseudo-segunda ordem

A forma linear para o modelo de pseudo-segunda ordem é representada pela Equação 2 (SILVA *et al.*, 2016).

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_s \cdot q_e^2} + \frac{1}{q_e} \cdot t \quad (\text{Equação 2})$$

$q_e$  = quantidade adsorvida no equilíbrio ( $\text{mg g}^{-1}$ );

$q_t$  = quantidade adsorvida em um tempo  $t$  em minutos ( $\text{mg g}^{-1}$ );

$k$  = constante de adsorção para a pseudo-segunda ordem ( $\text{g mg}^{-1} \text{min}^{-1}$ );

$t$  = tempo de agitação das amostras (min).

Por meio deste modelo pode-se calcular a quantidade de adsorvato adsorvida sobre o adsorvente em um determinado tempo de reação da adsorção.

### 2.6.3 Equação de Elovich

A equação de Elovich de início foi desenvolvida para o estudo cinético de adsorção química de um gás na superfície de um material sólido. Mas tem sido aplicada na adsorção de diferentes espécies químicas em meio líquido com bons resultados (NASCIMENTO *et al.* 2014). Após integração e aplicando as mesmas condições de contorno da equação de pseudo-primeira ordem e pseudo-segunda ordem se obtém a equação na forma linear, equação 3:

$$q = \frac{1}{\beta} \ln(\alpha\beta) + \frac{1}{\beta} \ln t \quad \text{Equação 3}$$

Sendo que:

$\alpha$  = taxa de adsorção inicial ( $\text{mg g}^{-1} \text{min}^{-1}$ );

$\beta$  = constante de dessorção ( $\text{mg g}^{-1}$ );

$q$  = quantidade de metal adsorvido por quantidade de biomassa ( $\text{mg g}^{-1}$ );

$t$  = tempo.

O gráfico de  $(q)$  e  $\ln(t)$  gera uma reta em que se obtêm os parâmetros  $\alpha$  e  $\beta$  a partir do coeficiente linear e angular da reta, respectivamente (RIBEIRO *et al.*, 2017).

#### 2.6.4 Difusão intrapartícula

Os modelos cinéticos descritos anteriormente geralmente não podem descrever a adsorção cinética, então o modelo de difusão intrapartícula pode ser usado. Segundo Weber e Morris (1963) se a difusão intrapartícula é um fator determinante para a velocidade, a remoção do adsorvato varia de acordo com a raiz quadrada do tempo (WEBER; MORRIS, 1963 *apud* JOÃO; JÚNIOR; VIEIRA, 2018). O coeficiente de difusão intrapartícula ( $k_{di}$ ) é determinado pela Equação 4:

$$q = k_{di} t^{1/2} + C \quad \text{Equação 4}$$

Onde:

$q$  = quantidade de metal adsorvido ( $\text{mg g}^{-1}$ );

$t$  = tempo de agitação (min);

$C$  = constante relacionada ao fortalecimento da difusão ( $\text{mg g}^{-1}$ ).

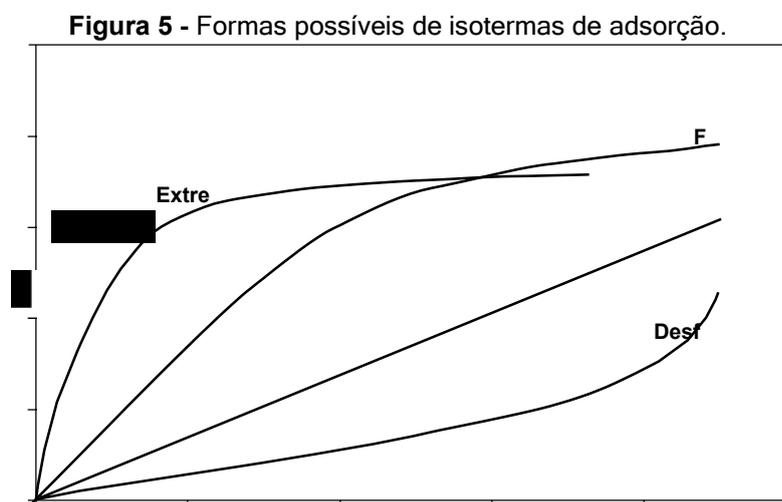
De acordo com a Equação 4, os valores de  $k_{di}$  ( $\text{mg g}^{-1} \text{min}^{-1/2}$ ) e  $C$  podem ser obtidos pela inclinação e intersecção da curva do gráfico  $q_t$  vs  $t_{1/2}$ , respectivamente.

Nota-se que os adsorventes comumente utilizados apresentam larga distribuição de tamanhos de poros no interior das partículas adsorventes, e muitos mecanismos de difusão têm lugar a depender do tamanho relativo da molécula de adsorvato em relação ao tamanho do poro. Na região interna do cristal as diferentes interações moleculares entre os vários adsorvatos e a estrutura do microporo, podem

levar a grandes diferenças no comportamento cinético das espécies. Nesta região, os efeitos estéricos e interações de campo potencial entre a molécula e os canais microporosos são dominantes (RUTHVEN, 2006).

## 2.7 ISOTERMAS DE ADSORÇÃO E DESSORÇÃO

O fenômeno de adsorção é descrito utilizando-se isotermas ou diagramas, que descrevem a relação da concentração da solução em contato com o adsorvente e a quantidade adsorvida quando o equilíbrio de adsorção é atingido. Para conhecer o tipo de interação que ocorre entre o adsorvato e o adsorvente, em relação à espontaneidade do processo, as formas das isotermas geradas são analisadas por meio de modelos matemáticos (SILVA *et al.*, 2016). Os gráficos obtidos pelos modelos de isotermas podem apresentar-se de várias formas, como exemplificado na Figura 5:



Fonte: Adaptado de Moreira, 2008 citado por Nascimento *et al.*, 2014.

Os modelos de isotermas de adsorção fornecem informações importantes, pois a interpretação dessas isotermas, além de descrever como o adsorvato interage com o adsorvente, em uma determinada temperatura, reflete o possível mecanismo

de adsorção. Os principais modelos para descrever o equilíbrio do processo adsorção-  
 dessorção na interface líquido-sólido são os de Freundlich, Langmuir e BET (Stephen  
 Brunauer, Paul Emmett e Edward Teller) (DEBRASSI; LARGURA e RODRIGUES,  
 2011).

### 2.7.1 Isoterma de Freundlich

A isoterma de Freundlich é seguida quando ocorre o processo de adsorção  
 não ideal, ou seja, quando a adsorção ocorre em superfícies heterogêneas e em  
 multicamadas (Nascimento *et al.*, 2014). Esse modelo de isoterma descreve a  
 adsorção de solutos de uma superfície líquida para uma superfície sólida e assume  
 que diferentes locais com várias energias de adsorção estão envolvidos. A isoterma  
 de adsorção de Freundlich é a relação entre as quantidades de soluto adsorvido por  
 unidade de massa do adsorvente ( $q_e$ ) e a concentração de soluto no equilíbrio ( $C_e$ ). A  
 Equação 5 mostra a representação da forma linear para o modelo de Freundlich  
 (KUMAR *et al.*, 2010).

$$\log q_e = \log K_f + \frac{1}{n} \log C_e \quad (\text{Equação 5})$$

Sendo:

$q_e$  = quantidade de soluto adsorvido no equilíbrio ( $\text{mg g}^{-1}$  de adsorvente);

$C_e$  = concentração da solução no equilíbrio ( $\text{mg L}^{-1}$ );

$K_f$  e  $n$  = são as constantes de Freundlich.

### 2.7.2 Isoterma de Langmuir

No modelo de Langmuir a isoterma relaciona a quantidade de soluto adsorvido em uma superfície com a concentração do soluto na solução em termos de monocamada. Para altas concentrações de soluto, a equação prediz uma capacidade limitada pela formação da monocamada. A equação linear deste modelo está representada pela Equação 6.

$$\frac{1}{q_e} = \frac{1}{q_m} + \frac{1}{K_L q_m} \frac{1}{C_e} \quad (\text{Equação 6})$$

Sendo:

$C_e$  = concentração da solução no equilíbrio ( $\text{mg L}^{-1}$ );

$q_e$  = quantidade de soluto adsorvido no equilíbrio ( $\text{mg g}^{-1}$  de adsorvente);

$q_m$  = representa a quantidade máxima de soluto adsorvido para a formação de uma monocamada completa ( $\text{mg g}^{-1}$ );

$K_L$  = constante de adsorção de Langmuir que está relacionada à energia livre de adsorção.

As constantes na isoterma de Langmuir podem ser determinadas plotando  $1/q_e$  versus  $(1/C_e)$  (KUMAR *et al.*, 2010).

### 2.7.3 Isoterma BET

O modelo BET é a isoterma mais comumente adotada para descrever a adsorção em multicamadas. Admite que se a camada adsorvida inicialmente puder atuar como substrato para a adsorção de outras camadas, espera-se que a isoterma

não apresente saturação a uma pressão elevada, mas que a quantidade de adsorvente aumente de forma indefinida. Assim, com o aumento de pressão, as curvas elevam-se indefinidamente, porque não há limite para a quantidade de material que pode ser adsorvido (ATKINS e PAULA, 2008). A equação que representa a isoterma de BET é expressa pela Equação 7.

$$q_e = \frac{q_m \cdot b \cdot C_e}{(C_s - C_e) \cdot [1 + (b - 1) \cdot \frac{C_e}{C_s}]} \quad (\text{Equação 7})$$

Em que:

$q_e$  = quantidade de soluto adsorvido no equilíbrio (mg g<sup>-1</sup> de adsorvente);

$q_m$  = representa a quantidade máxima de soluto adsorvido para a formação de uma monocamada completa (mg g<sup>-1</sup>);

$b$  = está relacionado com a saturação em todas as camadas;

$C_e$  = concentração de equilíbrio no fluido;

$C_s$  = concentração do soluto na saturação de todas as camadas.

Como visto até aqui a adsorção é um processo que possui uma cinética muito interessante e que pode ser entendido por meio dos modelos matemáticos e isotermas. Com tais conhecimentos podem-se estudar melhor os materiais adsorventes e os adsorvatos em questão.

## 2.8 MATERIAIS ADSORVENTES PARA BIOGÁS, SURFACTANTES E PCT:

### VANTAGENS E DESVANTAGENS

Os principais materiais adsorventes utilizados para o tratamento do biogás na adsorção seletiva de CO<sub>2</sub> sobre CH<sub>4</sub> são carvão ativado, gel de sílica, alumina ativada,

zeólita e sorventes poliméricos (chamada de adsorção PSA - adsorção do balanço de pressão) (PATTERSON *et al.*, 2011; RYCKEBOSCH; DROUILLON e VERVAEREN, 2011). A vantagem é que este é um ciclo rápido e pode-se obter o biometano com uma pureza de CH<sub>4</sub> de 96-98%, recuperações de ≈98%. A desvantagem são os custos com eletricidade para a compressão do gás (BEIL, 2009; BAUER *et al.*, 2013b).

Para o H<sub>2</sub>S os adsorventes mais comuns são o óxido de ferro e carvão ativado. A vantagem do carvão ativado é alta eficiência, concentração de H<sub>2</sub>S < 3 ppm e estrutura compacta. O problema está em quando o carvão ativado atinge a saturação e perde a eficiência em remoção de H<sub>2</sub>S, sendo necessário realizar sua troca. Outra desvantagem é o alto custo de instalação e operação, além da perda de CH<sub>4</sub> no processo (RYCKEBOSCH; DROUILLON e VERVAEREN, 2011). Para o uso do óxido de ferro o investimento é baixo e a operação é simples. Mas uma das grandes desvantagens é a acumulação de sulfeto férrico que pode causar ignição espontânea em contato com o ar. Também tem o alto custo de operação, por conta da regeneração, já que o processo de regeneração necessita de temperatura em torno de 450°C, ou a frequente troca dos materiais adsorventes. Além de o processo produzir poeira tóxica (KUNZ; STEINMETZ e AMARAL, 2019).

A adsorção de água pode ser realizada em colunas pressurizadas (6-10 bar) embalado com sílica, alumina, óxido de magnésio ou carvão ativado. Esta tecnologia requer duas colunas de adsorção em paralelo operadas de forma sequencial, enquanto uma coluna está em operação até a saturação a outra está sendo regenerada a baixa pressão (PERSSON, JÖNSSON e WELLINGER, 2006). Apesar de seus custos operacionais mais baixos, a adsorção de água requer alto custo de investimento e uma remoção prévia de poeira e partículas de óleo (MUÑOZ *et al.*, 2015).

Para a adsorção de siloxanos uma escolha de adsorvente preliminar é frequentemente recomendada, porque vai depender do tipo de siloxano presente no biogás bruto (SCHWEIGKOFER e NIESSNER, 2001). Pode-se usar o carvão ativado, que pode suportar remoções de até 95% ao tratar biometano seco, porque a água compete pelos sítios ativos e diminui significativamente seu potencial de adsorção (RYCKEBOSCH; DROUILLON e VERVAEREN, 2011). Infelizmente, a desvantagem é o custo elevado com a regeneração do carvão ativado saturado de siloxanos em altas temperaturas (PERSSON; JÖNSSON e WELLINGER, 2006; ABATZOGLOU e BOIVIN, 2009).

Para os siloxanos tem outros adsorventes como a sílica gel que, apesar da limitação em altos teores de umidade como o carvão ativado, mostrou um desempenho superior, com eficiência de remoção de até 99%, e fácil regeneração (recuperação da capacidade de adsorção de 95% a 250 °C por 20 min (MUÑOZ *et al.*, 2015). Zeólita e alumina ativada também foram testadas com sucesso, e até mesmo patenteada (HIGGINS, 2007). Para os siloxanos, com exceção da sílica gel, os demais adsorventes apresentam custos operacionais moderados a altos como resultado da operação do processo em alta pressão, e a necessidade de regeneração ou substituição do material adsorvente (RYCKEBOSCH; DROUILLON e VERVAEREN, 2011; SOREANU *et al.*, 2011).

Já para os poluentes da água Singh e colaboradores (2018) relacionaram diferentes tipos de adsorventes sólidos e analisaram os meios para a remoção de diferentes poluentes. Analisaram adsorventes naturais e nanoadsorventes: nanomateriais à base de carbono, metal, óxido de metal e ferrita Spinel, nanocompósitos e polímeros dendríticos. Até mesmo o cimento geopolimérico tem sido discutido para a remoção de diferentes poluentes de águas residuais. Apontam-

se as vantagens e desvantagens dos adsorventes e as necessidades de pesquisa para o futuro na área de purificação de água por adsorventes. Fungaro, Yamaura e Graciano (2010) estudaram a remoção de íons zinco ( $Zn^{2+}$ ), cádmio ( $Cd^{2+}$ ) e chumbo ( $Pb^{2+}$ ) de soluções aquosas usando compósito magnético de zeólitas de cinzas de carvão.

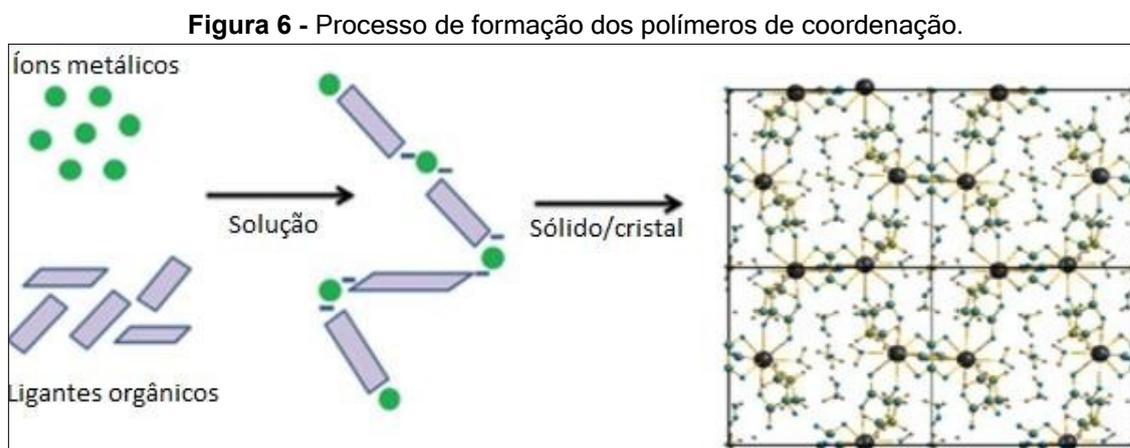
Visto os variados adsorventes que podem ser usados para remoção de poluentes de gases no biogás e da água, como carvão ativado, zeólitas, sílica gel, nanomateriais, etc., também é importante buscar e aprimorar essas e novas tecnologias. Neste estudo o material adsorvente em questão é a MOF, uma tecnologia que já vem sendo estudada há algumas décadas e apresenta-se promissora por apresentar eficiência em estudos para remoção de gases e poluentes.

### 2.8.1 Metal-organic frameworks (MOFS)

As MOFs (em inglês *metal-organic frameworks*) compõem uma classe de materiais que apresentam elevado potencial para atuarem como adsorventes. Pertencem a uma classe de polímeros de coordenação e foram estudadas inicialmente, de modo restrito, para atuarem na interface gás-sólido, pois o tamanho reduzido dos poros de várias estruturas conhecidas até aquele momento era ideal para a separação de moléculas de alguns gases, como por exemplo, dióxido de carbono, sulfeto de hidrogênio, metano, entre outras (SOARES *et al.*, 2016; LAVINE, 2013; RAMOS; TANASE e ROTHENBERG, 2014).

Mais recentemente, porém, algumas estruturas passaram a ser avaliadas quanto a sua estabilidade em água e se tem estudado a possibilidade de atuarem na interface líquido-sólido como, por exemplo, na remoção de espécies químicas

indesejáveis na água. A Figura 6 ilustra o processo de formação dos polímeros de coordenação ou estruturas metalorgânicas.

