



UNIVERSIDADE FEDERAL DE PERNAMBUCO  
CENTRO DE TECNOLOGIA E GEOCIÊNCIAS  
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA MECÂNICA  
CURSO DE GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA DE MATERIAIS

BIANKA CRISTINA DA SILVA SIQUEIRA

**SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE MATERIAIS BIFUNCIONAIS A PARTIR DA  
PIRÓLISE DE PRECURSORES METALORGÂNICOS**

Recife

2021

BIANKA CRISTINA DA SILVA SIQUEIRA

**SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE MATERIAIS BIFUNCIONAIS A PARTIR DA  
PIRÓLISE DE PRECURSORES METALORGÂNICOS**

Trabalho de Conclusão de Curso apresentado ao Curso de Graduação em Engenharia de Materiais da Universidade Federal de Pernambuco, como requisito parcial para a obtenção do grau em Engenharia de Materiais.

Orientador: Prof. Dr. Bráulio Silva Barros.

Recife

2021

Catálogo na fonte  
Bibliotecária Margareth Malta, CRB-4 / 1198

S618s Siqueira, Bianka Cristina da Silva.  
Síntese e caracterização de materiais bifuncionais a partir da  
pirólise de precursores metalorgânicos / Bianka Cristina da Silva  
Siqueira. – 2021.

57 folhas, fig., qds., tabs.

Orientador: Prof. Dr. Bráulio Silva Barros.

TCC (Graduação) – Universidade Federal de Pernambuco. CTG.  
Departamento de Engenharia Mecânica, 2021.

Inclui Referências.

1. Engenharia de materiais. 2. MOFs. 3. Ultrassom. 4. Pirólise.  
5. Óxidos. I. Barros, Bráulio Silva (Orientador). II. Título.

UFPE

620.11 CDD (22. ed.)

BCTG/2021- 177

BIANKA CRISTINA DA SILVA SIQUEIRA

**SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE MATERIAIS BIFUNCIONAIS A PARTIR DA  
PIRÓLISE DE PRECURSORES METALORGÂNICOS**

Trabalho de Conclusão de Curso apresentado ao Curso de Graduação em Engenharia de Materiais da Universidade Federal de Pernambuco, Centro de Tecnologia e Geociências, como requisito parcial para a obtenção do grau em Engenharia de Materiais.

Aprovado em: 29/04/2021.

**BANCA EXAMINADORA**

---

Prof. Dr. Bráulio Silva Barros (Orientador)  
Universidade Federal de Pernambuco

---

Prof<sup>a</sup>. Dr. Joanna Elzbieta Kulesza (Examinadora Externa)  
Universidade Federal de Pernambuco

---

Me. Fabiana Thayse dos Santos Silva (Examinadora Externa)  
Universidade Federal de Pernambuco

Dedico este trabalho primeiramente a Deus, por ser essencial em minha vida e autor do meu destino, a minha mãe e exemplo de vida, Elisangela, por ser uma mulher lutadora, que dedica a sua vida pela minha felicidade, me dar muito amor e me ensina as mais belas lições da vida.

## AGRADECIMENTOS

A Deus por me dar forças e nunca desistir de mim, me possibilitando luz e sabedoria para conseguir vencer mais uma etapa da minha vida.

À Elisangela minha mãe guerreira, por ser uma mulher incrivelmente forte que lutou e venceu os mais difíceis obstáculos impostos pela vida para que, com excelência, conseguisse criar seus filhos sozinha.

Às minhas avós Maria (*in memoriam*) e Ivanilda por me mostrar o lado bom da vida, mesmo quando estamos passando pela pior fase dela.

Ao meu irmão Bruno, que me deu palavras de incentivo e sempre acreditou que eu seria capaz de conquistar um futuro incrível.

Ao meu noivo Luiz Felipe por ser um parceiro de vida, pela paciência nos momentos de desespero, pelo amor, pela cumplicidade e dedicação, para que eu fizesse sempre o meu melhor. À sua mãe Cinntya e seu irmão Artur que com carinho estiveram presentes me incentivando.

Ao meu padrasto Paulino por ser um excelente marido para minha mãe e um padrasto excepcional estando presente nos bons e maus momentos. À sua filha Marinna, sua mãe Lúcia e seu Pai Paulino por confiarem na minha capacidade.

Ao meu pai Wellington, que mesmo distante, sempre torceu por mim, pelo meu sucesso e felicidade.

À Ralf por sempre me receber com alegria e por me ensinar sobre a pureza do amor.

Aos meus amigos pelo sacrifício da ausência, por todo apoio, companheirismo e pelos momentos de descontração.

Ao meu orientador o professor Dr. Bráulio Silva Barros pelos ensinamentos, objetividade, paciência, profissionalismo e dedicação.

