



**UNIVERSIDADE FEDERAL DE ALAGOAS**  
**INSTITUTO DE QUÍMICA E BIOTECNOLOGIA**



**PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA E BIOTECNOLOGIA**

**ANDRÉ LEITE ROCHA**

**INVESTIGAÇÃO GRAVIMÉTRICA E ELETROQUÍMICA DE POLÍMEROS DE COORDENAÇÃO COM O LIGANTE ÁCIDO 1,3,5 BENZENO TRICARBOXÍLICO (BTC) E MATERIAIS RESULTANTES DE ADSORÇÃO COM ÁCIDO SULFÍDRICO.**

**Maceió / AL**  
**2014**

ANDRÉ LEITE ROCHA

INVESTIGAÇÃO GRAVIMÉTRICA E ELETROQUÍMICA DE DE POLÍMEROS DE COORDENAÇÃO COM O LIGANTE ÁCIDO 1,3,5 BENZENO TRICARBOXÍLICO (BTC) E MATERIAIS RESULTANTES DE ADSORÇÃO COM ÁCIDO SULFÍDRICO.

Tese apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Química e Biotecnologia da Universidade Federal de Alagoas como parte dos requisitos para obtenção do título de Doutor em Ciências, com a área de concentração em Desenvolvimento Tecnológico e Extensão Inovadora em Áreas Estratégicas de Química e Biotecnologia e sub-área de concentração Cultura Empreendedora e Desenvolvimento Regional.

Orientador: Prof. Dr. Josealdo Tonholo

Coorientadora: Prof<sup>a</sup>. Dra. Sílvia Beatriz  
Beger Uchôa

Maceió / AL  
2014

**Catálogo na fonte**  
**Universidade Federal de Alagoas**  
**Biblioteca Central**  
**Divisão de Tratamento Técnico**  
**Bibliotecária Responsável: Maria Helena Mendes Lessa**

R672i Rocha, André Leite.  
Investigação gravimétrica e eletroquímica de polímeros de coordenação com o ligante ácido 1,3,5 benzeno tricarbóxico (BTC) e materiais resultantes de adsorção com ácido sulfídrico / André Leite Rochas. – 2014.  
93 f. : il

Orientador: Josealdo Tonholo.  
Coorientadora: Sílvia Beatriz Beger Uchôa  
Tese (Doutorado em Ciências) – Universidade Federal de Alagoas. Instituto de Química e Biotecnologia. Programa de Pós-Graduação em Química e Biotecnologia. Maceió, 2014.

Bibliografia. f. 81-86.  
Apêndice: f. 87-93.

1. Metal Organic Frameworks (MOF). 2. Termogravimetria.  
3. Voltametria cíclica. I. Título.

CDU:543.215



UNIVERSIDADE FEDERAL DE ALAGOAS  
INSTITUTO DE QUÍMICA E BIOTECNOLOGIA  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA E  
BIOTECNOLOGIA



BR 104 Km14, Campus A. C. Simões  
Cidade Universitária, Tabuleiro dos Martins  
57072-970, Maceió-AL, Brasil  
Fone: (82) 3214-1144  
Email: ppgqb.ufal@gmail.com

FOLHA DE APROVAÇÃO

Membros da Comissão Julgadora da Defesa de Tese do Doutorando **André Leite Rocha**, intitulada: **“Investigação gravimétrica e eletroquímica de redes metalorgânicas de ácido 1,3,5 benzeno tricarboxilato (BTC) e seus produtos de adsorção com ácido sulfídrico”**, apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Química e Biotecnologia da Universidade Federal de Alagoas em 05 de setembro de 2014, às 14h, na Sala de Reuniões do IQB.

COMISSÃO JULGADORA

Sílvia Beatriz Beger Uchôa (CTEC/UFAL)

Coorientadora e Representante do Orientador (Prof. Dr. Josealdo Tonholo)

Prof.ª Dr.ª Valéria Rodrigues dos Santos Malta  
(PPGQB/IQB/UFAL),

Prof. Dr. Fausthon Fred da Silva  
(Instituto Federal da Paraíba)

Prof. Dr. Abel Coelho da-Silva Neto  
(Instituto Federal de Alagoas)

Prof. Dr. Henrique Fonseca Goulart (CECA/UFAL),  
(PPGQB/IQB/UFAL).

Aos meus tesouros, Pedro e Luana pelo amor, carinho e incentivo nos momentos de fraqueza, ausência e impaciência.

A minha amada e amorosa esposa Kristine pela paciência em me ouvir falar tanto sobre biodigestor e MOFs, pelo apoio nos momentos difíceis e alegres na construção deste trabalho. Finalmente, mas não menos importantes, meu reconhecimento e gratidão aos queridos pais, José Rocha e Maria das Graças, pela oportunidade de ter vivido junto com os meus irmãos Bruno e Miguel em um porto seguro repleto de amor, carinho e muita dedicação. Aos meus segundos pais, José Reimes e Maria do Carmo, que com muita atenção e desvelo permitiram a formação de minha família.

## AGRADECIMENTOS

Na realidade se conseguisse expressar os sentimentos de agradecimento a todos que estiveram juntos para realização dessa epopéia seriam milhares de páginas; mas vamos sintetizá-las. Encerramento desta etapa é motivo de grande satisfação e realização pessoal. Registro, aqui, o meu agradecimento sincero a todos que me auxiliaram para a realização dessa empreitada.

A Deus, força maior deste Universo, pela vida, proteção e iluminação para o desenvolvimento de toda a minha existência;

A minha família, na figura de minha avó Dona Gilda, por compreender os momentos de introspecção e ausência e pelo apoio a conclusão de mais uma etapa.

Ao Prof. Dr. Josealdo Tonholo, meu dileto orientador e amigo que muito ensinou, em aspectos profissionais e pessoais, por ter arriscado sua carreira e reputação ao abraçar um orientando de uma área tão distante, além do mais, acreditado na minha capacidade de realização, mesmo nos momentos de desânimo.

À Prof<sup>a</sup>. Dra. Sílvia Beatriz Beger Uchôa minha co-orientadora por sempre encorajar e incentivar na busca de um trabalho melhor.

Aos Professores Dr. Abel Coelho da Silva Neto, Dra. Adriana Santos Ribeiro, Dr. Fauston Fred da Silva, Dr. Henrique Fonseca Goulart e Dra. Valéria Rodrigues dos Santos Malta pelas sugestões que oportunizaram a construção desse trabalho.

A todos os professores e funcionários do IQB, aqui representados pelos Profs. Carmem Zanta, Francine Santos, Fabiane Caxico, Nivaldo e Aldir por terem a disposição, respeito e atenção com o discente de uma forma calorosa, que oportuniza a sensação de pertencimento a família que é o Instituto de Química e Biotecnologia da UFAL.

Aos caríssimos Michele Permínio e Márcio Henrique Andrade por oportunizarem o início da caminhada no mundo mirabolante da química.

Aos amigos do curso, Fabrícia e Pierre, pelos diversos momentos onde os conselhos, ensinamentos e encorajamento me permitiram concluir o trabalho.

A turma do IQB/UFAL Alice, Jacequai, Alex, Ana Júlia, Andreza, Anne, Bruno, Cantídio, Eid, Fábio, Jéssica, Leandro, Natália por proporcionarem um ambiente descontraído que contribuiu para transformar a jornada mais leve.

Ao pessoal do DQF/UFPE em especial ao Prof. Dr. Severino Alves Júnior pelos ensinamentos, inspiração e animação, além de ter sido responsável pela grande oportunidade de trabalhar e conhecer novos amigos que somaram fileiras na busca do conhecimento, meu obrigado ao Carlos, Ronaldo, Rodrigo, Alice, Gilvaldo e Fauston pelo amparo e atenção.

*“Jamais considere seus estudos como uma obrigação, mas como uma oportunidade invejável para aprender a conhecer a influência libertadora da beleza do reino do espírito, para seu próprio prazer pessoal e para proveito da comunidade à qual seu futuro trabalho pertencer”.*

**Albert Einstein**

## RESUMO

As estruturas moleculares centradas em metais, também conhecidas como MOF (Metal Organic Frameworks), constituem uma classe de compostos que tem ganhado importância na literatura, face ao melhor entendimento das propriedades de nanocompostos e o relativo aumento de potencialidade de utilização. Neste trabalho são apresentados resultados de experimentos com MOF a base de Fe, Cu, Cd, Al, Pb e Zn preparadas com o ligante 1,3,5 benzeno tricarboxilato (BTC). Foram realizados experimentos de termogravimetria analógica e de voltametria cíclica em algumas condições específicas, visando elementos que permitam avaliar a potencialidade de uso destas MOFs (Metal-BTC) em duas finalidades: armazenamento de energia (via adsorção de ácido sulfídrico) e eletrocatalise indireta (catalisador redox homogêneo). Os resultados do estudo termogravimétrico analógico, foram obtidos pela perda de massa do material saturado com H<sub>2</sub>S. Os estudos voltamétricos foram desenvolvidos em três sistemas distintos: a) imobilização de MOF em gel quitosana, b) uso de microeletrodo de pasta de óleo mineral e carvão ativo e c) uso de eletrodo de carbono vítreo com MOF dispersada em eletrólito baseado em cloreto, na presença e ausência de par redox Fe<sup>2+/3+</sup>. Os voltamogramas via de regra apresentaram ondas redox relacionadas à assinatura do metal nucleador das MOFs, com respostas particularmente destacadas para os compostos de Pb e Cd, cujo comportamento sugere potencialidade de uso como catalisador homogêneo.

**Palavras Chave:** MOF. Termogravimetria. Voltametria cíclica.

## ABSTRACT

The Metal Organic Frameworks, also called MOFs, are a new class of compounds that has gained importance in the scientific literature due the very better understanding of nanocomposites properties and the increase of opportunities for industrial used. In this thesis, results of experiments with MOFs prepared on basis of Fe, Cu Cd, Al, Pb and Zn as metallic nuclei and complexed with 1,3,5 benzene tricarboxylate (BTC). Analogic thermogravimetry experiments and cyclic voltammetry were performed under some specific conditions in order to evaluate the potential use of these MOFs type Metal-BTC for two purposes: energy storage (as adsorption of hydrogen sulfide) and indirect electrocatalysis (as homogeneous redox catalyst). The results of thermogravimetric study, based on mass loss of the material saturated with H<sub>2</sub>S. Voltammetric studies were carried out in three different systems: a) MOF immobilized on chitosan gel, b) use of paste microelectrode with mineral oil and activated carbon, c) use of a glassy carbon electrode with MOF dispersed in chloride-based electrolyte in presence and absence of Fe<sup>2+/3+</sup>. The MOFs voltammograms presented redox waves related to the signing of the MOF's metallic nuclei, with particularly detach for compounds of Pb and Cd, whose behavior suggests potential use as homogeneous catalyst.

**Keywords:** MOF. Thermogravimetry. Cyclic voltammetry.

## LISTA DE FIGURAS

|   |    |
|---|----|
| Figura 1.1 – Composição do Biogás.....  | 21 |
| Figura 2.1 – Exemplos de nanoestruturas – a) Carvão Ativado de Pinnus b) MOF..  | 26 |
| Figura 2.2 – 1,3,5 BTC.....   | 30 |
| Figura 3.1 – Cânula de vidro em U.....  | 32 |
| Figura 3.2 – Pescoço de Cisne da junta esmerilhada.....   | 33 |
| Figura 3.3 – Eletrodos com MOF imobilizados com quitosana.....  | 36 |
| Figura 3.4 – Construção de eletrodo/ Detalhe da ponteira com pasta.....   | 37 |
| Figura 3.5 – Eletrodos finalizados com fio de cobre.....  | 37 |
| Figura 3.6 – Eletrodo menor com fio de cobre.....   | 38 |
| Figura 3.7 – Estrutura para manter a pressão constante dentro do eletrodo suportado em ponteira de micropipeta.....             | 38 |
| Figura 3.8 – Molde de corte da ponteira para padronização do novo eletrodo.....   | 39 |
| Figura 4.1 – Micrografias eletrônicas de varreduras para a MOF- 1,3,5 CuBTC. Ampliação de 5000x.....                            | 42 |
| Figura 4.2 – Gráfico de EDS para a MOF - 1,3,5 CuBTC.....   | 42 |
| Figura 4.3 – Micrografias eletrônicas de varreduras para a MOF- 1,3,5 CdBTC. Ampliações de 500x (a) e de 5000x (b).....         | 43 |
| Figura 4.4 – Micrografias eletrônicas de varreduras para as MOFs (a) 1,3,5-PbBTC e (b) 1,3,5-ZnBTC                              | 43 |
| Figura 4.5 – Comparativo percentual entre o H <sub>2</sub> S adsorvido e o peso da MOF da amostra – 1 <sup>a</sup> bateria..... | 46 |

|  |    |
|--|----|
| Figura 4.6 – Comparativo percentual entre o H <sub>2</sub> S adsorvido e o peso da MOF da amostra – 2 <sup>a</sup> bateria.....  | 46 |
| Figura 4.7 – Termogravimetria manual para MOF 1,3,5 FeBTC. Aplicação de T= 100 °C, em 5 etapas totalizando 45 minutos.....   | 47 |
| Figura 4.8 – Termogravimetria manual para MOF 1,3,5 CuBTC. Aplicação de T= 100 °C, em 5 etapas totalizando 45 minutos.....   | 47 |
| Figura 4.9 – Termogravimetria manual para MOF 1,3,5 CdBTC. Aplicação de T= 100 °C, em 5 etapas totalizando 45 minutos.....   | 48 |
| Figura 4.10 – Termogravimetria manual para MOF 1,3,5 AlBTC. Aplicação de T= 116 °C, em 5 etapas totalizando 45 minutos.....  | 48 |
| Figura 4.11 – Termogravimetria manual para MOF 1,3,5 PbBTC. Aplicação de T= 116 °C, em 5 etapas totalizando 45 minutos.....  | 49 |
| Figura 4.12 – Termogravimetria manual para MOF 1,3,5 ZnBTC. Aplicação de T= 116 °C, em 5 etapas totalizando 45 minutos.....  | 49 |
| Figura 4.13 – Comparativo voltamétrico de quitosana pura e da exposta ao H <sub>2</sub> S, 100 mVs <sup>-1</sup> , 25°C, eletrodo de trabalho: fio de platina, ES: NaCl 0,1 mol.dm <sup>-3</sup> .....                   | 52 |
| Figura 4.14 – Voltamogramas do sistema Fe-BTC imobilizado em quitosana sobre platina. Condições de trabalho: 100 mVs <sup>-1</sup> , 25°C, eletrodo de trabalho: fio de platina, ES: NaCl 0,1 mol.dm <sup>-3</sup> ..... | 54 |
| Figura 4.15 – Voltamogramas do sistema Cu-BTC imobilizado em quitosana sobre platina. Condições de trabalho: 100 mVs <sup>-1</sup> , 25°C, eletrodo de trabalho: fio de platina, ES: NaCl 0,1 mol.dm <sup>-3</sup> ..... | 54 |

|  |    |
|--|----|
| Figura 4.16 – Voltamogramas do sistema Cd-BTC imobilizado em quitosana sobre platina. Condições de trabalho: 100 mVs <sup>-1</sup> , 25°C, eletrodo de trabalho: fio de platina, ES: NaCl 0,1 mol.dm <sup>-3</sup> ..... | 56 |
| Figura 4.17 – Voltamogramas do sistema Al-BTC imobilizado em Quitosana sobre platina. Condições de trabalho: 100 mVs <sup>-1</sup> , 25°C, eletrodo de trabalho: fio de platina, ES: NaCl 0,1 mol.dm <sup>-3</sup> ..... | 57 |
| Figura 4.18 – Voltamogramas do sistema Pb-BTC imobilizado em quitosana sobre platina. Condições de trabalho: 100 mVs <sup>-1</sup> , 25°C, eletrodo de trabalho: fio de platina, ES: NaCl 0,1 mol.dm <sup>-3</sup> ..... | 58 |
| Figura 4.19 – Voltamogramas do sistema Zn-BTC imobilizado em quitosana sobre platina. Condições de trabalho: 100 mVs <sup>-1</sup> , 25°C, eletrodo de trabalho: fio de platina, ES: NaCl 0,1 mol.dm <sup>-3</sup> ..... | 59 |
| Figura 4.20 – Voltamogramas do sistema Fe-BTC disperso em solução de NaCl 0,1M. Condições de trabalho: 100 mVs <sup>-1</sup> , 25°C, eletrodo de trabalho de carbono vítreo.....   | 61 |
| Figura 4.21 – Voltamogramas do sistema Cu-BTC disperso em solução de NaCl 0,1M. Condições de trabalho: 100 mVs <sup>-1</sup> , 25°C, eletrodo de trabalho de carbono vítreo.....   | 62 |
| Figura 4.22 – Voltamogramas do sistema Cd-BTC disperso em solução de NaCl 0,1M. Condições de trabalho: 100 mVs <sup>-1</sup> , 25°C, eletrodo de trabalho de carbono vítreo.....   | 63 |
| Figura 4.23 – Voltamogramas do sistema Pb-BTC disperso em solução de NaCl 0,1M. Condições de trabalho: 100 mVs <sup>-1</sup> , 25°C, eletrodo de trabalho de carbono vítreo.....   | 64 |
| Figura 4.24 – Voltamogramas do sistema Al-BTC disperso em solução de NaCl 0,1M. Condições de trabalho: 100 mVs <sup>-1</sup> , 25°C, eletrodo de trabalho de carbono vítreo.....   | 65 |

|  |    |
|--|----|
| Figura 4.25 – Voltamogramas do sistema Zn-BTC disperso em solução de NaCl 0,1M. Condições de trabalho: 100 mVs <sup>-1</sup> , 25°C, eletrodo de trabalho de carbono vítreo.....   | 67 |
| Figura 4.26 – Voltamogramas representativos do eletrodo de pasta de carvão e percentuais diferentes de óleo mineral . T= 25°C, v=100 mV/s, ES: NaCl 0,1M.....  | 69 |
| Figura 4.27 – Voltamogramas cíclicos de base (branco) para o eletrodo de pasta de óleo/CA 40:100 (m:m), em soluções de NaCl 0,1 M ou KCl 0,1 M / Fe <sup>2+/3+</sup> 1,0 mM , 25°C, 100 mV/s.....  | 71 |
| Figura 4.28 – Voltamogramas cíclicos de MOFs obtidos em NaCl 0,1M, 25°C, 100 mV/s, com eletrodo de pasta óleo/CA 40:100 (m:m). (a) Sistemas Fe, Cu e Cd-BTC. (b) Sistemas Al, Pb e Zn-BTC.....   | 72 |
| Figura 4.29 – Voltamogramas cíclicos de MOFs obtidos em KCl 0,1M em presença de 1,0mM de Fe <sup>2+/3+</sup> . 25°C, 100 mV/s, com eletrodo de pasta óleo/CA 40:100 (m:m). (a) Sistemas Fe, Cu e Cd-BTC. (b) Sistemas Al, Pb e Zn-BTC..... | 74 |
| Figura 4.30 – Voltamogramas cíclicos para Fe-BTC dispersos em (a) NaCl 0,1M e (c) KCl 0,1M em presença de 1,0mM de Fe <sup>2+/3+</sup> . 25°C, 100 mV/s, eletrodo de pasta óleo/CA 40:100 (m:m).....                                       | 75 |
| Figura 4.31 – Voltamogramas cíclicos para Pb-BTC dispersos em (a) NaCl 1,0M e (c) KCl 0,1M em presença de 1,0mM de Fe <sup>2+/3+</sup> . 25°C, 100 mV/s, eletrodo de pasta óleo/CA 40:100 (m:m).....                                       | 76 |
| Figura 4.32 – Voltamogramas cíclicos para Cd-BTC dispersos em (a) NaCl 1,0M e (c) KCl 0,1M em presença de 1,0mM de Fe <sup>2+/3+</sup> . 25°C, 100 mV/s, eletrodo de pasta óleo/CA 40:100 (m:m).....                                       | 76 |

## LISTA DE TABELAS

|   |    |
|---|----|
| Tabela 1.1 – Comparação entre combustíveis.....   | 20 |
| Tabela 1.2 – Equivalência energética.....   | 22 |
| Tabela 3.1 – Caracterização das MOFs.....   | 31 |
| Tabela 3.2 – Identificação das amostras de Fe, Cu e Cd.....   | 35 |
| Tabela 3.3 – Identificação das amostras de Al, Pb e Zn.....   | 35 |
| Tabela 4.1 – Resultados de análise elementar realizados por EDS para<br>MOF-1,3,5 CuBTC.....  | 42 |
| Tabela 4.2 – Identificação das amostras das MOFs Cu e Cd à 100°C<br>(1ª bateria).....   | 44 |
| Tabela 4.3 – Identificação das amostras das MOFs de Al, Pb e Zn à<br>116°C (2ª bateria).....  | 45 |
| Tabela 4.4 – Avaliação de perda de H <sub>2</sub> S após aplicação dos ciclos de<br>Temperatura no procedimento de termogravimetria manual<br>em temperatura constante..... | 50 |
| Tabela 4.5 – Cargas voltamétricas integradas e razão entre cargas catódicas<br>e anódicas para o sistema Fe-BTC.....  | 61 |
| Tabela 4.6 – Cargas voltamétricas integradas e razão entre cargas catódicas<br>e anódicas para o sistema Cu-BTC.....  | 63 |
| Tabela 4.7 – Cargas voltamétricas integradas e razão entre cargas catódicas<br>e anódicas para o sistema Cd-BTC.....  | 64 |
| Tabela 4.8 – Cargas voltamétricas integradas e razão entre cargas catódicas<br>e anódicas para o sistema Pb-BTC.....  | 65 |

|  |    |
|--|----|
| Tabela 4.9 – Cargas voltamétricas integradas e razão entre cargas catódicas e anódicas para o sistema Al-BTC.....  | 66 |
| Tabela 4.10 – Cargas voltamétricas integradas e razão entre cargas catódicas e anódicas para o sistema Zn-BTC..... | 67 |

## LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

|                |   |
|----------------|---|
| <b>BTC</b>     | Benzeno tricarboxílico  |
| <b>CA</b>      | Carvão Ativo  |
| <b>CAS</b>     | American Chemical Society   |
| <b>DQF</b>     | Departamento de Química fundamental   |
| <b>EA</b>      | Auxiliar  |
| <b>ER</b>      | Referência  |
| <b>ET</b>      | Trabalho  |
| <b>GHS</b>     | Sistema Harmonizado Globalmente para a Classificação e Rotulagem de Produtos Químicos (The Globally Harmonized System of Classification and Labelling of Chemicals) |
| <b>IBGE</b>    | Fundação Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística  |
| <b>IQB</b>     | Instituto de Química  |
| <b>MOF</b>     | Metal Organic Frameworks  |
| <b>ONU</b>     | Organização das Nações Unidas   |
| <b>PADETEC</b> | Parque de Desenvolvimento Tecnológico   |
| <b>PNSB</b>    | Pesquisa nacional de Saneamento Básico  |
| <b>PNUMA</b>   | Programa das Nações Unidas para o Meio Ambiente   |
| <b>RSU</b>     | Resíduos sólidos Urbanos  |
| <b>TAC</b>     | Termos de Ajustamento de conduta  |

**TGA**      Análise Termogravimétrica (Thermogravimetric analysis)

**UFAL**      Universidade Federal de Alagoas

**UFPE**      Universidade Federal de Pernambuco

## SUMÁRIO

|          |   |           |
|----------|---|-----------|
| <b>1</b> | <b>INTRODUÇÃO</b> .....                                   | <b>18</b> |
| 1.1      | Objetivos.....  | 25        |
| <b>2</b> | <b>FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA</b> .....                        | <b>26</b> |
| 2.1      | Metal-Organic Frameworks – MOF.....                       | 26        |
| 2.2      | Sobre adsorção e dessorção em MOFs.....                   | 27        |
| 2.3      | MOF's e algumas aplicações eletroquímicas.....            | 28        |
| 2.4      | Sobre o 1,3,5 BTC Ácido 1,3,5 benzeno tricarboxílico..... | 29        |
| <b>3</b> | <b>MATERIAIS E MÉTODOS</b> .....                          | <b>31</b> |
| 3.1      | Materiais.....  | 31        |
| 3.2      | Equipamentos.....   | 32        |
| 3.3      | Procedimento Experimental.....                            | 34        |
| <b>4</b> | <b>RESULTADOS E DISCUSSÃO</b> .....                       | <b>41</b> |
| 4.1      | Experimentos Exploratórios.....                           | 41        |
| <b>5</b> | <b>CONCLUSÃO</b> .....                                    | <b>77</b> |
| <b>6</b> | <b>TRABALHOS FUTUROS</b> .....                            | <b>80</b> |
|          | <b>REFERÊNCIAS</b> .....                                  | <b>81</b> |
|          | <b>APÊNDICES</b> .....                                    | <b>87</b> |

## 1 INTRODUÇÃO

Atualmente o planeta Terra possui 193<sup>1</sup> países, com mais de 7 bilhões de habitantes, que segundo Miller (apud BRAGA et al., 2005), o equilíbrio entre três elementos – população, recursos naturais e poluição – permitirá que a Terra possa continuar sua viagem.

No tocante a poluição seus efeitos podem ser distinguidos localmente, regionalmente e ainda globalmente. As primeiras duas características são facilmente identificadas com a poluição do ar, terra e água gerada em áreas de grande densidade demográfica. Entretanto, os efeitos globais começam a ganhar maior visibilidade, principalmente para sensibilização da sociedade, uma vez que os desequilíbrios gerados podem comprometer o equilíbrio do planeta (BRAGA et al., 2005).

São exemplos palpáveis, tais como a redução das geleiras e conseqüentemente aumento do nível dos mares e o aumento do buraco da camada de ozônio em decorrência do acúmulo de gases nocivos, como, por exemplo: metano (CH<sub>4</sub>), dióxido de carbono (CO<sub>2</sub>) entre outros (MACIEL, 2003).

Ao longo dos últimos quarenta anos o mundo busca uma maneira sustentável para atenuar o desgaste causado pela humanidade sobre o meio ambiente. O crescimento acelerado da população mundial é o principal motivo da utilização desenfreada dos recursos naturais, do aumento da poluição e do consumo excessivo de energia (BRAGA et al., 2005).

A busca de novas formas de energia, principalmente renováveis, possibilita a utilização de produtos descartados nessa categoria integra esta dimensão o gerenciamento dos resíduos sólidos urbanos (RSU) (FELLENBER, 1980).

A Lei 12.305 de 2 de agosto de 2010, que instituiu a política nacional de resíduos sólidos, busca atender esta demanda, em seu Art. nº 7, Dos objetivos, inciso II, que trata da não geração, redução, reutilização, reciclagem e tratamento dos resíduos sólidos, bem como disposição final ambientalmente adequada dos rejeitos (BRASIL, 2010).

A preocupação com os RSUs, segundo Fellenberg (1980), vão além da estética, caracterizando o problema do RSU em três tipos de problemas decorrentes do acúmulo de lixo:

---

<sup>1</sup> Números de países membros da Organização das Nações Unidas (ONU).

- 1) diminuição do espaço útil disponível: o volume dos resíduos sólidos para cada tonelada é de 4 a 5 m<sup>3</sup>. Atualmente o Brasil produz 183 488 ton/dia, o que se traduz em 733.952 a 917.440 m<sup>3</sup>, equivale dizer que mais de 430 Baías de Guanabara, no Rio de Janeiro, para comportar o lixo produzido em um único dia no país (FELLENBERG, 1980; INSTITUTO BRASILEIRO DE GEOGRAFIA E ESTATÍSTICA, 2008; SEWELL, 1978);
- 2) ameaça direta à saúde por agentes patogênicos: restos de cozinha e o lixo doméstico em geral. Ocorre a contaminação por uma variedade de bactérias, incluindo as patogênicas, além de atrair insetos e roedores disseminando doenças como febre tifóide, cólera, antraz, peste bubônica, entre outras (FELLENBERG, 1980; SEWELL, 1978);
- 3) danos indiretos à saúde, por causa do comprometimento do ar e das águas subterrâneas: por meio da decomposição da matéria orgânica presente no lixo, onde a fração líquida do processo de decomposição pode percolar, contaminando os mananciais; quanto à fração gasosa, é composta por gases que contribuem para o efeito estufa e a degradação da camada de ozônio (BRAGA et al., 2005; FELLENBERG, 1980; MACIEL, 2003; SEWELL, 1978).

No Brasil, no final da década de 80, praticamente não existiam aterros sanitários. Ao longo de 20 anos houve um crescimento de mais de 2.500%. Evidentemente que com a conscientização ambiental da população, além da atuação do Ministério Público, com a promulgação da Constituição de 1988, com os Termos de Ajustamento de Conduta (TAC), os municípios tiveram que se adequar à nova realidade (CAVICHIOLO, 2007).

Com 5.564 municípios, o país possui atualmente quase 30% deles com aterros sanitários que, segundo a Pesquisa Nacional de Saneamento Básico (PNSB), produzem cerca de 167.636 toneladas de resíduos por dia. Considerando que, a fração orgânica do RSU equivale a 45% desse valor, têm-se 75.436,20 toneladas de material orgânico para produção de chorume e biogás por dia (MACIEL, 2009).