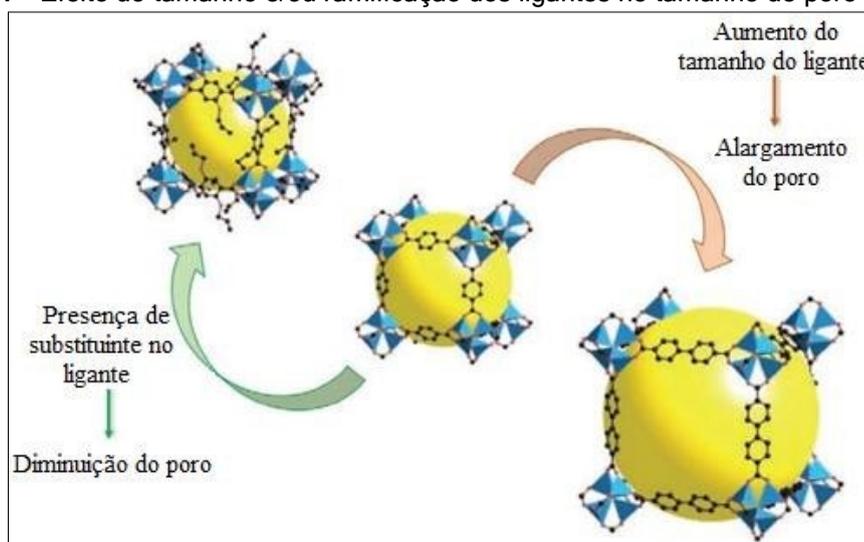


Fonte: Adaptado de GALAÇO; LIMAB e SERRA, 2018.

Quimicamente, as MOFs possuem características importantes como alta porosidade, elevada área específica interna, existência de forte interação metal-ligante orgânico, a flexibilidade e capacidade de incorporar funcionalidades específicas/espécies ativas, presença de sítios coordenadamente insaturados, sem alterar a forma da estrutura (ROWSELL e YAGHI, 2004; ZHOU *et al.*, 2008; HALDOUPIS *et al.*, 2009).

Na síntese da MOF pode-se modular tanto a estrutura porosa quanto as propriedades eletrônicas do sítio ativo, escolhendo cuidadosamente o ligante orgânico ou modificando-o com tratamentos pós-síntese (LAVINE, 2013; RAMOS; TANASE e ROTHENBERG, 2014). O efeito do tamanho dos ligantes no tamanho do poro da MOF está ilustrado na Figura 7.

**Figura 7** - Efeito do tamanho e/ou ramificação dos ligantes no tamanho de poro da MOF.



Fonte: Adaptado de GALAÇO; LIMAB e SERRA, 2018.

O crescimento de pesquisas relacionadas à síntese e aplicação de MOFs, segundo Zhou e Kitagawa (2014), pode ser atribuído aos três seguintes desenvolvimentos: avanços na química dos aglomerados, maturação da síntese orgânica pertinente à preparação de ligantes e modificação pós-sintética e melhoria na determinação da estrutura.

As MOFs são materiais cristalinos de grande área superficial e as técnicas de caracterização são as usuais de materiais com estas características. Como sempre há preocupação com a estabilidade da MOF, as técnicas de caracterização muitas vezes são utilizadas após a síntese e aquecimento e/ou vácuo, para comprovar a manutenção das propriedades do material (LAVINE, 2013; RAMOS; TANASE e ROTHENBERG, 2014).

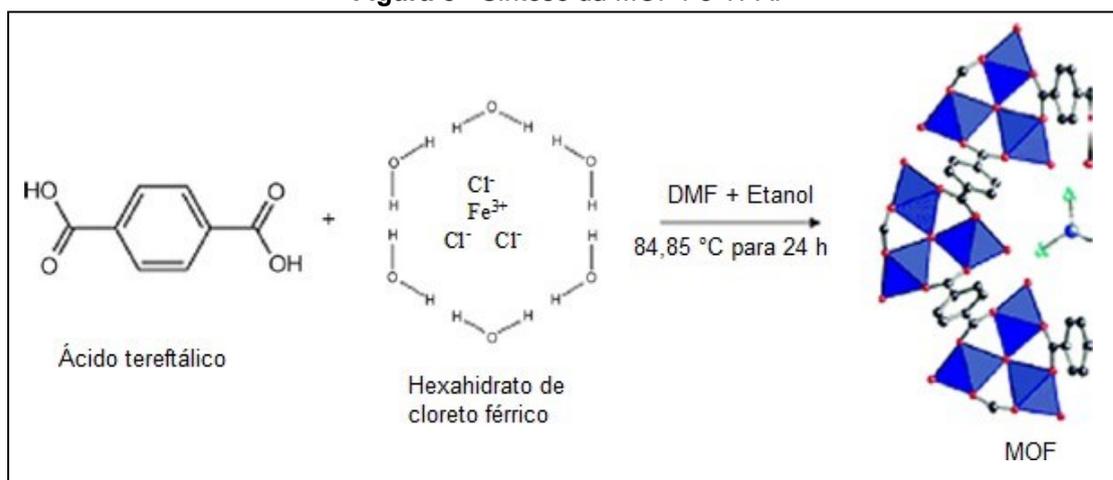
As aplicações para a MOF ainda estão sendo estudadas visto que o seu desenvolvimento é recente. A alta porosidade das MOFs é uma característica que mostra grande potencial de aplicação industrial, em especial na fabricação de produtos químicos e na química fina, exemplos de tais aplicações são: estocagem de gases, purificação, separação (MURRAY; DINCA e LONG, 2009), capacidade como

adsorventes e catalisadores (ALVES *et al.*, 2018), entre outros. Entre as MOFs este estudo especifica a MOF Fe-TPA.

### 2.8.2 MOF Fe-TPA

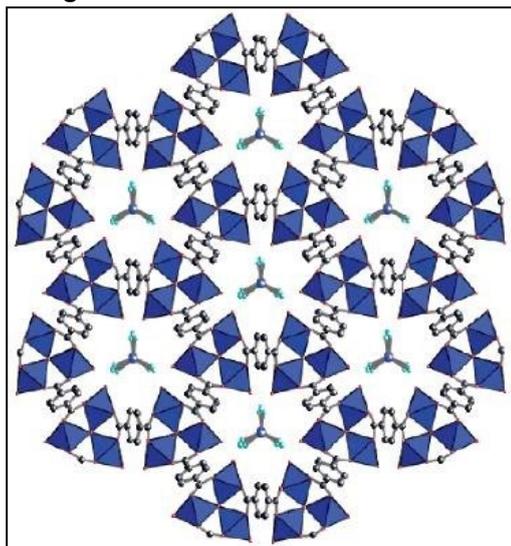
A MOF Fe-TPA é um sólido de cor laranja (ANBIA; HOSEINI e SHEYKHI, 2012), tem o ácido tereftálico (TPA) como ligante do íon  $\text{Fe}^{3+}$  e tem sido realizadas pesquisas com adsorção de corantes e gases. A síntese da MOF FE-TFA está na Figura 8.

**Figura 8** - Síntese da MOF Fe-TPA.



Fonte: Adaptado de ANBIA; HOSEINI e SHEYKHI (2012).

A estrutura da MOF Fe-TPA pode ser visualizada melhor na Figura 9, mostrando em forma tridimensional como é o arranjo entre os íons do metal e os ligantes. Cada estrutura octaédrica, representada na figura por um losango, contém um átomo de  $\text{Fe}^{3+}$  central ligado a seis átomos de oxigênio, tendo átomos de carbono fazendo as pontes entre os losangos. A cada conjunto de três losangos tem a estrutura do anel aromático proveniente do ácido tereftálico.

**Figura 9** - Estrutura da MOF Fe-TPA.

Fonte: Adaptado de SUDIJK; CÔTÉ e YAGHI (2005).

Com base nestes quesitos estruturais interessantes que mostram características importantes deste sólido, a MOF Fe-TPA pode ser um possível adsorvente para avaliar a adsorção de poluentes da água, como os surfactantes DPC e SDBS, o PCT e o gás sulfídrico, no processo de dessulfurização. Muitos trabalhos são realizados em torno do tema MOF para adsorção de poluentes da água ou gases, mas não são encontrados muitos especificamente com a MOF-TPA, ou mesmo com ligante Fe.

Anbia, Hoseini e Sheykhi (2012) estudaram a MOF Fe-TPA, chamando-a de MOF-235, sintetizaram o material hidrotermicamente e investigaram seu uso para a adsorção dos gases  $\text{CH}_4$ ,  $\text{H}_2$  e  $\text{CO}_2$  por medições volumétricas. A capacidade de adsorção absoluta foi encontrada na ordem de  $\text{CH}_4 > \text{H}_2 > \text{CO}_2$ . Atribuíram a alta capacidade de adsorção de  $\text{CH}_4$  da MOF-TPA ao alto volume de poros e grande número de sítios ativos de metal. Provavelmente ocorre interação entre o carbono e o ferro na formação de uma liga metálica de aço e liberação de gás hidrogênio. Com isso sugeriram que este material é um adsorvente potencial para a separação de  $\text{CH}_4$  de misturas de gases.

Goel e Kumar (2018) estudaram a MOF-TPA, mas com um metal luminescente térbio, Tb (III), usando os ligantes 1,10-fenantrolina (*phen*) e 3,3',5,5'- azobenzeno-ácido tetracarboxílico (H<sub>4</sub>abtc), sintetizados por via solvotérmica. No estudo de sorção de gases concluem que os tamanhos dos poros são ultra- microporosos (0,4 nm) e ainda acessível a N<sub>2</sub> e CO<sub>2</sub>. Essa MOF Tb-TPA é estável à água e exibe uma forte emissão de fluorescência, que demonstra a aplicação distinta como um sensor fluorescente eficiente para a detecção de pequenas moléculas de poluentes orgânicos, bem como analitos nitro-aromáticos, e suas vantagens o tornamaltamente viável para uso prático.

Estes são alguns exemplos da versatilidade da MOF-TPA como adsorvente microporoso para poluentes. Mostrando assim que pode ter eficiência na adsorção dos poluentes objetos deste estudo.

### 3 METODOLOGIA

#### 3.1 REAGENTES E MATERIAIS

Para a realização desse trabalho utilizou-se os reagentes e materiais listados a seguir:

- Ácido tereftálico, marca Sigma-Aldrich, pureza 98% TPA, ácido benzeno-1,4-dicarboxílico, massa molar  $166,13 \text{ g mol}^{-1}$ , fórmula linear  $\text{C}_6\text{H}_4\text{-1,4-(CO}_2\text{H)}_2$ ;
- Cloreto férrico hexahidratado ( $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ), marca Synth, pureza > 97% (massa molar  $270,3 \text{ g mol}^{-1}$ );
- Solvente N, N'-dimetilformamida (DMF), marca Synth, pureza 99%;
- Etanol anidro marca Synth, pureza > 99%;
- Biogás sintético contendo 7000 ppm de  $\text{H}_2\text{S}$ , fornecido pela empresa White Martins;
- PCT, N-(4-hidroxifenil)etanamida, N-(4-hidroxifenil)acetamida, marca Sigma-Aldrich, pureza > 98%, massa molar  $151,16 \text{ g mol}^{-1}$ ;
- SDBS marca Acros, pureza > 98%, massa molar  $348,5 \text{ g mol}^{-1}$ ;
- DPC marca Acros, pureza > 98%, massa molar  $283,9 \text{ g mol}^{-1}$ .

#### 3.2 SÍNTESE DA MOF FE-TPA

Para o preparo da MOF Fe-TPA, o procedimento utilizado foi baseado na metodologia de Haque, Jun e Jhung (2010). Algumas modificações foram realizadas com o objetivo de simplificar a técnica, no sentido de aumentar o rendimento do

material produzido e melhorar as condições experimentais para um possível processo industrial no futuro.

Como apresentado no Quadro 2, em um béquer de 1000 mL adicionou-se 5,125 g (0,062 mol) de TPA e 300 mL de DMF. Após completa dissolução do TPA, adicionou-se 5,000 g (0,062 mol) do  $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ . Estabelecida a proporção molar 1:1, adicionou-se 300 mL de etanol anidro e deixou-se agitando magneticamente durante 15 minutos à temperatura ambiente. Em seguida, transferiu-se todo o conteúdo para um frasco de vidro âmbar com capacidade para 1000 mL, dotado de batoque e tampa rosqueável, o qual foi acondicionado em estufa (SOLAB SL-102/600) a  $80 \pm 2^\circ\text{C}$  durante, aproximadamente, 22 h. Observação: o frasco de vidro âmbar foi utilizado por ser o material disponível com a capacidade volumétrica e vedação necessária para o experimento.

O processo solvotérmico foi interrompido e o conteúdo do frasco centrifugado por, aproximadamente, 10 minutos a 4000 rpm, com clara separação entre o sobrenadante e o sólido cor marrom avermelhado formado. O sobrenadante foi reservado para uma próxima batelada. O sólido formado foi lavado com cerca de 200 mL de etanol anidro e centrifugado por 10 minutos. O etanol utilizado na lavagem foi reservado. O sólido lavado foi colocado para secar na estufa a  $80^\circ\text{C}$  por, aproximadamente, 24 h.

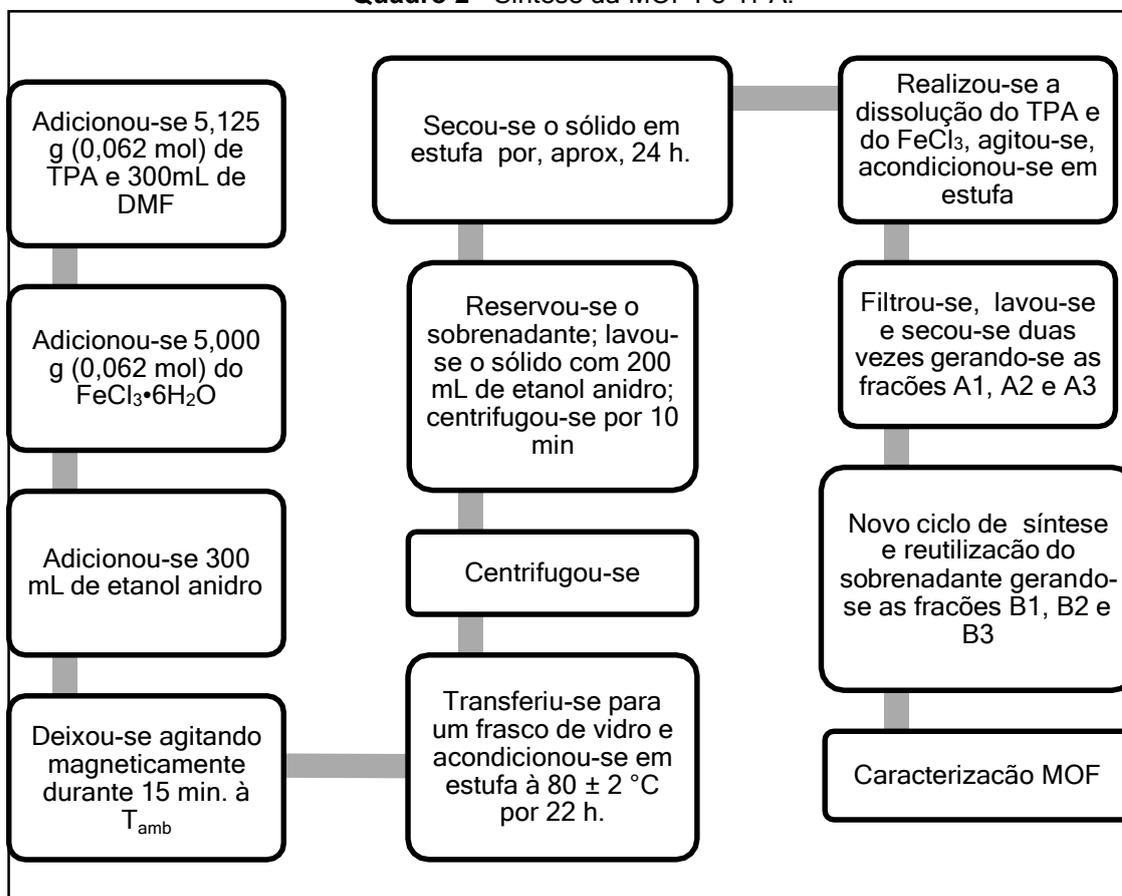
O sobrenadante reservado após a primeira batelada foi utilizado na segunda batelada. O procedimento descrito anteriormente, dissolução do TPA e do cloreto férrico, agitação, acondicionamento na estufa, seguido de filtração, lavagem e secagem, foi repetido duas vezes, sempre utilizando a mistura de solventes recuperada da etapa anterior, sem adição de solvente fresco, e sempre mantendo a

relação molar TPA: cloreto férrico igual a 1:1. Nesse primeiro ciclo foram preparadas as frações A1, A2 e A3.

Um segundo ciclo de sínteses foi realizado para duplicar a quantidade de material obtido no primeiro ciclo. Novamente, a mistura de solventes foi reutilizada em um total de três bateladas. Nesse segundo ciclo foram preparadas as frações B1, B2 e B3.

Todas as frações do material seco a 80 °C foram maceradas com gral e pistilo, acondicionadas em cápsulas de cerâmica e submetidas ao tratamento térmico em forno do tipo mufla a 250 °C durante 4 h para a remoção do remanescente de solvente e para desobstruir os poros da MOF. O Quadro 2 mostra as etapas de síntese da MOF Fe-TPA em fluxograma.

**Quadro 2 - Síntese da MOF Fe-TPA.**



Fonte: Elaborada pelos autores, 2020.