Aos colegas do SupraMMat, que sempre estiveram ao meu lado, dispostos a me ensinar.

À Fundação de Amparo à Ciência e Tecnologia do Estado de Pernambuco (FACEPE) pela bolsa de iniciação científica.

A todos que não foram citados que de forma direta ou indireta contribuíram para realização deste trabalho.

“Sem a curiosidade que me move, que me inquieta, que me insere na busca, não aprendo nem ensino”

**(FREIRE, Paulo, 1996, p. 85)**

## RESUMO

As Redes Metalorgânicas (*Metal Organic Frameworks – MOFs*) são materiais híbridos, geralmente cristalinos, constituídos por íons ou clusters metálicos, conectados por ligantes orgânicos politópicos, em sua maioria, carboxilatos, bipyridinas, sulfonatos e fosfonatos. Devido à grande flexibilidade de composição, as MOFs podem apresentar estruturas ajustáveis e porosas. Assim, estes materiais têm sido sugeridos como versáteis precursores para a preparação de óxidos metálicos porosos via pirólise. Assim, o objetivo deste estudo é o desenvolvimento de materiais bifuncionais (catalisador/adsorvente) obtidos a partir da pirólise de redes metalorgânicas. Estes materiais, óxidos mesoporosos com propriedades superiores de adsorção, podem ser usados na reforma a vapor do metano com captura simultânea de CO<sub>2</sub>. Neste trabalho MOFs mistas a base de cálcio e alumínio foram sintetizadas via método sonoquímico utilizando o ácido tereftálico como precursor do ligante orgânico. Foram estudados os efeitos dos parâmetros sintéticos (tipo e ordem de adição da base orgânica, potência e tempo de sonicação) sobre as características estruturais e microestruturais dos pós obtidos. As amostras preparadas foram caracterizadas por DRX, FTIR, TGA e MEV/EDS. Os espectros de FTIR indicaram a desprotonação do ligante orgânico e os resultados de DRX confirmaram a cristalização de uma estrutura metalorgânica. Análises de MEV/EDS foram realizadas para estudar a microestrutura e determinar a distribuição relativa de cálcio e alumínio nas amostras. Histogramas de distribuição Ca/Al foram construídos com base em dez análises elementares pontuais feitas por EDS em cada amostra. Os resultados indicaram que a amostra preparada, com menores tempo e potência de sonicação (40% e 15 min) apresenta uma distribuição elementar mais homogênea. Além disso, estas amostras apresentaram uma morfologia de pó composta por aglomerados de pequenas partículas e porosidade intergranular. As MOFs obtidas foram pirolisadas em três diferentes temperaturas (750, 850 e 950 °C), sendo que para cada temperatura foram testados dois tempos de calcinação (2 e 4 horas). Adicionalmente, a MOF como preparada e uma amostra pirolisada a 850 °C por 4h foram impregnadas com NiO usando uma solução aquosa de nitrato de níquel. Os resultados de DRX dos produtos obtidos por pirólise confirmaram a formação do CaO e do aluminato de cálcio e as análises das amostras impregnadas também indicaram a presença do NiO. A partir das imagens obtidas por MEV observou-se a formação de aglomerados de

partículas de pequeno tamanho e forma irregular, originando poros interconectados, ou seja, uma estrutura tipicamente porosa.

Palavras-chave: MOFs; ultrassom; pirólise; óxidos.

## ABSTRACT

Metal Organic Frameworks (MOFs) are hybrid materials, usually crystalline, consisting of metallic ions or clusters, connected by polytopic organic ligands, mostly carboxylates, bipyridines, sulfonates and phosphonates. Due to the great flexibility of composition, MOFs can have adjustable and porous structures. Thus, these materials have been suggested as versatile precursors for the preparation of porous metal oxides via pyrolysis. Thus, the objective of this study is the development of bifunctional materials (catalyst / adsorbent) obtained from the pyrolysis of metal-organic networks. These materials, mesoporous oxides with superior adsorption properties, can be used in the steam reforming of methane with simultaneous capture of CO<sub>2</sub>. In this work, mixed MOFs based on calcium and aluminum were synthesized via the sonochemical method using terephthalic acid as a precursor to the organic ligand. The effects of synthetic parameters (type and order of addition of organic base, potency and sonication time) on the structural and microstructural characteristics of the obtained powders were studied. The prepared samples were characterized by XRD, FTIR, TGA and SEM/EDS. The FTIR spectra indicated the deprotonation of the organic ligand and the XRD results confirmed the crystallization of a metal-organic structure. SEM/ EDS analyzes were performed to study the microstructure and determine the relative distribution of calcium and aluminum in the samples. Ca/Al distribution histograms were constructed based on ten point elementary analyzes performed by EDS in each sample. The results indicated that the prepared sample, with less sonication time and potency (40% and 15 min), has a more homogeneous elemental distribution. In addition, these samples showed a powder morphology composed of clusters of small particles and intergranular porosity. The obtained MOFs were pyrolysed at three different temperatures (750, 850 and 950°C), and for each temperature, two calcination times were tested (2 and 4 hours). In addition, the MOF as prepared and a pyrolyzed sample at 850°C for 4h were impregnated with NiO using an aqueous solution of nickel nitrate. The XRD results of the products obtained by pyrolysis confirmed the formation of CaO and calcium aluminate and the analysis of the impregnated samples also indicated the presence of NiO. From the images obtained by SEM the formation of clusters of particles of small size and irregular shape was observed, originating interconnected pores, that is, a typically porous structure.