Para cada tonelada do material orgânico do lixo seriam produzidos experimentalmente 100 m<sup>3</sup> de CH<sub>4</sub>; equivale dizer que, por dia, estaria sendo desperdiçados 7,5 milhões de m<sup>3</sup> de biogás, capazes de gerar 8.629,9 MW de

energia elétrica, equivalente a duas vezes a energia gerada pelo complexo hidroelétrico de Paulo Afonso (BARREIRA, 1993; MACIEL, 2009).

As possíveis utilizações dos RSU's vão além da questão ambiental, perpassam as fronteiras sociais e financeiras, sendo encarado como “novo” recurso capaz atender as demandas propostas pelo PNUMA (Programa das Nações Unidas para o Meio Ambiente) da ONU (Organização das Nações Unidas) que buscam a sustentabilidade do planeta. Os resíduos geradores de rejeitos que podem ser utilizados como componente da matriz energética mundial, para entender os desafios existentes para a exploração do biogás, que vão do custo da biomassa e a eficiência energética de sua cadeia produtiva (CORTEZ et al., 2008).

Em um simples comparativo desenvolvido por Souza (2006) permite a identificação do poder de energético do biogás/metano se comparados com os combustíveis mais utilizados, ver Tabela 1.1.

**Tabela 1.1 – Comparação entre combustíveis**

| COMBUSTÍVEL                           | BIOGÁS*          | METANO           | ÁLCOOL  | GASOLINA |
|---------------------------------------|------------------|------------------|---------|----------|
| QTDE                                  | 1 m <sup>3</sup> | 1 m <sup>3</sup> | 1 LITRO | 1 LITRO  |
| CALOR LIBERADO (kJ)                   | 23.400           | 36.000           | 19.812  | 32.486   |
| MASSA ESPECÍFICA (kg/m <sup>3</sup> ) | 1,2              | 0,72             | 809     | 739      |
| PODER CALORÍFICO INFERIOR (kJ/kg)     | 19.500           | 50.000           | 24.490  | 43.960   |

Fonte: Adaptado de Souza, 2006.

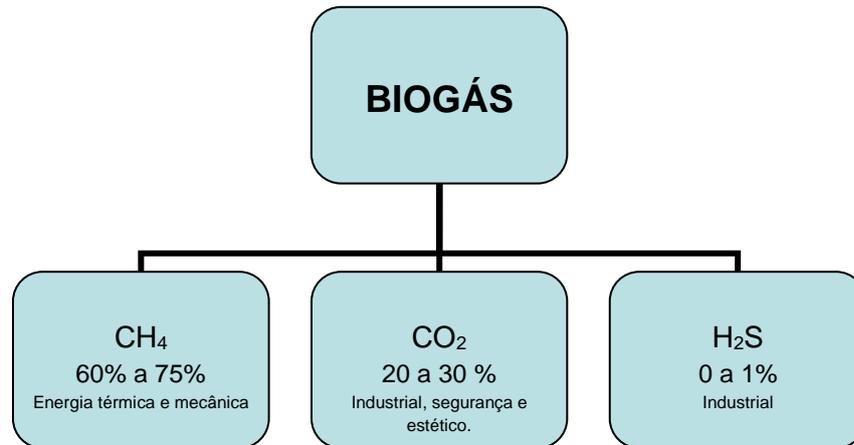
Nota: \* BIOGÁS COM 65% DE METANO

A energia liberado do biogás é menor que o do metano puro, isto se deve a presença de impurezas em sua composição, que não são substâncias combustíveis, prejudicando o processo de queima por absorverem parte da energia gerada. Quanto maiores as concentrações de impurezas, menor será o poder calorífico (GARCILASSO, 2006).

Os produtos finais da biodegradação anaeróbia, segundo Castilhos Júnior (2003) são CH<sub>4</sub>; CO<sub>2</sub>, NH<sub>4</sub>, H<sub>2</sub>S, H<sub>2</sub>O e sulfetos dos metais presentes na fração orgânica digerida.

A indústria utiliza diversos desses produtos resultantes da digestão anaeróbia, na Figura 1.1 há indicação dos principais componentes, os percentuais e sua utilização econômica.

**Figura 1.1 – Composição do Biogás**



Fonte: Adaptado de Maciel, 2009.

O dióxido carbônico possui diversas aplicações. No campo industrial pode-se citar sua utilização em sistemas de refrigeração em estabelecimentos comerciais e residenciais (USO DO CO<sub>2</sub>, 2009); como também acelerar a produção de fabricação de queijos (PAULA; CARVALHO, [2011?]); além de ser utilizado para a fabricação de lentes fotocromáticas (PINHEIRO; SANTOS, 2004).

Mesmo sendo um participante de pequena proporção, o H<sub>2</sub>S aparece nas leituras como traço, representada por partes por milhão (ppm), causa diversos danos as instalações produtoras de petróleo e gás natural, além das plantas de utilização de biogás. Suas propriedades corrosivas, em solução aquosa ou em misturas gasosas, podem ser tóxico mesmo em pequenas concentrações. O biogás contém entre 1% a 5% de H<sub>2</sub>S; já no gás natural pode conter traço em ppm até 20% de H<sub>2</sub>S (GONÇALVES, 2007; HAMON et al., 2011; SOUZA, 2010).

Há ainda a possibilidade de utilizar o H<sub>2</sub>S como combustível em biocélulas, possibilidade apresentada por Calvo (2010), uma vez que o sulfeto de hidrogênio é inflamável e capaz de liberar uma grande quantidade de energia (GUIMARÃES, 2006).

Dois fatores devem ser levados em consideração quanto à produção do biogás: ambiental e energética.

Na questão ambiental a liberação do biogás na atmosfera proveniente de resíduos sólidos urbanos – RSU, rurais e industriais contribui para a redução das geleiras, conseqüente aumento do nível dos mares, e ainda o aumento do buraco da camada de ozônio em decorrência do acúmulo de gases nocivos, como, por

exemplo: metano (CH<sub>4</sub>), dióxido de carbono (CO<sub>2</sub>) entre outros (BRAGA et al., 2005; FELLEBERG, 1980; MACIEL, 2003; SEWELL, 1978).

Quanto ao ponto energético, o crescimento populacional e aumento da produção industrial exigem cada vez mais a oferta de energia. Como o biogás é rico em metano poderá ser uma componente importante para as energias renováveis que se inserem na matriz energética brasileira. Perspectivas de utilização do biogás como fonte energética, são apresentadas nas Tabelas 1.1 e 1.2 indicando a potencialidade do biogás quanto à equivalência energética entre os combustíveis.

**Tabela 1.2 – Equivalência energética**

| <b>Combustíveis</b> | <b>1 m<sup>3</sup> de biogás equivale a:</b> |
|---------------------|--|
| Gasolina            | 0,613 litros                                 |
| Gás de cozinha      | 0,454 litros                                 |
| Lenha               | 1,536 kg                                     |
| Álcool hidratado    | 0,790 litros                                 |
| Eletricidade        | 1,428 kw                                     |
| Carvão Mineral      | 0,740 kg                                     |
| Carvão Vegetal      | 0,800 kg                                     |

Fonte: Adaptação de Barrera, 1993 e Garcilasso, 2006.

Ainda na temática energética, como parâmetro da potencialidade da biomassa serão utilizados somente os RSU. Atualmente o Brasil produz mais de 180 mil ton/ dia, o que se traduz segundo Maciel (2009), que em cada tonelada do material orgânico do lixo seriam produzidos de 200 a 207 m<sup>3</sup> de CH<sub>4</sub>; utilizando-se a média dos valores, equivale dizer que, por dia, estariam sendo desperdiçados mais de 43 milhões de m<sup>3</sup> de CH<sub>4</sub> por dia, capazes de gerar quase 62.000 MW de energia elétrica por dia, representaria 81% da produção da hidrelétrica de Xingó que é de 75.888 MW/dia (BARREIRA, 1993; COMPANHIA HIDRELÉTRICA DO SÃO FRANCISCO, 2013; INSTITUTO BRASILEIRO DE GEOGRAFIA E ESTATÍSTICA, 2008; MACIEL, 2009).

Para viabilizar sua utilização vários autores indicam a possibilidade da utilização do biogás como fonte de energia renovável, pois qualquer resíduo orgânico é passível de transformar-se em combustível limpo. Entretanto a eficiência desse gás é limitada pela quantidade de impurezas que dificultam a queima do metano de forma plena, basta comparar o calor liberado do biogás com o metano

puro, 23.400 kJ e 36.000 kJ respectivamente. (POMPERMAYER; PAULA JÚNIOR, 2000; SIRIPORNAKACHAI; SUCARITAKUL, 2007; SOUZA, 2006).

O biogás apresenta diversos constituintes com a implantação do processo de purificação seria aumentado o seu poder calorífico, o procedimento de retirada das impurezas será focado no H<sub>2</sub>S apesar de representar uma pequena proporção no volume total do gás, possui alto teor de toxicidade, por ser mais denso que o ar, e possuir o poder de corrosão significativo de metais expostos reduzindo a vida útil dos equipamentos utilizados na extração ou na geração de energia (AROCA et al., 2007; GUIMARÃES, 2006; SZARBLEWSKI; SCHINEIDER; MACHADO, 2012).

Para Aroca et al. (2007) os processos industriais, petroquímicos, estações de tratamento de esgoto, produção de alimentos e decomposição de matéria orgânica são responsáveis pela produção do H<sub>2</sub>S e conseqüentemente a causa da corrosão e odor desagradável nas proximidades das plantas de produção.

Existem vários processos para filtração do biogás, os princípios mais comuns são os: químico, biológico e físico. O primeiro pode utilizar a absorção com substâncias químicas, por meio da transferência de massa que se apresenta pela diferença de concentração entre os meios presentes, tendendo ao equilíbrio da transferência. No processo de absorção química, o gás é transferido para um líquido de baixa volatilidade, esse sistema é estruturado em colunas de recheio, de pratos ou de nebulização, requerendo um pouco espaço para sua realização (FRARE; GIMENES; PEREIRA, 2009; SOUZA, 2010; SZARBLEWSKI; SCHINEIDER; MACHADO, 2012).

O processo biológico de tratamento de efluentes gasosos normalmente utiliza espécies microbianas que são inoculadas em materiais de substrato, onde estes favorecem a sua multiplicação e a criação de biofilme que utiliza espaço da coluna onde há a degradação e/ou incorporação de impurezas orgânicas ou não. São três técnicas mais usuais: os biolavadores, biopercoladores e os biofiltros (SZARBLEWSKI; SCHINEIDER; MACHADO, 2012). Exemplificados por Aroca et al. (2007) e tratamento com lodo ativado como Prado e Campos (2008), Souza (2010).

Já o processo de separação físico por adsorção os efluentes líquidos e/ou gasosos, denominado adsorvato, são retirados por forças físicas, adsorção física, na superfície de um sólido, chamado adsorvente. A adsorção física possui uma fraca interação molecular entre adsorvato e o adsorvente por meio de ligações de Van der Waals (SZARBLEWSKI; SCHINEIDER; MACHADO, 2012).

Apesar de não ser um processo seletivo de gases para purificação e ainda gerar resíduos pela não regeneração do adsorvente, o método de adsorção possui custo, segundo Szarblewski, Schineider e Machado (2012), moderado sem contar que é um sistema simples de utilização, além de trabalhar de forma composta ou em série. (GARCILASSO, 2006; LI, 2008).

No entanto, o procedimento de adsorção de gases ganha outra dimensão com a possibilidade de utilização dos polímeros de coordenação. Abre-se um novo campo da ciência, onde a atuação das leis Newtonianas não se aplica mais, pois as interações moleculares ganham outros contornos no mundo nanométrico, podendo gerar produtos de interesse comercial, além de possibilitar a melhoria de tecnologias existentes (DURÁN; MATTOSO; MORAIS, 2006; TOMA, 2009).

Devido às múltiplas utilizações os polímeros de coordenação transformaram nos últimos anos um dos campos mais produtivos da Química, mundialmente conhecidas como MOF (Metal-Organic Framework). São uma classe de materiais microporosos cristalinos, muito promissores pelo uso de um conjunto de princípios bem estabelecidos pela química de coordenação (ZHOU; KITAGAWA, 2014).

Com base nas geometrias dos ligantes orgânicos e modos de coordenação dos íons metálicos inorgânicos ou aglomerados de íons metálicos, suas estruturas podem ser construídas de acordo com a necessidade. Uma das grandes características das MOF é sua alta porosidade por possuir áreas superficiais internas incrivelmente elevadas chegando até 90% do volume livre, as quais desempenham diversas aplicações funcionais, tipicamente em armazenamento de gases, adsorção de gases e vapores, detecção, transporte de medicamentos entre outras destinações (ZHOU; KITAGAWA, 2014; KUPPLER et al., 2009).

Dentre as diversas áreas de atuação das MOF's, o presente trabalho está direcionado em uma fase de transição entre a Eletroquímica e a reatividade química, onde os aspectos da adsorção e dessorção foram prospectados por meio da investigação gravimétrica e eletroquímica de MOF's com ácido 1,3,5 benzeno tricarbóxico (BTC) e seus produtos de adsorção com ácido sulfídrico.

Para o desenvolvimento desse estudo foram utilizados 6 (seis) MOF's com metais diferentes, são elas: Fe, Cu, Cd, Al, Pb e Zn. Todas foram sintetizadas eletroquimicamente no Laboratório de Terras Raras do Departamento de Química Fundamental da Universidade Federal de Pernambuco.

Para realização do trabalho foram utilizadas técnicas gravimétricas para análise de adsorção e dessorção das amostras expostas ao ácido sulfídrico – H<sub>2</sub>S, por ser um gás altamente corrosivo e não existir equipamentos disponíveis e resistentes ao processo de corrosão, todos os procedimentos foram realizados manualmente. Os voltamogramas foram possíveis com a utilização do potenciostato, bem como para a realização da voltametria cíclica onde identificou as possíveis reações existentes por meio dos comparativos entre as baterias de eletrodos. Além das interações existentes entre as estruturas das MOFs e o gás sulfídrico (H<sub>2</sub>S).

## 1.1 Objetivos

Visto o exposto o presente trabalho propõe investigar o comportamento das MOF's com ácido 1,3,5 benzeno tricarboxílico (BTC) e seus produtos de adsorção com ácido sulfídrico por meio da termogravimetria e da eletroquímica.

Os objetivos específicos concebidos para a realização do trabalho foram:

- Prospectar o mecanismo de adsorção e dessorção das MOFs estudadas;
- Caracterizar as amostras por meio da micrografia de varredura eletrônica;
- Explorar as relações existentes entre a termogravimetria e a eletroquímica no tocante as estruturas metalorgânica disponíveis.

Com intuito de sistematizar o conteúdo do trabalho, a tese esta dividida em:

- Fundamentação teórica: Introdução as MOFs;
- Materiais e Métodos: Sequenciamento metodológico do trabalho;
- Resultados e Discussão: Apresentação dos resultados obtidos pelos diversos métodos utilizados na tese;
- Conclusão: Fechamento do trabalho onde são apresentados de forma sintética os resultados obtidos;
- Perspectivas futuras: sugestões para novas oportunidades de trabalho.

## 2 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

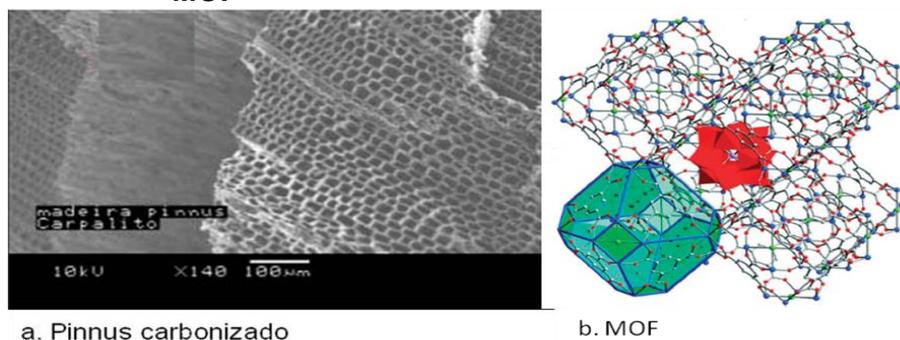
### 2.1 Metal-Organic Frameworks – MOF

Segundo Rowsell e Yaghi (2004) há uma infinidade de íons metálicos ligados por espécies moleculares, estes compostos tem sido denominados de várias formas: estruturas metal-orgânicas, polímeros de coordenação, materiais híbridos orgânico-inorgânico e análogos zeólitos orgânicos, sendo o termo polímero de coordenação o mais nebuloso, já que ele simplesmente indica conexão do prolongamento dos monômeros de metal com os ligantes, através de ligações de coordenação sem a preocupação com a estrutura final ou morfologia (ROWSELL; YAGHI, 2004).

Para que um sólido seja denominado de Metal-Organic Frameworks (MOFs) deve possuir uma ligação forte proporcionando robustez, ligando unidades que estão disponíveis para modificação de síntese orgânica e ainda uma estrutura geométrica bem definida e altamente cristalina. Um resultado interessante desta coleção cada vez maior de estruturas cristalinas é a oportunidade de desconstruir sua complexidade muitas vezes confusa e procurar tendências em conectividade (KUPPLER et al., 2009; ROWSELL; YAGHI, 2004).

Um comparativo entre os itens a e b da Figura 2.1, na primeira mostra que são percebidos as estruturas dos poros originados da matéria orgânica carbonizada, possuindo formatos retangulares, entretanto, são diferentes entre si. Já na segunda, percebe-se uma estrutura organizada e simétrica (CAPOBIANCO; COUTINHO; LUENGO, 2004; ZHU; XU, 2014).

**Figura 2.1 – Exemplos de nanoestruturas – a) Carvão Ativado de Pinnus b) MOF**



Fonte: Adaptado de Capobianco, Coutinho e Luengo, 2004 ; Zhu e Xu, 2014.

Segundo Kuppler et al. (2009) para essa finalidade é necessário formar a MOF com a topologia desejada, e em seguida adicionar o grupo funcional para

modificar a propriedade de superfície e a geometria dos poros. Existem macroporos com aberturas superiores a 500 Å, mesoporos espaços entre 20 e 500 Å e finalmente os nanoporos com menos de 20 Å que possuem fortes interações entre as moléculas de gás e as paredes dos poros o que os torna bons candidatos para aplicações de armazenamento de gás, de separação de gás e ainda a geração de energia limpa (BLANCO-BRIEVA et al., 2011; COSOLI et al., 2008; HOSSEINI et al., 2013; KUPPLER et al., 2009; LI, 2008; MARTINS et al., 2007; SANTOS; LONGO, 2007; SILVA, 2010, SILVA et al., 2007).

Para Morozan e Jaouen (2012) além das citadas anteriormente, as MOF 's possuem importante papel no armazenamento de energia e conversão com os supercapacitores, baterias e células de energia, podendo ser utilizadas inclusive como inibidores de corrosão (MOROZAN; JAOUEN, 2012).

## **2.2 Sobre adsorção e dessorção em MOFs**

As características de alta porosidade/alta área superficial desta categoria de compostos (nanoestruturados) propicia o estudo e a compreensão de processos de adsorção e dessorção. Para tal, serão apresentados aspectos necessários para a compreensão do fenômeno.

Segundo Ruthven (apud AMORA JÚNIOR et al., 2007) a adsorção consiste na concentração de um ou mais componentes de um fluido, gasoso ou líquido em uma região interfacial sólido-fluido. Atkins (1997) simplifica o entendimento como a ligação das partículas a uma superfície.

O adsorvato é a substância que é adsorvida, para o trabalho o gás sulfídrico ( $H_2S$ ), e o adsorvente é o que adsorve, no caso específico as MOFs.

O processo de adsorção pode ser dividido em dois tipos: químico e físico. O primeiro processo, também denominado quimiossorção, indica a formação de uma ligação entre o adsorvato e o adsorvente. Já a adsorção física ou fisissorção envolve apenas interação intermoleculares de atração (ROCHA, 2011).

De acordo com Atkins (1997) o processo de adsorção pode ser medido por meio da entalpia de adsorção, que possuem valores típicos na faixa de 20 kJ/mol, pois a entalpia da fisissorção é insuficiente para o rompimento das ligações químicas.

Segundo Bretschneider e Kurfurst (apud ROCHA, 2011) há a cobertura da superfície do adsorvente por meio de ligações elétricas, onde ocorre o compartilhamento de elétrons como, por exemplo, as ligações por van der Waals. Possibilita caracterizar um evento de alta reversibilidade onde oportuniza a recuperação do adsorbato, que no caso específico é o  $H_2S$ .

Os materiais para a adsorção seletiva de gás são escolhidos com base em dois critérios principais: a capacidade de adsorção do adsorvente; e a seletividade do adsorvente para um adsorbato. Estas propriedades são determinadas pela composição química e estrutura do adsorvente, bem como o equilíbrio da pressão e da temperatura durante a adsorção (KUPPLER et al., 2009; ROCHA, 2011).

Outro aspecto de deve se considerado no processo de adsorção é a exclusão de dimensão que é resultante do tamanho e forma dos poros de enquadramento pelo efeito chave-fechadura. Vale ressaltar que os dois mecanismos de adsorção, quimiossorção e fiossorção são capazes de trabalhar de forma independente, bem como de forma cooperativa (KUPPLER et al., 2009).

A remoção de  $H_2S$  a partir do biogás da gaseificação da biomassa é de grande interesse em sua utilização, especialmente, nos processos de produção de hidrogênio. O  $H_2S$  é particularmente poluente nocivo e pode causar corrosão e danos ao metal de transição utilizado em células de combustível (HAMON et al., 2011).

São compostos de enxofre presentes em gases, geralmente removidas por técnicas de absorção de gás-líquido em soluções aquosas. Estes processos necessitam de muita energia e ainda as soluções aquosas possuem vida útil muito pequena. Perspectivas energeticamente viável surgem com a adsorção por pressão variável, sendo o ponto crucial a seleção de material adsorvente, que reúne alta capacidade de adsorção e boa capacidade de separação tendo uma regeneração completa com baixo custo de energia (HAMON et al., 2011).

### **2.3 MOFs e algumas aplicações eletroquímicas**

Dentre vários métodos de varredura potencial, a voltametria cíclica demonstra sua eficiência para conhecer a eletroatividade de compostos, investigar as reações químicas acopladas e estudar superfícies de eletrodos. A técnica permite informações a respeito da reversibilidade eletroquímica e termodinâmica de um

sistema. Na eletroquímica, a voltametria cíclica por definição envolve a transferência e guarda de elétrons na interface do eletrodo-eletrólito (BRETT, A.; BRETT, C., 1996; MORAZON; JAOUEN, 2012; QUINTINO, 2003).

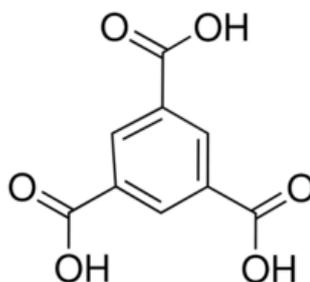
Frequentemente, o processo de varredura potencial utiliza uma célula com três eletrodos: Trabalho (ET), Referência (ER) e Auxiliar (EA). Todos são imersos em solução ao mesmo tempo. A reação de interesse ocorre no ET, o potenciostato aplica um potencial que varia continuamente com o tempo, resultando em reações de oxireduções. O ET pode ser composto por diversos materiais, por exemplo: prata, cobre, platina, níquel, carbono, ouro, entre outros. O EA é responsável pela manutenção da corrente necessária a continuidade da reação. Já o ER tem como finalidade a verificação do potencial do ET (QUINTINO, 2003).

Segundo Hosseini et al. (2013) existem várias pesquisas para a fabricação de novos eletrodos modificados com diversos materiais inclusive estruturas nanoparticuladas que sejam sensíveis eletroquimicamente. Em geral, a grande versatilidade das MOFs com alta porosidade, oportunizando a seletividade de diversos materiais conforme a necessidade. Estas características as tornam um candidato ideal para preparar eletrocatalisadores em fase sólida com base em nanopartículas metálicas (HOSSEINI et al., 2013).

De outro lado, existem poucas informações da interação eletroquímica das MOFs com compostos diversos, bem como o estudo de possíveis aplicações, que estão em estágios iniciais (FERNANDES, et al., 2013; HOSSEINI et al., 2013). Como exemplo, Jia et al. (2013) descrevem que a MOF de cobre é estável durante as reações eletroquímicas e pode ser reutilizada pelo menos quatro vezes indicando um significativo avanço no campo da eletroquímica em conjunto com as MOFs.

## **2.4 Sobre o 1,3,5 BTC – Ácido 1,3,5 benzeno tricarboxílico**

O ácido 1,3,5 benzeno tricarboxílico – 1,3,5 BTC, possui classificação pela American Chemical Society pelo número CAS: 554-95-0, é composto por um anel benzênico ligados a três grupos carboxila nas posições 1, 3 e 5. Possui a fórmula geral  $C_9H_6O_6$  e um peso molecular de 210,14 g/mol, também conhecido como ácido trimésico (SIGMA ALDRICH, 2014<sup>(a)</sup>). Possui estrutura representada na Figura 2.2.

**Figura 2.2 – 1,3,5 BTC**

Fonte: <http://www.sigmaaldrich.com/catalog>.

Dentro das propriedades físico-químicas o BTC, observa-se a cor bege e sua comercializado em pó. Possui o ponto de fusão superior a 300 °C, outros dados como por exemplo pH, odor, ponto de ebulição, inflamabilidade, hidrossolubilidade, não estão disponíveis. O mesmo ocorrendo quanto à estabilidade e reatividade a única exceção são os materiais incompatíveis onde há indicação dos agentes oxidantes fortes (SIGMA ALDRICH, 2014<sup>(b)</sup>).

Com base no Sistema Harmonizado Globalmente para a Classificação e Rotulagem de Produtos Químicos (GHS – The Globally Harmonized System of Classification and Labelling of Chemicals) o BTC está classificado na categoria 2 para irritação cutânea, dentro de uma escala de 1 a 5, sendo que do tipo 1 é considerada a mais severa, o qual os danos são reversíveis. Para irritação, ocular categoria, 2A indica que as lesões são reversíveis até 21 dias (ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DA INDÚSTRIA QUÍMICA, 2005).

### 3 MATERIAIS E MÉTODOS

#### 3.1 Materiais

- Ácido Sulfídrico – preparado imediatamente antes do uso em um erlenmeyer ou kitasato, a partir de ácido sulfúrico (20 mL) e pedras de sulfeto de ferro lixadas, cada pedra pesando cerca de 4-6 g. Vedando o frasco com uma junta de vidro esmerilhada possuindo uma saída modificada tipo “pescoço de cisne”, conectado a uma mangueira de silicone, visando evitar ejeção de vapor de H<sub>2</sub>S;
- Ácido Sulfúrico, Vetec, PA, 98%;
- Carvão Ativado (CA) em Pó, Dinâmica, PA;
- Cloreto de Sódio, Dinâmica, PA, 99%;
- MOFs – foram utilizadas 6 MOFs distintas, todas produzidas e cedidas pelo Prof. Gilvaldo Gentil, do Laboratório de Terras Raras pertencente ao Departamento de Química Fundamental do Universidade Federal de Pernambuco, com as seguintes características apresentadas na Tabela 3.1. A caracterização microscópica de algumas desta MOFs será apresentada ao final da seção.

**Tabela 3.1 – Caracterização das MOFs**

| MOF         | Composição  | Observações  |
|-------------|---|--|
| 1,3,5 AIBTC | Alumínio benzeno-1,3,5-tricarboxilato   | • Possui cor cinza claro.  |
| 1,3,5 CdBTC | Cádmio benzeno-1,3,5-tricarboxilato   | • Possui cor verde claro.  |
| 1,3,5 CuBTC | Cobre benzeno-1,3,5-tricarboxilato; HKUST-1<br>Comercializado pela sigma Aldrich como Basolite C300 | • Possui cor azul, variando do escuro para o claro de acordo com a quantidade de água adsorvida; menos água azul escuro, mais água azul claro. |
| 1,3,5 FeBTC | Ferro benzeno-1,3,5-tricarboxilato<br>Comercializado pela sigma Aldrich como Basolite F300          | • Possui cor marrom.   |
| 1,3,5 PbBTC | Chumbo benzeno-1,3,5-tricarboxilato   | • Possui cor branco gelo.  |
| 1,3,5 ZnBTC | Zinco benzeno-1,3,5-tricarboxilato  | • Possui cor branco neve.  |

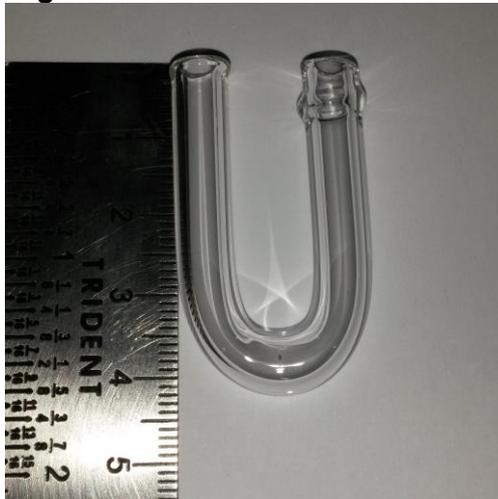
Fonte: Autor.