### 3.3 CARACTERIZAÇÃO

A caracterização da MOF foi realizada com a utilização de diferentes técnicas. Uma breve descrição dos objetivos de cada técnica e os parâmetros utilizados para a caracterização da MOF é feito a seguir.

As medidas de difratometria de raios X de pó (DRX) foram realizadas para o monitoramento da cristalinidade do material, bem como para o acompanhamento do surgimento de outras fases cristalinas. Essas medidas foram realizadas em um equipamento Rigaku Ultima IV operando a 30 kV e 40 mA, com fonte de radiação de cobre (Cu-K $\alpha$ ) e comprimento de onda  $\lambda = 0,15418$  nm. Os dados foram coletados de 2 a 60° (2 $\theta$ ) a uma taxa de aquisição de 2° min<sup>-1</sup>. As amostras foram dispersas homoganeamente sobre um amostrador de vidro. O equipamento é de responsabilidade da Universidade de Guadalajara – México, e as análises foram realizadas pelo Professor Doutor Gregório Guadalupe Carbajal Arízaga.

O pico de difração mais intenso é utilizado para prever a distância entre planos cristalográficos consecutivos. Por meio da equação de Bragg (Equação 8) é possível calcular a distância.

$$2d \sin \theta = n \lambda \quad \text{Equação (8)}$$

Onde:

d = distância interplanar;

$\theta$  = ângulo de espalhamento;

n = um número inteiro; e

$\lambda$  = comprimento de onda dos raios X incidente.

Para a equação de Lo e seus colaboradores (2018) descrevem como essa equação se aplica:

“Em princípio, os raios X irradiados são espalhados pelos elétrons ao redor de um átomo. Em ângulos  $2\theta$  baixos, o fator de espalhamento para um átomo é quase proporcional ao número de elétrons. Portanto, os átomos leves são dispersores de raios X fracos, enquanto os átomos pesados são dispersores de raios X fortes. Em contraste, em ângulos  $2\theta$  altos, o fator de espalhamento diminui rapidamente por causa da interferência parcial dos raios X longe do ângulo de incidência do feixe. Assim, há uma diminuição geral da intensidade do pico de Bragg.” (LO; YE e TSANG, 2018)

As análises de fisissorção de gás nitrogênio ( $N_2$ ) para a área específica, tamanho e volume de poros foram realizadas empregando um analisador QUANTACHROME® Nova 1200, por meio da sorção de nitrogênio, sendo os dados de área específica calculada a partir do modelo de BET, e o volume e tamanho de poros determinados pelo modelo de BJH. As amostras dos materiais foram aquecidas sob vácuo a  $120\text{ }^\circ\text{C}$  por 4h e, posteriormente, submetidas à sorção de nitrogênio. As análises foram realizadas pela mestranda Luciane Effting, na Universidade Estadual de Londrina, com a autorização do Professor Doutor César Ricardo Teixeira Tarley.

A imagens de microscopia eletrônica de varredura (MEV) foram registradas em um microscópio FE-SEM (TESCAN), modelo Mira 3 LMU, BRNO, Kohoutovice, República Checa. O equipamento encontra-se sob responsabilidade da Universidade de Guadalajara – México, e as análises foram realizadas pelo Professor Doutor Gregório Guadalupe Carbajal Arizaga.

As medidas de espectroscopia vibracional no infravermelho (FTIR) foram realizadas em um equipamento Perkin-Elmer modelo Frontier na faixa de 400 a 4000  $\text{cm}^{-1}$ . As amostras foram maceradas juntamente com brometo de potássio (KBr) e os espectros foram coletados com resolução de 4  $\text{cm}^{-1}$  e acumulação de 32 *scans*. As análises foram realizadas na Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Câmpus Medianeira, sob a supervisão da Professora Doutora Renata Mello Giona.

A amostragem do biogás após o equilíbrio foi realizada com seringa GASTIGHT® e injetando-se 250  $\mu\text{L}$  de amostra em cromatógrafo a gás com detector de condutividade térmica (GC-TCD) (Perkin Elmer, modelo Clarus 680). Foi utilizada uma coluna empacotada Plot Q, tendo como gás de arraste gás hélio a uma vazão de 30,0  $\text{mL min}^{-1}$  e uma rampa de aquecimento que permaneceu numa temperatura de 32  $^{\circ}\text{C}$  nos 3,5 minutos iniciais, aumentada de 32  $^{\circ}\text{C}$  até 100  $^{\circ}\text{C}$  numa taxa de 20  $^{\circ}\text{C min}^{-1}$ , ao chegar em 100  $^{\circ}\text{C}$  permaneceu nesta temperatura por mais 2 min. O equipamento foi disponibilizado pelo Professor Dr. Ilton José Baraldi, da UTFPR campus Medianeira.

Para as medidas espectrofotométricas, utilizou-se um espectrofotômetro de UV-Vis da marca Agilent Technologies modelo Cary 60 UV-Vis disponível na UTFPR Câmpus Apucarana, na faixa de 200 nm a 400 nm, essa limitação na faixa de estudo ocorreu porque inicialmente foram realizadas as medidas em todas as faixas, mas nas demais não foram observados espectros.

#### 3.4 AVALIAÇÃO DA MOF FE-TPA EM MEIO AQUOSO

A MOF Fe-TPA foi avaliada em meio aquoso para conhecimento da sua estabilidade e possível capacidade de remoção de poluentes em água. Após os testes

com o paracetamol e os surfactantes foi feita uma segunda avaliação do material em água. Foram feitas três soluções utilizando massas em torno de 10, 20 e 30 mg de MOF Fe-TPA em 30 mL de água destilada cada uma, respectivamente, filtradas em filtro-seringa de nylon 0,20  $\mu\text{m}$  e coletado em tubos de polipropileno cônicos de 15 mL. As alíquotas foram analisadas por espectroscopia eletrônica na região do ultravioleta. As concentrações das soluções de testes foram preparadas em base experimental estipuladas pelos autores. Nos testes em meio aquoso foram considerados o fármaco paracetamol (PCT) e o surfactante ácido dodecilssulfonato de sódio (SDBS), ambos compostos representativos das classes de poluentes fármacos e surfactantes. Também foi realizado teste com o reagente DPC para comparação dos resultados. Os ensaios em meio aquoso com PCT e SDBS foram conduzidos com a construção de uma curva de calibração em água destilada.

Para o PCT foram preparadas quatro soluções pela diluição da solução padrão  $9,92 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ . As soluções utilizadas para a curva de calibração foram nas concentrações de 5,0, 7,5, 12,5, 25,0 ppm; foram realizados testes também com as concentrações de 50,0, 75,0, 100,0 e 150,0 ppm, mas a banda do espectro extrapolou a faixa de absorvância utilizada, por isso foram desconsideradas. A solução padrão foi preparada pela dissolução de 150 mg de PCT, seco em estufa à  $100^\circ\text{C}$  durante 2h, em água destilada em balão volumétrico de 1000 mL. O comprimento de onda máximo foi determinado em  $\lambda = 241 \text{ nm}$ .

Para o SDBS foram preparadas cinco soluções pela diluição da solução padrão  $1,00 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ . As soluções utilizadas foram seis contando com a solução padrão de  $1,0 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ ,  $8,0 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ ,  $6,0 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$  e  $4,0 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ ,  $2,0 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$  e  $1,0 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ . A solução padrão foi preparada pela dissolução de 34,24

mg de SDBS em água destilada. O comprimento de onda máximo foi determinado em  $\lambda = 223 \text{ nm}$ .

Para o DPC foram preparadas quatro soluções pela diluição da solução padrão  $5,00 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ . As soluções utilizadas foram cinco contando com a solução padrão de  $5,00 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ ,  $1,0 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ ,  $5,0 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ ,  $1,0 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$  e  $5,0 \times 10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$ . A solução de DPC foi preparada pela dissolução de 28,40 mg de DPC em água destilada. O comprimento de onda máximo foi determinado em  $\lambda = 259 \text{ nm}$ .

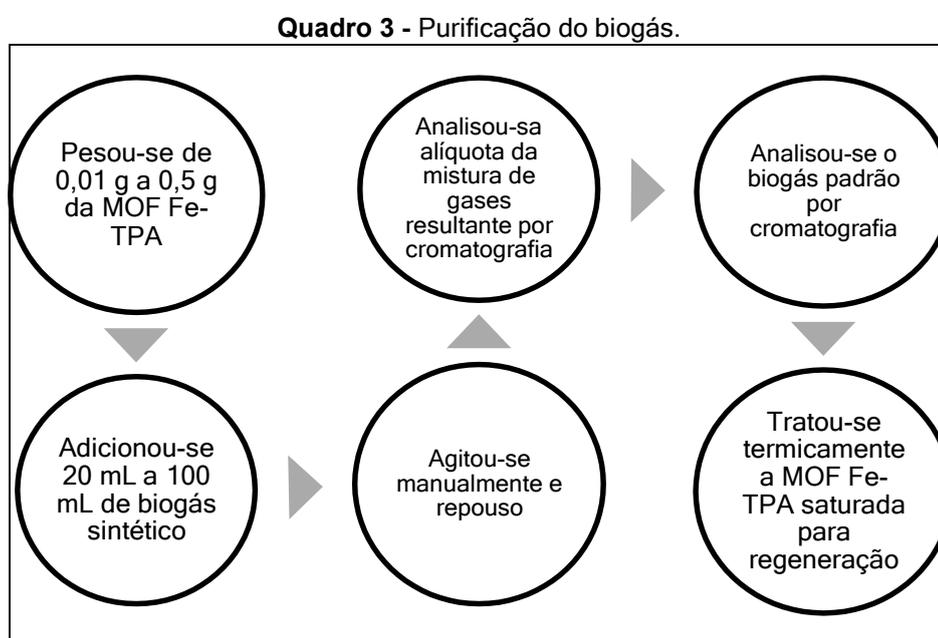
Para os testes de remoção de poluentes da água utilizou-se um agitador orbital, marca SOLAB, modelo Incubadora SHAKER SL-222, com agitação de 200 rpm e temperatura  $30^\circ\text{C}$ . Para os experimentos de adsorção, pesou-se 10 mg da MOFFe-TPA em frasco de polipropileno de 50 mL e adicionou-se 30 mL de solução aquosa contendo PCT, SDBS ou DPC na concentração desejada. Após o tempo de agitação, aproximadamente 9h30min, o sobrenadante foi filtrado em filtro-seringa de nylon 0,20  $\mu\text{m}$  e coletado em tubos de polipropileno cônicos de 15 mL. As alíquotas foram analisadas por espectroscopia eletrônica na região do ultravioleta. Foram realizados testes com massas de 20 e 30 mg de MOF, mas como apresentaram resultados parecidos com os de massa de 10 mg, não foram considerados relevantes para serem discutidos.

### 3.5 PURIFICAÇÃO DO BIOGÁS

O material preparado MOF Fe-TPA foi avaliado na remoção do  $\text{H}_2\text{S}$  do biogás, como apresentado no Quadro 3. Os testes foram realizados pelo mestrando Eduardo Ziglioli, sob a supervisão do Professor Doutor Ilton José Baraldi, da UTFPR Câmpus Medianeira.

Pesou-se de 0,0022 g, 0,0041 g e 0,0088 g da MOF Fe-TPA, sem tratamento prévio, em frascos do tipo vial de vidro e, em seguida, adicionou-se de 20 mL a 100 mL de biogás sintético. O contato entre o sólido e o gás foi garantido por agitação manual e repouso. Após o tempo previsto para o desempenho máximo da MOF Fe-TPA, uma alíquota da mistura de gases resultante foi retirada e analisada por cromatografia. O mesmo procedimento foi realizado com o biogás padrão, mas sem adição do material adsorvente, e esse foi analisado por cromatografia para quantificar as espécies, considerando a presença de oxigênio e nitrogênio durante o processo (experimento controle). A MOF Fe-TPA saturada foi submetida ao tratamento térmico visando sua regeneração.

O Quadro 3 ilustra as etapas da avaliação na remoção de ácido sulfídrico do biogás para a purificação.



Fonte: Elaborada pelos autores, 2020.

## 4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

### 4.1 ASPECTOS DO PROCESSO SOLVOTÉRMICO E DA MOF PRODUZIDA

A MOF Fe-TPA foi preparada pelo método solvotérmico com modificações significativas em relação ao reportado por Haque, Jun e Jhung (2010). As principais modificações foram o aumento da relação massa de reagentes/volume de solventes e o reuso dos solventes em três bateladas consecutivas.

O primeiro aspecto importante da metodologia utilizada é o nível de rendimento mássico da síntese da MOF Fe-TPA por meio do processo solvotérmico. A Tabela 1 mostra as massas dos reagentes, a razão mássica MOF Fe-TPA/TPA e as massas dos produtos em cada batelada. O esperado era que todo o TPA e todo o Fe(III) fossem consumidos durante a síntese, por terem sido colocados em quantidades equimolares no meio da reação, assim, para um rendimento de 100%, deveriam ser totalmente incorporados à estrutura da MOF. Por outro lado, demais fatores experimentais poderiam ter ocasionado o aproveitamento parcial dos reagentes durante a síntese.

**Tabela 1** - Massas de reagentes e produtos obtidos.

Batelada	TPA (g)	FeCl <sub>3</sub> · 6H <sub>2</sub> O (g)	Razão mássica (MOF/TPA)	Massa de MOF (g)
A1	10,2	16,6	1,22	12,5
A2	2,90	4,60	2,04	5,92
A3	2,02	3,22	3,38	6,82
B1	10,2	16,5	1,47	15,0
B2	1,3	2,16	3,81	4,96
B3	2,79	4,45	3,21	8,96

Condições experimentais: no primeiro ciclo de cada batelada utilizou-se 300 mL de DMF e 300 mL de etanol. A razão molar Fe:TPA das bateladas foi mantida em 1:1.

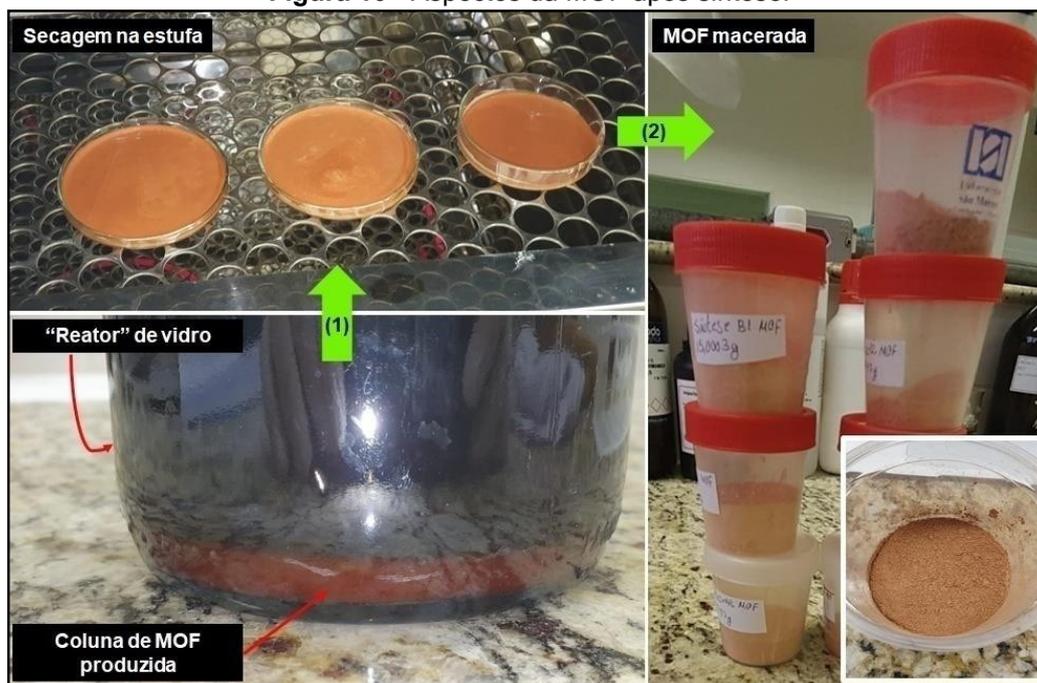
Fonte: Elaboradora pelos autores, 2020.

A Tabela 1 mostra que a massa de MOF obtida nos ciclos A2, A3 e B2, B3 foi menor que na primeira reação de cada ciclo (A1 e B1, respectivamente). Observa-se que a relação mássica MOF/TPA aumentou de A1 para A3 e de B1 para B3, indicando que nem todos os reagentes foram aproveitados para a síntese da MOF em cada batelada, ou seja, as condições experimentais modificadas do processo solvotérmico não foram adequadas o suficiente para permitir a conversão dos reagentes no produto. Isso refletiu na necessidade de dissolução de menores massas de TPA e FeCl<sub>3</sub>·6H<sub>2</sub>O nas bateladas em que se reutilizou os solventes. Mesmo assim, foi possível reutilizar os solventes DMF e etanol para a produção de mais MOF.

A Figura 10 mostra o frasco utilizado como reator com a formação do sólido no fundo do frasco, o aspecto da MOF durante a secagem e após a maceração. Apesar da menor capacidade de dissolução de TPA e FeCl<sub>3</sub>·6H<sub>2</sub>O na mistura de solventes para ciclo, a mistura de solventes DMF e etanol pôde ser reutilizada em, pelo menos, duas novas bateladas. Uma terceira batelada foi realizada, mas esse resultado não foi computado, porém indicou claramente que a mistura de solventes

pode ser utilizada em várias bateladas consecutivas. No caso de um *scaling up* industrial, isso seria fundamental para viabilizar a produção da MOF, pois o solvente DMF possui custo relativamente alto.

Figura 10 - Aspectos da MOF após síntese.



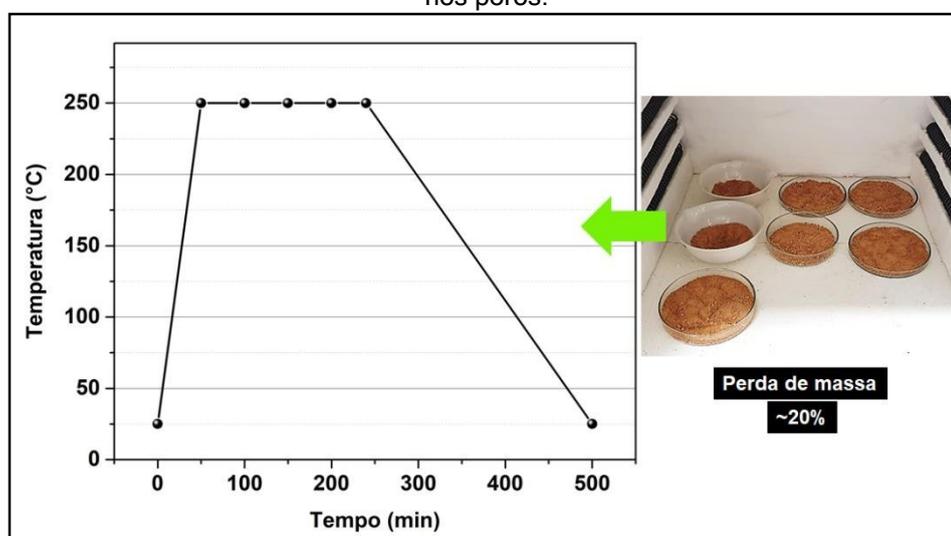
Coluna de MOF-TPA produzida em reator de vidro para secagem em estufa. 2) MOF-TPA seca macerada armazenada em frascos de polietileno.

Fonte: Elaboradora pelos autores, 2020

A Figura 10 mostra o reator de vidro em que o sobrenadante, que ficou acima da coluna de MOF produzida depois do tempo de repouso, apresentou aspecto incolor, mas pode ser que o sobrenadante tivesse um pouco de material particulado em suspensão, até mesmo proveniente do momento da retirada do sobrenadante. Após a secagem, a MOF Fe-TPA foi tratada termicamente, esse procedimento é indicado ser realizado em materiais porosos, levando em conta o ponto de evaporação dos materiais reagentes da síntese, também possível umidade retida pelo material e a temperatura de estabilidade do material MOF Fe-TPA.

Considerando que a literatura reporta que esse tipo de MOF é estável a temperatura de até 300°C (RAMOS; TANASEB e ROTHENBERGB, 2014), para garantir a estabilidade da MOF Fe-TPA e a desobstrução dos poros por qualquer um dos reagentes e umidade, manteve-se a temperatura em torno de 250 °C. A Figura 11 mostra o tratamento térmico ao qual a MOF foi submetida.

**Figura 11** - Tratamento térmico aplicado à MOF Fe-TPA para remoção do solvente remanescente nos poros.



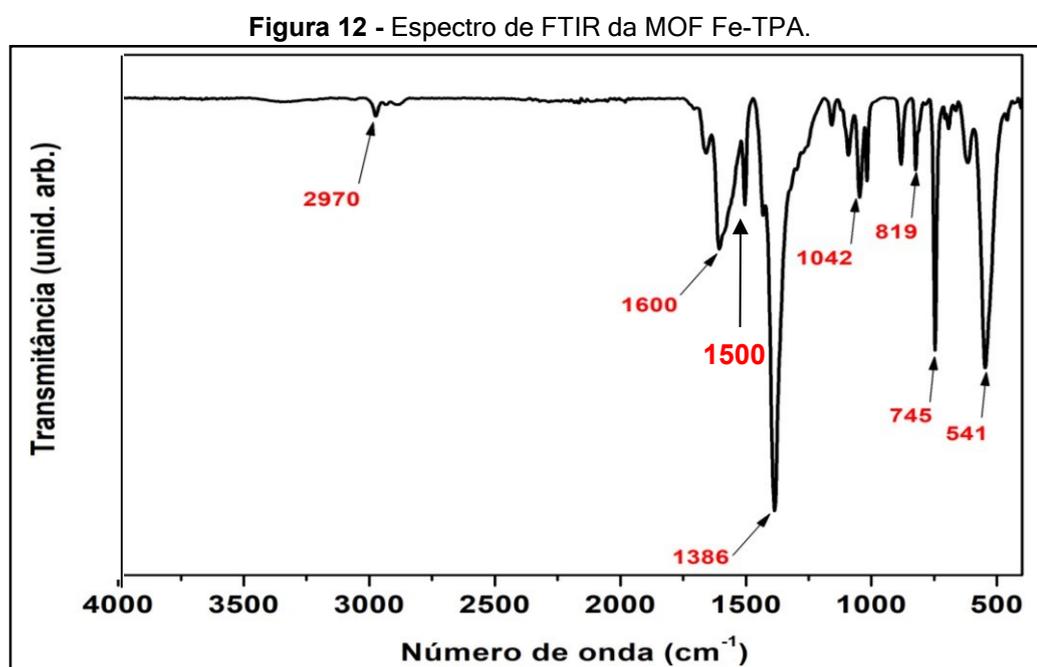
Fonte: Elaborada pelos autores, 2020

Com o tratamento térmico a MOF Fe-TPA perdeu, aproximadamente, 20% de sua massa. A perda de massa provavelmente foi devido aos solventes presos nos poros do material, principalmente o DMF, o qual apresenta menor volatilidade que o etanol e não deve ter sido removido por secagem em estufa a 80°C.

#### 4.2 CARACTERIZAÇÃO DA MOF FE-TPA

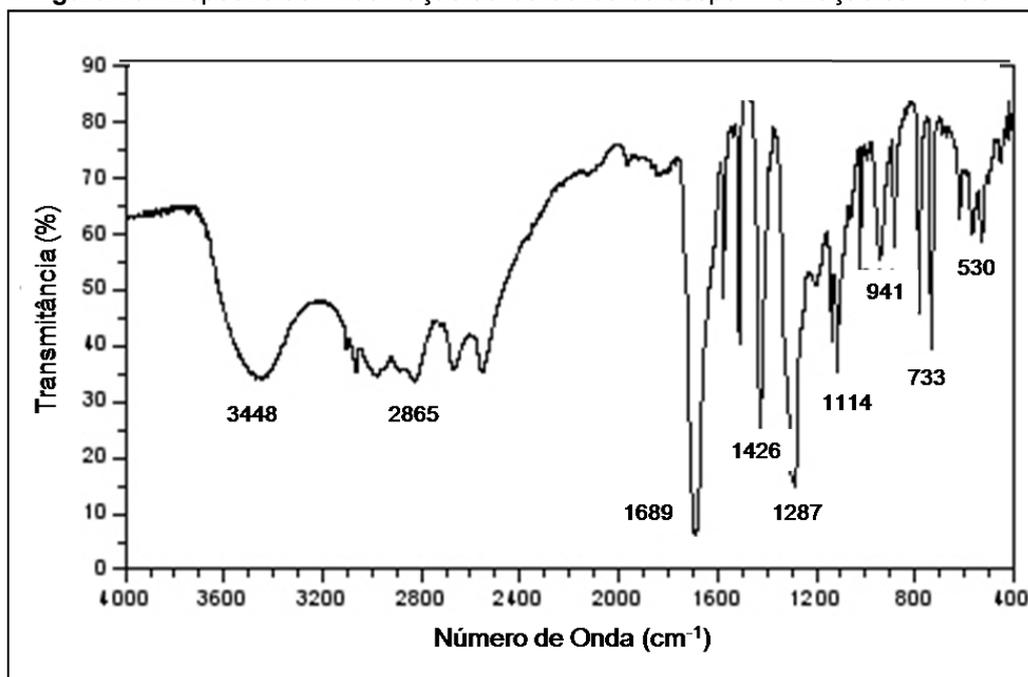
A caracterização por técnicas analíticas foi realizada por FTIR, DRX, fisissorção de nitrogênio e MEV.

A Figura 12 mostra o resultado da análise realizada por meio da espectroscopia vibracional na região do infravermelho por transformada de Fourier (FTIR). Para comparação a Figura 13 mostra a espectroscopia do ligante ácido tereftálico, disponibilizado por Matos e Couceiro (2007), em sua pesquisa sobre hidrólise e degradação catalítica de resíduos poliméricos de PET obtiveram que a despolimerização do PET resultou nos monômeros de ácido tereftálico e etileno glicol. Caracterizaram as frações sólidas pela análise comparativa com o da literatura, dos respectivos espectros de IV obtidas da despolimerização com hidróxido de sódio (NaOH), que indicaram se tratar do ácido tereftálico majoritário e outro composto com grupo OH ( $3448\text{ cm}^{-1}$ ) provavelmente de resíduo de ácido remanescente da dissolução.



Fonte: Elaborada pelos autores, 2020.

Figura 13 - Espectro de IV da fração sólida obtida da despolimerização com NaOH.



Fonte: Matos e Couceiro (2007)

Como mostra a comparação dos espectros, o espectro determinado apresentou as principais bandas e frequências em números de onda correspondentes ao esperado para esse tipo de MOF, sendo os principais em 541, 745, 819, 1042, 1386, 1600 e 2970  $\text{cm}^{-1}$  (ASHEGHHOSSEINI, A.; ZOLGHARNEIN, J., 2020).

As ligações ferro-oxigênio (Fe-O) apresentaram bandas intensas na região de 541  $\text{cm}^{-1}$ , atribuídas às vibrações da interação do íon Fe (III) com o átomo de oxigênio dos grupos carboxilato do agente estruturante TPA. A banda centrada em 745  $\text{cm}^{-1}$  pertence às vibrações C-H do anel aromático do TPA. A banda de alta intensidade em 1386  $\text{cm}^{-1}$  foi atribuída ao estiramento vibracional simétrico dos grupos carboxilato.

Os carboxilatos apresentam diferentes modos de coordenação ao centro metálico, sendo os mais comuns do tipo monodentado, quelato e em ponte. Fazendo o cálculo da diferença entre os estiramentos antissimétricos e simétricos do grupo carboxilato pode-se inferir o modo de coordenação entre o íon metálico e o ácido

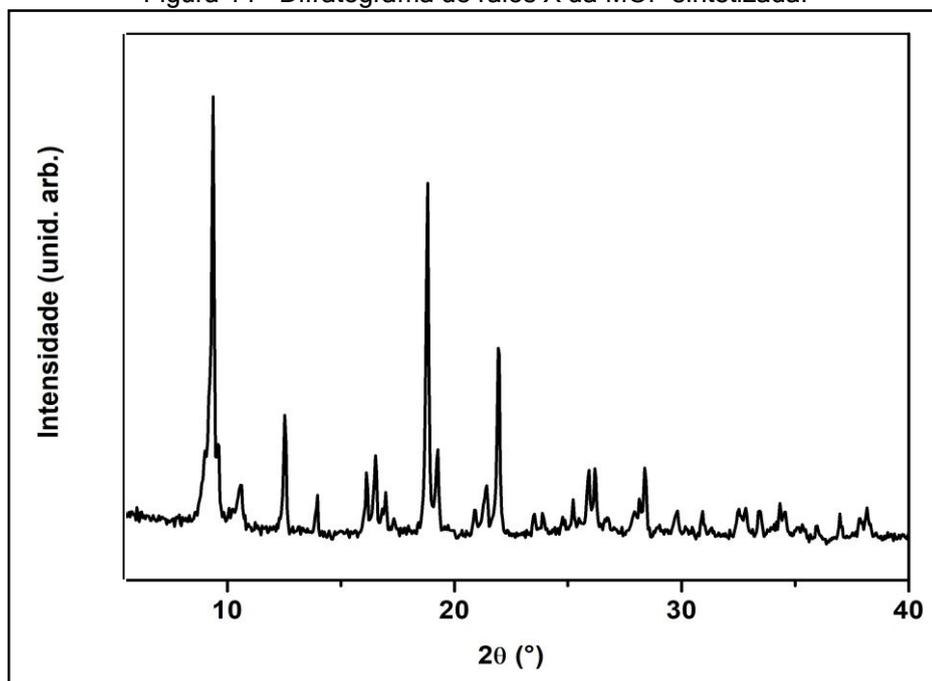
carboxílico, se a banda próxima a  $1600\text{ cm}^{-1}$ , o cálculo resultaria em  $214\text{ cm}^{-1}$ , sugerindo uma coordenação monodentada. Como o ácido tereftálico para formação do sólido cristalino alaranjado característico dessa MOF deve coordenar ao centro metálico Fe (III) do tipo ponte, a pequena banda em  $1600\text{ cm}^{-1}$  não pode ser um estiramento antissimétrico do grupo carboxilato, mas pode indicar a frequência de absorção de solvente DMF, que é caracterizada por vibração de C=O em  $1656\text{ cm}^{-1}$ , (ASHEGHOSSEINI e ZOLGHARNEIN, 2020).

As bandas em  $1386$ ,  $1600$  e  $2970\text{ cm}^{-1}$  também podem ser atribuídas aos estiramentos dos grupos carboxílicos, visto que ácidos carboxílicos apresentam bandas do grupo C=O entre  $1730$  e  $1700\text{ cm}^{-1}$ , em ácidos carboxílicos alifáticos simples na forma dimérica. Se ocorrer conjugação com um C=C ou um grupo fenila, essa banda pode ser deslocada para frequências mais baixas. Entre  $3400$  a  $2400\text{ cm}^{-1}$  aparece uma banda larga do estiramento O-H, que está centrada em  $3000\text{ cm}^{-1}$  e encobre parcialmente as bandas de estiramento C-H.

A banda pouco intensa na região de  $2970\text{ cm}^{-1}$  também é tipicamente atribuída a estiramentos vibracionais de ligações CH ou CH<sub>2</sub>, como as existentes no solvente etanol. Porém, como o tratamento térmico realizado deve ter sido suficiente para eliminar solventes voláteis, esse conjunto de bandas de baixa intensidade foi atribuído aos estiramentos vibracionais dos grupos hidroxila, ligado às carbonilas do TPA (FONSECA *et al.*, 2014). Apesar disso, a intensidade dessas bandas foi relativamente baixa, o que foi considerada uma confirmação da desprotonação praticamente completa do TPA e ocorrência de polimerização para formação da estrutura metalorgânica (BENNABI e BELBACHIR, 2017).

A Figura 14 mostra o difratograma de raios X obtido para a MOF Fe-TPA produzida.

Figura 14 - Difratoograma de raios X da MOF sintetizada.



Fonte: Elaborada pelos autores, 2020.

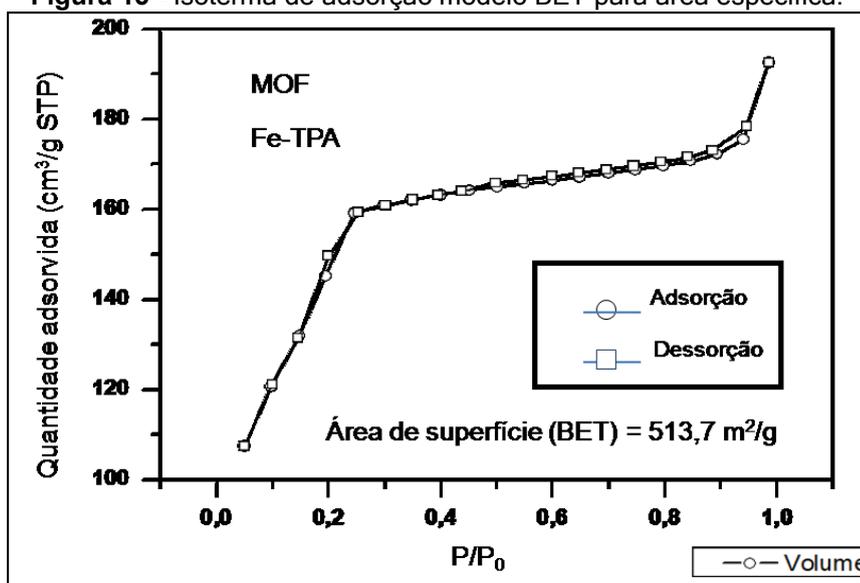
Os principais picos de difração determinados foram 9,4, 12,5, 18,9 e 21,9° ( $2\theta$ ), mostrando muita semelhança ao padrão apresentado pela literatura com os principais picos de difração de 9,7, 12,6, 19,0 e 22,0° ( $2\theta$ ) (ANBIA; HOSEINI; SHEYKHI, 2012). Portanto, as técnicas utilizadas para a caracterização do material, de acordo com a literatura, apontam que o sólido sintetizado é a MOF Fe-TPA.

O pico de difração mais intenso apresentado na Figura 14 é em 9,4° ( $2\theta$ ), e foi utilizado para prever a distância entre planos cristalográficos consecutivos. Com base nas informações da Figura 14 e utilizando a equação de Bragg pode-se prever o tamanho médio de uma parcela dos poros do material, a citar 0,941 nm, condizente com o esperado para um material microporoso. Mas também apresenta uma parcela de poros do material com 1,9 e 2,2 nm.

Uma importante técnica para a confirmação da formação de um material poroso é a fisissorção de  $N_2$ . Essa técnica permitiu quantificar a área específica do

material preparado, seu volume e tamanho médio de poros. A Figura 15 apresenta a isoterma de adsorção obtida pelo modelo de BET e utilizada para o cálculo da área específica.