- Óleo Mineral, Dauf, 100%;
- Sulfeto de ferro II, Dinâmica, PA em pedras;
- Quitosana purificada e triturada, cedidas pela empresa Polymar, integrante do Parque de Desenvolvimento Tecnológico – PADETEC;

### 3.2 Equipamentos

Cânulas de vidro em U – foram especialmente desenhadas e construídas nas oficinas de hialotecnia da UFAL para os experimentos de gravimetria, conforme modelo apresentado na Figura 3.1.

**Figura 3.1 – Cânula de vidro em U**



Fonte: Autor.

Pescoço de Cisne – desenvolvido e construídos nas oficinas de hialotecnia da UFAL, para a produção do ácido sulfídrico, conforme modelo apresentado na Figura 3.2, na página seguinte.

**Figura 3.2 – Pescoço de Cisne da junta esmerilhada**



Fonte: Autor.

Nos estudos gravimétricos utilizou-se uma estufa SP Labor, com capacidade de 100 L contendo um indicador analógico de temperatura, no entanto, o controle de temperatura foi realizado com um dispositivo externo de termopar ferro-constantan acoplado a um alicate multímetro/amperímetro marca ICEL, modelo AD 8200.

Nos estudos eletroquímicos utilizou-se o potenciostato Autolab 30, com módulo de análise de frequência (FRA) acoplado. Como eletrodos foram utilizados o eletrodo de trabalho, um fio de platina; como referência, outro fio também de platina e como auxiliar um fio de prata.

As micrografias eletrônicas por varredura foram obtidas num equipamento HITACHI Tabletop SEM: TM-3000, utilizando energias de 5 ou 15 kV, nos modos de iluminação lateral (shadow), frontal (topo) ou misto (compo). As imagens foram obtidas sem metalização, com as amostras fixadas sobre um suporte de alumínio (30 mm), aderidas com pastilhas de pelco-tabs (10 mm) ou fita adesiva de cobre dupla face. As análises de espectroscopia de dispersão de Raios X foram realizadas no equipamento SwiftED 3000 X-Ray Microanalysis da Oxford, acoplado ao MEV Hitachi TM3000. Foram utilizadas energias de 5 ou 15 kV, com tempo de aquisição de 60 segundos, escolhendo pontos ou regiões de análise a partir das imagens MEV, a distância de trabalho foi de 10.100 um e filamento de 1750 mA. A análise elementar foi feita com escolha dos elementos correlacionados com a amostra. Este equipamento está instalado junto ao Instituto de Física da UFAL. Alternativamente foi utilizado um MEV Shimadzu SS-550, com EDS acoplado, disponível na UFPE, para as amostras de chumbo e zinco.

Balança de precisão da marca Mettler, modelo AE240. As medidas foram realizadas com 5 casas decimais após a vírgula.

### 3.3 Procedimento experimental

O experimento gravimétrico visa estudar a estabilidade de cada MOF, ou da sua ligação com ácido sulfídrico, quando submetida um programa de temperatura com tempo. A opção pela realização dos experimentos de termogravimetria pela operação manual se deu em função das limitações experimentais dos equipamentos automatizados disponíveis na UFAL e UFPE para TGA, que não aceitam o uso de espécies agressivas como o ácido sulfídrico. Assim, optou-se por realizar o procedimento manual, contando com estufa de secagem e balança de precisão.

#### a) Termogravimetria em temperatura constante

Neste experimento foram utilizadas as cânulas curvas em formato U, mantidas na posição vertical, suportadas em pequenos béqueres de vidro. Cada cânula recebeu uma quantidade de MOF virgem, da ordem de 10 mg, pesadas em balança de precisão, sendo todos os estudos realizados em triplicata.

Cada uma das cânulas foi submetida à passagem de fluxo de ácido sulfídrico por 2 minutos ao  $H_2S$ , sem o monitoramento da pressão ou fluxo, exceto uma unidade de controle para cada MOF estudada. Cada amostra foi pesada 6 vezes sequencialmente, intercaladas com exposição ao calor da estufa por tempo definido, seguida por resfriamento em dissecador de vidro, conforme detalhamento a seguir. No total foram realizadas 864 pesagens de material em balanças com precisão de 0,00001 g.

Os experimentos foram divididos em duas baterias, a saber:

- 1<sup>o</sup> bateria: Constituída pelas MOFs de Fe, Cu e Cd. Foi submetida a 5 etapas totalizando 45 minutos a temperatura de 100 °C. Nas etapas 1<sup>o</sup> e 3<sup>o</sup> as amostras foram expostas por 5 minutos, as 2<sup>o</sup> e 4<sup>o</sup> por 10 minutos e a última por 15 minutos a mesma temperatura de 100 °C.
- 2<sup>a</sup> bateria: Constituída pelas MOFs de Al, Pb e Zn. Foi submetida a uma temperatura de 116 °C, permanecendo as mesmas 5 etapas e os tempos idênticos à 1<sup>a</sup>. bateria, conforme Tabelas 3.2 e 3.3.

**Tabela 3.2 – Identificação das amostras de Fe, Cu e Cd**

| BATERIA        | FeBTC | CuBTC | CdBTC |
|----------------|-------|-------|-------|
| 1 <sup>a</sup> | A1    | B1    | C1    |
|                | A2    | B2    | C2    |
|                | A3    | B3    | C3    |
|                | AC*   | BC*   | CC*   |

Fonte: Autor.

**Tabela 3.3 – Identificação das amostras de Al, Pb e Zn**

| BATERIA        | AlBTC | PbBTC | ZnBTC |
|----------------|-------|-------|-------|
| 2 <sup>a</sup> | D1    | E1    | F1    |
|                | D2    | E2    | F2    |
|                | D3    | E3    | F3    |
|                | DC*   | EC*   | FC*   |

Fonte: Autor.

Nota: C\* são de controle não receberam H<sub>2</sub>S.

Após as medidas foram plotados os gráficos de massa em função do tempo de exposição para cada amostra, em temperatura constante, permitindo a elaboração do perfil de estabilidade temporal de cada amostra de MOF/H<sub>2</sub>S.

#### b) Estudo voltamétrico da MOF imobilizada em quitosana

No estudo voltamétrico com MOF imobilizada em quitosana, foram construídos eletrodos a partir de pipetas de Pasteur. Nestes eletrodos eram empregadas pastas maceradas, quantidades pré-determinadas de MOF com quitosana, que foram inseridas nos tubos conforme Figura 3.3, onde esta massa ficava em contato direto com um fio de platina de diâmetro de 0,05 mm. Foram utilizadas seis MOFs (FeBTC, CuBTC, CdBTC, AlBTC, PbBTC e ZnBTC). Cada composição de MOF gerou dois eletrodos, sendo o primeiro composto por MOF pura com quitosana e o segundo elaborado com a MOF exposta ao H<sub>2</sub>S e posteriormente adicionada a quitosana para imobilização na pipeta, usada como suporte eletródico. As pipetas de Pasteur utilizadas possuem um diâmetro de 7,1 mm, com altura máxima de 1,5 cm de preenchimento na região de cone, com massa total utilizada de 5 mg para todas as amostras.

O substrato preparado para inserção nos eletrodos foi elaborado em duas proporções 1:1 e 1:10 (m:m; MOF:quitosana).

Uma vez inseridos no tubo de suporte, os eletrodos preparados foram preenchidos com uma solução de NaCl 0,10 mol.dm<sup>-3</sup>, vedados com Parafilm M® e mantidos na posição vertical por 7 dias, de forma a permitir a hidratação e

estabilização. Os voltamogramas foram obtidos em uma cela de vidro de 10 mL, preenchidas com 5,0 mL de solução de NaCl a  $0,10 \text{ mol.dm}^{-3}$ , um contra eletrodo de platina e um fio de prata como referência (Ag/AgCl,  $\text{Cl}^-$   $0,10 \text{ mol.dm}^{-3}$ ). Foram utilizadas velocidades de varreduras de potencial de 10; 20; 100; 200; 500 e 1000 mV/s. Os potenciais aplicados nesta técnica foram geralmente compreendidos na região de  $-1,00 < E < 1,00 \text{ V vs. Ag/AgCl}$ .

**Figura 3.3 – Eletrodos com MOF imobilizados com quitosana**



Fonte: Autor.

c) Estudo voltamétrico da MOF dispersa na solução

Um novo procedimento voltamétrico foi realizado, utilizou-se um eletrodo comercial de carbono vítreo (Methrom,  $\varnothing$  3,0 mm) e a MOF dispersa em solução. Foram adotados a mesma proporção e velocidade do processo anterior, adicionando 10 mg de cada MOF em dispersão no eletrólito de suporte. As MOFs empregadas no processo anterior também foram divididas em dois conjuntos o primeiro sem contato com o ácido sulfídrico e o segundo sendo exposto ao  $\text{H}_2\text{S}$  por dois minutos e em seguida macerado e colocada na célula. Os dois conjuntos foram novamente separados, para serem misturadas a solução de eletrólito de suporte, a empregada foi a de NaCl a  $0,10 \text{ mol.dm}^{-3}$ .

#### d) Desenvolvimento do Eletrodo pasta de carbono com óleo mineral

Numa outra tentativa de imobilização de MOF, construiu-se novos eletrodos para incorporar as MOFs utilizadas em sua composição. Forma desenvolvidos eletrodos com pasta de carvão ativado com óleo mineral impregnado com as MOFs.

Neste estudo houve tentativa de emprego de seringas hipodérmicas descartáveis de plástico de 1 mL, com inserção de uma pasta de carvão ativado, de óleo mineral e MOF, conforme Figuras 3.4 e 3.5, na página seguinte. A pasta foi preparada por maceração de 75 mg de óleo mineral, 100mg de carvão ativado, com intuito de prospectar o melhor eletrodo sem o desperdício das MOFs. A área da seção transversal de contato pasta/eletrólito foi de  $2,4 \times 10^{-2} \text{ cm}^2$ .

**Figura 3.4 – Construção de eletrodo/ Detalhe da ponteira com pasta**



Fonte: Autor.

**Figura 3.5 – Eletrodos finalizados com fio de cobre**



Fonte: Autor.

Foi realizado o teste com seringas hipodérmicas menores, de 0,5 mL, para insulina. Porque essa possui uma seção contínua até sua ponta final, vide Figura 3.6.

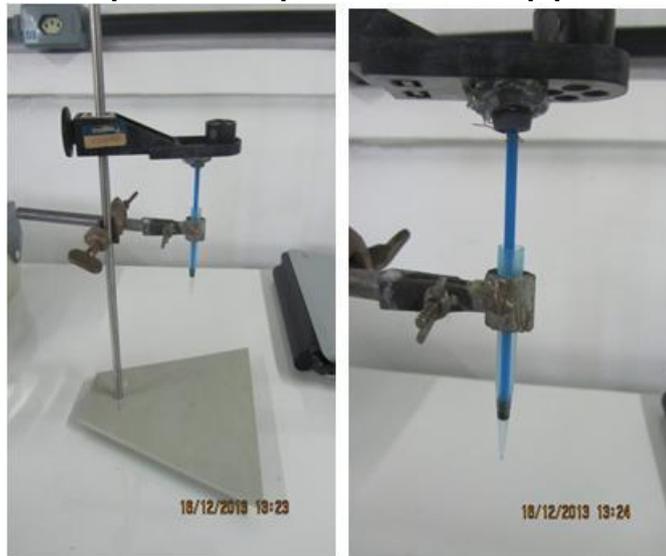
**Figura 3.6 – Eletrodo menor com fio de cobre**



Fonte: Autor.

Após o descarte do uso das seringas adotadas anteriormente, optou-se por utilizar as ponteiros para pipetas volumétricas de 1000  $\mu\text{L}$ , por tanto cada percentual de massa foi transformado em volume o que acelerou o processo de maceração da base. A ponteira empregada possui uma área de  $3,85 \times 10^{-5} \text{ cm}^2$ . Foi utilizado um suporte para tentar manter pressão constante na ponteira, conforme Figura 3.7.

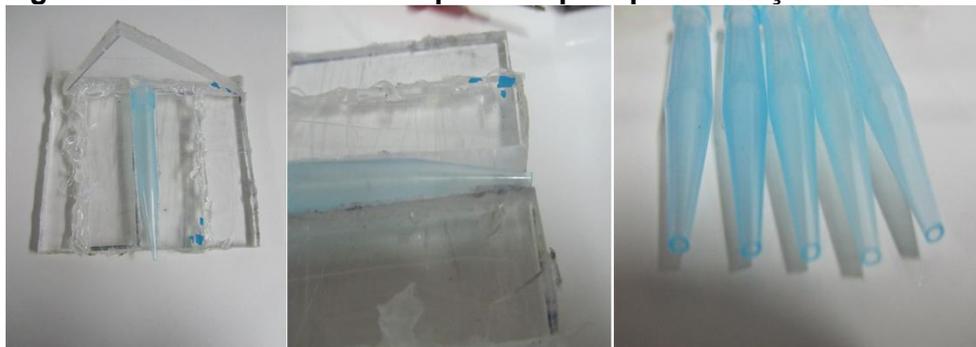
**Figura 3.7 – Estrutura para manter a pressão constante dentro do eletrodo suportado em ponteira de micropipeta**



Fonte: Autor.

Com a intenção de manter uma pressão constante e evitar entrada de eletrólito de suporte, um êmbolo de seringa de 0,5 mL foi empregado como suporte. Foi observado que o problema de viscosidade ainda persistiu, sendo necessário aumentar o diâmetro da ponteira. Para tentar estabelecer um padrão foi construindo uma base em acrílico (Figura 3.8), onde todas as ponteiros foram cortadas manualmente, exatamente na mesma região, mantendo o diâmetro de exposição constante.

**Figura 3.8 – Molde de corte da ponteira para padronização do novo eletrodo**



Fonte: Autor.

Devido este novo procedimento, obteve-se como área de superfície das ponteiros de  $1,7671 \times 10^{-2} \text{ cm}^2$  com o êmbolo das injeções não houve avanço para o contato efetivo da superfície do eletrodo com solução de ferricianato de potássio de a  $1 \mu \text{ mol.dm}^{-3}$  em KCl à  $0,1 \text{ mol.dm}^{-3}$ .

Foi aplicado com êmbolo um fio sólido de cobre de 2,5 mm, com base isso foi possível à realização do experimento de identificação do percentual adequado para a inclusão das pastas de MOFs.

#### e) Estudo voltamétrico das MOFs sobre eletrodo de pasta de CA

Em sequência ao desenvolvimento do eletrodo de pasta de carvão com óleo mineral, optou-se pela utilização do sistema com 45 mg da pasta de CA, adicionando óleo a 40%, o mesmo determinado no experimento d, e 5 mg das MOFs, utilizadas individualmente em cada eletrodo, face à estabilidade e reprodutibilidade do eletrodo. Os eletrodos foram utilizados em dois ambientes distintos:

(a) NaCl 0,1M

(b) KCl 0,1M em presença de 1,0 mM de ferricianato de potássio.

O uso do NaCl como eletrólito suporte visa comparação com os estudos anteriores de voltametria. O estudo na presença da dupla  $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$  estabelece um padrão interno de ondas redox, além de investigar a possível utilização das MOFs como catalisador homogêneo para transferências eletrônicas no meio em questão. Em todos os casos os eletrodos foram submetidos à varreduras de potencial com velocidade de 100 mV/s, com o seguinte programa de potencial  $0,00 \rightarrow -1,00 \rightarrow +1,00 \rightarrow 0,00 \text{ V}$ . Foram adquiridos voltamogramas consecutivos, sendo utilizado o 5º

ciclo para as análises a seguir. Esta escolha se deve ao fato de que neste ciclo o eletrodo já apresenta estabilidade e uma curva voltamétrica bem definida.

## 4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

### 4.1 Experimentos exploratórios

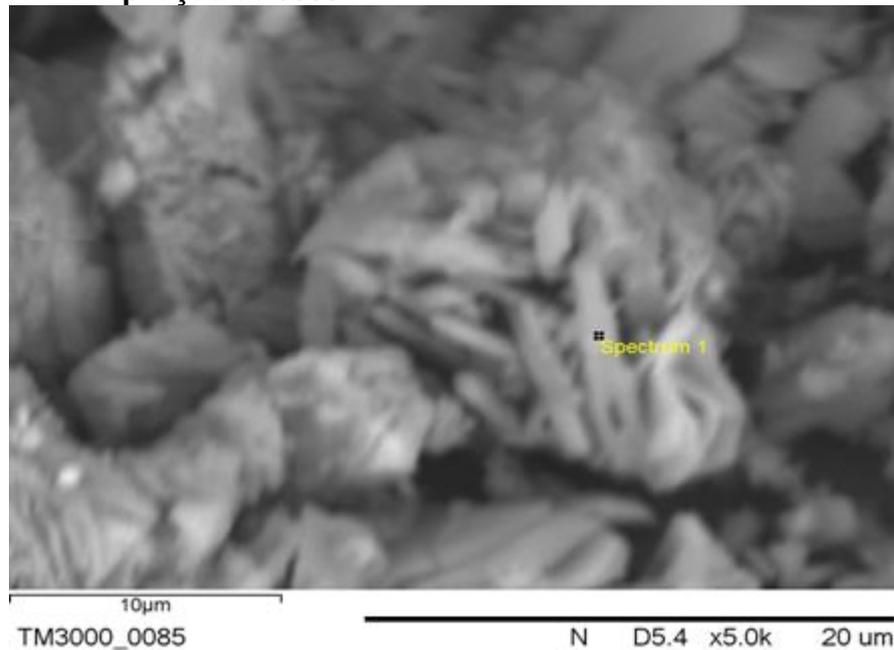
#### a) Caracterização microscópica das MOFs utilizadas.

As amostras de MOF foram caracterizadas por MEV e EDS a partir da impregnação do pó em círculos de pelco-tabs (adesivos de grafite condutora). A Figura 0.2 apresenta as micrografias eletrônicas respectivamente para as MOFS de Cobre e de Cádmio.

Para a MOF de cobre observa-se a existência de grânulos aglomerados de 5 a 40  $\mu\text{m}$ , com predominância de partículas aciculares (formatos de farpas) com grade distribuição de tamanhos (até 3-10  $\mu\text{m}$  e espessuras de ordem nanométrica até cerca de 5  $\mu\text{m}$ ). Apesar da evidente existência de aglomerado de partículas, conferindo à amostra uma elevada razão de área superficial por massa, não há indícios de estrutura fractal repetitiva ou uniformidade cristalina na amostra.

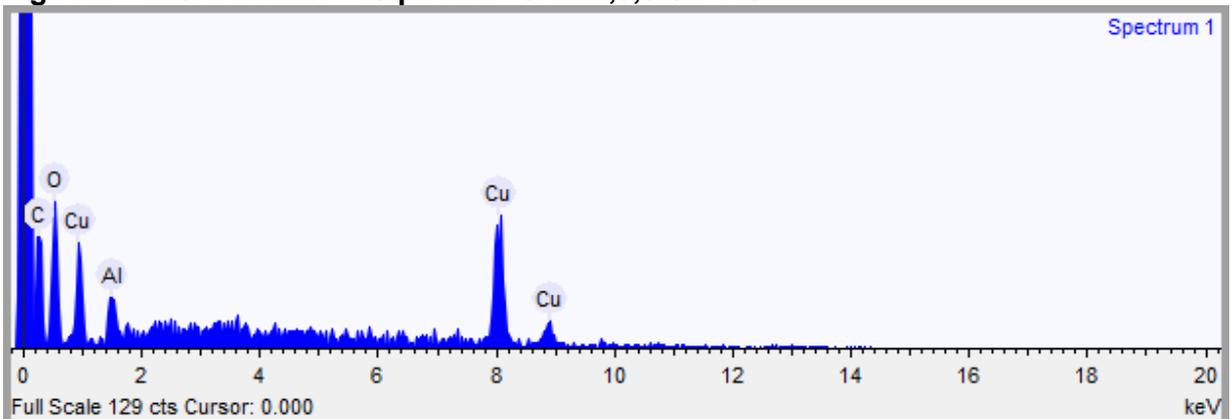
Tal característica pode ser atribuída ao fato de que a estequiometria do material estudado pode não ser uniforme, permitindo que se encontre sobre concentração do metal ou complexante em determinadas regiões, ou mesmo denotar o efeito da água de complexação existente. A Figura 4.2 traz o gráfico de EDS da amostra indicado na amostra da Figura 4.1, evidenciando discretas modificações de composição. Note-se que o alumínio foi evidenciado a partir da base de suporte (holder), não devendo ser considerado na estequiometria.

**Figura 4.1 – Micrografias eletrônicas de varreduras para a MOF- 1,3,5 CuBTC. Ampliação de 5000x**



Fonte: Autor.

**Figura 4.2 – Gráfico de EDS para a MOF – 1,3,5 CuBTC**



Fonte: Autor.

**Tabela 4.1 – Resultados de análise elementar realizados por EDS para MOF - 1,3,5 CuBTC**

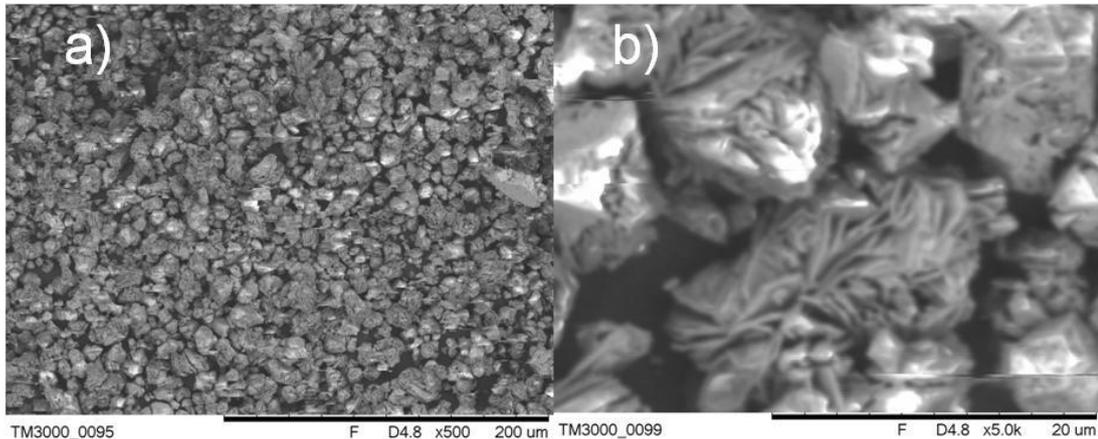
| Elemento | Peso% | Peso% $\sigma$ | Atômico % |
|----------|-------|----------------|-----------|
| Carbono  | 48,51 | 2,34           | 63,41     |
| Oxigênio | 31,43 | 2,36           | 30,84     |
| Alumínio | 2,35  | 0,42           | 1,37      |

Fonte: Autor.

A Figura 4.3 apresenta a microscopia da MOF-1,3,5 CdBTC. Observa-se que os grânulos têm tamanhos variando de cerca de 5 a 15  $\mu\text{m}$ , mas apresentando-se mais homogêneos que no caso da MOF de cobre. A análise das imagens obtidas permite verificar a excelente relação área/massa, considerando que os grânulos têm

uma estrutura aparentemente amorfa, mas com predominância de reentrâncias profundas que lembram o visual de um cérebro humano. A similaridade dos grãos evidencia a uniformidade da composição química do composto, reiterado pelos resultados de EDS obtidos em várias regiões da amostra investigada.

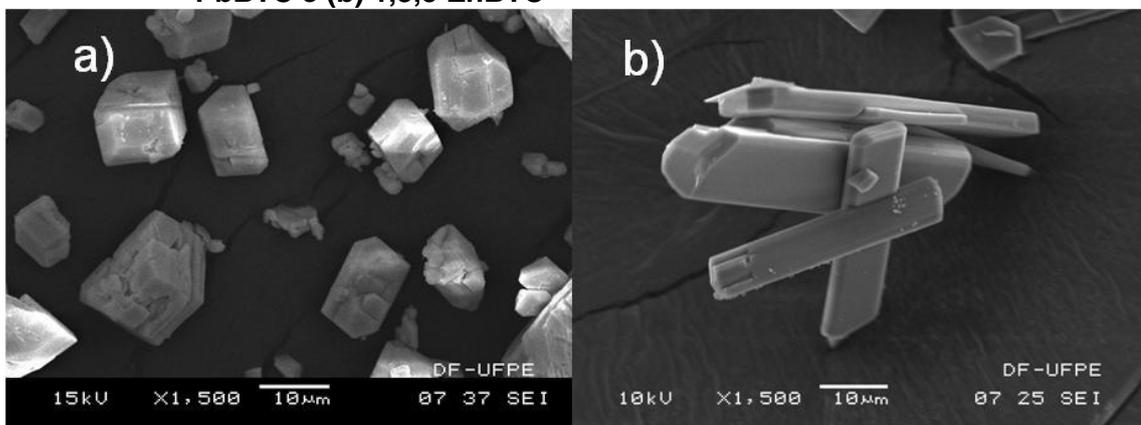
**Figura 4.3 – Micrografias eletrônicas de varreduras para a MOF- 1,3,5 CdBTC. Ampliações de 500x (a) e de 5000x (b)**



Fonte: Autor.

A Figura 4.4 apresenta as MOFs de chumbo e zinco, respectivamente. Observa-se que as partículas têm aparência cristalina, sendo que na amostra de chumbo os grãos apresentam as três dimensões espaciais bastante similares, da ordem de 5 a 20  $\mu\text{m}$ , tendendo a formas geométricas mais regulares, próximas a paralelepípedos ou cubos. De outro lado, as micrografias da amostra de zinco apresentam grãos prismáticos e lamelares, com comprimentos atingindo cerca de 5 vezes as dimensões da largura.

**Figura 4.4 – Micrografias eletrônicas de varreduras para as MOFs (a) 1,3,5-PbBTC e (b) 1,3,5-ZnBTC**



Fonte: Gilvaldo Gentil.

b) Termogravimetria em temperatura constante.

Os experimentos de termogravimetria com controle manual foram realizados sob as seguintes condições:

A Tabela 4.2 apresenta os valores das MOFs utilizadas em cada conjunto de cânuas e a quantidade de H<sub>2</sub>S adsorvido pelas amostras, além do percentual de adsorção de cada amostra. Vale salientar que a amostra de controle, AC (1,3,5 FeBTC), foi contaminada. Na Figura 4.2 é apresentado o comparativo gráfico entre a quantidade inicial de MOF em cada cânuas e a quantidade de ácido sulfídrico adsorvido em cada amostra.

As amostras de controle foram pesadas e não tiveram contato com o ácido sulfídrico, as amostras de cobre (BC) são altamente higroscópicas inclusive alterando sua cor, de azul escuro para azul claro. Influenciando o resultado do processo de adsorção, pois os valores das amostras são muito próximos, com exceção de B1.

**Tabela 4.2 – Identificação das amostras das MOFs Cu e Cd à 100°C (1ª bateria)**

| MOF | SIGLAS                 | Massa MOF (g)  | Massa H <sub>2</sub> S (g) | mH <sub>2</sub> S/m MOF(%) | Perda de H <sub>2</sub> S (g) | Perda de H <sub>2</sub> S (%) |
|-----|------------------------|----------------|----------------------------|----------------------------|-------------------------------|-------------------------------|
| Cu  | B1                     | 0,01062        | 0,00004                    | 0,38%                      | 0,00003                       | 75,00%                        |
|     | B2                     | 0,01111        | 0,00112                    | 10,08%                     | 0,00160                       | 142,86%                       |
|     | B3                     | 0,01309        | 0,00128                    | 9,78%                      | 0,00125                       | 97,66%                        |
|     | BC                     | 0,01639        | 0,00176                    | 10,74%                     | NA                            | NA                            |
|     | <b>MÉDIA B</b>         | <b>0,01161</b> | <b>0,00081</b>             | <b>6,75%</b>               | <b>0,00096</b>                | <b>118,03%</b>                |
|     | <b>DESVIO PADRÃO B</b> | <b>0,00131</b> | <b>0,00067</b>             | <b>0,05518</b>             | <b>0,00082</b>                | <b>0,34547</b>                |
| Cd  | C1                     | 0,01275        | 0,00086                    | 6,75%                      | 0,00037                       | 43,02%                        |
|     | C2                     | 0,00934        | 0,00069                    | 7,39%                      | 0,00030                       | 43,48%                        |
|     | C3                     | 0,01103        | 0,00068                    | 6,17%                      | 0,00034                       | 50,00%                        |
|     | CC                     | 0,00992        | 0,00020                    | 2,02%                      | NA                            | NA                            |
|     | <b>MÉDIA C</b>         | <b>0,01104</b> | <b>0,00074</b>             | <b>6,70%</b>               | <b>0,00034</b>                | <b>45,50%</b>                 |
|     | <b>DESVIO PADRÃO C</b> | <b>0,00171</b> | <b>0,00010</b>             | <b>0,00612</b>             | <b>0,00004</b>                | <b>0,03903</b>                |

Fonte: Autor.

**Tabela 4.3 – Identificação das amostras das MOFs de Al, Pb e Zn à 116°C (2ª bateria)**

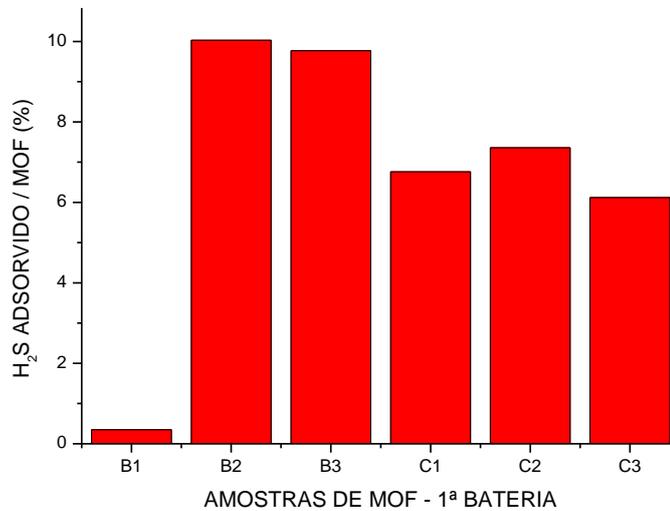
| MOF | SIGLAS                 | Massa MOF (g)  | Massa H <sub>2</sub> S (g) | mH <sub>2</sub> S/m MOF(%) | Perda de H <sub>2</sub> S (g) | Perda de H <sub>2</sub> S (%) |
|-----|------------------------|----------------|----------------------------|----------------------------|-------------------------------|-------------------------------|
| Al  | D1                     | 0,00962        | 0,00287                    | 29,83%                     | 0,00295                       | 102,79%                       |
|     | D2                     | 0,00965        | 0,00134                    | 13,89%                     | 0,00135                       | 100,75%                       |
|     | D3                     | 0,01026        | 0,00093                    | 9,06%                      | 0,00108                       | 116,13%                       |
|     | DC                     | 0,01021        | 0,00040                    | 3,92%                      | NA                            | NA                            |
|     | <b>MÉDIA D</b>         | <b>0,00984</b> | <b>0,00171</b>             | <b>17,41%</b>              | <b>0,00179</b>                | <b>104,67%</b>                |
|     | <b>DESVIO PADRÃO D</b> | <b>0,00036</b> | <b>0,00102</b>             | <b>0,10870</b>             | <b>0,00101</b>                | <b>0,08355</b>                |
| Pb  | E1                     | 0,01176        | 0,00028                    | 2,38%                      | 0,00029                       | 103,57%                       |
|     | E2                     | 0,00982        | 0,00029                    | 2,95%                      | 0,00030                       | 103,45%                       |
|     | E3                     | 0,00969        | 0,00013                    | 1,34%                      | 0,00019                       | 146,15%                       |
|     | EC                     | 0,01129        | 0,00007                    | 0,62%                      | NA                            | NA                            |
|     | <b>MÉDIA E</b>         | <b>0,01042</b> | <b>0,00023</b>             | <b>2,24%</b>               | <b>0,00026</b>                | <b>111,43%</b>                |
|     | <b>DESVIO PADRÃO E</b> | <b>0,00116</b> | <b>0,00009</b>             | <b>0,00817</b>             | <b>0,00006</b>                | <b>0,24621</b>                |
| Zn  | F1                     | 0,01028        | 0,00167                    | 16,25%                     | 0,00092                       | 55,09%                        |
|     | F2                     | 0,01126        | 0,00200                    | 17,76%                     | 0,00104                       | 52,00%                        |
|     | F3                     | 0,00996        | 0,00183                    | 18,37%                     | 0,00100                       | 54,64%                        |
|     | FC                     | 0,01037        | -0,00003                   | -0,29%                     | NA                            | NA                            |
|     | <b>MÉDIA F</b>         | <b>0,01050</b> | <b>0,00183</b>             | <b>17,46%</b>              | <b>0,00099</b>                | <b>53,82%</b>                 |
|     | <b>DESVIO PADRÃO F</b> | <b>0,00068</b> | <b>0,00017</b>             | <b>0,01096</b>             | <b>0,00006</b>                | <b>0,01670</b>                |

Fonte: Autor.

As Tabelas 4.1 e 4.2 e Figuras 4.1 e 4.2 revelam a capacidade de interação de cada amostra com o H<sub>2</sub>S e a ordem decrescente em cada bateria: na primeira a amostra de cobre possui uma melhor capacidade de adsorção e dessorção de H<sub>2</sub>S do que a de cádmio; Zn e Pb possuem média de adsorção próximas, entretanto a primeira amostra conseguiu adsorver quase 30% de H<sub>2</sub>S em relação a massa da MOF utilizada.

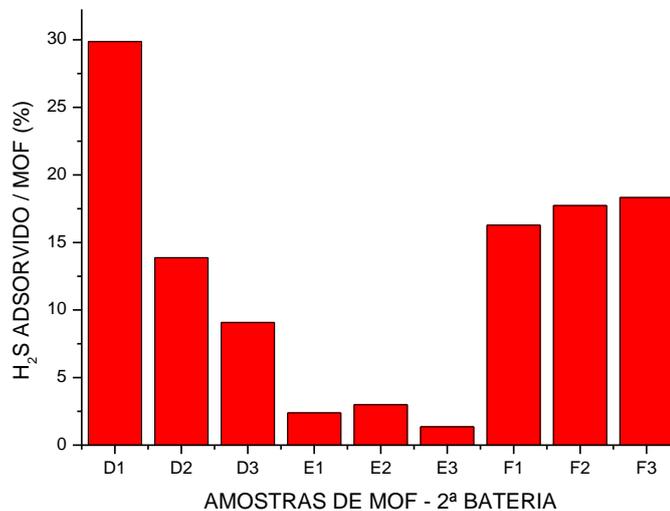
Considerando que todas as MOFs foram preparadas a partir da mesma metodologia, a questão da adsorção com diferentes proporções pode ser justificada com base em energias de formação, atribuindo maior estabilidade às MOFs de metais mais pesados. No entanto, fatores como granulometria das amostras também poderiam interferir neste tipo de análise, considerando apenas a quantidade total de H<sub>2</sub>S passível de adsorção.

**Figura 4.5 – Comparativo percentual entre o H<sub>2</sub>S adsorvido e o peso da MOF da amostra – 1ª bateria**



Fonte: Autor.

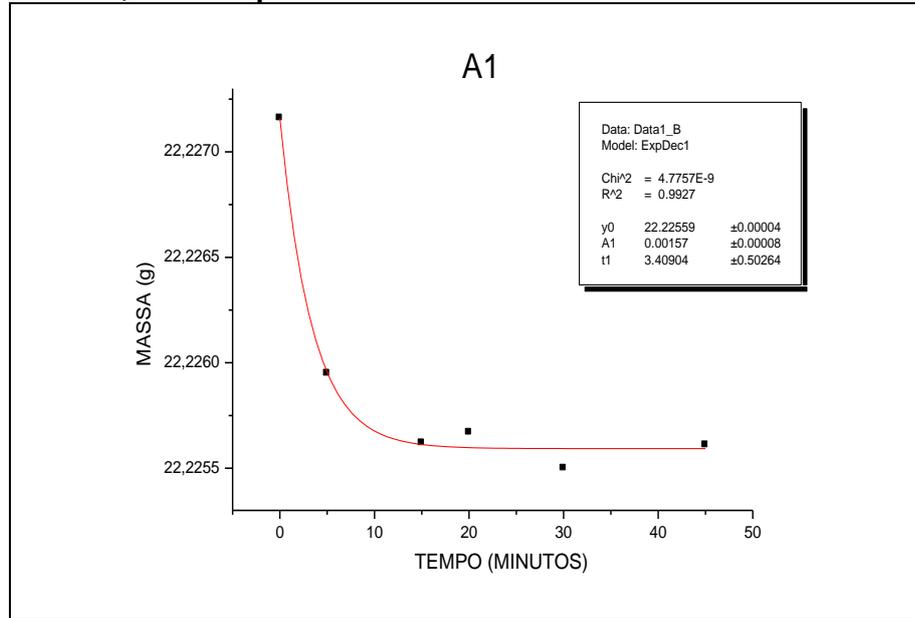
**Figura 4.6 – Comparativo percentual entre o H<sub>2</sub>S adsorvido e o peso da MOF da amostra – 2ª bateria**



Fonte: Autor.

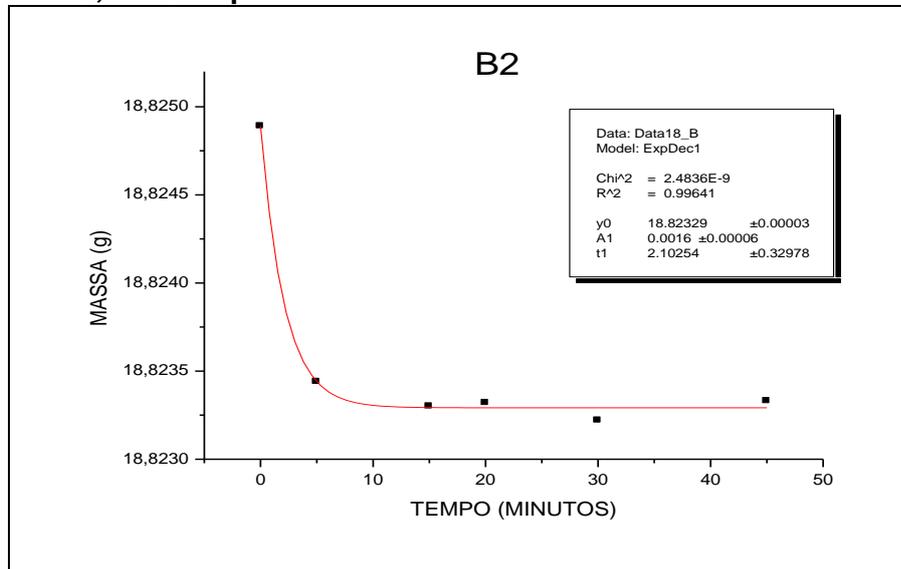
As Figuras 4.7 a 4.12 representam os decaimentos representativos de cada uma das MOFs estudadas, as demais figuras estão no apêndice, onde indicam o decaimento das massas com o tempo de exposição ao H<sub>2</sub>S em temperatura constante (100 ou 116 °C, conforme citado nas legendas).

**Figura 4.7 – Termogravimetria manual para MOF 1,3,5 FeBTC. Aplicação de T= 100 °C, em 5 etapas totalizando 45 minutos**



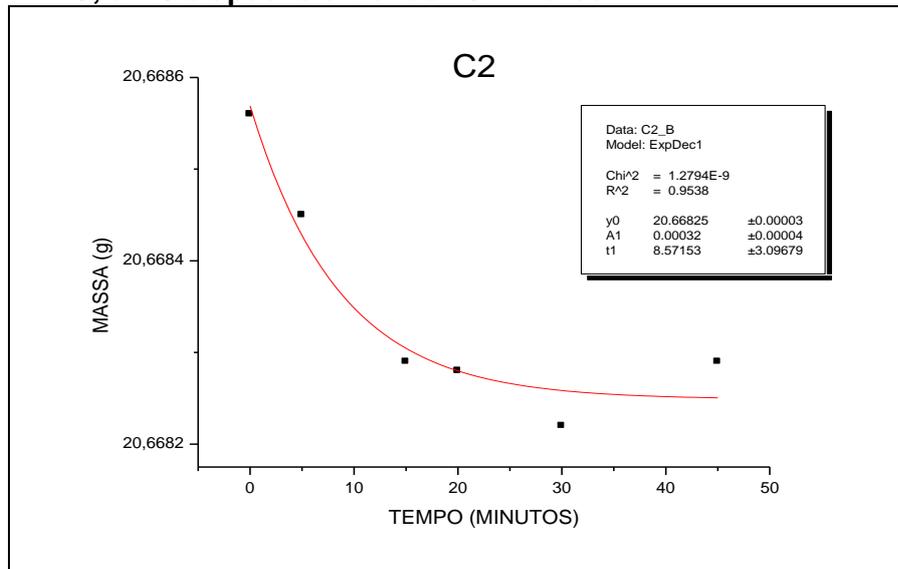
Fonte: Autor.

**Figura 4.8 – Termogravimetria manual para MOF 1,3,5 CuBTC. Aplicação de T= 100 °C, em 5 etapas totalizando 45 minutos**



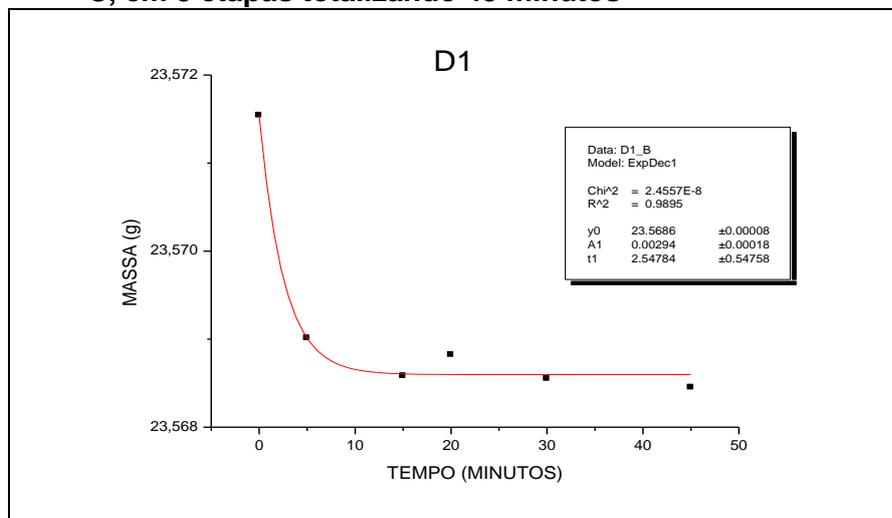
Fonte: Autor.

**Figura 4.9 – Termogravimetria manual para MOF 1,3,5 CdBTC. Aplicação de T= 100 °C, em 5 etapas totalizando 45 minutos**



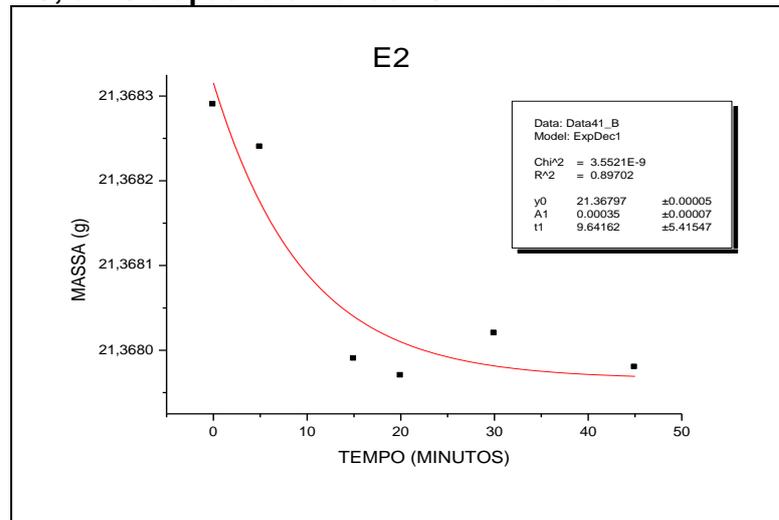
Fonte: Autor.

**Figura 4.10 – Termogravimetria manual para MOF 1,3,5 AIBTC. Aplicação de T= 116 °C, em 5 etapas totalizando 45 minutos**



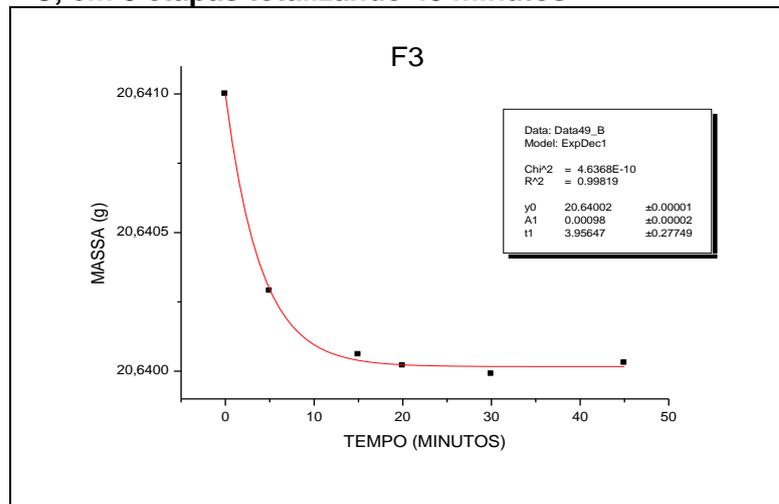
Fonte: Autor.

**Figura 4.11 – Termogravimetria manual para MOF 1,3,5 PbBTC. Aplicação de T= 116 °C, em 5 etapas totalizando 45 minutos**



Fonte: Autor.

**Figura 4.12 – Termogravimetria manual para MOF 1,3,5 ZnBTC. Aplicação de T= 116 °C, em 5 etapas totalizando 45 minutos**



Fonte: Autor.

**Tabela 4.4 – Avaliação de perda de H<sub>2</sub>S após aplicação dos ciclos de temperatura no procedimento de termogravimetria manual em temperatura constante**

| SIGLAS         | m H <sub>2</sub> S (g) | Perda de H <sub>2</sub> S (g) | Perda de H <sub>2</sub> S (%) |
|----------------|------------------------|-------------------------------|-------------------------------|
| A1             | 0,00372                | 0,00155                       | 42%                           |
| A2             | 0,00249                | 0,00085                       | 34%                           |
| A3             | 0,00218                | 0,00086                       | 39%                           |
| <b>MÉDIA A</b> | <b>0,0028</b>          | -                             | <b>38%</b>                    |
| B1             | 0,00004                | 0,00003                       | 75%                           |
| B2             | 0,00112                | 0,00160                       | 143%                          |
| B3             | 0,00128                | 0,00125                       | 98%                           |
| <b>MÉDIA B</b> | <b>0,00120</b>         | -                             | <b>100%</b>                   |
| C1             | 0,00086                | 0,00037                       | 43%                           |
| C2             | 0,00069                | 0,00030                       | 43%                           |
| C3             | 0,00068                | 0,00034                       | 50%                           |
| <b>MÉDIA C</b> | <b>0,00074</b>         | -                             | <b>46%</b>                    |
| D1             | 0,00287                | 0,00295                       | 103%                          |
| D2             | 0,00134                | 0,00135                       | 101%                          |
| D3             | 0,00093                | 0,00108                       | 116%                          |
| <b>MÉDIA D</b> | <b>0,00171</b>         | -                             | <b>100%</b>                   |
| E1             | 0,00028                | 0,00029                       | 104%                          |
| E2             | 0,00029                | 0,00030                       | 103%                          |
| E3             | 0,00013                | 0,00019                       | 146%                          |
| <b>MÉDIA E</b> | <b>0,00024</b>         | -                             | <b>100%</b>                   |
| F1             | 0,00167                | 0,00092                       | 55%                           |
| F2             | 0,002                  | 0,00104                       | 52%                           |
| F3             | 0,00183                | 0,00100                       | 55%                           |
| <b>MÉDIA F</b> | <b>0,00183</b>         | -                             | <b>54%</b>                    |

Fonte: Autor.

Nota: \*os valores superiores a 100% foram desconsiderados.

A Tabela 4.4 apresenta a síntese dos resultados de perda de H<sub>2</sub>S por composto estudado. A segunda coluna da Tabela 4.4 indica a massa de H<sub>2</sub>S adsorvido por cada amostra de MOF estudada, em alguns casos a massa liberada superou a quantidade de gás adsorvido, sendo assim, foram considerados valores de 100%, como remoção total do ácido sulfídrico. Nesta tabela foram considerados os valores da MOF de Ferro.

Pela Figura 4.7 observa-se que a MOF de Fe (amostras do grupo A) permitem liberação cerca de 38% do H<sub>2</sub>S adsorvido nos períodos de 10 a 20 minutos, apresentando estabilização quase linear da massa após este período, indicando irreversibilidade do processo de adsorção nesta temperatura, ou energias de interação suficientemente mais altas que as condições energéticas aplicadas (100 °C).

Já as MOFs de cobre (grupo B) permitiram a liberação total do H<sub>2</sub>S adsorvido com menos de 10 minutos de aplicação do programa de temperatura. As curvas da

Figura 4.8 apresentam um súbito decaimento inicial com excelente estabilização imediata da massa, que tende à massa da MOF inicial em cada estudo.

Para as amostras de cádmio (grupo C) observa-se que apesar de terem uma massa inicial de H<sub>2</sub>S depositada relativamente pequena (média de 6,7%), a MOF adsorve ao ponto de permitir a liberação de apenas 46% do ácido adsorvido. Nota-se ainda, pela Figura 4.9, que as curvas de termogravimetria apresentam decaimentos mais tênues, com tendência de atingir estabilização de massa apenas após cerca de 30 minutos de aplicação do ciclo térmico.

As Figuras 4.10 e 4.11 revelam que o decaimento de massa das MOFs de alumínio e de chumbo é mais lento que no caso do cobre, com curvas bastante similares às do cádmio, porém chegando a apresentar 100% de liberação do ácido ao final do ciclo.

Já para a MOF de zinco, exibida nas curvas da Figura 4.12, observa-se um rápido decaimento, com excelente estabilização após 15 minutos de ciclo térmico, porém com liberação de apenas 54% do material adsorvido.

Com base nos resultados, pode-se considerar dois aspectos distintos: a questão da energia de adsorção da MOF Metal-H<sub>2</sub>S e a questão da morfologia micro e nanoscópica do material estudado, pois um deve interferir na "permissão" de liberação e o outro na cinética.

#### c) Estudo voltamétrico da MOF imobilizada em quitosana

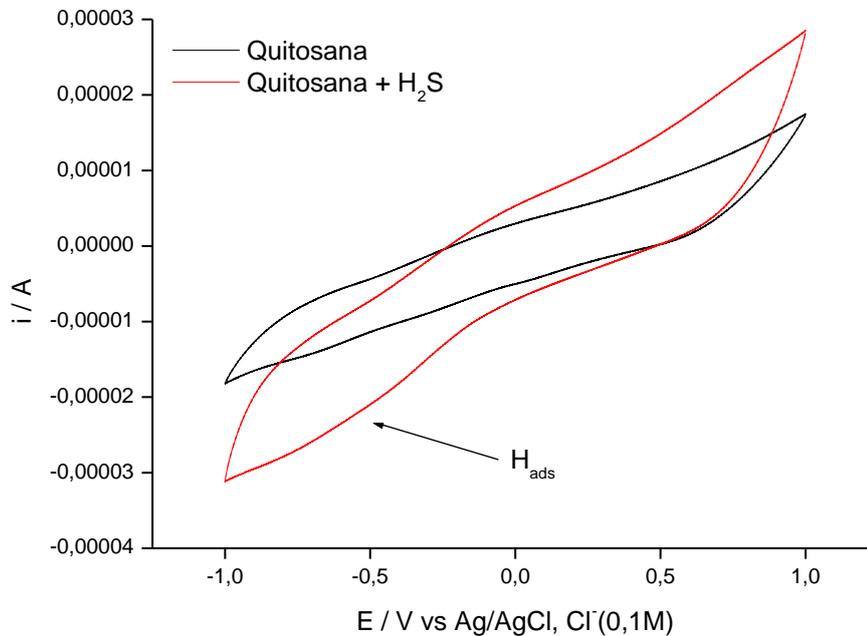
A melhor resposta foi alcançada com a proporção igual 1:1, onde obteve-se voltamogramas com evidência clara de resposta eletroquímica das MOFs envolvidas. Na proporção 1:10 a massa de quitosana encobriu os dados das MOF's.

Os estudos relativos à eletroquímica das MOF foram iniciados a partir da imobilização das MOFs em matrizes com quitosana e registro de voltamogramas cíclicos e uso de um eletrodo de fio de platina, em meio de NaCl 1,0 mol.dm<sup>-3</sup>, conforme descrito na sessão experimental.

Optou-se por registrar voltamogramas das MOFs imobilizadas, com e sem exposição ao H<sub>2</sub>S, tendo como base o branco matriz de suporte da quitosana, esta também registrada com o material intumescido em NaCl com e sem exposição ao H<sub>2</sub>S. A Figura 4.13 apresenta o registro dos voltamogramas do branco com

quitosana em ausência de MOF, tanto na presença como ausência de ácido sulfídrico.

**Figura 4.13 – Comparativo voltamétrico de quitosana pura e da exposta ao  $H_2S$ ,  $100\text{ mVs}^{-1}$ ,  $25^\circ\text{C}$ , eletrodo de trabalho: fio de platina, ES:  $\text{NaCl } 0,1\text{mol.dm}^{-3}$**



Fonte: Autor.

Pela Figura 4.13 pode-se perceber que o eletrodo de platina apresenta uma carga voltamétrica bastante reduzida, de acordo com o eixo de correntes, frente ao revestimento da quitosana intumescida, com seu aspecto esponjoso, que acaba por ser um agente de obstrução à difusão de eletrólito nas proximidades da dupla camada, reduzindo assim a atividade do eletrodo de platina durante a varredura de potencial na região analisada ( $-1,00 < E < 1,00\text{V}$  vs.  $\text{Ag/AgCl, Cl}^-$ ).

A resistência imposta ao sistema frente a este revestimento de quitosana reflete de um lado na baixa corrente obtida (da ordem de microampere) e de outro lado a inclinação da curva como um todo como resultado de uma corrente com características de resistência ôhmica. Mesmo assim pode-se observar o comportamento de adsorção de prótons na superfície da platina, no ombro de onda situado em  $-0,50\text{ V}$  (todos os potenciais deste estudo são referenciados contra o eletrodo de  $\text{Ag/AgCl, Cl}^- (0,1\text{M})$ ), característico para sistema com platina em meio aquoso, que aqui é mais pronunciado na presença de ácido sulfídrico, face à maior disponibilidade de prótons.

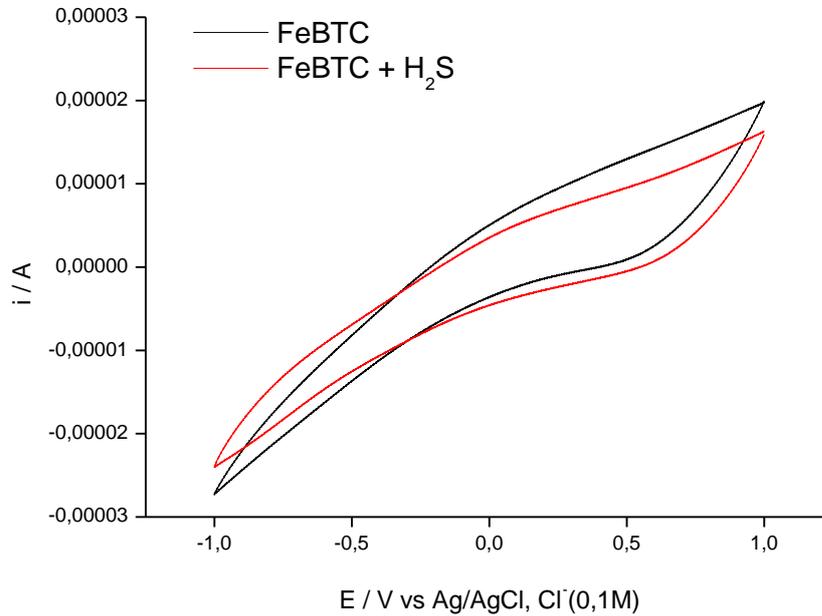
De outro lado, observa-se que a quitosana exposta ao  $H_2S$  apresenta formato de curva idêntico à não exposta, exceto pela carga voltamétrica bastante superior, face à maior disponibilidade de prótons livres e conseqüente interferência no equilíbrio eletroquímico Pt-H/OH.

A Figura 4.14 apresenta o comportamento voltamétrico do sistema Fe-BTC com e sem sensibilização ao ácido sulfídrico, devidamente imobilizado em pasta de quitosana. Além dos aspectos de resistência ôhmica já relatada para o suporte de quitosana (Figura 4.13), os voltamogramas revelam que a presença de Fe ocasiona o deslocamento da onda de adsorção de hidrogênio em platina para potenciais mais catódicos, independente da presença de ácido sulfídrico.

Tal efeito é relevante ao ponto de não ser perceptível o ombro de adsorção então registrado para a quitosana (com e sem  $H_2S$ ). Este deslocamento para potenciais mais catódicos revela a competição da MOF pelos prótons livres disponíveis na superfície eletródica, corroborando com os resultados de estabilidade dos produtos de adsorção apresentados pelo Fe-BTC nos experimentos de termogravimetria.