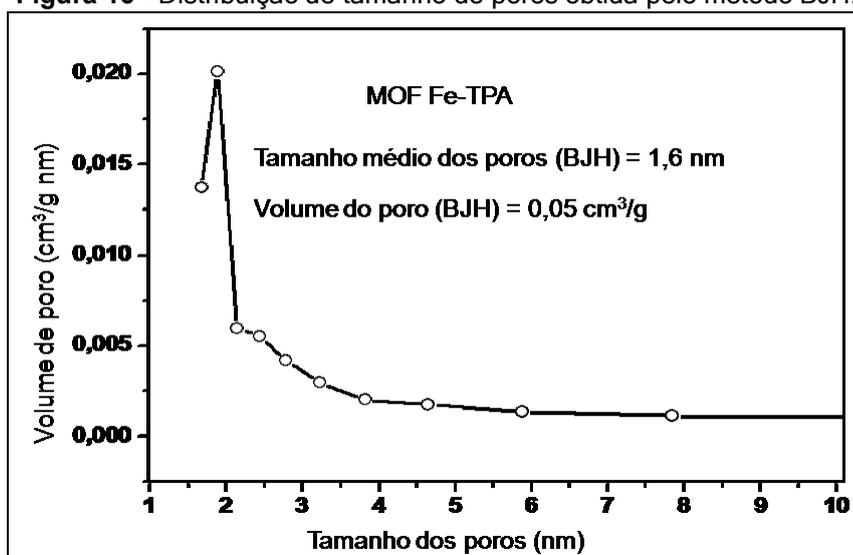
Figura 15 - Isotherma de adsorção modelo BET para área específica.



Fonte: Elaborada pelos autores, 2020.

O modelo BET permitiu a obtenção de uma isoterma de adsorção/dessorção semelhante a do Tipo I, típica de um material microporoso, porém o platô esperado para a região intermediária de  $P/P_0$  não foi observado e o aspecto da isoterma lembra também ao Tipo II, atribuída a materiais cujo tamanho dos poros excede às dimensões de domínio micro. Além disso, uma suave histerese pode ser notada em  $P/P_0$  0,90, como ocorre em materiais mesoporosos, cujo tamanho de poros está na faixa de 2 a 50 nm (ANOVITZ e COLE, 2015). A possível heterogeneidade no tamanho dos poros do material produzido pode ser notada na Figura 16, a qual apresenta a distribuição de tamanho de poros obtida pelo método BJH.

**Figura 16** - Distribuição de tamanho de poros obtida pelo método BJH.



Fonte: Elaborada pelos autores, 2020.

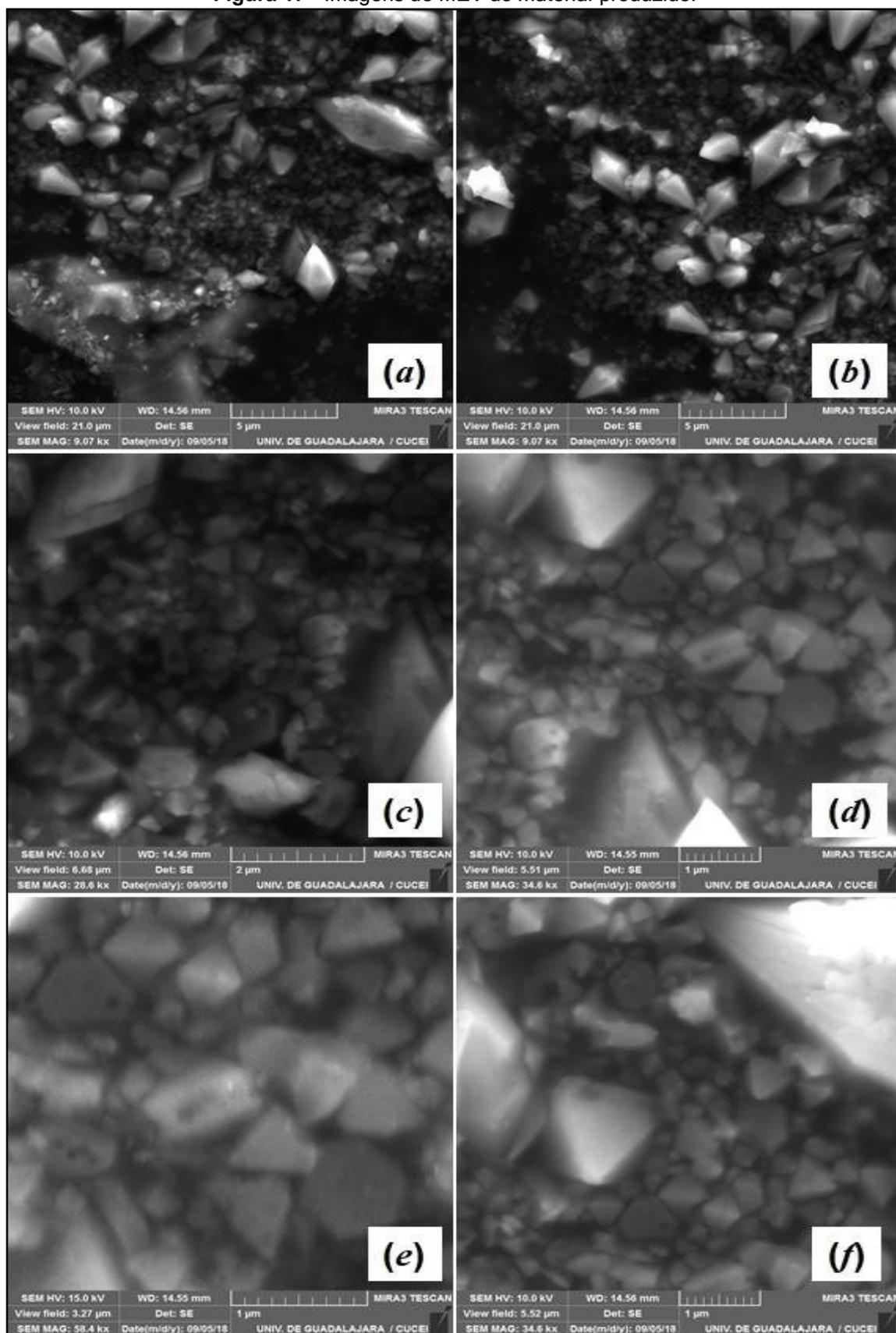
Percebe-se a predominância de poros cujo tamanho está no extremo do domínio de microporos (1,6 nm) e uma contribuição menos expressiva de poros com tamanho médio de, aproximadamente, 2 a 3 nm, adentrando o domínio de mesoporos. Essa diferença no tamanho dos poros pode ter ocorrido por conta da mistura de diferentes sínteses do material e como a caracterização do material não foi realizada em cada síntese para determinar o tamanho dos poros, não se tem como verificar isso.

Por meio do modelo de isoterma aplicado foi possível calcular a área específica da MOF produzida, o que alcançou  $514 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$ . O volume de poro atingiu, em média,  $0,05 \text{ cm}^3\text{g}^{-1}$ . A literatura reporta que a área específica desse tipo de MOF pode variar de, aproximadamente, 500 a  $1000 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$ . Anbia, Hoseini e Sheykhi (2012) produziram uma MOF Fe-TPA por meio de método solvotérmico, parecido com a metodologia em que se baseou a síntese deste trabalho, apresentaram área específica de  $974 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$  e volume de poros  $0,93 \text{ cm}^3 \text{g}^{-1}$ . Por outro lado, Le e seus colaboradores (2015) produziram uma MOF com  $540 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$  e  $0,13 \text{ cm}^3\text{g}^{-1}$ .

O resultado determinado neste trabalho para a área específica foi relativamente baixo ao ser comparado com os resultados de Anbia, Hoseini e Sheykhi (2012), mas se comparado com a literatura está dentro da faixa esperada e em relação a Le e seus colaboradores (2015) a área específica é equivalente à da MOF sintetizada neste trabalho, porém, com o volume de poros mais que dobro do material determinado. O que pode ter contribuído para a heterogeneidade dos poros e que pode influenciar na cristalinidade e conseqüentemente na área superficial do material, são as modificações na síntese, como o frasco reator, a lavagem do sólido formado após síntese, também o reuso do solvente em bateladas consecutivas pode ter causado contaminação por produto secundário de uma batelada ou formação de fases cristalinas diferentes.

O fato da isoterma de adsorção/dessorção não ter sido típica de um material microporoso, apresentando aspectos de material mesoporoso, foi condizente com o menor volume de poros. De acordo com a literatura, isso é indicativo de contribuição de área externa, ou seja, a MOF produzida pode sofrer adsorção nas regiões interna e externa aos poros (ANOVITZ e COLE, 2015). A microscopia eletrônica de varredura (MEV) foi utilizada para contribuir com a caracterização da MOF e verificar o formato e tamanho dos cristalitos formados. A Figura 17 apresenta as imagens obtidas.

Figura 17 - Imagens de MEV do material produzido.

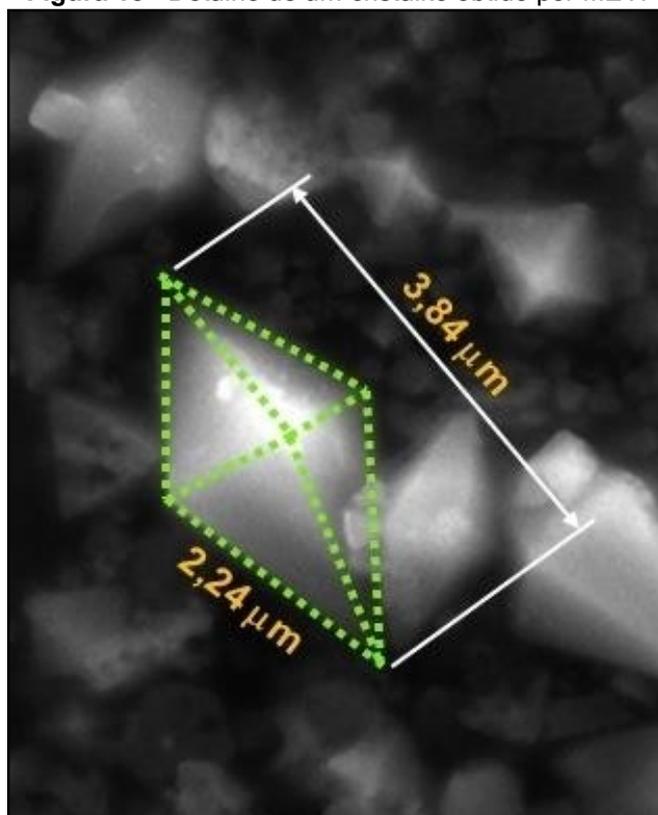


Escala das imagens (a) 5 µm, (b) 5 µm, (c) 2 µm, (d) 1 µm, (e) 1 µm e (f) 1 µm.

Fonte: Elaboradora pelos autores, 2020.

Como mostra a Figura 17, a MOF apresentou cristalitos na forma octaédrica bem definidos. Porém, a cristalização resultou em cristalitos de diversos tamanhos. A Figura 18 mostra um detalhe do cristalito e sua dimensão aproximada. Um dos cristalitos mais definidos na imagem foi selecionado para enfatizar alguns detalhes.

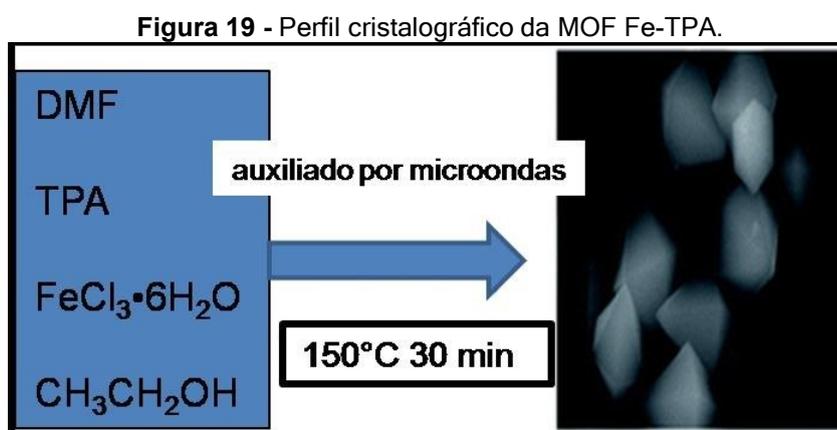
**Figura 18** - Detalhe de um cristalito obtido por MEV.



Fonte: Elaborada pelos autores, 2020.

Os cristalitos obtidos neste trabalho não ultrapassaram os 5 μm em média, mas apesar da distribuição heterogênea de tamanho, os cristalitos bem definidos indicaram a formação da MOF Fe-TPA, uma vez que os reagentes utilizados não apresentam esse perfil cristalográfico. Um fator que pode ter contribuído para a heterogeneidade do tamanho dos cristais foi ter utilizado o sobrenadante de uma etapa em outra, que pode ter interferido na formação do material produzido nas sínteses posteriores A2, A3 e B2, B3.

Li *et al.* (2016) apresentaram resultados da MOF Fe-TPA sintetizada por meio da aplicação de microondas e pelo método solvotérmico. Além disso, eles mostraram o perfil cristalográfico desse material obtido por meio de programa computacional de simulação. O perfil cristalográfico mostrado na Figura 18 é muito semelhante aos apresentados pelos referidos autores conforme apresentada na Figura 19.



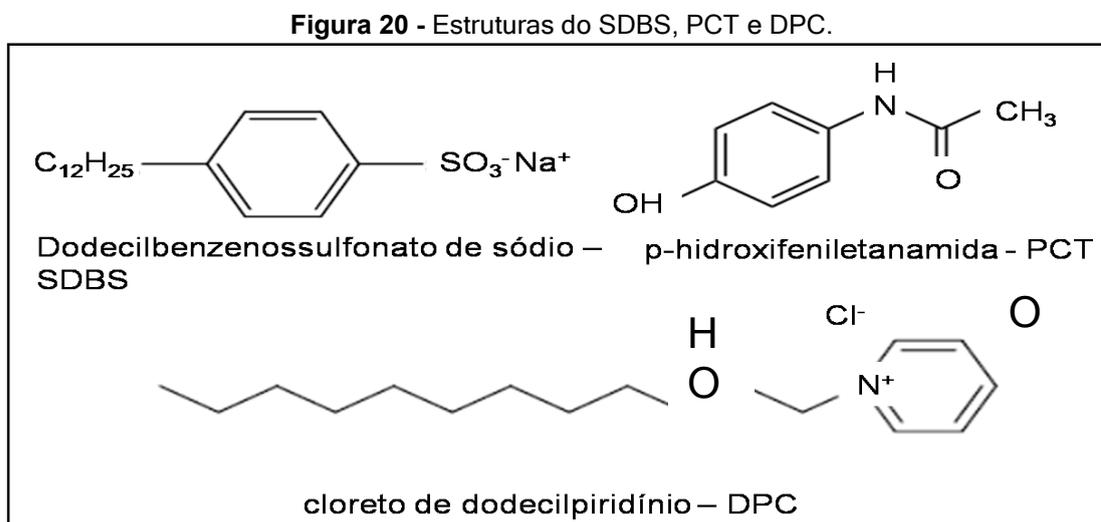
Fonte: Adaptado de Li *et al.*, 2016.

Em geral, as técnicas de caracterização comprovaram a formação da MOF Fe-TPA com um nível elevado de cristalinidade e microporosidade. Apesar disso, o material não apresentou uniformidade no tamanho dos cristalitos, o que ficou evidente pelas imagens de microscopia eletrônica.

#### 4.3. AVALIAÇÃO DA MOF EM MEIO AQUOSO

Considerando os resultados obtidos com a caracterização da MOF Fe-TPA, principalmente as propriedades texturais, tais como presença de micro e mesoporos e a possível contribuição da área externa dos cristalitos para processos de adsorção, os primeiros testes para explorar a capacidade desse material para ser utilizado como

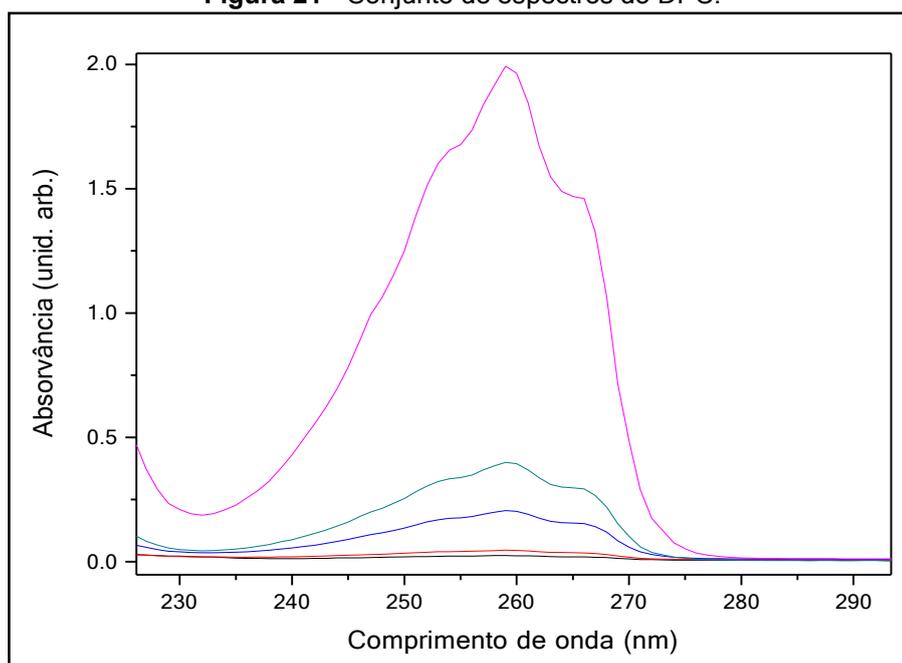
adsorvente foram realizados em meio aquoso. Três compostos foram utilizados e suas estruturas estão representadas na Figura 20.