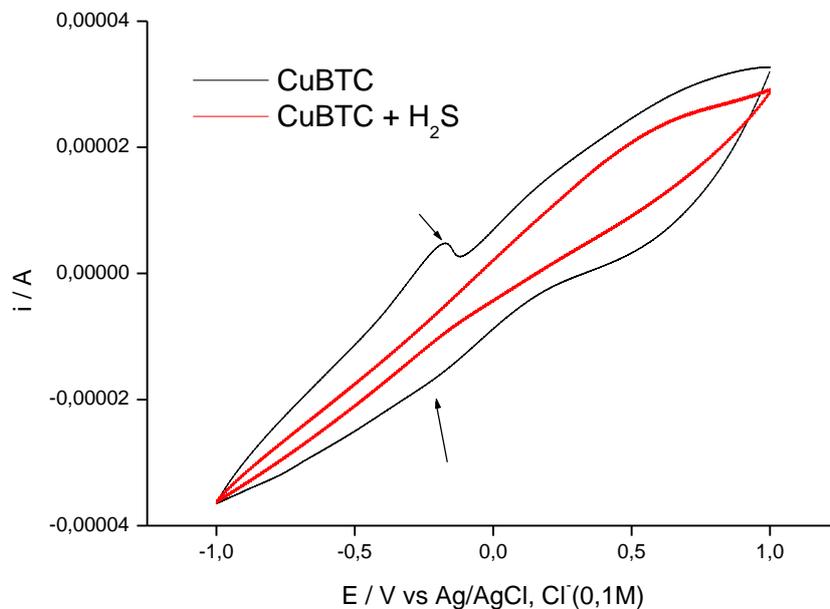
Outro indicativo importante é a similaridade dos voltamogramas com e sem  $H_2S$ , que são quase sobreponíveis, indicando que todo o  $H_2S$  adicionado fica ligado à estrutura da MOF e tem uma razoável energia de adsorção, a ponto de não permitir o fornecimento de prótons para o processo de adsorção sobre o eletrodo de platina pelo processo eletroquímico. Para o Fe-BTC, há diminuição da carga total do voltamograma, comparativamente aos voltamogramas do branco, que é um indício claro da menor disponibilidade de prótons na superfície do eletrodo.

**Figura 4.14 – Voltamogramas do sistema Fe-BTC immobilizado em quitosana sobre platina. Condições de trabalho: 100 mVs<sup>-1</sup>, 25°C, eletrodo de trabalho: fio de platina, ES: NaCl 0,1 mol.dm<sup>-3</sup>**



Fonte: Autor.

**Figura 4.15 – Voltamogramas do sistema Cu-BTC immobilizado em quitosana sobre platina. Condições de trabalho: 100 mVs<sup>-1</sup>, 25°C, eletrodo de trabalho: fio de platina, ES: NaCl 0,1 mol.dm<sup>-3</sup>**



Fonte: Autor.

A Figura 4.15 apresenta os voltamogramas para o sistema Cu-BTC. Essa figura apresenta dois dados que merecem destaque. Nota-se o aparecimento do par de onda na região de -0,2 V, provavelmente devido ao processo redox do complexo Cu-BTC, sendo que a onda catódica (-0,24 V) se mescla com a região de adsorção de hidrogênio (ombro em -0,70 V), constituindo uma sobreposição de ombros (ver seta inferior na figura). A evidência da oxidação do complexo de cobre é dada pela presença de uma onda na varredura anódica (seta superior na figura), com pico bem definido em -0,18 V. Considerando a diferença de potencial entre processos catódico e anódico, da ordem de 60 mV, pressupõe-se que ocorre um processo redox envolvendo um único elétron ( $\text{Cu}^{2+} \rightarrow \text{Cu}^+$ ).

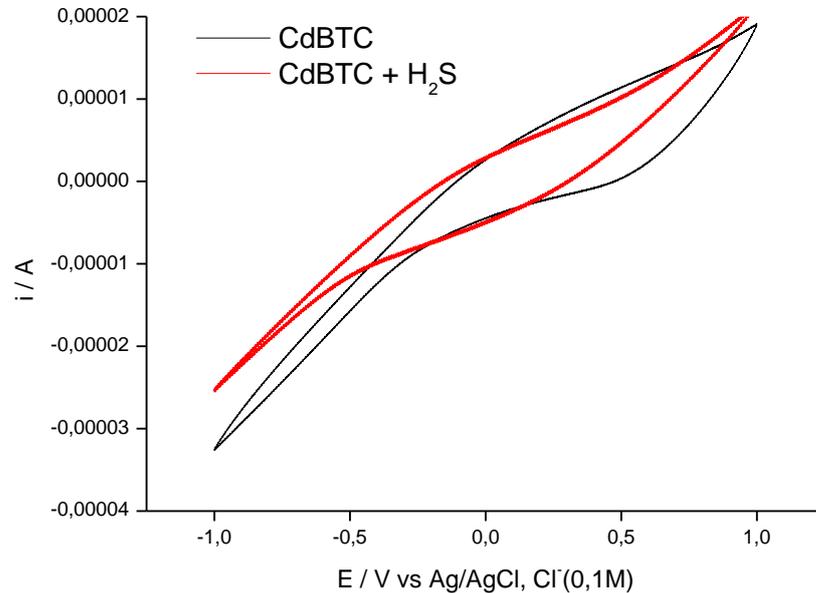
A segunda evidência é dada pelo voltamograma resultante do compósito saturado com  $\text{H}_2\text{S}$ . Observa-se a completa supressão da onda redox citada, o que indica um produto de reação energeticamente bastante estável ao ponto de torná-lo inerte ao estímulo eletroquímico.

Comparando-se com os gráficos gerados na termogravimetria do Cu-BTC simultaneamente à evidência experimental da alteração de cor quando da exposição ao  $\text{H}_2\text{S}$  (indo do azul para o preto), ou seja, há um processo superficial que envolve transições eletrônicas na camada de valência, podendo ocorrer a quimiossorção. Vale ressaltar, que no TGA o Cu possui a maior velocidade em liberar o ácido sulfídrico, menos de 10 minutos.

A Figura 4.16 apresenta os voltamogramas para o sistema Cd-BTC. Aparentemente o sistema não apresenta onda redox que possam caracterizar processos eletroquímicos relativos ao átomo central cádmio. O comportamento desse sistema, seja na presença ou na ausência de  $\text{H}_2\text{S}$ , se assemelha muito ao branco com quitosana sem MOF. Tal comportamento sugere que se as energias necessárias para a transferência de elétrons não são atingidas na janela de potencial estudado, o compósito deve ser suficientemente estável e pouco reativo.

Fica evidenciado pelo gráfico de TGA indica que sua pequena capacidade de adsorver o sulfeto de hidrogênio, com menos de 6% de sua massa.

**Figura 4.16 – Voltamogramas do sistema Cd-BTC immobilizado em quitosana sobre platina. Condições de trabalho: 100 mVs<sup>-1</sup>, 25°C, eletrodo de trabalho: fio de platina, ES: NaCl 0,1 mol.dm<sup>-3</sup>**

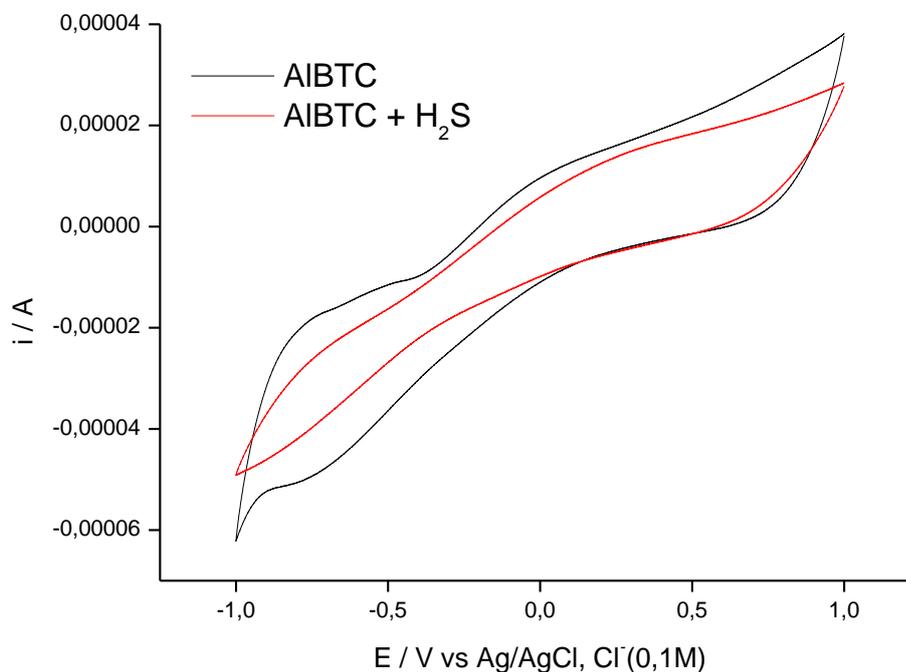


Fonte: Autor.

Para o sistema Al-BTC a voltametria cíclica da Figura 4.16 apresenta como características principais o par redox localizado na região de -0,78 V (topo catódico) a -0,60 V (ombro anódico). A redução do alumínio do sistema ocorre em potenciais mais catódicos que no caso do cobre, por exemplo, indicando que o alumínio forma um organometálico mais estável que o cobre, de energia suficientemente baixa para permitir o processo redox induzido.

Porém, ao adicionar o H<sub>2</sub>S a onda redox é suprimida por completo, tendo o voltamograma o formato básico do branco quitosana/ácido. Estes dados são relevantes quanto à energia do produto de acidificação, que deve ser suficientemente estável, comparável ao do cobre, já que há inativação eletroquímica do núcleo metálico.

**Figura 4.17 – Voltamogramas do sistema Al-BTC imobilizado em quitosana sobre platina. Condições de trabalho: 100 mVs<sup>-1</sup>, 25°C, eletrodo de trabalho: fio de platina, ES: NaCl 0,1 mol.dm<sup>-3</sup>**



Fonte: Autor.

A Figura 4.17 apresenta o sistema Pb-BTC. Observa-se o processo redox do composto metal-orgânico em região de potenciais da ordem de -0,25 V (*I<sub>c</sub>*) no ombro catódico com uma banca anódica correspondente cujo máximo está em cerca de -0,050 V (*I<sub>a</sub>*). Há ainda o registro de um possível ombro de redução na região de -0,85 V, cuja delineação é prejudicada pela proximidade da descarga ou adsorção de hidrogênio.

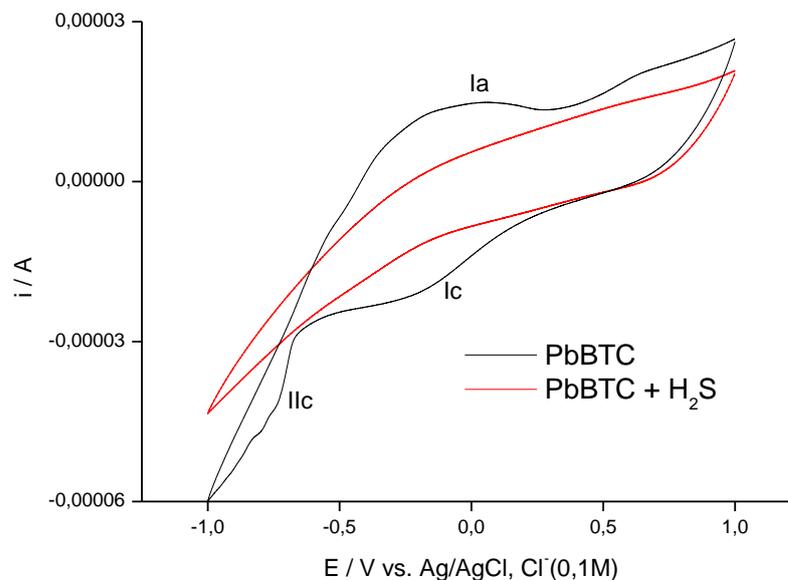
Face à carga residual do sistema de suporte, não é possível comparar com exatidão as cargas envolvidas e definir o número de elétrons dos dois processos, mas a comparação da ordem de grandeza das correntes catódicas de *I<sub>c</sub>* e *I<sub>lc</sub>* (ver figura) permite concluir que os processos catódicos devem ter transferência do mesmo número de elétrons.

Considerando que a base metálica deste composto é chumbo, conclui-se que o processo catódico deve ser constituído de duas etapas separadas envolvendo um elétron cada, de  $\text{Pb}^{2+} + e^- \rightarrow \text{Pb}^+$  e posteriormente  $\text{Pb}^+ + e^- \rightarrow \text{Pb}^0$ . Como adicional, nota-se a ausência de onda ou ombro anódico correspondente à redução em *I<sub>lc</sub>*, o que permite atribuir o caráter de transferência eletrônica irreversível ou com um

processo químico posterior irreversível acoplado à segunda transferência. Já a onda verificada em  $I_a$  deve compreender o montante equivalente dos dois elétrons. A qualidade da carga residual não permite uma integração de área para corroborar com este resultado.

De outro lado, interpretação análoga ao sistema Al, após saturação com  $H_2S$  observa-se a supressão completa das ondas de redução atribuídas ao organometálico, restando uma curva de fundo similar à da quitosana acidificada, ou seja, a adição de  $H_2S$  resulta num produto de mais estabilidade energética, desativando as propriedades redox da MOF de chumbo.

**Figura 4.18 – Voltamogramas do sistema Pb-BTC imobilizado em quitosana sobre platina. Condições de trabalho:  $100\text{ mVs}^{-1}$ ,  $25^\circ\text{C}$ , eletrodo de trabalho: fio de platina, ES:  $\text{NaCl } 0,1\text{ mol.dm}^{-3}$**



Fonte: Autor.

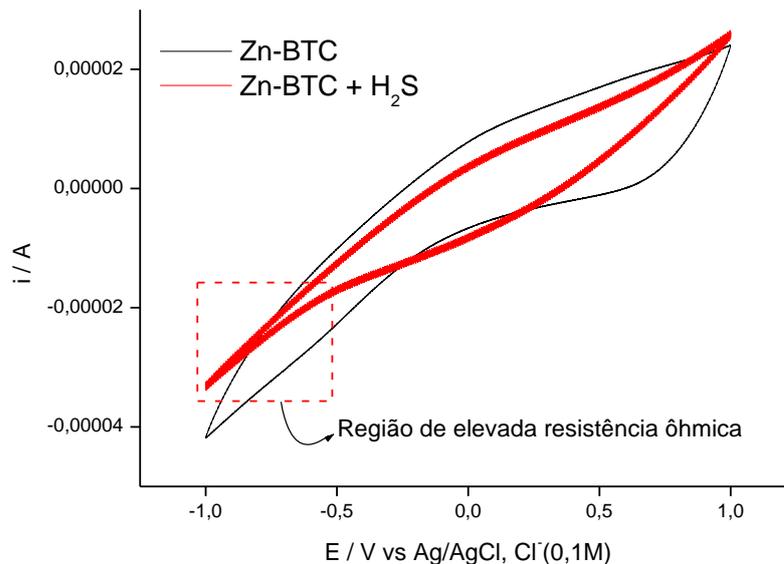
Quando comparamos os resultados da voltametria cíclica das amostras de Al e Pb-BTC com os gráficos das Figuras 4.10 e 4.11 a similitude do processo de decaimento para a liberação do ácido sulfídrico, explicam como as amostras possuem o mesmo comportamento quando expostos ao  $H_2S$  evidenciados pelas Figuras 4.17 e 4.18.

A Figura 4.19 apresenta os voltamogramas para o sistema Zn-BTC, sendo que o resultado é análogo ao observado para o caso do Cd-BTC (Figura 4.16). Não há evidência de processo redox referente ao núcleo metálico de zinco, independente

da presença do ácido sulfídrico. Por outro lado, nota-se um aspecto acicular (ver região em destaque) na região mais catódica do voltamograma, tal qual para o Cd.

Este comportamento sugere que predominam correntes resultantes de processos resistivos, que acarretam inclusive a sobreposição da varredura catódica e anódica no extremo de potencial. Este fenômeno pode ser atribuído à elevada resistência ôhmica do produto de reação da MOF de Zn com ácido sulfídrico, ou seja, formação de um substrato não condutor. Apesar de que este fenômeno é mais pronunciado para os casos do Zn e Cd, observa-se também em parte com o Cu (ver Figura 4.15)

**Figura 4.19 – Voltamogramas do sistema Zn-BTC imobilizado em quitosana sobre platina. Condições de trabalho: 100 mVs<sup>-1</sup>, 25°C, eletrodo de trabalho: fio de platina, ES: NaCl 0,1 mol.dm<sup>-3</sup>**



Fonte: Autor.

Analisando as Figuras 4.7 a 4.12, as amostras possuem uma sequência na velocidade de liberação do H<sub>2</sub>S de forma decrescente Cu>Fe>Cd>Zn>Al>Pb. O tempo de liberação do sulfeto de hidrogênio possui alguma explicação na voltametria cíclica, pois os gráficos comparados encontram similaridade conforme a escala decrescente da velocidade de liberação do ácido sulfídrico.

#### d) Estudo voltamétrico da MOF dispersa na solução

Tal qual descrito na seção 3, os voltamogramas das MOFs dispersas em solução foram obtidos sobre eletrodo de carbono vítreo (Cv) de 3,0 mm de diâmetro, o que por si já implica numa significativa área de contato com solução, se comparado ao sistema em que a quitosana imobilizada as MOFs no entorno de um fio de platina.

As Tabelas 4.5 a 4.10 foram originadas pela integração das áreas de cada gráfico, onde foram identificadas as áreas anódica e catódica, para posteriormente fazer a relação entre as áreas.

A Figura 4.20 apresenta além da curva de base (linha verde) para o eletrodo de Cv no citado eletrólito, a resposta do sistema Fe-BTC com e sem saturação com H<sub>2</sub>S.

A linha de base (branco) tem o tradicional comportamento de Cv em meio neutro, caracterizado pela corrente anódica de oxidação da água em potenciais da ordem de +0,80 V e pela adsorção de hidrogênio em potenciais catódicos, em -0,55 V. Para o Fe-BTC observa-se a existência de um par redox em potenciais anódicos, provavelmente devido à oxidação do núcleo metálico do sistema de Fe<sup>2+</sup> → Fe<sup>3+</sup>, localizado na região +0,5 < E < 0,8 V. Não se observa onda na região mais catódica do voltamograma para este composto.

Por sua vez, o material saturado em H<sub>2</sub>S apresenta dupla onda com ombro na região catódica (sistemas *Ic* e *IIc*) relacionados com as ondas anódicas correspondentes (*Ia* e *IIa*). Apesar de não haver elementos suficientes de atribuição aos processos redox envolvidos, observa-se que nos dois casos (com e sem H<sub>2</sub>S) as curvas catódicas e anódicas tem cargas semelhantes e as ondas/ombros tem correntes da mesma ordem.

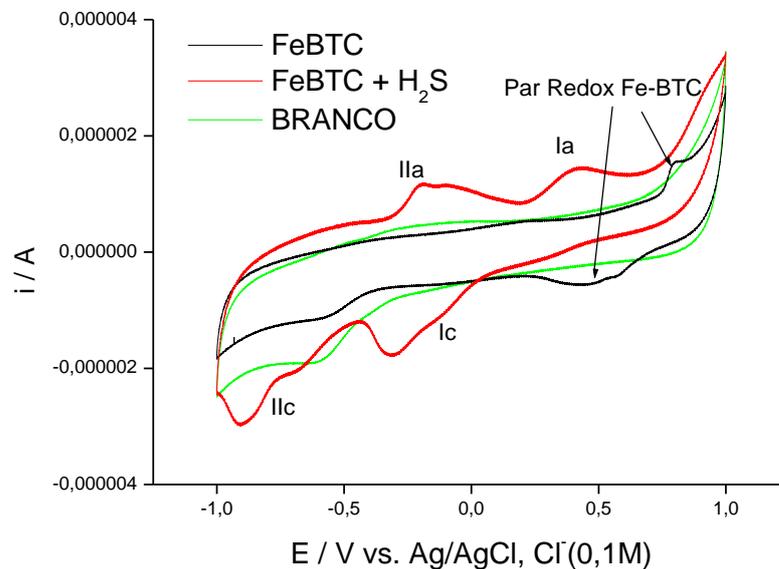
A integração da carga voltamétrica está apresentada na Tabela 4.5. Mesmo considerando que a corrente do sistema de base é bastante pronunciada (característica do eletrodo de Cv neste ambiente), observa-se que as cargas catódicas e anódicas dos sistemas tendem a ser da mesma grandeza, sugerindo que os processos eletroquímicos envolvidos são de natureza reversível, mesmo que tenham processos químicos acoplados afetando os potenciais redox.

Destaque-se o fato de que o sistema saturado com ácido apresenta ondas bastante pronunciadas, o que permite sugerir que no caso do Fe, a disponibilidade

de prótons pelo sistema continua elevada, ou seja, transições de acidificação e retirada do próton são aceitáveis do ponto de vista energético (considerando Fe-BTC em solução aquosa).

Nota-se ainda que para o Fe-BTC e o sistema saturado os voltamogramas apresentam cargas e correntes da mesma ordem de grandeza que a curva de base do eletrodo, o que permite concluir que o sistema não tem uma geometria favorável à exposição do núcleo metálico para processos redox.

**Figura 4.20 – Voltamogramas do sistema Fe-BTC disperso em solução de NaCl 0,1M. Condições de trabalho: 100 mVs<sup>-1</sup>, 25°C, eletrodo de trabalho de carbono vítreo**



Fonte: Autor.

**Tabela 4.5 – Cargas voltamétricas integradas e razão entre cargas catódicas e anódicas para o sistema Fe-BTC**

| MOF                      | Qa/C      | Qc/C      | Qa/Qc  |
|--------------------------|-----------|-----------|--------|
| FeBTC                    | 1,197E-05 | 1,400E-05 | 1,1700 |
| FeBTC + H <sub>2</sub> S | 2,400E-05 | 1,944E-05 | 0,8100 |
| BRANCO                   | 1,317E-05 | 1,800E-05 | 1,3669 |

Fonte: Autor.

A Figura 4.21 apresenta os voltamogramas para o sistema Cu-BTC disperso em solução. Como principal diferencial em relação ao sistema Fe, o Cu apresenta uma corrente voltamétrica maior que a da linha de base (branco), indicando de um lado a facilidade geométrica de aproximação do núcleo metálico ao eletrodo de trabalho, bem como a labilidade dos processos químicos e eletroquímicos

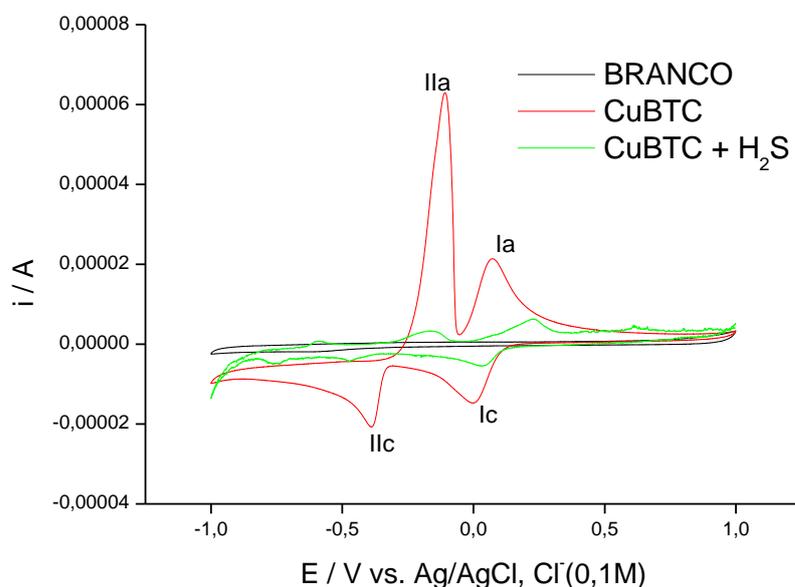
envolvidos, já que as ondas I e II tem seus componentes catódicos e anódicos bastante próximos, sugerindo processos redox reversíveis. São detectadas ondas catódicas em 0 e -0,39V com as correspondentes anódicas em +0,07 e -0,11V, respectivamente.

Deve-se destacar aqui que as correntes observadas são bastante pronunciadas, a ponto de indicar o Cu-BTC como um possível agente de transferência de carga na interface eletrodo/solução, ou seja, seu uso como catalisador homogêneo (em solução) para processos redox de interesse científico ou mesmo comercial.

Por sua vez, a saturação com H<sub>2</sub>S (linha verde) inibe parcialmente as ondas voltamétricas, mas não as deslocam significativamente. Tal comportamento é indicativo de que a adsorção do ácido é um processo reversível, mesmo que reduza a exposição geométrica do núcleo, implicando em correntes menos pronunciadas.

A razão das cargas catódicas e anódicas, tendendo à unidade, reforçam o caráter de reversibilidade do processo redox, conforme verificado na Tabela 4.5.

**Figura 4.21 – Voltamogramas do sistema Cu-BTC disperso em solução de NaCl 0,1M. Condições de trabalho: 100 mVs<sup>-1</sup>, 25°C, eletrodo de trabalho de carbono vítreo**



Fonte: Autor.

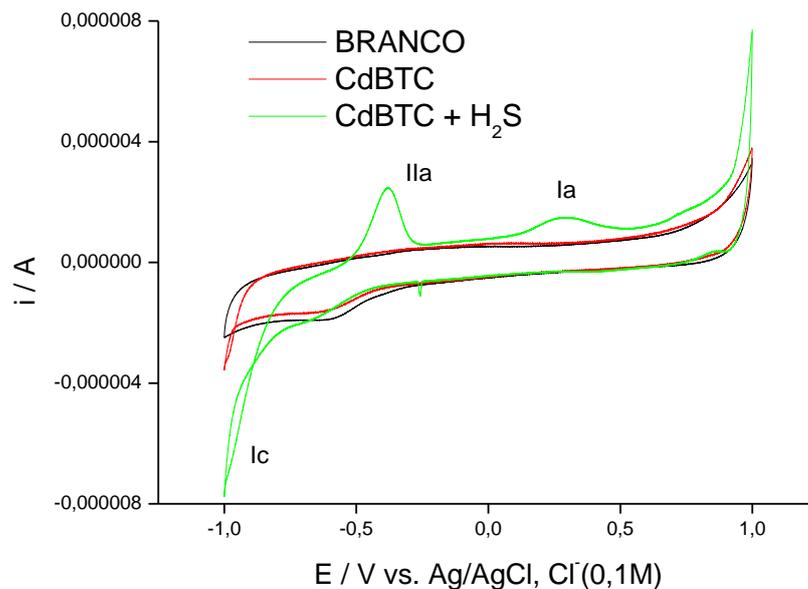
**Tabela 4.6 – Cargas voltamétricas integradas e razão entre cargas catódicas e anódicas para o sistema Cu-BTC**

| MOF                      | Qa/C      | Qc/C      | Qa/Qc  |
|--------------------------|-----------|-----------|--------|
| CuBTC                    | 1,303E-04 | 1,504E-04 | 1,1538 |
| CuBTC + H <sub>2</sub> S | 4,785E-05 | 5,737E-05 | 1,1990 |
| BRANCO                   | 1,317E-05 | 1,800E-05 | 1,3669 |

Fonte: Autor.

Conforme se observa na Figura 4.22, sistema Cd-BTC apresenta comportamento eletroquímico bastante distinto do Fe e Cu, sem evidências de ondas redox no intervalo de potencial estudado. Nota-se que a onda original do sistema Cd-BTC é sobreponível ao da linha de base (branco) do eletrodo de Cv neste meio (linhas preta e vermelha). Por outro lado, com a adição de H<sub>2</sub>S constatamos a antecipação da descarga de hidrogênio (*I<sub>c</sub>*) na região catódica, em -0,95 V, que tem como correspondentes duas ondas anódicas (*I<sub>a</sub>* e *I<sub>IIa</sub>*), respectivamente em +0,35 e -0,40 V. A Tabela 4.7 indica que a razão de cargas catódica e anódica na presença de Cd-BTC saturada é da ordem de 1,17, o que aponta que deve ocorrer transferência de dois elétrons do processo catódico (*I<sub>c</sub>*) e um elétron em cada um dos processos anódicos detectados.

**Figura 4.22 – Voltamogramas do sistema Cd-BTC disperso em solução de NaCl 0,1M. Condições de trabalho: 100 mVs<sup>-1</sup>, 25°C, eletrodo de trabalho de carbono vítreo**



Fonte: Autor.

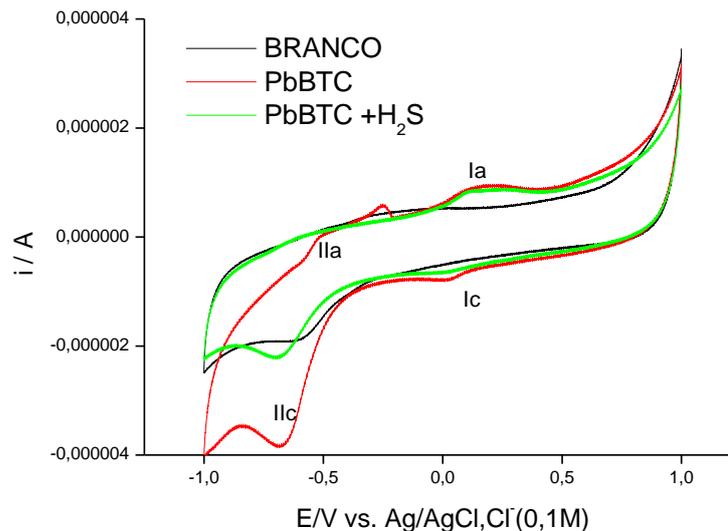
**Tabela 4.7 – Cargas voltamétricas integradas e razão entre cargas catódicas e anódicas para o sistema Cd-BTC**

| MOF                      | Qa/C      | Qc/C      | Qa/Qc  |
|--------------------------|-----------|-----------|--------|
| CdBTC                    | 1,474E-05 | 1,690E-05 | 1,1464 |
| CdBTC + H <sub>2</sub> S | 2,362E-05 | 2,775E-05 | 1,1750 |
| BRANCO                   | 1,317E-05 | 1,800E-05 | 1,3669 |

Fonte: Autor.

Para o sistema Pb-BTC, apresentado na Figura 4.23, observa-se que ocorre uma discreta onda catódica na região de 0,05 V, com correspondente anódica em 0,25 V, seguida de uma onda catódica com pico em -0,70 V (*I<sub>lc</sub>*, em vermelho), que apresenta corrente bastante superior à primeira onda e também bastante maior que a linha de base do eletrodo (curva preta) e tem um indicativo de ombro de onda correspondente na região anódica em -0,60 V (*I<sub>la</sub>*). Se consideradas as razões de cargas voltamétricas (tabela 4.8), tem-se que o composto Pb-BTC apresenta uma razão da ordem de 2, ou seja, apesar de ser susceptível à redução, o processo ocorre de forma irreversível, sem exibir processo de oxidação equivalente no intervalo de potencial estudado. Com a saturação com H<sub>2</sub>S ocorre a supressão da onda catódica *I<sub>lc</sub>* mas sem aparente interferência nas ondas do grupo *I*.

**Figura 4.23 – Voltamogramas do sistema Pb-BTC disperso em solução de NaCl 0,1M. Condições de trabalho: 100 mVs<sup>-1</sup>, 25°C, eletrodo de trabalho de carbono vítreo**



Fonte: Autor.

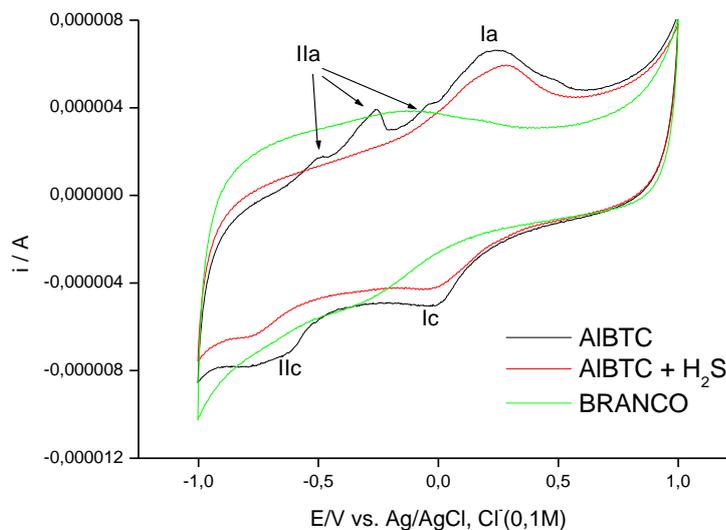
**Tabela 4.8 – Cargas voltamétricas integradas e razão entre cargas catódicas e anódicas para o sistema Pb-BTC**

| MOF                      | Qa/C      | Qc/C      | Qa/Qc  |
|--------------------------|-----------|-----------|--------|
| PbBTC                    | 3,130E-05 | 4,820E-05 | 1,5399 |
| PbBTC + H <sub>2</sub> S | 3,333E-05 | 3,444E-05 | 1,0332 |
| BRANCO                   | 1,317E-05 | 1,800E-05 | 1,3669 |

Fonte: Autor.

Para o sistema Al-BTC, conforme observado na Figura 4.24, verifica-se que há presença de um conjunto de ondas voltamétricas correspondentes, em 0V (*I<sub>c</sub>*) e +0,22 V (*I<sub>a</sub>*). Estas ondas são verificadas tanto para MOF pura quando saturada em H<sub>2</sub>S, configurando a redução do núcleo metálico numa região de potencial discreta e com ondas bem definidas, com características de reversíveis e não afetadas pela presença de ácido adsorvido. De outro lado o sistema apresenta uma onda catódica *I<sub>lc</sub>* em cerca de -0,62 V que tem como correspondentes anódicas, três pequenas ondas representadas pelo grupo *I<sub>la</sub>*. A onda catódica aparentemente não sofre grande influência da saturação com H<sub>2</sub>S, mas nota-se a supressão das ondas anódicas correspondentes (grupo *I<sub>la</sub>*, linha vermelha). Tal supressão é indicativo de que há um processo químico acoplado vinculado à protonação, que trás caráter de irreversibilidade à redução ocorrida em *I<sub>lc</sub>*.

**Figura 4.24 – Voltamogramas do sistema Al-BTC disperso em solução de NaCl 0,1M. Condições de trabalho: 100 mVs<sup>-1</sup>, 25°C, eletrodo de trabalho de carbono vítreo**



Fonte: Autor.

**Tabela 4.9 – Cargas voltamétricas integradas e razão entre cargas catódicas e anódicas para o sistema Al-BTC**

| MOF                      | Qa/C      | Qc/C      | Qa/Qc  |
|--------------------------|-----------|-----------|--------|
| AIBTC                    | 1,531E-05 | 3,077E-05 | 2,0094 |
| AIBTC + H <sub>2</sub> S | 1,385E-05 | 1,854E-05 | 1,3383 |
| BRANCO                   | 1,317E-05 | 1,800E-05 | 1,3669 |

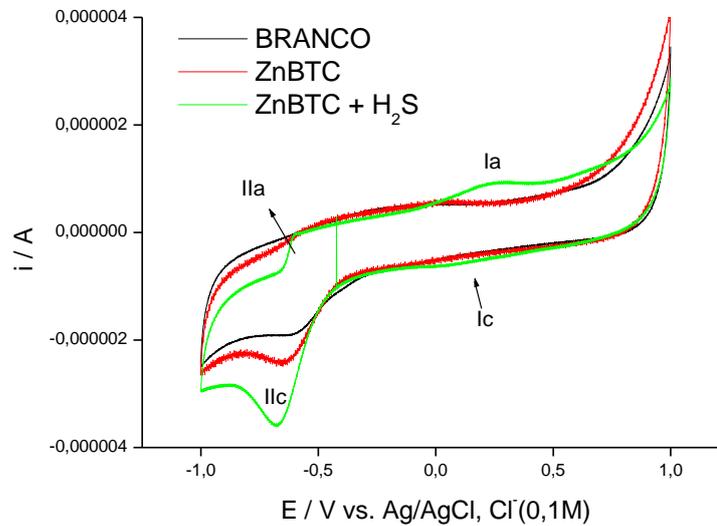
Fonte: Autor.

A Figura 4.25 apresenta os voltamogramas para o sistema Zn-BTC. Observa-se que a onda voltamétrica para Zn-BTC pura é similar ao voltamograma da linha de base (comparar linhas vermelha e preta), indicando que este composto é eletroquimicamente inerte nesta região de potencial estudada.

Por outro lado, com a saturação com H<sub>2</sub>S há evidente modificação do voltamograma, com aparecimento de um discreto ombro em +0,1V (ombro *Ic*) e seu correspondente anódico, melhor definido, com pico em +0,27 V (*Ia*). Observa-se ainda que há surgimento de uma onda bem definida em -0,67 V (*Ilc*), já sobreposta à evolução de hidrogênio, mas que apresenta onda anódica correspondente em -0,60 V (*Ila*). Tal diferença de potencial indica que com a adsorção de H<sub>2</sub>S o sistema passa a sofrer um processo redox reversível (70 mV de diferença de potencial de pico das ondas catódica e anódica).

A Tabela 4.10 revela que a razão de cargas anódica e catódica varia substancialmente do branco e Zn-BTC (cerca de 1,3) para o composto saturado com H<sub>2</sub>S (cerca de 1,7), indicando a ativação da espécie pelo ácido, ao mesmo tempo que apresenta indicativo de reversibilidade na onda mais catódica.

**Figura 4.25 – Voltamogramas do sistema Zn-BTC disperso em solução de NaCl 0,1M. Condições de trabalho: 100 mVs<sup>-1</sup>, 25°C, eletrodo de trabalho de carbono vítreo**



Fonte: Autor.

**Tabela 4.10 – Cargas voltamétricas integradas e razão entre cargas catódicas e anódicas para o sistema Zn-BTC**

| MOF                      | Qa/C      | Qc/C      | Qa/Qc  |
|--------------------------|-----------|-----------|--------|
| ZnBTC                    | 1,499E-05 | 2,023E-05 | 1,3502 |
| ZnBTC + H <sub>2</sub> S | 1,432E-05 | 2,551E-05 | 1,7821 |
| BRANCO                   | 1,317E-05 | 1,800E-05 | 1,3669 |

Fonte: Autor.

Apesar de não terem sido localizados na literatura estudos voltamétricos que possam ser diretamente comparados com os resultados aqui apresentados, merece destaque a utilização de MOFs com ligantes BTC (Fe, Al, Cu e Fe-modificado) e a similar Al-BDC (Al-terephthalate), como sensibilizantes para detecção de gases por impedância (em temperaturas entre 120 e 240°C) (ACHMANN et al., 2009).

Neste estudo, as MOFs foram investigadas sob o ponto de vista da sua resposta eletroquímica quando expostas a fluxos de gases inertes com inserção proposital de O<sub>2</sub>, CO<sub>2</sub>, C<sub>3</sub>H<sub>8</sub>, NO, H<sub>2</sub>, etanol e metanol. Os autores utilizaram frequências de pulso da região de 1 a 106 Hz para sensores de MOFs peletizados sobre as placas eletródicas, tendo excelente resultado de detecção de etanol, metanol e umidade com o uso de Fe-BTC. O resultado da sensibilização do eletrodo foi ainda considerado reprodutível, após procedimento vários ciclos de aquecimento neste eletrodo.

Tais características coadunam com os resultados obtidos nesta tese para o Fe-BTC, seja do ponto de vista de capacidade de reativação térmica, mas também quanto à existência de transições eletrônicas que permitem processos eletroquímicos reversíveis sobre esta MOF baseada em Fe.

Por fim, Wang et al. (2013) utilizaram um compósito de nanotubos de carbono intercalados com Cu-BTC como eletrodos em sensores para análises de traços de  $Pb^{2+}$ . Desta forma, tanto a Cu-BTC quanto o seu compósito com nanotubos foram analisados por voltametria de pulso diferencial, sendo observadas ondas de redução de  $Pb^{2+}$  na região  $-0,50V$ . Estes resultados são bastante próximos dos aqui verificados para a redução direta da MOF de Pb-BTC (onda IIc e IIa da Figura 4.23), já que os autores evidenciam redução indireta do Pb pela Cu-BTC e considerando ainda que houve mudança de técnica (nesta tese com voltametria cíclica).

#### e) Desenvolvimento do Eletrodo pasta de carbono com óleo mineral

Neste estudo houve tentativa de emprego de seringas hipodérmicas descartáveis de plástico de 1 mL, com inserção de uma pasta de carvão ativado, de óleo mineral e MOF, conforme Figuras 3.4 e 3.5. A pasta foi preparada por maceração de 75 mg de óleo mineral, 100mg de carvão ativado, com intuito de prospectar o melhor eletrodo sem o desperdício das MOFs. A área da seção transversal de contato pasta/eletrólito foi de  $2,4 \times 10^{-2} \text{ cm}^2$ . Esta seringa de 1 mL foi descartada por possuir seções diferentes o que inviabiliza sua utilização para o eletrodo, mesmo com a manutenção da ponteira de borracha do êmbolo não havia viscosidade suficiente para expelir o material.

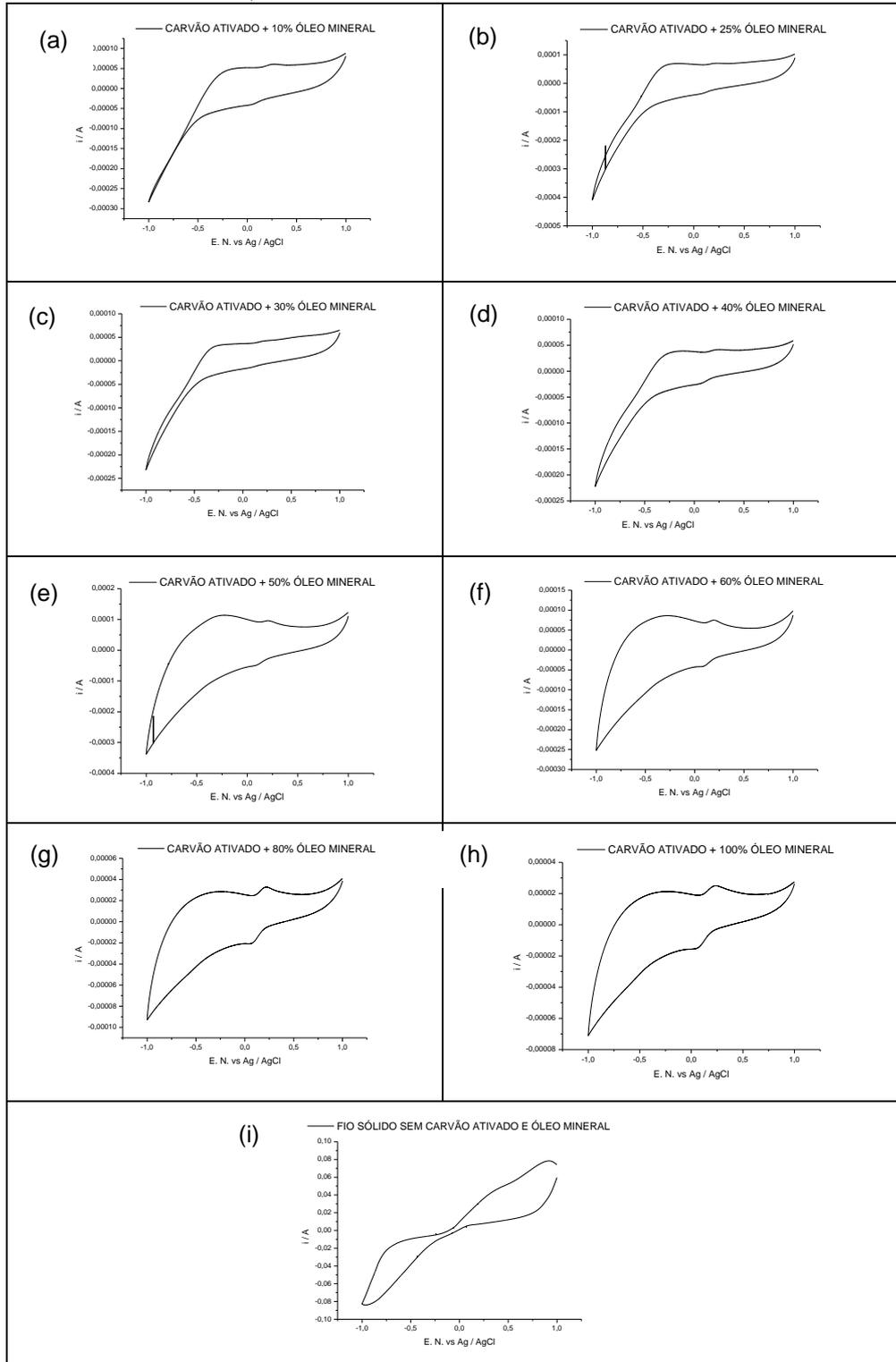
Numa nova tentativa de busca de uma secção transversal uniforme utilizou-se a seringa de 0,5 mL para insulina, tentativa esta mal-sucedida, face à insuficiência de resistência à pressão necessária para expelir a pasta de MOF (Figura 3.6)

Como experimento preparatório, optou-se por avaliar o efeito da quantidade de óleo mineral utilizado na pasta de carbono. A Figura 4.26 apresenta os voltamogramas obtidos para eletrodos preparados com 100 mg de carvão ativado, sendo realizada a variação do percentual de óleo mineral utilizado em cada eletrodo.

No experimento anterior foi constatado que no primeiro há interferência da quitosana e no segundo experimento a falta de um mistura homogênea, visto que as

MOFs não foram completamente solubilizadas, em solução de NaCl a  $0,1 \text{ mol.dm}^{-3}$ , que resultaram em dificuldades de reprodutibilidade dos voltamogramas

**Figura 4.26 – Voltamogramas representativos do eletrodo de pasta de carvão e percentuais diferentes de óleo mineral . T= 25°C, v=100 mV/s, ES: NaCl 0,1M**



Fonte: Autor.

A tentativa de uso de proporções com baixo teor (exemplo 10mg/100mg óleo/CA) ou elevado teor (100mg/100 mg óleo/CA) acabaram resultando em voltamogramas mal definidos e com baixa reprodutibilidade. Tais resultados são atribuídos à possível presença de “bolhas” de condutividade na pasta ou mesmo alta fluidez do material eletródico. A partir do estudo prospectivo, foi escolhida a proporção de 40 mg de óleo mineral para cada 100 mg CA, devido a mistura apresentar boa viscosidade, impedindo a dispersão da pasta na solução. Tal configuração resulta numa composição nominal de 70% de CA e 30% de óleo mineral (m/m), sendo os voltamogramas bastante reprodutíveis e os eletrodos passíveis de múltiplos usos.

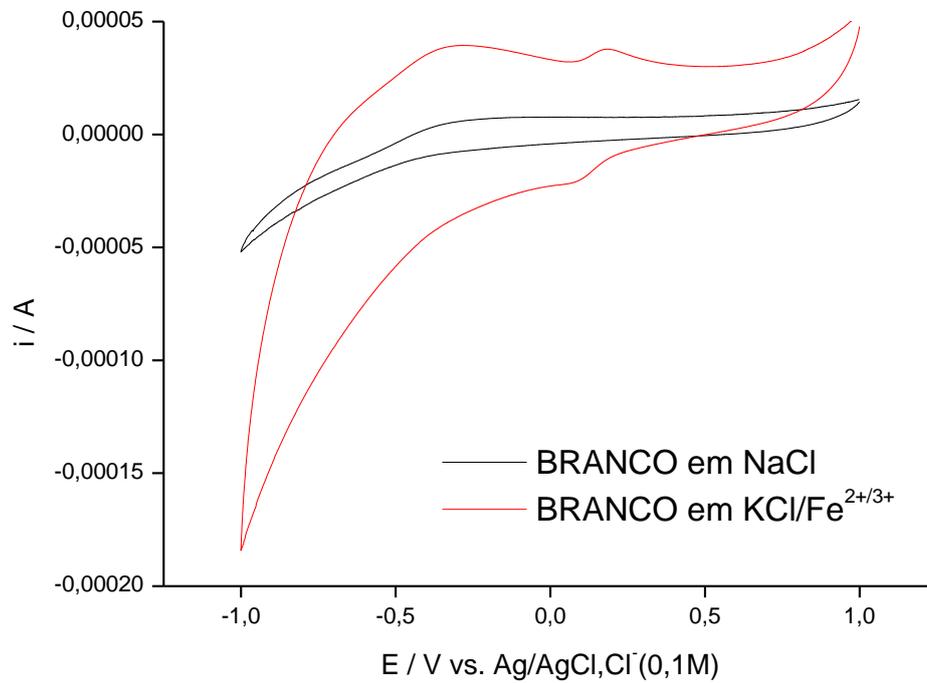
#### f) Estudo voltamétrico das MOFs sobre eletrodo de pasta de CA

Os eletrodos deste estudo são constituídos de pasta de óleo/CA na proporção de 40:100 (m:m) , sendo o contato elétrico realizado com fio de cobre. As amostras foram colocadas em duas soluções distintas a primeira de NaCl 0,1M e a segunda em KCl 0,1M em presença de 1,0mM de ferrocianeto de potássio.

Neste estudo não houve exposição das MOFs ao H<sub>2</sub>S. Os voltamogramas de base para o eletrodo são apresentados na Figura 4.27. Observa-se que o eletrodo responde adequadamente nos dois eletrólitos, sendo destacado o aumento de corrente verificado na linha de base (branco) em presença do íon Fe (2+ e 3+) em toda a região de potencial investigada. Destaque-se a presença da onda correspondente à transição do par redox com picos catódico e anódico bem definidos (0,08 e 0,17 V, respectivamente).

O aumento de corrente de base pode ser explicado pela própria presença do par redox de ferro, já que em princípio as concentrações de Fe (2+) e Fe(3+) em solução são idênticas, que acaba por prover processos de oxidação ou de redução, reconhecidamente reversíveis, em toda região do espectro eletroquímico, gerando uma corrente de fundo que traz o aspecto distinto deste voltamograma em relação ao uso do eletrólito sem íons ferro.

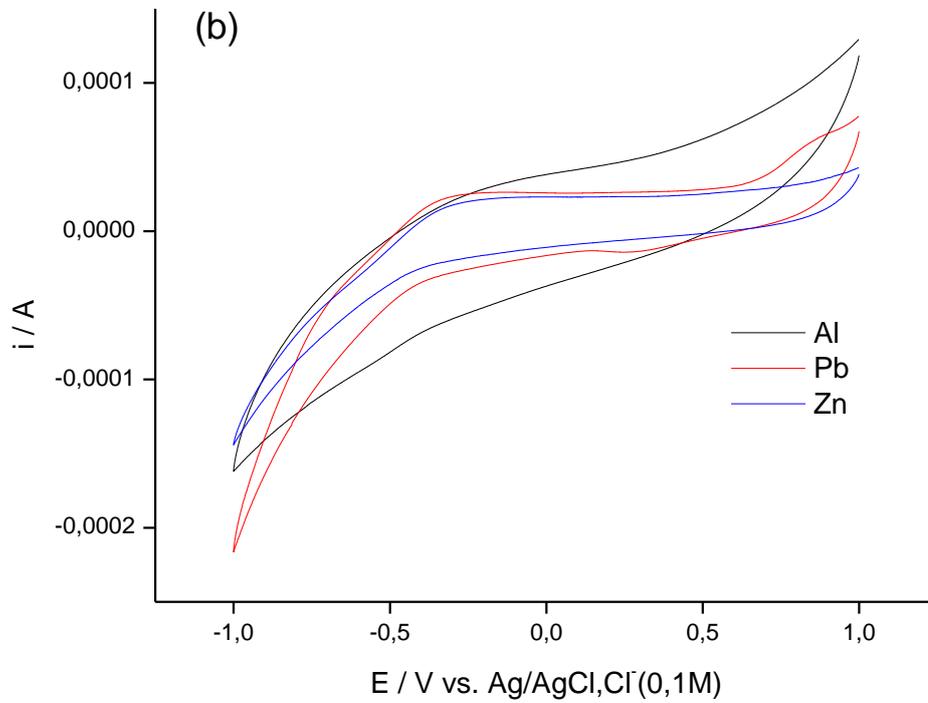
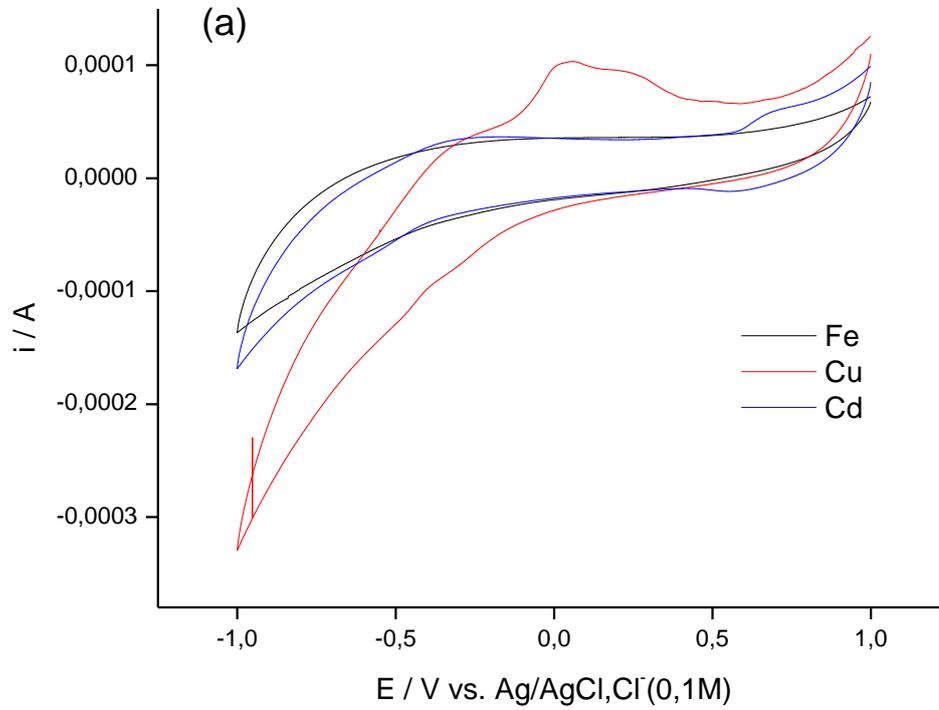
Figura 4.27 – Voltamogramas cíclicos de base (branco) para o eletrodo de pasta de óleo/CA 40:100 (m:m), em soluções de NaCl 0,1 M ou KCl 0,1 M /  $\text{Fe}^{2+/3+}$  1,0 mM , 25°C, 100 mV/s



Fonte: Autor.

A Figura 4.28 apresenta os voltamogramas para o eletrodo imerso em eletrólito NaCl e a respostas das MOFs dispersas em solução.

**Figura 4.28 – Voltamogramas cíclicos de MOFs obtidos em NaCl 0,1M, 25°C, 100 mV/s, com eletrodo de pasta óleo/CA 40:100 (m:m). (a) Sistemas Fe, Cu e Cd-BTC. (b) Sistemas Al, Pb e Zn-BTC**



Fonte: Autor.

Observa-se que os voltamogramas de Fe-BTC disperso em NaCl são bastante similares ao branco obtido no mesmo eletrólito, não havendo evidência de processo eletroquímico sobre esta MOF no intervalo de potencial estudado. Por outro lado, as MOFs de Cu e Cd apresentam ondas específicas, indicando transições eletrônicas características de cada um destes metais complexados.

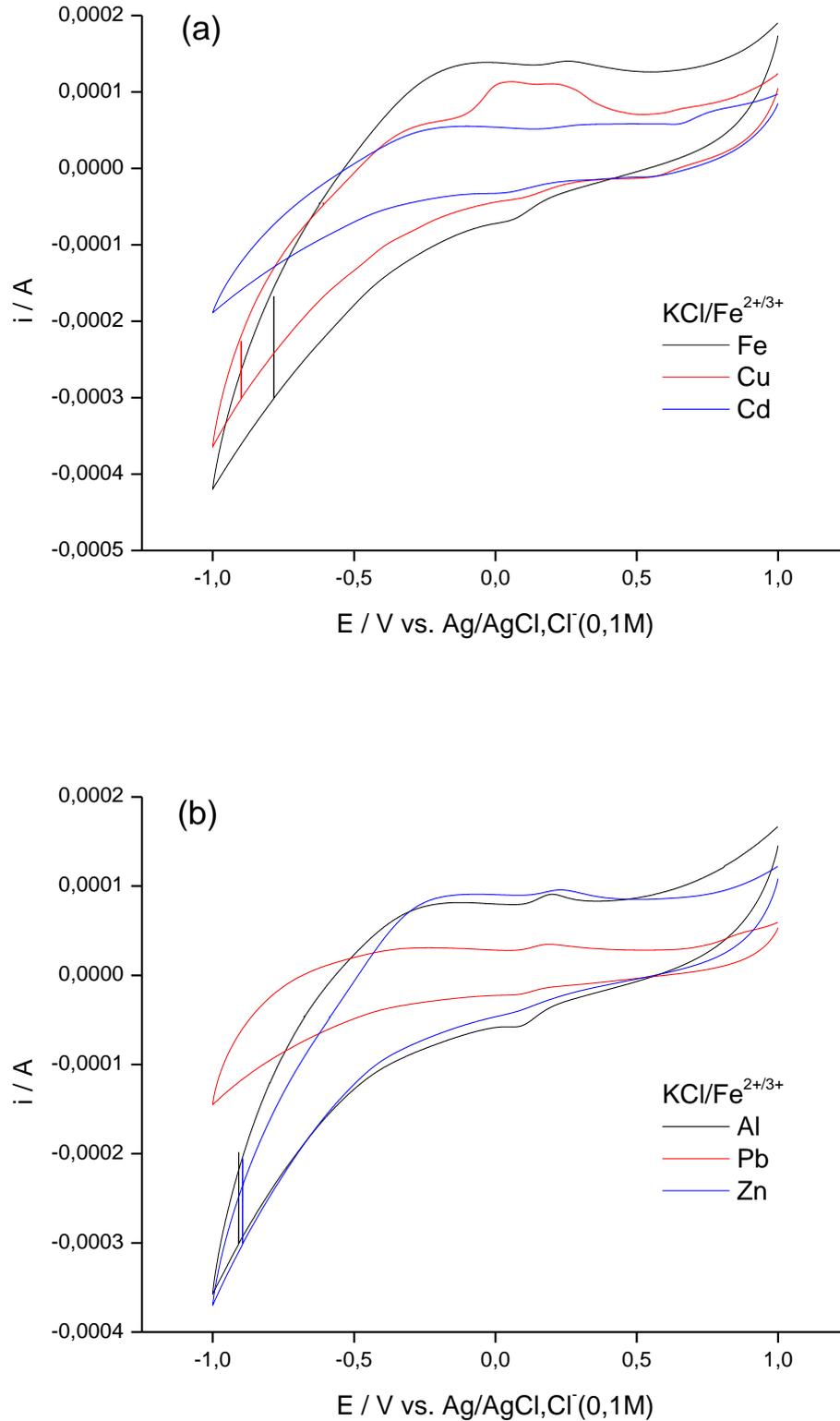
Para Cu-BTC verifica-se redução na região de potencial que precede a evolução de hidrogênio, com ombro mal definido, mas evidência de significativo aumento da corrente em potenciais mais catódicos de  $-0,3\text{V}$ , comparativamente ao branco, com características de irreversível ou com uma reação química acoplada à transferência eletrônica.