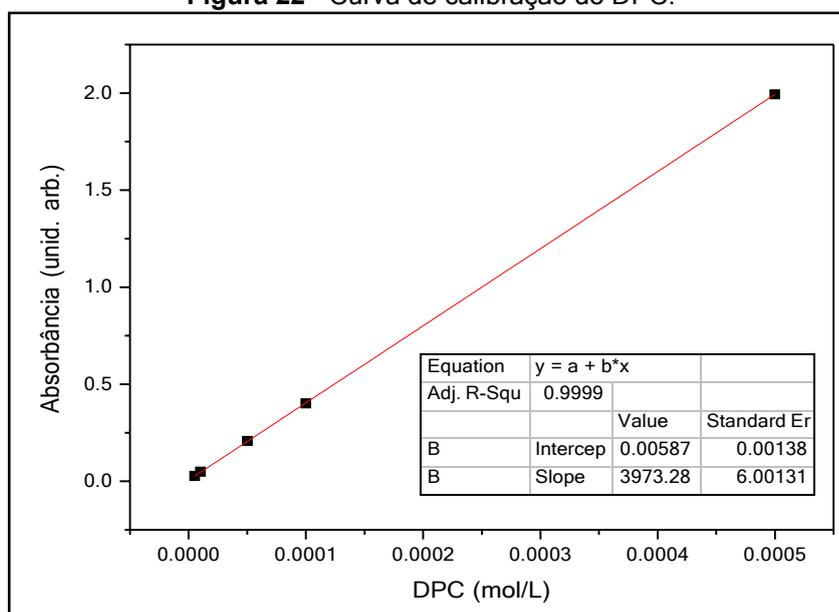
Fonte: Elaboradora pelos autores, 2020.

Os surfactantes SDBS e DPC são espécies químicas carregadas em meio aquoso, possuem cadeia molecular longa e, em concentração abaixo de, aproximadamente,  $1,0 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ , apresentam-se na forma discreta, sem a formação de arranjos micelares (FROTA, 2016; TYRODE; RUTLAND e BAIN, 2008). Por outro lado, o PCT é uma espécie eletronicamente neutra, porém com um dos pares de elétrons isolados do átomo de nitrogênio, apresenta uma relevante basicidade de Lewis.

Os testes com os surfactantes foram quantificados com base nas curvas de calibração registradas em meio aquoso. A Figura 21 apresenta o conjunto de espectros do DPC e a Figura 22 mostra a curva de calibração do DPC, sendo a primeira banda o branco e as demais bandas, de menor absorvância, após contato da solução de DPC com a MOF Fe-TPA.

**Figura 21 - Conjunto de espectros do DPC.**

Fonte: Elaboradora pelos autores, 2020.

**Figura 22 - Curva de calibração do DPC.**

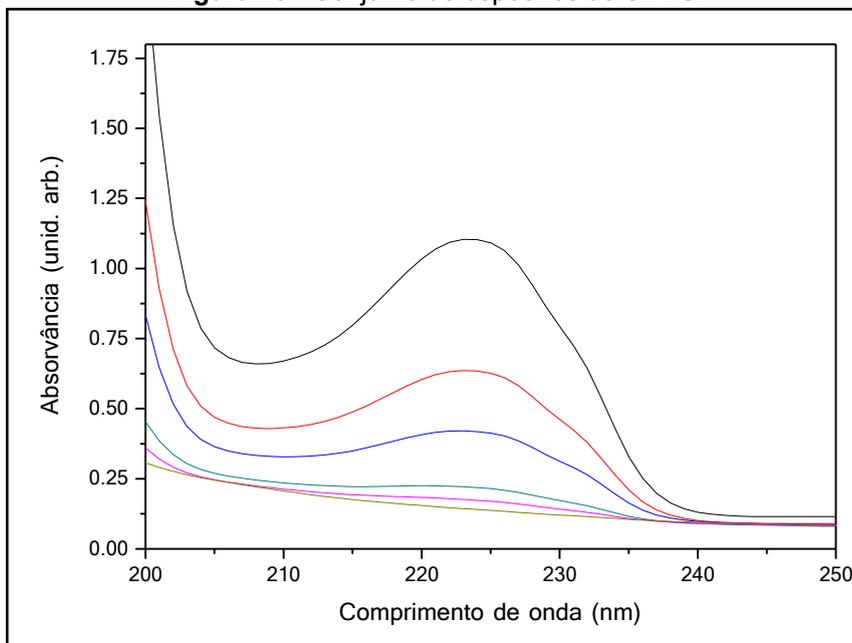
Fonte: Elaboradora pelos autores, 2020.

Como pode ser visto, aparentemente tem-se um sinal intenso no espectro e boa linearidade na curva de calibração com um  $R^2 = 0,9999$ .

A Figura 23 apresenta o conjunto de espectros do SDBS e a Figura 24 e a curva de calibração, respectivamente. A primeira banda representa o branco e as

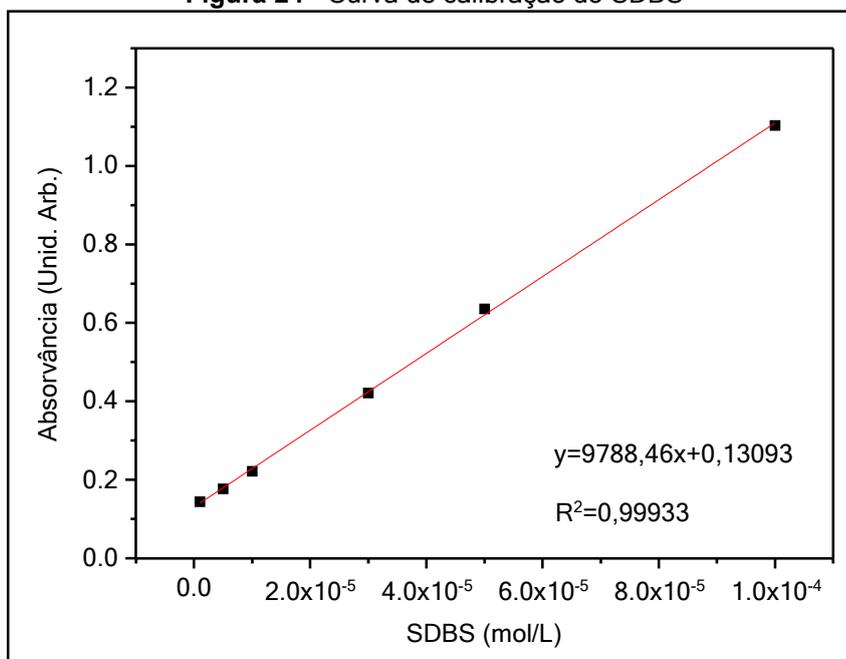
demais bandas, de menor absorvância, após contato da solução de SDBS com a MOF Fe-TPA.

**Figura 23** - Conjunto de espectros do SDBS.



Fonte: Elaborada pelos autores, 2020.

**Figura 24** - Curva de calibração do SDBS



Fonte: Elaborada pelos autores, 2020.

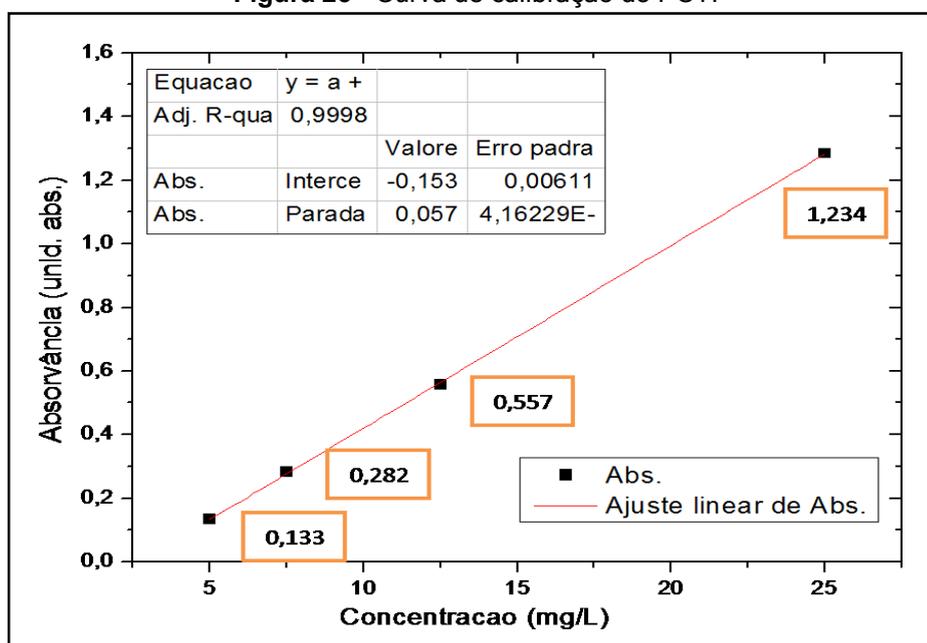
Para o SDBS também se obteve um pico com uma banda larga de sinal menos intenso que o DPC, mas com uma boa curva de calibração, tendo  $R^2 = 0,9993$ . Apesar da boa linearidade das curvas de calibração, a MOF Fe-TPA não mostrou capacidade de remoção dos surfactantes da água. Como apresentado na Figura 20, as moléculas de SDBS e DPC têm uma cadeia molecular longa, dificultando a entrada no sítio ativo da MOF Fe-TPA obtida ou mesmo entrando no poro parcialmente. A interação também pode ter ocorrido superficialmente.

Outros fatores que podem ter influenciado para esse resultado foi a quantidade de MOF utilizada, o cálculo da quantidade em mol de MOF para a quantidade em mol dos detergentes na água poderia ter sido mais efetivo, visto que a relação massa/massa não fornece quantidade de moléculas. O tempo de contato entre a MOF e os surfactantes também pode ter sido pouco, o que poderia ter sido feito para verificar isso era uma análise de FTIR da MOF após interação com os surfactantes para ver se na superfície do material tinha surfactante; enfim os resultados não foram como o esperado.

Após os testes com cloreto de dodecilpiridínio (DPC) e o ácido dodecilssulfonato de sódio (SDBS) não ter sido bem sucedido, a MOF Fe-TPA foi avaliada na remoção de paracetamol (PCT) em meio aquoso, porque sua estrutura demonstra certa afinidade com a MOF. A estrutura do PCT está apresentada na Figura 1 e na Figura 20, também disposta a seguir para melhor visualização.

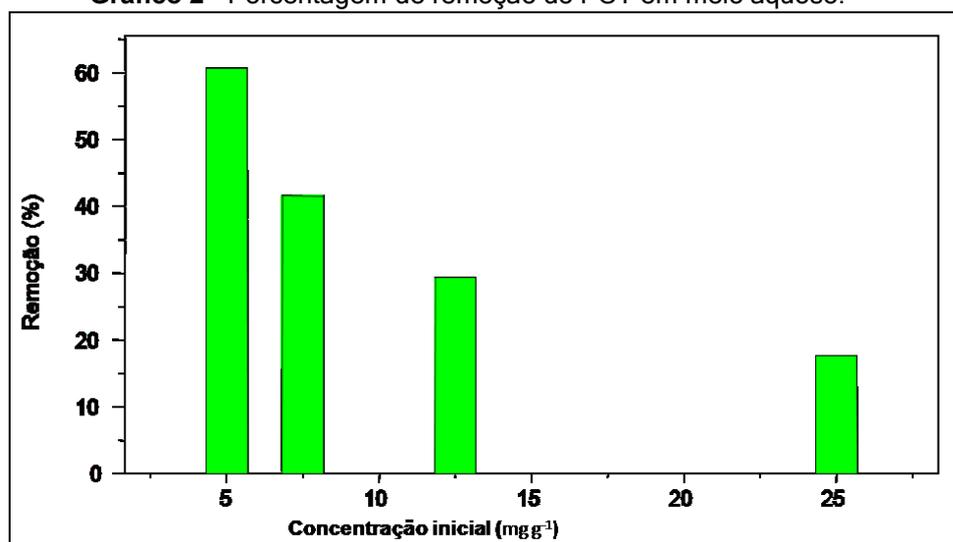
A estrutura do PCT é composta por um anel aromático contendo grupos hidroxila e amida em orientação (*para*) que apresenta ausência de carga eletrônica e tem a presença de um par de elétrons no átomo de nitrogênio. Esses grupos hidrofílicos, que o tornam solúvel em água e álcool, e a presença do anel aromático poderiam ter uma forte interação com diferentes locais da estrutura da MOF Fe-TPA. A Figura 25 mostra a curva de calibração do PCT.

Figura 25 - Curva de calibração do PCT.



Fonte: Elaborada pelos autores, 2020.

Na Figura 25 mostra que a concentração de PCT, paracetamol, após contato com a MOF diminuiu de 1,234 mg L<sup>-1</sup> para 0,133 mg L<sup>-1</sup>. Se obteve boa linearidade na curva de calibração do PCT, com R<sup>2</sup> = 0,9998, o que em primeiro momento foi um bom resultado. No Gráfico 2 observa-se a adsorção de PCT apresentado em % de remoção em meio aquoso.

**Gráfico 2 - Porcentagem de remoção do PCT em meio aquoso.**

Fonte: Elaboradora pelos autores, 2020.

Esse gráfico mostra que o teste feito em um curto tempo de contato, cerca de 30 minutos, em temperatura ambiente, entre paracetamol (PCT) e MOF foi suficiente para remoção do PCT na solução em água. Quanto maior a concentração inicial de paracetamol, menor a % de remoção, devido a saturação da MOF Fe-TPA, isso pode ser visto comparando as concentrações de 5 e 25 mg g<sup>-1</sup>. Uma análise que poderia ter sido realizada é a caracterização da MOF após a adsorção do PCT, o que teria levado a conclusões mais concretas sobre esse teste. Mas, devido a indisponibilidade de tempo hábil para tais análises, levando em consideração serem realizadas em outros Câmpus e até país, não foi possível realizar.

Devido ao menor tamanho da molécula de PCT e afinidade com o material ele pode ter acessado parte dos poros e assim observou-se remoção dele da água, conforme o Gráfico 2. Inicialmente os testes em água foram realizados e não apresentaram bandas, por isso foi dada continuidade aos testes com surfactante e depois com o PCT. Os testes com o PCT pareceram ser bem sucedidos, mas uma questão levantada foi que se o que vimos não poderia ser umidade, porque o material seco em estufa ficou armazenado nos frascos de polipropileno por cerca de seis a oito

meses. Levando em consideração que a banda obtida do PCT e nos testes em água foram muito próximas na faixa de 200-250 nm, o que vimos parecer ser o paracetamol poderia não ser. Assim, como não tínhamos tempo viável para pesquisar mais a fundo esse problema encontrado, acreditamos ser melhor mudar o adsorvato.

Alguns resultados da MOF em água com diferentes quantidades em massa de MOF Fe-TPA em água destilada estão dispostas em ANEXO. Não foram realizadas aferições de pH da água das lavagens da MOF Fe-TPA. Como mostram as Figuras, após contato com a água, a MOF libera algo no meio e isso aparece na leitura do UV, discutiu-se a possibilidade de ser TPA ou DMF, provindos talvez da síntese incompleta. O espectro dos ligantes não foi realizado, mas analisado apenas com base na literatura. Outra análise que seria interessante fazer era a evaporação da solução para tentar caracterizar o que formou.

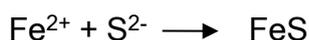
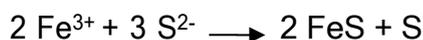
Com relação à síntese incompleta, principalmente com a reutilização do sobrenadante na sequência das bateladas A2, A3 e B2, B3, pode ser possível que a sobra de um dos reagentes tenha alterado a razão 1:1 de cloreto férrico e ácido tereftálico. Também pode ter gerado sólido não estequiométrico e assim ter uma variação do número de centros de  $\text{Fe}^{3+}$  que podem ser sítios ativos em um processo, como na adsorção dos surfactantes e do paracetamol. Uma análise também que poderia ter sido realizada seria utilizar a faixa do visível na espectroscopia eletrônica, pois poderia ter ajudado a ver uma possível lixiviação de íons ferro (III), mas que não foi realizada devido à faixa dos reagentes do material MOF Fe-TPA e a faixa dos surfactantes e medicamento serem abaixo de 400 nm.

Assim, como os testes com os surfactantes e com o PCT não pareceram ser viáveis por não haver bons resultados com a repetição dos testes, se pensou em testar para moléculas menores como o de gases, na purificação do biogás.

#### 4.4. AVALIAÇÃO DA MOF NA PURIFICAÇÃO DO BIOGÁS

Como nos estudos iniciais as MOFs eram usadas para adsorção de gases como dióxido de carbono (CO<sub>2</sub>), ácido sulfídrico (H<sub>2</sub>S), etc., com bons resultados, como já citadas no referencial teórico, submetemos a MOF Fe-TPA à avaliação na interface gás-sólido, para a purificação de biogás. As moléculas gasosas são menores que os surfactantes e paracetamol estudados anteriormente, a citar, metano (CH<sub>4</sub>), CO<sub>2</sub>, água (H<sub>2</sub>O), H<sub>2</sub>S, nitrogênio (N<sub>2</sub>) e oxigênio (O<sub>2</sub>), é adequado para acessar com facilidade os poros do material e, além disso, espera-se uma forte interação entre a molécula de H<sub>2</sub>S e os íons ferro, Fe (III) distribuída ao longo da estrutura do material, por conta da reação entre enxofre e ferro para formação de sulfeto de ferro (pirita), uma ligação forte que proporcionaria a remoção efetiva desse gás no biogás.

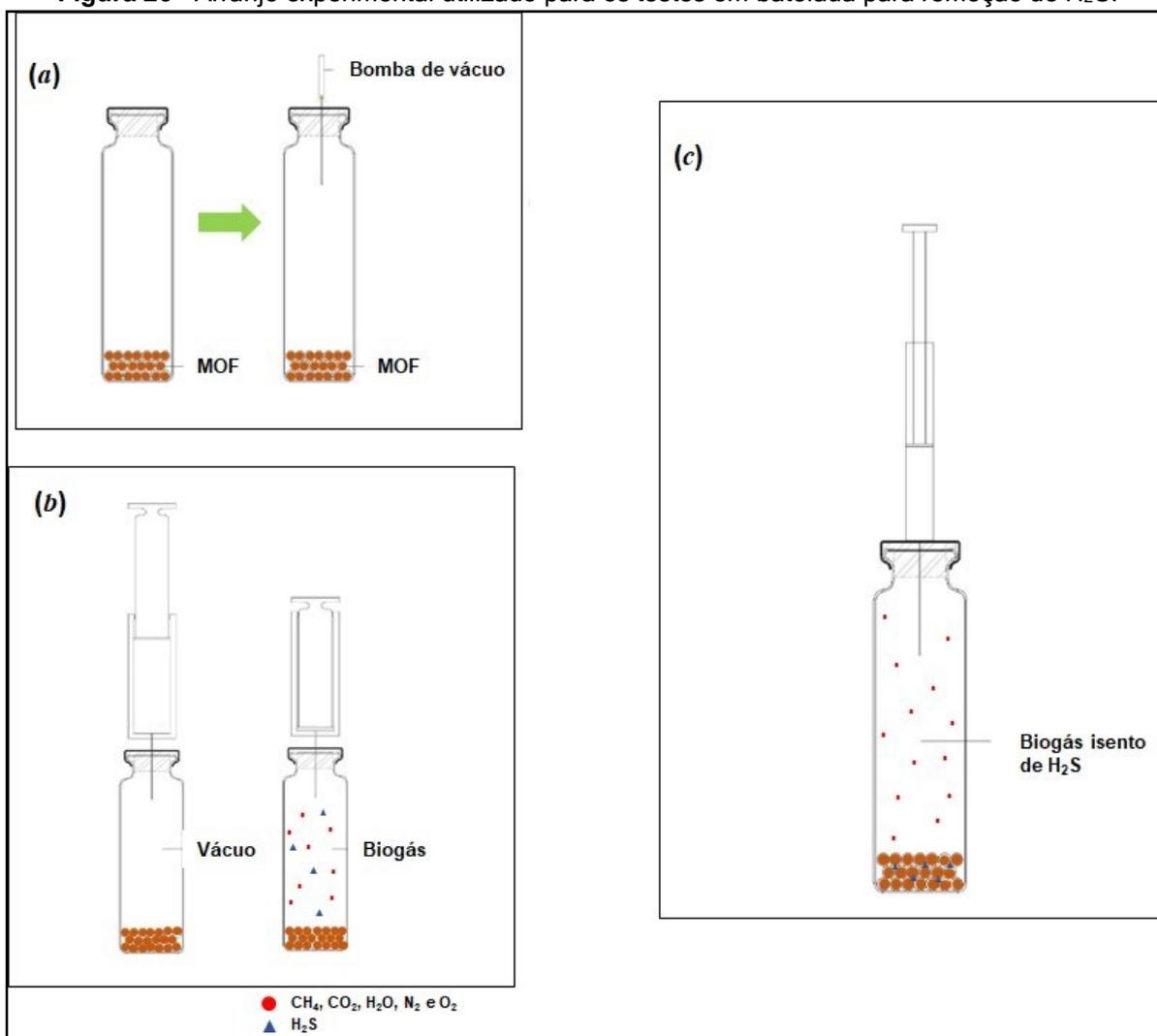
De acordo com a equação:



Os testes para avaliar a capacidade da MOF Fe-TPA remover H<sub>2</sub>S foram realizados em batelada (laboratório) e em coluna (em condições próximas a de uma eventual aplicação).

A Figura 26 apresenta o arranjo experimental utilizado para os testes em batelada. Utilizou-se um sistema improvisado com frascos e seringas para expor a MOF Fe-TPA a atmosfera de biogás e monitorou-se o desempenho do material com base no equilíbrio estabelecido entre as fases.

**Figura 26** - Arranjo experimental utilizado para os testes em batelada para remoção de H<sub>2</sub>S.



Fonte: Elaborada pelos autores, 2020.

Os testes foram realizados com frascos de 100 mL. Quantidades maiores de massas de MOF, não foram utilizadas porque nas condições experimentais estabelecidas, demandariam uma quantidade elevada de H<sub>2</sub>S para sua saturação. Para H<sub>2</sub>S e H<sub>2</sub>O ocorreu adsorção em massas de 0,0041 g e 0,0088 g, mas com o aumento da massa da MOF se obteve bons resultados com o H<sub>2</sub>S, provavelmente um processo de adsorção dependente da relação adsorvente/adsorvato, mas seria necessário um estudo cinético para confirmar essa hipótese. Foram pesadas diferentes massas da MOF e deixadas em contato com o biogás. A Tabela 2 apresenta a área e as porcentagens dos gases no frasco de análise.



**Tabela 2 - Área e porcentagens dos gases no frasco de análise.**

<b>PORCENTAGEM DE CADA COMPONENTE NO FRASCO</b>										
<b>GASES</b>	<b>CH<sub>4</sub></b>		<b>CO<sub>2</sub></b>		<b>H<sub>2</sub>S</b>		<b>N<sub>2</sub> - O<sub>2</sub></b>		<b>H<sub>2</sub>O</b>	
<b>MEDIDA</b>	A	%	A	%	A	Ppm	A	%	A	%
<b>PADRAO</b>	<b>503401,35</b>	<b>65,00</b>	<b>325880,90</b>	<b>30,00</b>	<b>55441,83</b>	<b>7000,00</b>	<b>162017,61</b>	<b>4,30</b>	<b>179542,65</b>	<b>1,00</b>
<b>BRANCO</b>	398749,90	51,49	246456,39	22,69	39589,28	4998,48	347678,98	9,23	188166,55	1,05
<b>DESVIO</b>	1373,67		826,68		7,78		84,93		7122,76	
<b>MOF 0,0022</b>	340934,45	44,02	212000,89	19,52	14190,39	1791,66	447167,79	11,87	181492,44	1,01
<b>DESVIO</b>	2541,32		2128,57		569,38		5578,81		6071,17	
<b>MOF 0,0041</b>	349200,23	45,09	214785,73	19,77	0	0	439885,62	11,67	173950,72	0,97
<b>DESVIO</b>	527,88		765,63		0		2034,53		4191,90	
<b>MOF 0,0088</b>	415968,98	53,71	265368,90	24,43	0	0	322087,64	8,55	0	0
<b>DESVIO</b>	1220,46		937,18		0		122,61		5596,79	

Fonte: Elaboradora pelos autores, 2020.

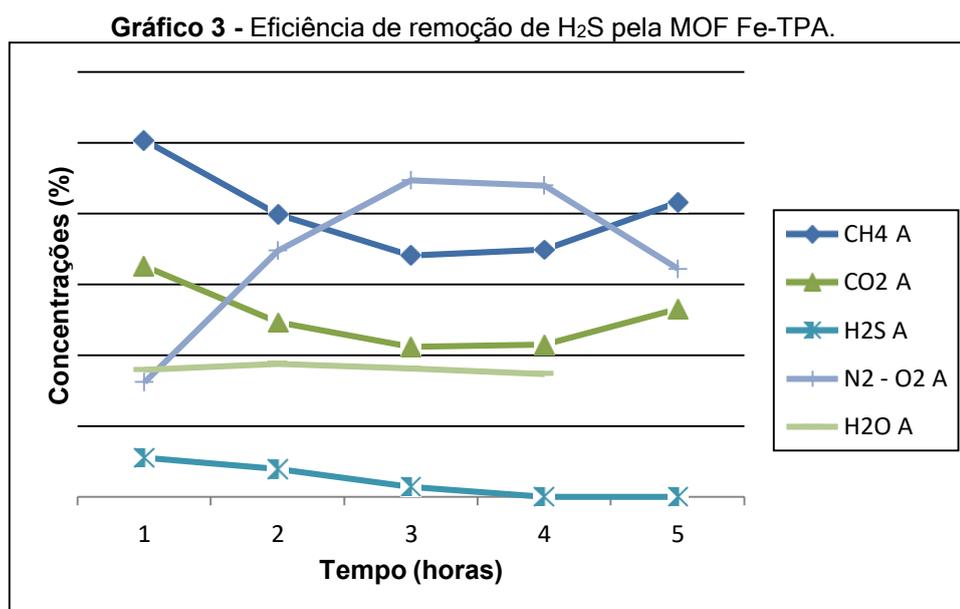
Na Tabela 2 nota-se que o metano caiu só um pouco e em uma maior quantidade de 0,0088 g de MOF aumentou a porcentagem, se entende que não foi afetado, o mesmo com o CO<sub>2</sub> não parece ter sido afetado. Vê-se que o H<sub>2</sub>S diminuiu drasticamente, somente o H<sub>2</sub>S possui uma redução clara, ou seja, na parte gasosa do frasco não foi detectado H<sub>2</sub>S, comprovando a afirmação anterior de ligação química entre o enxofre e o centro ativo de ferro da MOF, essa preferência elevada por esse gás é devida por conta dessa interação de quimissorção entre esses elementos ser mais forte do que as possíveis interações de fisissorção com os demais gases. O gás N<sub>2</sub> também não foi afetado, pois houve um aumento com maior quantidade de MOF e depois uma leve diminuição, assim como a H<sub>2</sub>O. A Tabela 3 apresenta os valores corrigidos reais ajustados de adsorção da MOF.

**Tabela 3** - Valores reais de adsorção da MOF Fe-TPA ajustados.

<b>VALORES REAIS AJUSTADOS</b>						
			<b>FRAÇÕES DO BIOGÁS</b>			
<b>QUANTIDADE DE BIOGÁS</b>	<b>QUANTIDADE DE O<sub>2</sub> POR VAZAMENTO</b>	<b>MASSA DE MOF</b>	<b>CH<sub>4</sub></b>	<b>CO<sub>2</sub></b>	<b>H<sub>2</sub>S</b>	<b>q<sub>e</sub> (mmol g<sup>-1</sup>)</b>
100,00	0	0	65,00	30,00	7000,00	-
83,90	16,10	0	61,37	27,04	5957,46	-
75,59	24,41	0,0022	58,24	25,82	2370,37	0,5329
76,54	23,46	0,0041	58,91	25,83	0	0,4601
86,69	13,31	0,0088	61,96	28,18	0	0,3350

Fonte: Elaborada pelos autores, 2020.

Na tabela 3 há a capacidade de adsorção da MOF. Ela variou com a relação  $H_2S$ /massa de MOF, como esperado, e atingiu o máximo de aproximadamente  $0,53 \text{ mmol g}^{-1}$ , bem dentro da faixa esperada mostrada na literatura, que é entre 0,2 e 0,9 (Liu *et al*, 2017), porém, essa literatura não estudou a MOF Fe-TPA, mas apresenta um respaldo sobre os adsorventes MOFs e sua eficiência. Assim como foram obtidos bons resultados com as MOFs no estudo de Liu e seus colaboradores (2017) para adsorção de  $H_2S$ , o Gráfico 3 mostra a eficiência de remoção de  $H_2S$  também pela MOF Fe-TPA.



Fonte: Elaborada pelos autores, 2020.

O Gráfico 3 representa o que está disposto nas Tabela 2 e 3, sendo que de 1-5 representa o tempo em horas de contato do biogás com a MOF Fe-TPA. Pode-se observar que as quantidades de  $CH_4$  e  $CO_2$  permanecem quase constantes e a quantidade de  $H_2S$  diminui muito dependendo da massa de MOF, quanto maior a

massa maior a adsorção com base nos dados. A MOF Fe-TPA não foi caracterizada após a adsorção do gás, devido ao tempo que demandaria não ser viável para a

conclusão deste trabalho, principalmente pelo período da pandemia do COVID-19, o que pode ser feito em outro estudo futuramente.

## **5 CONSIDERAÇÕES FINAIS**

Neste trabalho estudou-se a MOF Fe-TPA que não apresentou boa repetição dos resultados quanto aos surfactantes SDBS e DPC e o medicamento paracetamol, por isso conclui-se que não pode ser utilizado para a adsorção dessas substâncias, talvez com mais pesquisas pode-se alcançar resultados diferentes, visto que há pontos importantes como a caracterização do material a cada síntese, a reutilização dos sobrenadantes que por conta do tempo e de condições adversas não puderam ser exploradas nesse trabalho.

Em contra partida a MOF Fe-TPA apresentou ótimos resultados na adsorção do gás  $H_2S$  podendo ser utilizado para sua adsorção, até mesmo com uma melhora da metodologia apresentada na literatura, podendo ser usada para a escala industrial, com aproveitamento dos efluentes da síntese para novas sínteses.

Portanto, com base nos dados obtidos a MOF Fe-TPA não pode ser usada ainda para a adsorção dos surfactantes DPC, SDBS e o medicamento PCT, mas pode ser usada para adsorção do gás  $H_2S$  para purificação do biogás.

## REFERÊNCIAS

ABATZOGLOU e BOIVIN. *A review of biogas purification processes*. **Biofuels, Bioproducts and Biorefining**, v. 3, pp. 42-71, 2009. DOI: 10.1002/bbb.117.

ABIÓGÁS. Disponível em: <https://abiogas.org.br/category/setor/>. Acesso em: 07/08/2020.

ALVES *et al.* Redes metalorgânicas à base de zinco e alumínio como catalisadores heterogêneos para a esterificação do ácido oleico. **Revista Matéria**, v. 23, n. 4, 2018.

ANBIA; HOSEINI e SHEYKHI. *Sorption of methane, hydrogen and carbon dioxide on metal-organic framework, iron terephthalate (MOF Fe-TFA)*. **Journal of Industrial and Engineering Chemistry**, v. 18, n. 3, pp.1149-1152, 2012.

ANOVITZ e COLE. Caracterização e Análise de Porosidade e Estruturas de Poros - *Review*. **Mineralogy and Geochemistry**, v. 80, n. 1, pp. 61-164, 2015. Disponível em: <https://doi.org/10.2138/rmg.2015.80.04>.

ASHEGHHOSSEINI e ZOLGHARNEIN. Estrutura orgânica metálica de tereftalato de ferro (MOF-235) como um adsorvente eficiente para a remoção de corante azul de toluidina de solução aquosa usando projeto *Box-Behnken* como abordagem de otimização multivariada. **Journal of the Iranian Chemical Society**, 2020. Disponível em: <https://doi.org/10.1007/s13738-020-01958-3>.

ATKINS e PAULA. Físico-Química: **Processos nas superfícies sólidas**. Cap. 22. v. 2. Tradução e revisão técnica Edilson Clemente da Silva, Márcio José Estillac de Mello Cardoso, Oswaldo Esteves Barcia, 10. Ed, Rio de Janeiro: LTC, 2018.

ATKINS e PAULA. Físico-Química: **Processos nas superfícies sólidas**. Cap. 25, pp. 330-335. Editora: LTC, Rio de Janeiro, 2008.

AWE *et al.* Uma revisão das tecnologias de utilização, purificação e atualização do biogás. **Waste Biomass**, v. 8, pp. 267-283, 2017. Disponível em: <https://doi.org/10.1007/s12649-016-9826-4>.

BAUER *et al.* *Biogas up grading – Review of commercial Technologies*. **SGC Rapport**, v. 270, 2013b. Disponível em: [http://vav.griffel.net/filer/C\\_SGC2013-270.pdf](http://vav.griffel.net/filer/C_SGC2013-270.pdf).

BEIL. *Overview on biogas up grading Technologies*. **Europen a Biomethane Fuel Conference**, Goteborg, Sweden, 2009.

BEIL e BEYRICH. *Biogas up grading to biomethane*. WELLINGER; MURPH 88 BAXTER. (Ed.) **The biogás handbook: science, production and applicatic** Cambridge: Wood head Publishing, pp. 342-377, 2013.

BENNABI e BELBACHIR. *Synthesis and Characterization of a new hybrid material (MOF-5/Mag-H<sup>+</sup>) based on a Metal-Organic Framework and a Proton Exchanged*

Montmorillonite Clay (Maghnite- $H^+$ ) as catalytic support. *Journal of Materials and Environmental Science*, v. 8 n.12, pp. 4391-4398, 2017.

BORSCHIVER e SILVA. **Mapeamento Tecnológico para Purificação de Biogás e seu Aproveitamento: Panorama Mundial e Iniciativas Nacionais**. COBEQ, 2014.

CARRASCHI *et al.* Efeitos tóxicos de surfactantes fitossanitários para o peixe matogrosso. *Acta Scientiarum. Biological Sciences*, v. 33, n. 2, pp. 191-196, 2011. Disponível em: <https://doi.org/10.4025/actascibiolsci.v33i2.6252>

Centro Internacional de Energias Renováveis – CIBiogás. **FUNDAMENTOS DO BIOGÁS - Características e aplicações do biogás e do digestato**, pp. 11-19, 2020.

CIBIOGÁS. Nota Técnica: N° 002/2010 - **Panorama do Biogás no Brasil em 2019**. Foz do Iguaçu, Abril de 2020.

DEBRASSI; LARGURA e RODRIGUES. Adsorção do corante vermelho congo por derivados da o-carboximetilquitosana hidrofobicamente modificados. *Química Nova*, v. 34, n. 5, pp. 764-770, 2011.

DÍAZ *et al.* Performance evaluation of oxygen, air and nitrate for the microaerobic removal of hydrogen sulphide in biogas from sludge digestion, *Bioresource Technology*, 2010.

ECYCLE. **O que é poluição atmosférica e suas causas?** 2020. Disponível em: <https://www.ecycle.com.br/8120-poluicao-atmosferica.html>.

EPA. **Tópicos Aéreos**. 2020. Disponível em: <https://www.epa.gov/environmental-topics/air-topics>.