Na varredura no sentido anódico, é evidenciado um pico com ombro acoplado, correspondente ao processo catódico já registrado. Já o Cd-BTC, conforme Figura 4.28-(a), apresenta-se inerte na região de potenciais mais catódicas, ou mais negativos que cerca de  $+0,30\text{V}$ , sendo a curva voltamétrica sobreponível à curva de base do ES ou Fe-BTC. Já na região anódica, é observado um jogo de ondas aparentemente reversíveis na região de  $+0,60\text{V}$ , com ondas de redução e oxidação bem delineadas. Tais resultados permitem vislumbrar na utilização de Cu e Cd-BTC como catalisadores homogêneos de transferência de elétrons, com características neutras e anódicas, respectivamente (eletrocatalise indireta).

Para o caso das MOFs Al e Zn, apresentados na Figura 4.28-(b), os voltamogramas não apresentam ondas bem definidas que sejam representativas de processos redox dos núcleos metálicos correspondentes, apesar de que a Al-BTC apresenta uma carga voltamétrica bastante superior à das outras MOFs.

Os voltamogramas de Pb-BTC, por sua vez, revelam ondas/ombros de oxidação e redução apenas na região mais anódica do espectro, em  $+0,80$  e  $+0,30\text{V}$ , sem apresentar atividade eletroquímica na região mais catódica do voltamograma, numa resposta similar a apresentada pelo Cd-BTC, mas com ondas mais separadas, o que indica menor reversibilidade ou maior efeito de reações químicas acopladas à transferência eletrônica (por exemplo hidrólise,  $\text{OH}^-$  adsorvidas, ou equivalentes equilíbrios ácido-base na estrutura da MOF).

Figura 4.29 – Voltamogramas cíclicos de MOFs obtidos em KCl 0,1M em presença de 1,0mM de  $\text{Fe}^{2+/3+}$ . 25°C, 100 mV/s, com eletrodo de pasta óleo/CA 40:100 (m:m). (a) Sistemas Fe, Cu e Cd-BTC. (b) Sistemas Al, Pb e Zn-BTC

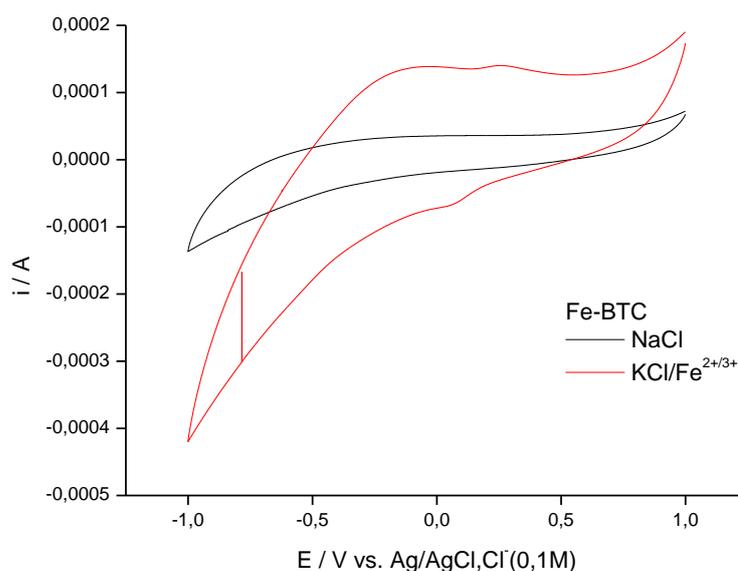


Fonte: Autor.

Os voltamogramas dos sistemas Metal-BTC em presença de KCl e ferrocianeto de potássio são apresentados na Figura 4.29. Para todas as MOFs observa-se a assinatura eletroquímica do sistema Fe (2+/3+) livre em solução, na região de 0,05 a 0,25 V, sendo o efeito mais visível o da Fe-BTC, cuja corrente de fundo aumenta substancialmente (linha preta na Figura 4.29-(a)), se comparado com os voltamogramas obtidos em NaCl (linha preta da Figura 4.28-(a)).

Tal fenômeno está provavelmente associado à possibilidade de que a Fe-BTC em associação com íons de ferro livres em solução possam realizar transferências eletrônicas entre si em solução, atuando como inter-catalisadores homogêneos. Dada a especificidade deste comportamento, as curvas para Fe-BTC em NaCl e KCl/Fe<sup>2+/3+</sup> são apresentadas na Figura 4.30.

**Figura 4.30 – Voltamogramas cíclicos para Fe-BTC dispersos em (a) NaCl 0,1M e (c) KCl 0,1M em presença de 1,0mM de Fe<sup>2+/3+</sup>. 25°C, 100 mV/s, eletrodo de pasta óleo/CA 40:100 (m:m)**



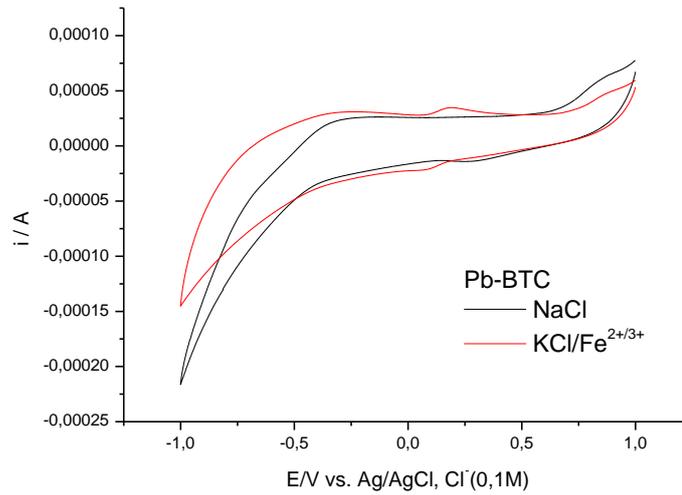
Fonte: Autor.

O comportamento do Fe-BTC é diferente das demais MOFs, cujos voltamogramas em meio de KCl/Fe<sup>2+/3+</sup> apresentam o mesmo formato daqueles obtidos em meio de NaCl, ressalvada a assinatura eletroquímica do íon Fe em solução (comparação das Figuras 4.28 e 4.29).

Em síntese, este estudo mostra que há viabilidade de uso das MOFs como catalisadores indiretos (eletrocatalise indireta) em solução aquosa, com particular destaque para as MOFs de Fe em toda a região de potencial, Pb na região próxima

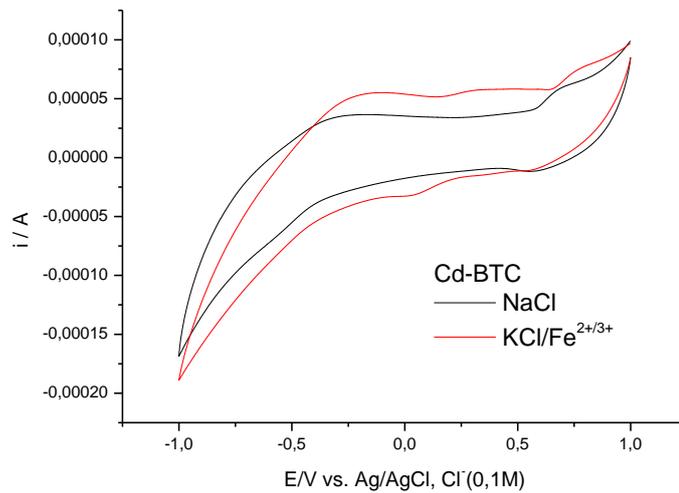
do potencial de 0 V e Cd na região de interesse em oxidações mais agressivas (potenciais mais anódicos), ver Figuras 4.31 e 4.32.

**Figura 4.31 – Voltamogramas cíclicos para Pb-BTC dispersos em (a) NaCl 1,0M e (c) KCl 0,1M em presença de 1,0mM de  $Fe^{2+/3+}$ . 25°C, 100 mV/s, eletrodo de pasta óleo/CA 40:100 (m:m)**



Fonte: Autor.

**Figura 4.32 – Voltamogramas cíclicos para Cd-BTC dispersos em (a) NaCl 1,0M e (c) KCl 0,1M em presença de 1,0mM de  $Fe^{2+/3+}$ . 25°C, 100 mV/s, eletrodo de pasta óleo/CA 40:100 (m:m)**



Fonte: Autor.

## 5 CONCLUSÃO

O quadro resumo dos resultados obtidos está apresentado na página seguinte. Por este quadro pode-se observar algumas características de cada uma das MOFs estudadas, seja quanto aos processos de quimio ou fisiossorção com ácido sulfídrico, seja a resposta eletroquímica dos sistemas Metal-BTC imobilizado em quitosana ou disperso em solução de eletrólito.

O estudo termogravimétrico manual permitiu avaliar a capacidade de adsorção de cada amostra com o  $H_2S$ , onde é possível que a maior estabilidade dos MOFs produzidas a partir de metais com massa atômica maior, pois o Cd e Pb assimilam pequeno percentual de ácido sulfídrico.

As amostras de Cu, Al e Pb apresentaram característica de higroscópicas. Por meio da termogravimetria, pode-se concluir que Fe-BTC apresenta adsorção ou energia de interação mais alta que as condições energéticas aplicadas (temperaturas utilizadas). Para o Cu-BTC a liberação total de ácido ocorreu em menos de 10 minutos, com excelente estabilização da massa. Para o Cd-BTC obteve-se um decaimento tênue, estabilizando após 30 minutos, o que indica uma cinética de liberação lenta. De forma similar ao Cd-BTC e de Pb/BTC, o sistema Al-BTC também tem uma liberação lenta, porém com 100% de efetividade, o que corrobora uma baixa energia de ligação. Para Zn-BTC observa-se um rápido decaimento de massa, mas liberando somente 54% do material adsorvido.

Com o estudo voltamétrico da MOF imobilizada em quitosana não foi suficientemente conclusivo, face à alta resistência ôhmica observada nos eletrodos. Em presença de ácido sulfídrico, observa-se supressão da onda redox e inativação eletroquímica do núcleo metálico, particularmente para Fe-BTC.

No estudo voltamétrico da MOF dispersa em solução o Fe-BTC apresentou-se inerte ou com envolvimento de discretas correntes relativas ao processo redox do núcleo metálico. Para Cu-BTC é evidenciado um par redox reversível sugerindo possibilidade uso como catálise eletroquímica indireta. Em presença de  $H_2S$  há supressão parcial das ondas voltamétricas, que indica que o processo de adsorção do  $H_2S$  é reversível, mesmo com reduzida exposição geométrica do núcleo, devido a correntes menos pronunciadas. Para o Cd-BTC ocorre sobreposição à onda de base, sem evidências de processos redox do núcleo metálico. Já em presença de

ácido, o cádmio age antecipando a descarga do hidrogênio na região catódica. Para o Al-BTC a redução do núcleo metálico possui características reversíveis, numa onda múltipla, independente da presença de ácido. Para Pb-BTC o sistema é susceptível a redução, mas em presença de  $H_2S$  o processo ocorre de forma irreversível sem exibir processo de oxidação ou com uma reação química acoplada.

Com o estudo voltamétrico das MOFs sobre eletrodo de pasta óleo/ CA conclui-se Fe-BTC não tem evidência de processo redox em eletrólito de cloreto, mas na presença de  $Fe^{2+/3+}$  é destacado o aumento geral da corrente voltamétrica, evidenciando uma provável transição eletrônica interna entre Fe-BTC e  $Fe^{2+/3+}$  (oriundo do sistema Ferri/ferro adicionado ao eletrólito). Para Cu-BTC as ondas relativas ao Pb são evidentes, particularmente na região central ou catódica de potencial, independente da presença de ácido, indicando seu possível uso como catalisador homogêneo nestas regiões de potencial. Já o Cd-BTC tem suas ondas numa região bastante anódica, podendo ser feito o seu uso como catalisador indireto de oxidações em potenciais bastante anódicos (até cerca de +1,0 V). O sistema Al-BTC: NaCl Apesar da alta carga voltamétrica, não apresentam ondas bem definidas que representam processos redox dos núcleos metálicos.

Em resumo, após estes estudos, despontam como promissores compostos para estudos na área de armazenamento de hidrogênio e como eletrocatalisadores os seguintes sistemas:

- Fe-BTC: armazenamento de hidrogênio
- Pb-BTC: armazenamento de hidrogênio e catalise na região de potencial central
- Cd-BTC: catálise na região anódica de potencial.

### QUADRO RESUMO DOS RESULTADOS OBTIDOS

| MOFs          | EXPERIMENTOS  |   |  |  |  |  |   |
|---------------|---|---|--|--|--|--|---|
|               | Termogravimetria em Temperatura Constante   | Estudo Voltamétrico da MOF imobilizada com quitosana  |  | Estudo Voltamétrico da MOF disperso em solução   |  | Estudo Voltamétrico da MOF disperso em solução   |   |
|               | com H <sub>2</sub> S  | sem H <sub>2</sub> S  | com H <sub>2</sub> S   | Sem H <sub>2</sub> S   | Com H <sub>2</sub> S   | NaCl   | KCl/Fe <sup>2+/3+</sup>   |
| <b>Fe-BTC</b> | Irreversibilidade no processo de adsorção ou energia de interação mais alta que as condições energéticas aplicadas. | Resistência ôhmica da quitosana presente; Gráficos idênticos com e sem H <sub>2</sub> S.      |  | Ratificando o estudo anterior, o sistema é não tem uma geometria favorável a exposição do núcleo metálico para o processo redox.   |  | Sem evidência de processo eletroquímico ou correntes muito baixas, comparáveis à de base   | Diferença entre as demais MOFs provavelmente devido a dispersão de ions de Fe <sup>2+/3+</sup> na solução e sua interação com Fe-BTC  |
| <b>Cu-BTC</b> | Liberação total em menos de 10 minutos, excelente estabilização da massa.   | Processo Redox, aparentemente envolvendo um único elétron.                                    | Supressão da onda redox, inativação eletroquímica do núcleo metálico em presença de sulfeto                              | Pouca estabilidade dos processos químicos e eletroquímicos sugerem processo redox reversível; Aparente disposição para uso como catalisador homogêneo (em solução) para processo redox (eletrocatalise indireta) | Inibição parcial das ondas voltamétricas indica que o processo de adsorção do H <sub>2</sub> S é reversível, mesmo com reduzida exposição geométrica do núcleo, devido a correntes menos pronunciadas. | Catalisador homogêneo; Características de transferência irreversibilidade ou com uma reação química acoplada à transferência eletrônica.   | Identificação da assinatura eletroquímica do sistema Fe <sup>2+/3+</sup> livre em soluções, na região de 0,05 a 0,25V, sem interferência no processo redox do Cu-BTC                                  |
| <b>Cd-BTC</b> | Decaimento tênue, estabilizando após 30 minutos.  | Gráficos semelhantes ao da quitosana, composto estável e pouco reativo, com baixas correntes. |  | Sem evidências de ondas redox do núcleo cádmio. Onda original sobrepost a à linha de base do eletrodo de Cv em mesma solução.  | Antecipação da descarga do hidrogênio na região catódica, indicando a transferência de elétrons.   | Catalisador homogêneo; Características de irreversibilidade ou com uma reação química acoplada à transferência eletrônica (eletrocatalise indireta) em regiões anódicas.               | Identificação da assinatura eletroquímica do sistema Fe <sup>2+/3+</sup> livre em soluções, na região de 0,05 a 0,25V. Possibilidade de uso como catalisador para regiões em oxidação mais agressiva. |
| <b>Al-BTC</b> | Similar a MOF de Cd, porém com 100% da liberação de H <sub>2</sub> S.   | Organometálico mais estável que o Cu energia baixa para permitir o processo redox reduzido.   | Onda redox suprimida; inativação eletroquímica do núcleo metálico.   | Redução do núcleo metálico possui características reversíveis.<br>Obs.: Há um caráter de irreversibilidade na MOF saturada pela influência na onda catódica.   |  | Apesar da alta carga voltamétrica, não apresentam ondas bem definidas que representam processos redox do núcleo metálico. Possível existência de transferências de elétrons múltiplas. | Identificação da assinatura eletroquímica do sistema Fe <sup>2+/3+</sup> livre em soluções, na região de 0,05 a 0,25V, sem interação com Al-BTC.  |
| <b>Pb-BTC</b> | Similar a MOF de Cd, porém com 100% da liberação de H <sub>2</sub> S.   | Transferência eletrônica irreversível de dois elétrons.                                       | Desativação das propriedades redox da MOF de Pb.   | Suscetível a redução, o processo ocorre de forma irreversível sem exibir processo de oxidação.   | Ocorre a supressão da onda catódica, provavelmente devido à equilíbrio ácido/base acoplado à transferência eletrônica  | Irreversibilidade de transferência de elétrons ou maior efeito de reações químicas acopladas a transferência eletrônica.   | Identificação da assinatura eletroquímica do sistema Fe <sup>2+/3+</sup> livre em soluções, na região de 0,05 a 0,25V.  |
| <b>Zn-BTC</b> | Rápido decaimento, estabilização após 15 minutos, liberando somente 54% do material adsorvido.                      | Sem evidência de efeito redox referente ao núcleo metálico.                                   | Elevada resistência ôhmica do produto da reação da MOF de Zn com H <sub>2</sub> S; Formação de um substrato não conduto. | Composto eletroquimicamente inerte.  | Processo redox reversível.   | Não apresentam ondas bem definidas que representam processos redox dos núcleos metálicos Zn.   | Identificação da assinatura eletroquímica do sistema Fe <sup>2+/3+</sup> livre em soluções, na região de 0,05 a 0,25V.  |

## 6 TRABALHOS FUTUROS

A investigação das MOFs de BTC pelas técnicas gravimétricas e eletroquímicas acabou por abrir uma série de questões merecedoras de estudos futuros, como por exemplo:

- Saturar as MOF's com H<sub>2</sub>S para análise com os eletrodos da pasta de CA;
- Desenvolver novos eletrodos modificados, sensíveis eletroquimicamente;
- Apresentar um dispositivo para redução do H<sub>2</sub>S presente no biogás e gás natural.

## REFERÊNCIAS

ACHMANN, S. et al. Metal-organic frameworks for sensing applications in the gas phase. **Sensors**, Basel, v. 9, n. 3, p. 1574-1589, 2009.

AMORA JÚNIOR, M. R. et al. Ciclos de carga e descarga em um vaso de armazenamento de gás natural adsorvido. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE PESQUISA E DESENVOLVIMENTO EM PETRÓLEO E GÁS - PDPETRO, 4. 2007, Campinas. [Resumos...]. Campinas: ABPG: UNICAMP, 2007. Disponível em: <[http://www.portalabpg.org.br/PDPetro/4/resumos/4PDPETRO\\_5\\_3\\_0346-1.pdf](http://www.portalabpg.org.br/PDPetro/4/resumos/4PDPETRO_5_3_0346-1.pdf)>. Acesso em: 18 fev. 2014.

AROCA, G. E. et al. Comparison on the removal of hydrogen sulfide in biotrickling filters inoculated with *Thiobacillus thioparus* and *Acidithiobacillus thiooxidans*. **Electronic Journal of Biotchnology**, Valparaíso, v. 10, n. 4. p. 514-520, 2007

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DA INDÚSTRIA QUÍMICA. Departamento de Assuntos Técnicos – ABIQUIM/DETEC. **O que é o GHS?** sistema harmonizado globalmente para a classificação e rotulagem de produtos químicos. São Paulo: ABIQUIN, 2005. Disponível em: <[http://abiquim.org.br/pdfs/manual\\_ghs.pdf](http://abiquim.org.br/pdfs/manual_ghs.pdf)>. Acesso em: 27 mar. 2014.

ATKINS, P. W. **Físico-química**. 6. ed. Rio de Janeiro: LTC, 1997. v. 3.

BARRERA, Paulo. **Biodigestores**: energia, fertilidade e saneamento para a zona rural. 2. ed. São Paulo: Ícone, 1993.

BLANCO-BRIEVA, G. et al. Effectiveness of metal-organic frameworks for removal of refractor organo-sulfur compound present in liquid fuels. **Fuel**, Amsterdam, v. 90, n. 1, p. 190-197, 2011.

BRAGA, B. et al. **Introdução à engenharia ambiental**. 2. ed. São Paulo: Person Prentice Hall, 2005.

BRASIL. Lei n. 12.305, de 2 de agosto de 2010. Institui a Política Nacional de Resíduos Sólidos; altera a Lei n. 9.605, de 12 de fevereiro de 1998; e dá outras providências. **Diário Oficial [da] República Federativa do Brasil**, Brasília, DF, 3 ago. 2010.

BRETT, A. M. O.; BRETT, C. M. A. **Electroquímica**: princípios, métodos e aplicações. Coimbra: Almedina, 1996.

CALVO, E. J. **Notas de aula da disciplina tópicos especiais em eletroquímica**. Maceió: Programa de Pós-Graduação em Química e Biotecnologia, Universidade Federal de Alagoas. 14 jan. 2010.

CAPOBIANCO, G.; COUTINHO, A.; LUENGO, C. Preparação de carvões ativados com poros de dimensões nanométricas a partir de precursores de biomassa. In: ENCONTRO DE ENERGIA NO MEIO RURAL, 5., 2004, Campinas. **Proceedings online...** Campinas: UNICANP, 2004. Disponível em: <<http://www.proceedings.scielo.br/pdf/agrener/n5v2/098.pdf>>. Acesso em: 18 fev. 2014.

CASTILHOS JÚNIOR, A. B. de. (Coord.). **Resíduos sólidos urbanos: aterro sustentável para municípios de pequeno porte**. Rio de Janeiro: ABES: RiMa, 2003.

CAVICHIOLO, M. R. **O Ministério Público e a defesa do meio ambiente em prol da democracia**. 2007. Monografia (Especialização em Direito Ambiental e Desenvolvimento Sustentável) - Fundação Escola Superior do Ministério Público de Mato Grosso, Cuiabá, 2007. Disponível em: <[http://www.jurisway.org.br/v2/dhall.asp?id\\_dh=345](http://www.jurisway.org.br/v2/dhall.asp?id_dh=345)>. Acesso em: 26 fev. 2012.

COMPANHIA HIDRELÉTRICA DO SÃO FRANCISCO (CHESF). **Descrição do aproveitamento de Xingó**. Disponível em: <[http://www.chesf.gov.br/portal/page/portal/chesf\\_portal/paginas/sistema\\_chesf/sistema\\_chesf\\_geracao/container\\_geracao?p\\_name=8A2EEABD3BFAD002E0430A803301D002](http://www.chesf.gov.br/portal/page/portal/chesf_portal/paginas/sistema_chesf/sistema_chesf_geracao/container_geracao?p_name=8A2EEABD3BFAD002E0430A803301D002)>. Acesso em: 11 fev 2013.

CORTEZ, L. A. B. et al. **Biomassa para energia**. Campinas: Ed. da UNICAMP, 2008.

COSOLI, P. et al. Hydrogen sulphide removal from biogas by zeolite adsorption part I. gcmc molecular simulations. **Chemical Engineering Journal**, Amsterdam, v. 145, n. 1, p. 86-92, 2008.

DOMÉNECH, A. et al. Electrochemistry of metal-organic frameworks: a description voltammetry of microparticles approach. **The Journal of Physical Chemistry C**, Washington, v. 111, n. 37, p. 13701-13711, 2007.

DURÁN, N.; MATTOSO, L. H. C.; MORAIS, P. C. de. **Nanotecnologia: introdução, preparação e caracterização de nanomateriais e exemplos de aplicação**. São Paulo: Artiber, 2006.

FELLENBERG, Günter. **Introdução aos problemas da poluição ambiental**. São Paulo: EPU, 1980.

FÉREY, G. Hybrid porous solids: past, present, future. **Chemical Society Reviews**, London, v. 37, n. 1, p. 191-214, 2008.

FERNANDES, D. M. et al. Novel composite material polyoxovanadate@MIL-101(Cr): a highly efficient electrocatalyst for ascorbic acid oxidation. **ACS Applied Materials & Interfaces**, Washington, v. 5, n. 24, p. 13382-13390, 2013.

FRARE, L. M.; GIMENES, M. L.; PEREIRA, N. C. Processo para remoção de ácido sulfídrico de biogás. **Engenharia Sanitária e Ambiental**, Rio de Janeiro, v.14, n.2, p.167-172, 2009.

GARCILASSO, V. P. **Implementação de uma unidade demonstrativa de geração de energia elétrica a partir do biogás de tratamento do esgoto residencial da USP: estudo de caso.** 2006. 152 f. Dissertação (Mestrado em Energia) - Universidade de São Paulo, São Paulo, 2006.

GONÇALVES, A. T. T. **Potencialidade energética dos resíduos sólidos domiciliares e comerciais do município de Itajubá – MG.** 2007. 192 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Energia) - Universidade Federal de Itajubá, Itajubá, 2007.

HOSSEINI, H. et al. A novel electrochemical sensor based on metal-organic framework for electro-catalytic oxidation of L-cysteine. **Biosensors and Bioelectronics**, Oxford, v. 42, p. 426-429, 2013.

GUIMARÃES, E. **Causas e formas de corrosão na unidade de recuperação de enxofre da refinaria Gabriel Passos (REGAP/PETROBRAS).** 2006. 127 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) - Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte, 2006.

HAMON, L. et al. Molecular insight into the adsorption of h<sub>2</sub>s in the flexible mil-53(cr) and rigid mil-47(v) mofs: infrared spectroscopy combined to molecular simulations. **The Journal of Physical Chemistry C**, Washington, v. 115, n. 5, p. 2047-5056, 2011.

INSTITUTO BRASILEIRO DE GEOGRAFIA E ESTATÍSTICA (IBGE). **Pesquisa nacional de saneamento básico – PNSB.** Rio de Janeiro, 2008. Disponível em: <<http://www.ibge.gov.br/home/estatistica/populacao/condicaodevida/pnsb2008/default.shtm>>. Acesso em: 22 jan. 2012.

JIA, G. et al. Metal-organic frameworks as heterogeneous catalysts for electrocatalytic oxidative carbonylation of methanol to dimethyl carbonate. **Electrochemistry Communications**, New York, v. 34, p. 211-214, Sep. 2013.

KUPPLER, R. et al. Potential applications of metal-organic frameworks. **Coordination Chemistry Reviews**, Amsterdam, v. 253, n. 23-24, p. 3042-3066, 2009.

LI, H. **Selective catalytic oxidation of hydrogen sulfide from syngas.** 2008. 100 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia) - University of Pittsburgh, Pittsburgh, 2008. Disponível em: <[http://d-scholarship.pitt.edu/6736/1/MS\\_Thesis\\_HLi\\_4\\_4\\_2008.pdf](http://d-scholarship.pitt.edu/6736/1/MS_Thesis_HLi_4_4_2008.pdf)>. Acesso em: 21 fev. 2013.

MACIEL, F. J. **Estudo da geração, percolação e emissão de gases no aterro de resíduos sólidos da Muribeca/ PE.** 2003. 173 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Civil) - Centro de Tecnologia e Geociências, Universidade Federal de Pernambuco, Recife, 2003.

\_\_\_\_\_. **Geração de biogás e energia em aterro experimental de resíduos sólidos urbanos.** 2009. 333 f. Tese (Doutorado em Engenharia Civil) - Centro de Tecnologia e Geociências, Universidade Federal de Pernambuco, Recife, 2009.

MARTINS, R. G.; SALES, D. C. S.; ABREU, C. A. M. Avaliação experimental do sistema de armazenamento adsorptivo de gás natural. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE P&D EM PETRÓLEO E GÁS, 4. 2007, Campinas. [Resumos...] Campinas: UNICAMP, 2007. Disponível em: <[http://www.portalabpg.org.br/PDPetro/4/resumos/4PDPETRO\\_ABS\\_5\\_3\\_0181-1.pdf](http://www.portalabpg.org.br/PDPetro/4/resumos/4PDPETRO_ABS_5_3_0181-1.pdf)>. Acesso em: 26 jan. 2011.

MOROZAN, A.; JAOUEN, F. Metal organic frameworks for electrochemical applications. **Energy Environmental Science**, London, v. 5, n. 11, p. 9269-9290, 2012.

NASCIMENTO, M. A. C. Can theory provide the answer to important problems in applied sciences? In: CURSO DE NANOMATERIAIS E NANOTECNOLOGIA, 2008, São Paulo. [Aulas expositoras...] São Paulo: IQ-USP, 2008. p. 96.

PAULA, J. de; CARVALHO, A. de. Uso de CO<sub>2</sub> na fabricação de queijo: aplicação simples, segura e de baixo custo. **Portal Dia de Campo**: informação que produz. [2011?]. Disponível em: <<http://www.diadecampo.com.br/zpublisher/materias/Materia.asp?id=24385&secao=Colunas%20e%20Artigos>>. Acesso em: 10 fev. 2013.

PHILIPPI JÚNIOR, A.; ROMÉRO, M. de A.; BRUNA, G. C. (Ed.). **Curso de gestão ambiental**. Barueri: Manole, 2004.