FONSECA *et al.* Reciclagem química do PET pós-consumo: caracterização estrutural do ácido tereftálico e efeito da hidrólise alcalina em baixa temperatura. *Polímeros*, v. 24, n. 5, p. 567-571, 2014.

FRARE; GIMENES e PEREIRA. Correlações para estimativas de custos na remoção de ácido sulfídrico de biogás. *Acta Scientiarum Technology*, Maringá, v. 28, pp. 29-37, 2006.

FROTA. **Síntese e utilização de sílica mesoporosa magnética modificada para remoção do surfactante cloreto de dodecilmiridínio contido em águas**. TCC, UTFPR – Medianeira, 2016.

FUNGARO; YAMAURA e GRACIANO. A. Remoção de íons  $Zn^{2+}$ ,  $Cd^{2+}$  e  $Pb^{2+}$  89  
soluções aquosas usando composto magnético de zeólita de cinzas de carvão  
*Química Nova*, v. 33, n. 6, pp. 1275-1278, 2010.

GALAÇO; LIMAB e SERRA. Lantanóides nas estruturas metalorgânicas: uma nova classe de materiais porosos. *Química Nova*, v. 41, n. 6, pp. 678-690, 2018.

GOEL e KUMAR. *A dual-functional luminescent Tb(III) metal-organic framework for the selective sensing of Congo red and TNP in water*. **The Royal Society of Chemistry Advances**, v. 8, pp. 10746-10755, 2018. DOI: 10.1039/c7ra13494k.

HALDOUPIS *et al.* Ab Initio campos de força derivados para previsão da adsorção de CO<sub>2</sub> e acessibilidade de locais metálicos nas estruturas metalorgânicas M-MOF-74 (M = Mn, Co, Ni, Cu). **The Journal of Physical Chemistry C.**, v.119, pp. 16058-16071, 2009.

HAN *et al.* *Ecotoxicity and micellization behavior of anionic surfactant sodium dodecylbenzene sulfonate (SDBS) and its mixtures with nonionic surfactant fatty alcohol-polyoxyethyleneether (AEO)*. **Aquatic Toxicology**, v. 216, pp.105313, 2019.

HAQUE; JUN e JHUNG. *Adsorptive removal of methyl orange and methylene blue from aqueous solution with a metal-organic framework material, iron terephthalate (MOF Fe-TFA)*. **Journal of Hazardous Materials**, pp. 507-511, 2010.

HIGGINS. *Siloxane removal process*. **Parker-Hannifin Corporation**. US7306652 B2, n. 11, 2007.

IANNACONE e ALVARIÑO. *Evaluación Del Riesgo Acuático De Siete Productos Farmacéuticos Sobre Daphnia Magna*. **Ecologia Aplicada**, v.8, n. 2, pp. 71-80, 2009.

JOÃO; JÚNIOR e VIEIRA. *Uso de zeólita sintetizada a partir de cinzas de carvão de Santa Catarina para remoção de ferro, manganês e o corante azul de metileno em água*. **Revista Ambiente e Água**, v. 13, n. 4, 2018. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.4136/ambi-agua.2224>.

KUMAR *et al.* *Metal-organic frameworks (MOFs) as futuristic options for waste water treatment*. **Journal of Industrial and Engineering Chemistry**, v. 62, pp. 130-145, 2018.

KUMAR *et al.* *Estudos de cinética e equilíbrio do Pb<sup>2+</sup> na remoção de soluções aquosas pelo uso de carvão ativado revestido com nanossilvercol*. **Revista Brasileira de Engenharia Química**, v. 27, n. 2, pp. 339-346, 2010. Disponível em: <https://doi.org/10.1590/S0104-66322010000200012>.

KUNZ; STEINMETZ e AMARAL. *Fundamentos da digestão anaeróbia, purificação do biogás, uso e tratamento do digestato – Capítulo IV Tratamento e Purificação do Biogás*, pp. 69-93. Concórdia: Embrapa Suínos e Aves, 209 f., 2019. Disponível em: <http://www.alice.cnptia.embrapa.br/alice/handle/doc/1108617>

LARGITTE e PASQUIER. *Uma revisão dos modelos de cinética de adsorção e aplicação à adsorção de chumbo por um carvão ativado*. **Pesquisa e projeto engenharia química**, v. 109, pp. 495-504, 2016. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.cherd.2016.02.006>.

LAVINE. *Uma MOF Lavável*. **Science**, v. 339, 2013.

LE *et al.* 1,5-Benzodiazepine synthesis via cyclocondensation of 1,2diamines with ketones using iron-based metal-organic framework MOF-235 as an efficient heterogeneous catalyst. **Journal of Catalysis**, v. 333, pp.94-101, 2015.

LENARDÃO *et al.* “Green Chemistry” – Os 12 princípios da química Verde e sua inserção nas atividades de ensino e pesquisa. **Química Nova**, v. 26, n. 1, pp. 123-129, 2003.

LI *et al.* Síntese fácil de MOF-235 e sua capacidade fotocatalítica superior sob irradiação de luz visível. **RSC Advances**, n. 20, 2016. DOI: 10.1039/C5RA24915E.

LIU *et al.* Selective separation of H<sub>2</sub>S / CO<sub>2</sub> by metal-organic structures based on chemical-physical adsorption. **The Journal of Physical Chemistry C –ACS Publications**, v. 121, n. 24, pp. 13249-13255, 2017. Disponível em: <https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.7b04465>.

LO; YE e TSANG. A contribuição da difração de pó de raios X síncrotron para aplicações modernas de zeólita: uma mini-revisão e perspectivas. **Chemical**, v. 4, Ed. 8, pp. 1778-1808, 2018. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.chempr.2018.04.018>

MATOS E COUCEIRO. Hidrólise e degradação catalítica de resíduos poliméricos de PET. ABQ - RN, 2007. Disponível em: <http://www.abq.org.br/cbq/2007/trabalhos/5/5-634-772.htm>.

MMA. **Poluentes atmosféricos**. 2020. Disponível em: <https://www.mma.gov.br/cidades-sustentaveis/qualidade-do-ar/poluentes-atmosf%C3%A9ricos>

MÜLLER *et al.* Dessulfurização biológica de biogás nas condições ambientais do Brasil. **Brazilian Journal of Biosystems Engineering**, v. 8, n.1, pp. 08-12, 2014.

MUÑOZ *et al.* Uma revisão sobre o estado da arte das tecnologias físicas/químicas e biológicas para a atualização do biogás. **Avaliações em Ciência Ambiental e Biotecnologia**, v. 14, Ed. 4, pp. 727-759, 2015. Disponível em: <http://uvadoc.uva.es/handle/10324/26906>. DOI: 10.1007 / s11157-015-9379-1.

MURRAY; DINCA e LONG. Armazenamento de hidrogênio em estruturas metal-orgânicas. **Chemistry Society Review**, v. 38, n. 5, pp. 2009.

NASCIMENTO *et al.* **Adsorção: aspectos teóricos e aplicações ambientais**. Fortaleza. Imprensa Universitária, 2014.

OMS. **Poluição atmosférica**. 2018. Disponível em: <https://www.sns.gov.pt/noticias/2018/05/02/oms-poluicao-atmosferica/>. 91

ONU. **Poluição do ar provoca uma morte a cada cinco segundos**. 2019. Disponível em: <https://news.un.org/pt/story/2019/06/1674651>.

PAQUES. Disponível em: <https://br.paques.nl/>. Acesso em: 07/08/2020.

PATTERSON *et al.* Na evaluation of the policy and techno-economic factors affecting the potential for biogas up grading for transport fuel use in the uk. **Energy Policy**, v. 39, pp. 1806-1816,2011.DOI:10.1016/j.enpol.2011.01.017

PERSSON; JÖNSSON e WELLINGER. *Biogas up grading to vehicle fuel standards and grid injection*. **IEA Bioenergy**, 2006. Disponível em: [http://www.iea-biogas.net/\\_download/publi1464\\_task37/upgrading\\_report\\_final.pdf](http://www.iea-biogas.net/_download/publi1464_task37/upgrading_report_final.pdf).

PORTAL SANEAMENTO BÁSICO. Disponível em: <https://www.saneamentobasico.com.br/setor-biogas-crescimento-usinas/>. Acesso em: 07/08/2020.

RAMOS; TANASE e ROTHENBERG. Redes metalorgânicas e suas aplicações em catálise. **Química Nova**, v. 37, n. 1, pp. 123-133, 2014.

RIBEIRO *et al.* Removal of remazol brilliant violet textil e dye by adsorption using rice hulls. **Polímeros**, v. 27, n. 1, pp. 16-26, 2017. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1590/0104-1428.2386> pp. 16-26.

RYCKEBOSCH; DROUILLON e VERVAEREN. *Techniques for transformation of biogas to biomethane*. **Biomass and Bioenergy Kortrijk**, v. 35, pp. 1633-1645, 2011.

ROWSELL e YAGHI. *Microporous and mesoporous materials*. **Elsevier**, v. 73, pp. 03-14, 2004.

RUTHVEN. **Fundamentals of adsorption equilibrium and kinetics in microporous solids**. Em: Karge H. G., Weitkamp J. (eds). *Adsorption and diffusion. Molecular Sieves*, v. 7, pp. 01-43. Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg, Publicação on-line: 2006. Disponível em: [https://doi.org/10.1007/3829\\_007](https://doi.org/10.1007/3829_007).

SCHNEIDER. § G V R U o m R G H F R P S .R93Vf. W R Unioeste. Toledo, Paraná. 2008.

SCHWEIGKOFER e NIESSNER. *Removal of siloxanes in biogases*. **Journal Hazard Mater**, v. B 83, pp. 183-196, 2001.

SILVA *et al.* Isotermas de adsorção de íons cálcio (Ca<sup>2+</sup>) em materiais celulósicos. **Journal of Chemical Engineering and Chemistry**, v.02, n.03, pp. 132-145, 2016.

SINGH *et al.* Purificação de água usando adsorventes: uma revisão. **Tecnologia Ambiental e Inovação**, v.11, pp. 187-240, 2018. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.eti.2018.05.006>.

SOARES *et al.* *Adsorption of small molecules in the porous zirconium-based m 92 organic framework MIL-140A (Zr): a joint computational-experimental approach*. **Journal of Physical Chemistry C**, v.120, n.13, pp. 7192-7200, 2016.

SOREANU *et al.* *Approaches concerning siloxane removal from biogas - a review*. % L R V \ V W, v.53, n. 8, pp. 1-8, 2011J L Q H H U L Q J

SUDIĆ; CÔTÉ e YAGHI. *Metal-organic frameworks based on trigonal prismatic building blocks and the new "ACS" topology.* , Q R U J D , Q. 44, n. 9, pp.2998-3000, 2005. & K

TYRODE; RUTLAND e BAIN. *Adsorption of CTAB on hydrophilic silica studied by linear and non linear optical spectroscopy.* **Journal of the American Chemical Society**, v. 130, pp. 17434-17445, 2008. Disponível em: <https://doi.org/10.1021/ja805169z>.

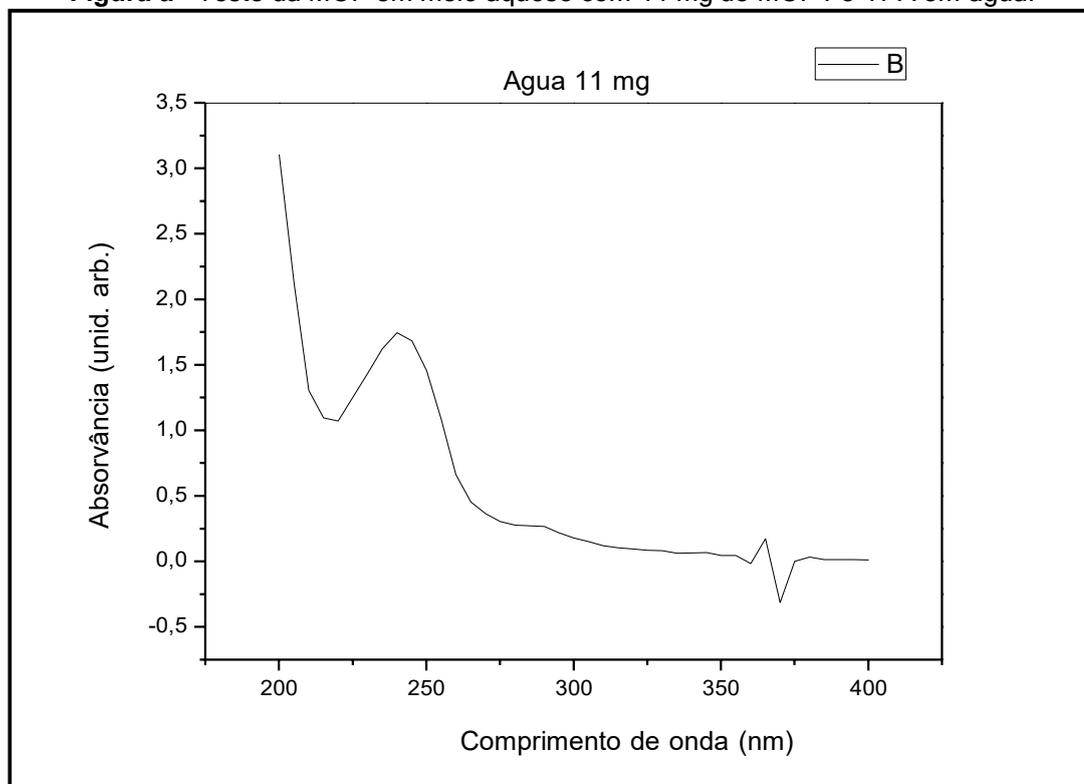
WELLINGER e LINDBERG. **Biogas up Grading and Utilisation.** IEA Bioenergy Task 24: *Energy from Biological Conversion of Organic Waste.* 2005. 20p.

WESTPHALEN; CORÇÃO e BENETTI. Utilização de carvão ativado biológico para o tratamento de água para consumo humano. **Engenharia Sanitária Ambiental**, v. 21 n. 3, pp. 425-436, 2016. DOI: 10.1590/S1413-41522016143108

ZACARÍAS *et al.* *Hidroquímica y contaminantes emergentes en aguas residuales urbano industriales de morelia, michoacán.* **Revista Internacional de Contaminación Ambiental**, v. 33, n. 2, pp. 221-235, 2017.

ZHOU *et al.* *Origin Of the exceptional negative thermal expansion in metal-organic framework-5 Zn<sub>4</sub>O(1,4-Benzenedicarboxylate)<sub>3</sub>.* **Physic Revision**, v. 78, n.5, 2008.

ZHOU e KITAGAWA. Estruturas metálico-orgânicas (MOFs). **Chemistry Society Review**, v. 43, pp. 5415-5418, 2014.

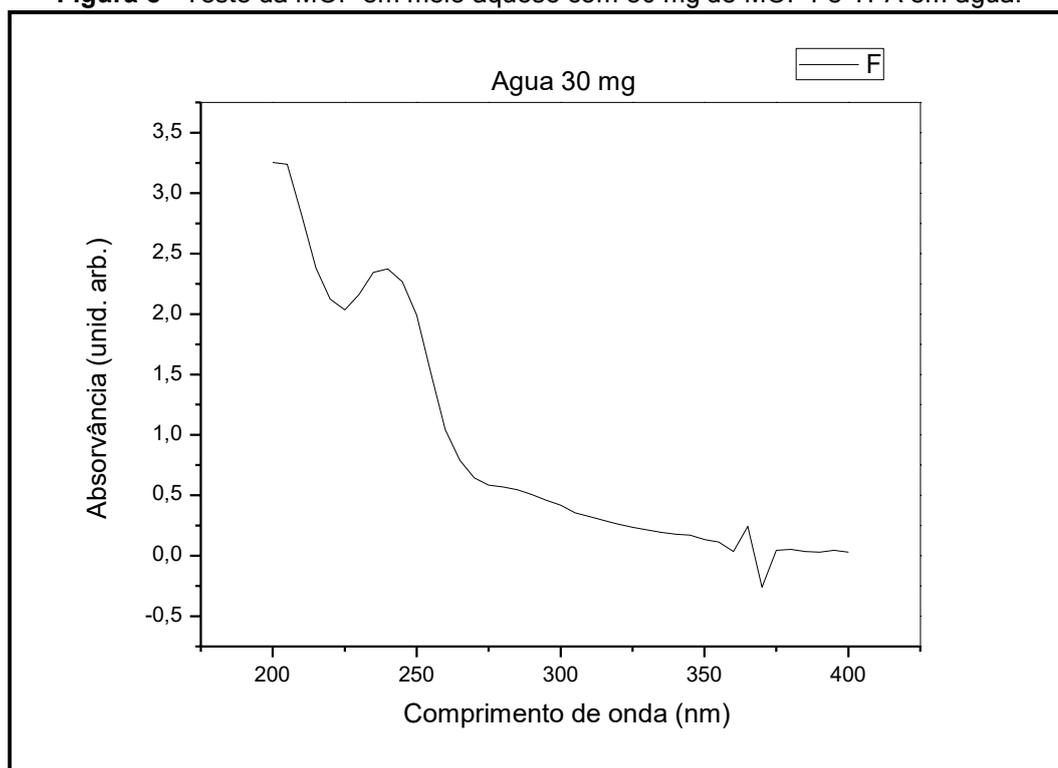
**APÊNDICE 1 TESTES DA MOF FE-TPA EM MEIO AQUOSO****Figura a** - Teste da MOF em meio aquoso com 11 mg de MOF Fe-TPA em água.

Fonte: Elaborada pelos autores, 2020.

**Figura b** - Teste de MOF em meio aquoso com 20 mg de MOF Fe-TPA em água.

Fonte: Elaborada pelos autores, 2020.

**Figura c** - Teste da MOF em meio aquoso com 30 mg de MOF Fe-TPA em água.



Fonte: Elaborada pelos autores, 2020.