PINHEIRO, N.; SANTOS, G. C. dos. **Utilização do co<sub>2</sub> supercrítico na produção de lentes fotocromáticas em resinas de policarbonato**. 2004. BR n. PI 0411305-5, 10 dez. 2004. Disponível em: <<http://www.patentesonline.com.br/utiliza-o-do-co2-supercr-tico-na-produ-o-de-lentes-fotocrom-ticas-em-resinas-de-policarbonato-51409.html#adsense1>>. Acesso em: 10 fev. 2013.

POMPERMAYER, R. de S.; PAULA JÚNIOR, D. R. de. Estimativa do potencial brasileiro de produção de biogás através da biodigestão da vinhaça e comparação com outros energéticos. In: ENCONTRO DE ENERGIA NO MEIO RURAL, 3., 2000, Campinas. [Proceedings online...] Campinas: UNICAMP, 2000. Disponível em: <[http://www.proceedings.scielo.br/scielo.php?script=sci\\_arttext&pid=MSC0000000022000000200055&lng=en&nrm=abn](http://www.proceedings.scielo.br/scielo.php?script=sci_arttext&pid=MSC0000000022000000200055&lng=en&nrm=abn)>. Acesso em: 8 fev. 2013.

PRADO, M. A. C. CAMPOS, C. M. M. Produção de biogás no tratamento dos efluentes líquidos do processamento de *Coffea arabica* L. em reator anaeróbico UASB para o potencial aproveitamento na secagem do café. **Ciência e Agrotecnologia**, Lavras, v. 32, n. 3, p. 938-947, 2008. Disponível em: <[http://www.scielo.br/scielo.php?script=sci\\_arttext&pid=S1413-70542008000300035&lng=en&nrm=iso](http://www.scielo.br/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S1413-70542008000300035&lng=en&nrm=iso)>. Acesso em: 18 maio 2009.

QUINTINO, M. do S. M. **Desenvolvimento de sensores eletroquímicos associados a bath injection analysis (bia) para aplicações analíticas**. 2003. 105 f. Tese (Doutorado em Química Analítica e Inorgânica) - Instituto de Química, Universidade de São Paulo, São Paulo, 2003.

ROCHA, A. C. M. A. da. **Estudo da remoção de corantes em colunas de leito fixo utilizando como adsorventes quitosana e escama de peixe**. 2011. 108 f. Tese (Doutorado em Química e Biotecnologia) - Universidade Federal de Alagoas, Maceió, 2011.

ROUSELL, J. L. C.; YAGHI, O. M. Metal-organic frameworks: a new class of porous materials. **Microporous and Mesoporous Materials**, Amsterdam, v. 73, n. 1-2, p. 3-14, 2004.

SANTOS, D. de P.; LONGO, R. L. Simulação computacional da adsorção de metano em materiais porosos metal-orgânicos (mofs). In: CONGRESSO NORTE-NORDESTE DE QUÍMICA, 1., 2007, Natal. [**Trabalhos apresentados...**] Natal: Universidade Federal do Rio Grande do Norte 2007. Disponível em: <[http://annq.org/congresso2007/trabalhos\\_apresentados/T117.pdf](http://annq.org/congresso2007/trabalhos_apresentados/T117.pdf)>. Acesso em: 20 jan 2011.

SEWELL, Granville Hardwick. **Administração e controle da qualidade ambiental**. São Paulo: EPU; Ed. da Universidade de São Paulo; CETESB, 1978.

SIGMA ALDRICHA. **Catálogo de produtos**. Disponível em: <<http://www.sigmaaldrich.com/catalog>>. Acesso em: 4 mar. 2014<sup>(a)</sup>.

SIGMA ALDRICHA. **Ficha de informações de segurança de produtos químicos**. Disponível em: <<http://www.sigmaaldrich.com/catalog>>. Acesso em: 4 mar 2014<sup>(b)</sup>.

SILVA, F. F. da. **Substituição sistemática de centros metálicos em complexos de metais de transição**. Recife, 2010. 96 f. Dissertação (Mestrado em Química) - Universidade Federal de Pernambuco, Recife, 2010.

SILVA, F. W. M. da et al. Carvões ativados estruturados para adsorção de gás natural. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE PESQUISA E DESENVOLVIMENTO EM PETRÓLEO E GÁS (PDPETRO), 4., 2007. Campinas. [**Resumos...**] Campinas: ABPG; UNICAMP, 2007. Disponível em: <[http://www.portalabpg.org.br/PDPetro/4/resumos/4PDPETRO\\_ABS\\_5\\_3\\_0444-1.pdf](http://www.portalabpg.org.br/PDPetro/4/resumos/4PDPETRO_ABS_5_3_0444-1.pdf)>. Acesso em: 26 jan 2011.

SIRIPORNACHAI, S. ;SUCARITAKUL, T. Modification and tuning of diesel bus engine for biogas electricity production. **Maejo Internacional Journal of Science and Technology**, Chiang Mai, v. 1, n. 2, p. 194-207, 2007.

SOUZA, Claudio Leite de. **Estudo das rotas de formação, transporte e consumo de gases metano e sulfeto de hidrogênio resultantes do tratamento de esgoto doméstico em reatores UASB**. 2010. 127 f. Tese (Doutorado em Saneamento, Meio Ambiente e Recursos Hídricos) - Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte, 2010.

SOUZA, R. G. **Desempenho do conjunto motogerador adaptado a biogás**. 2006. 52 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Agrícola) - Universidade Federal de Lavras, Lavras, 2006.

SZARBLEWSKI, M. da S.; SCHINEIDER, R. de C. de S.; MACHADO, E. L. Métodos para remoção de sulfeto de hidrogênio de efluentes gasosos aplicáveis a reatores anaeróbios. **Revista Jovens Pesquisadores**, Santa Cruz do Sul, n. 1. p. 62-74. 2012.

TOMA, H. E. **O mundo nanométrico**: a dimensão do novo século. 2 ed. São Paulo: Oficina de Textos, 2009.

USO do CO<sub>2</sub> como gás refrigerante em supermercados. **EnVisioneering Solutions**: tendências e assuntos que impactam a indústria, São Paulo, ano 2, n. 5, p. 4-7, 2009. Disponível em: <[http://www.danfoss.com/NR/rdonlyres/FDA0DB3B-E203-45BB-81CE-D2F5C373607B/0/solutions\\_5\\_web.pdf](http://www.danfoss.com/NR/rdonlyres/FDA0DB3B-E203-45BB-81CE-D2F5C373607B/0/solutions_5_web.pdf)>. Acesso em: 10 fev. 2013.

WANG, Y. et al. Multi-walled carbon nanotubes and metal-organic framework nanocomposites as novel hybrid electrode materials for the determination of nanomolar levels of lead in a lab-on-valve format. **Analyst**, Cambridge, v. 138, n. 17, p. 5113-5120, 2013.

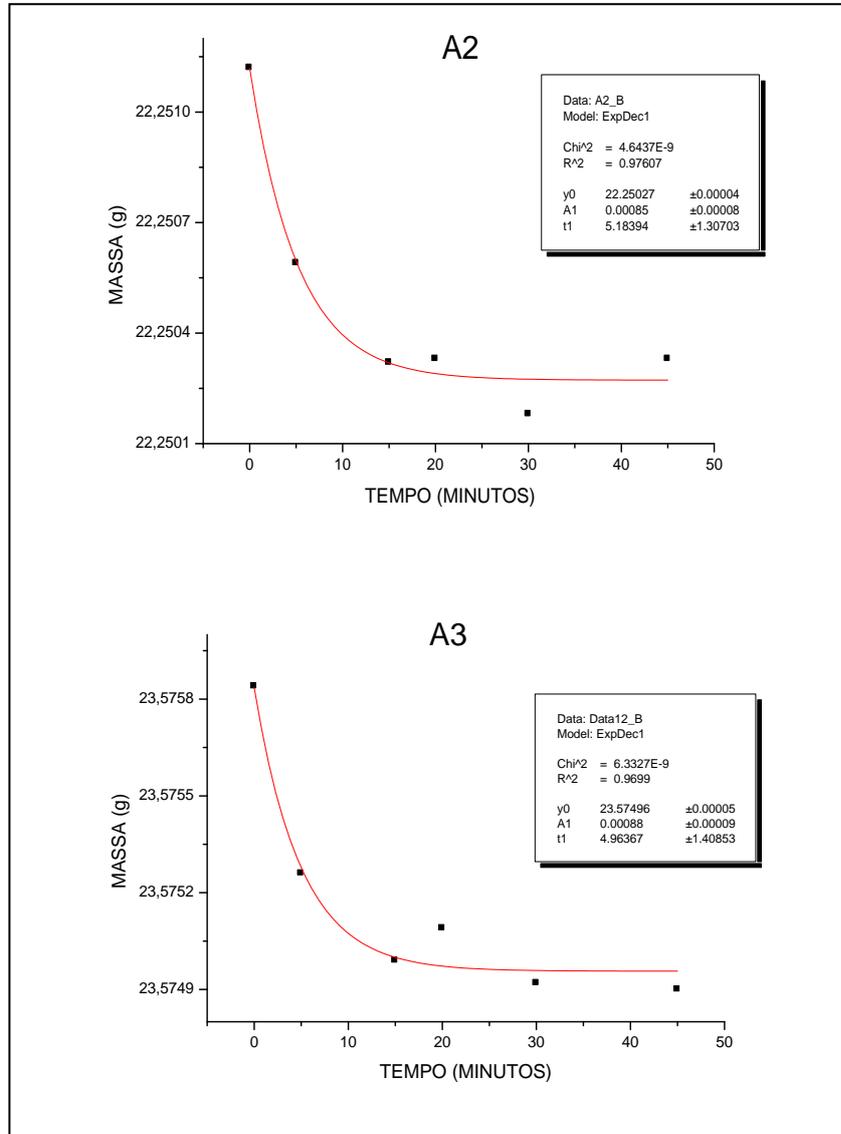
ZOU, H. J; KITAGAWA. S. Metal-organic frameworks (mofs). **Chemical Society Reviews**, London, v. 43, p. 5415, 2014.

ZHU, Q.; XU, Q. Metal-organic frameworks composites. **Chemical Society Reviews**, London, v. 43, p. 5468, 2014.

## APÉNDICES

## APÊNDICE A

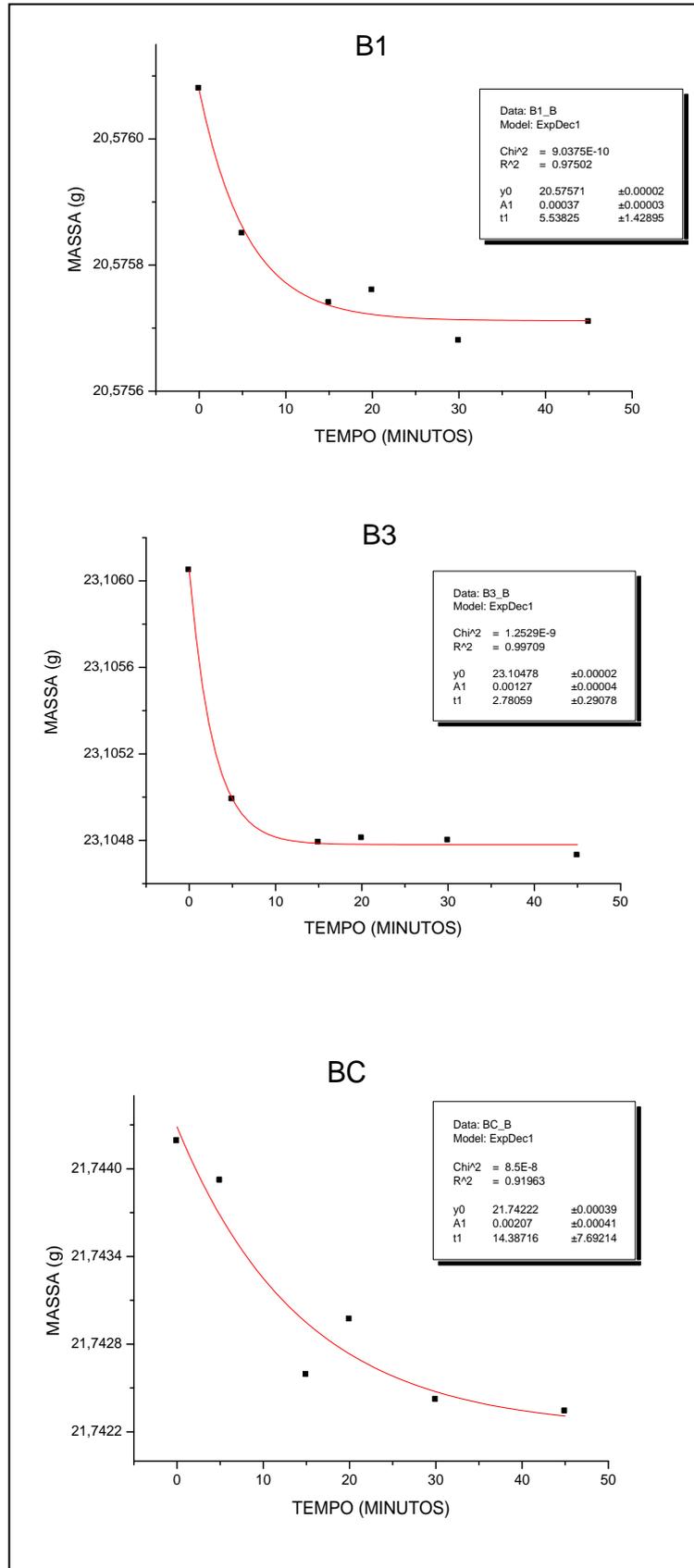
Figura 8.1 – Termogravimetria manual para MOF 1,3,5 FeBTC. Aplicação de T= 100 °C, em 5 etapas totalizando 45 minutos



Fonte:Autor.

## APÊNDICE B

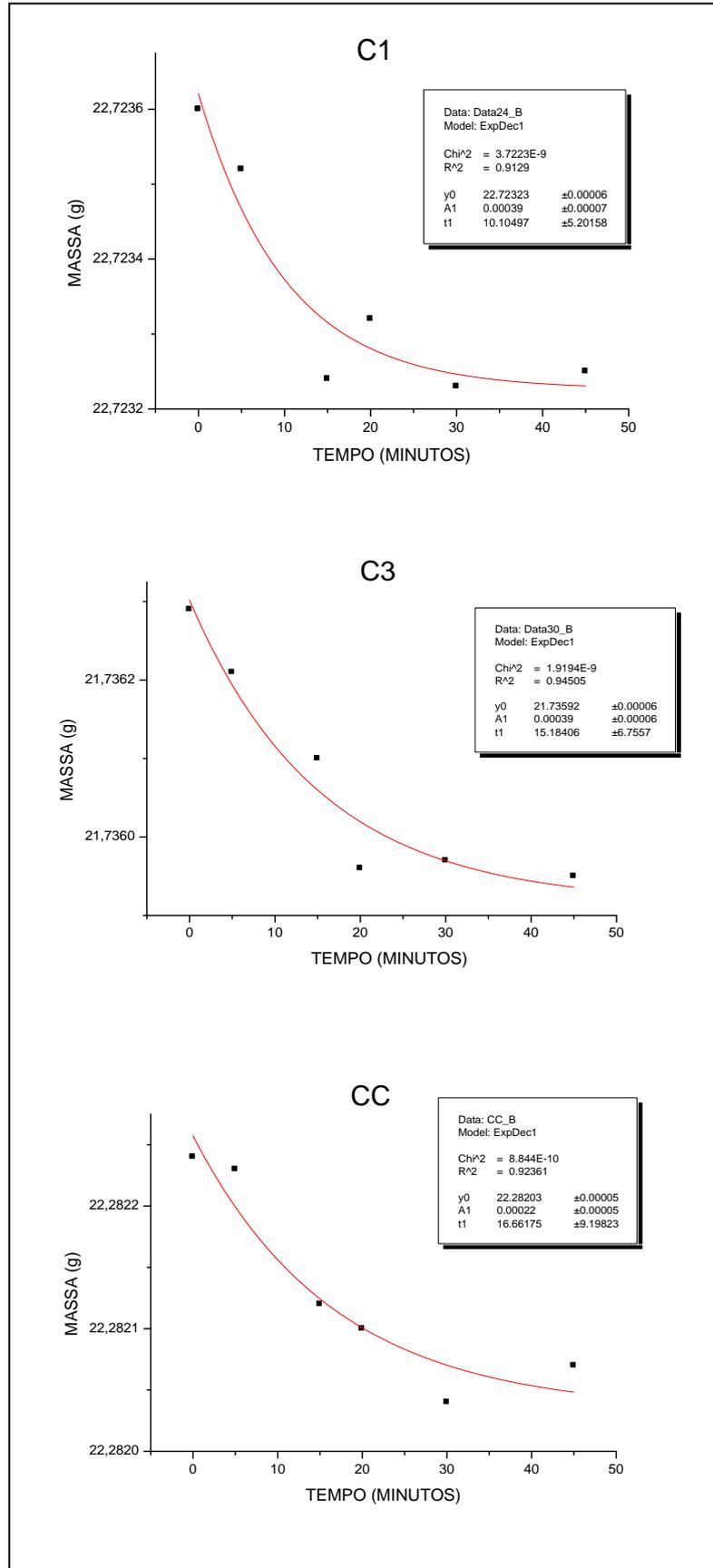
Figura 8.2 – Termogravimetria manual para MOF 1,3,5 CuBTC. Aplicação de T= 100 °C, em 5 etapas totalizando 45 minutos



Fonte: Autor.

APÊNDICE C

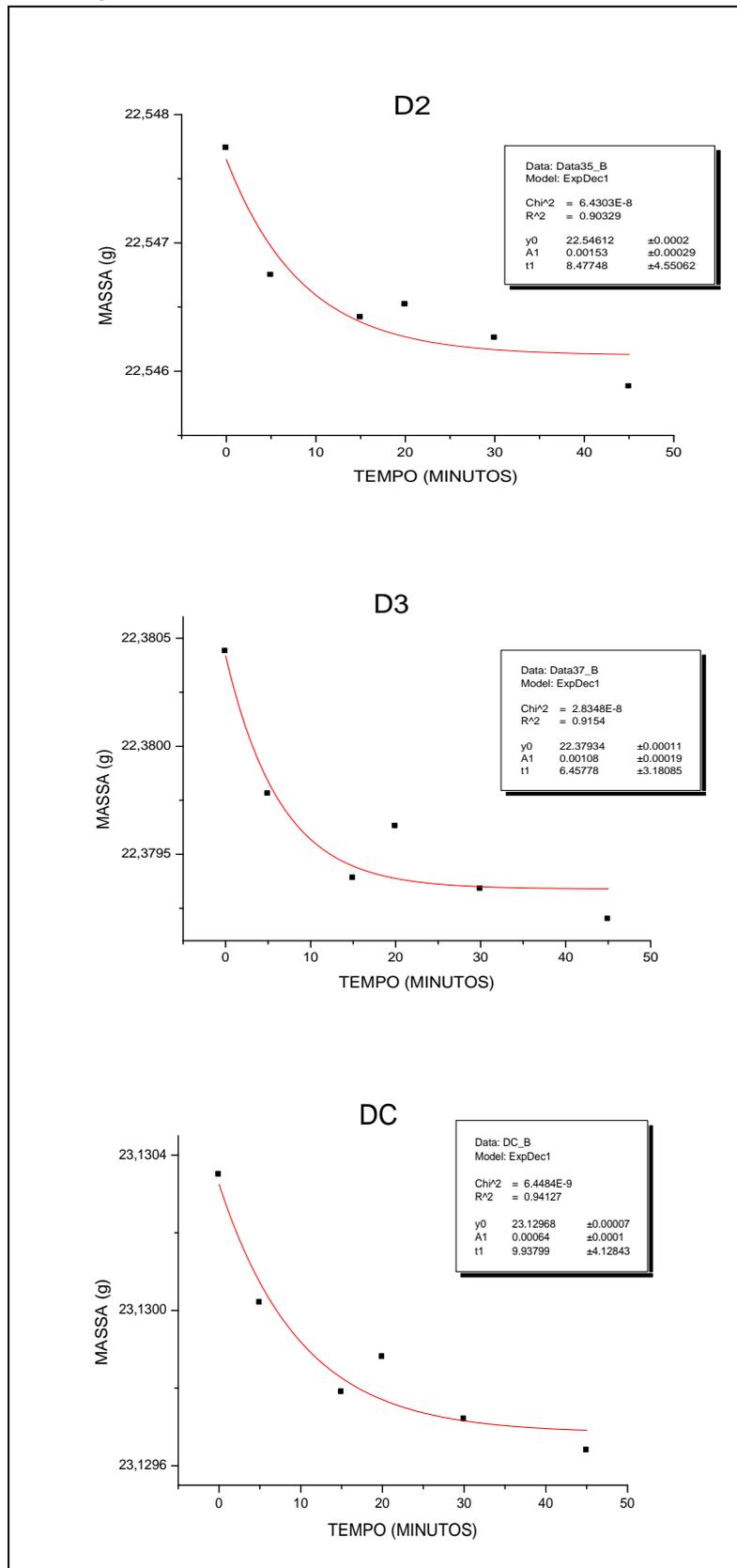
Figura 8.3 – Termogravimetria manual para MOF 1,3,5 CdBTC. Aplicação de T= 100 °C, em 5 etapas totalizando 45 minutos



Fonte: Autor.

## APÊNDICE D

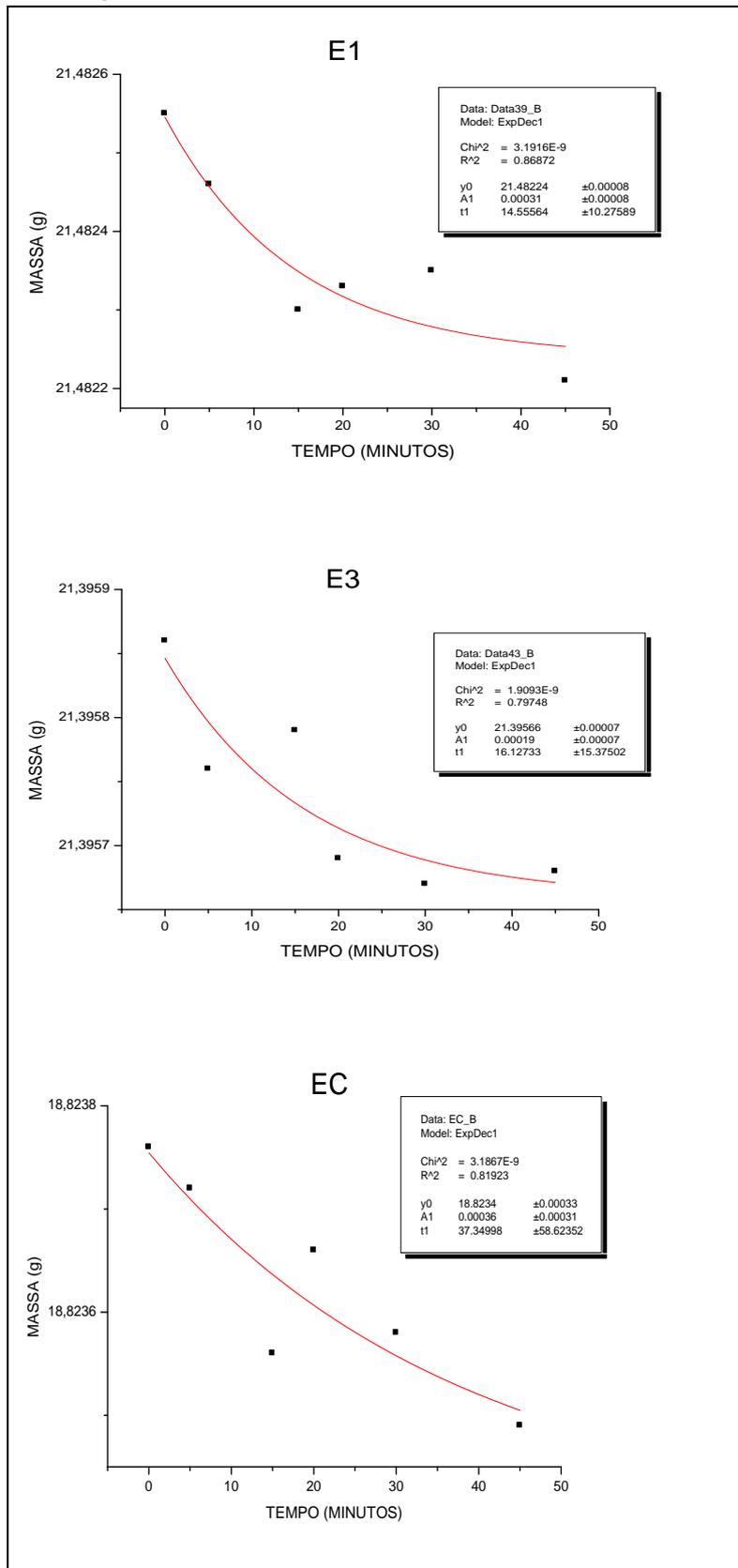
Figura 8.4 – Termogravimetria manual para MOF 1,3,5 AIBTC. Aplicação de  $T = 116\text{ }^{\circ}\text{C}$ , em 5 etapas totalizando 45 minutos



Fonte: Autor.

## APÊNDICE E

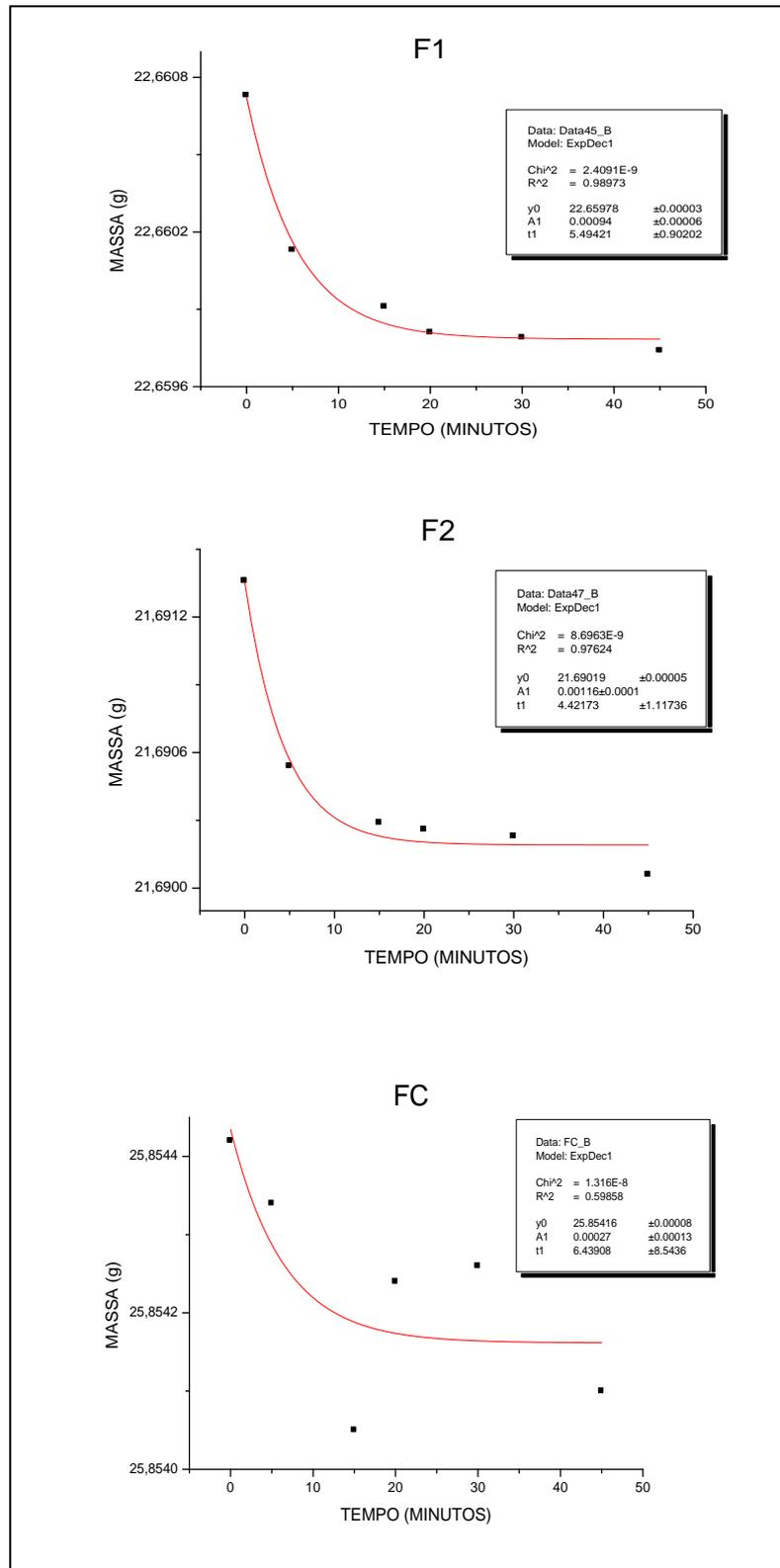
Figura 8.5 – Termogravimetria manual para MOF 1,3,5 PbBTC. Aplicação de T= 116 °C, em 5 etapas totalizando 45 minutos



Fonte: Autor.

## APÊNDICE F

Figura 8.6 – Termogravimetria manual para MOF 1,3,5 ZnBTC. Aplicação de T= 116 °C, em 5 etapas totalizando 45 minutos



Fonte: Autor.