Keywords: MOFs; ultrasound; pyrolysis; oxides.

## LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Ilustração esquemática do efeito estufa da Terra.....	20
Figura 2 - Cenário mundial de políticas de incentivo ao abatimento da IEA.....	22
Figura 3 - Esquema da rota de pós-combustão para captura de CO <sub>2</sub> . ....	23
Figura 4 - Esquema da progressão da sinterização durante a o ciclo de carbonatação/calцинаção.....	25
Figura 5 - Peso da amostra <i>versus</i> o tempo para múltiplos ciclos de carbonatação/calцинаção.....	26
Figura 6 - Esquema para a obtenção de MOFs.....	30
Figura 7 - Representação esquemática da cavitação acústica.....	31
Figura 8 - Ilustração mostrando a fabricação de materiais porosos obtidos via pirólise de MOFs. ....	31
Figura 9 - Diagrama ilustrando o procedimento de preparação das MOFs mistas via método sonoquímico. ....	33
Figura 10 - Representação esquemática da impregnação via úmida com níquel. ....	34
Figura 11 - Espectros de FTIR das MOFs produzidas e do 1,4-H <sub>2</sub> BDC. ....	37
Figura 12 - Difrátogramas de raios-X experimentais e simulados.....	39
Figura 13 - Imagens de MEV das amostras. ....	40
Figura 14 - Histogramas da distribuição de cálcio e alumínio em diferentes regiões das amostras.....	41
Figura 15 - Análise termogravimétrica das amostras Mixed MOFs.....	42
Figura 16 - Difrátogramas de raios-X dos produtos de pirólise realizadas a 750 °C, 850 °C e 950 °C. ....	43
Figura 17 - Imagens de MEV dos produtos de pirólises. ....	44
Figura 18 - Difrátograma de raios-X do produto 5%Ni+MOF_850°C/4h impregnado com níquel.....	45
Figura 19: Análise quantitativa de fases realizada pelo método de Rietveld da amostra impregnada com níquel. ....	46
Figura 20 - Micrografias de MEV do produto impregnado com Níquel. ....	46
Figura 21: Histograma da distribuição do tamanho de partículas do produto impregnado com níquel.....	47

## LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Reagentes e Solventes. ....	32
Tabela 2 - Parâmetros sintéticos utilizados na preparação da MOFs. ....	33

## LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

### Siglas e Abreviações

1,4-H <sub>2</sub> BDC	Ácido Tereftálico
ASU	<i>Air Separation Unit</i>
CCS	<i>CO<sub>2</sub> Capture and Storage</i>
COD	<i>Crystallography Open Database</i>
CSD	<i>Cambridge Structural Database</i>
DMF	Dimetilformamida
DRX	Difração de Raios-X
EDS	Espectrometria de Energia Dispersiva de Raios-X
FTIR	Espectroscopia no Infravermelho com Transformada de Fourier
GEE	Gases do Efeito Estufa
IGCC	<i>Integrated Gasification Combined Cycle</i>
LAMMEN	Laboratório de Materiais Multifuncionais e Experimentação Numérica
MEV	Microscopia Eletrônica de Varredura
MOFs	<i>Metal Organic Frameworks</i>
OMS	Organização Mundial da Saúde
SESMR	<i>Sorption-Enhanced Steam Methane Reforming</i>
SMR	<i>Steam Methane Reforming</i>
TEA	Trietilamina
TG	Análise Termogravimétrica
UFPE	Universidade Federal de Pernambuco
UFRN	Universidade Federal do Rio Grande do Norte
WGS	<i>Water Gas Shift</i>

### Letras Gregas

$\alpha$	Coeficiente de absorção linear do material
$\theta$	Ângulo medido entre o feixe incidente e determinados planos do cristal
$\lambda$	Comprimento de onda
$\nu$	Estiramento

## SUMÁRIO

<b>1</b>	<b>INTRODUÇÃO</b> .....	<b>17</b>
1.1	JUSTIFICATIVA E RELEVÂNCIA.....	18
1.2	OBJETIVOS .....	19
<b>1.2.1</b>	<b>Objetivo Geral</b> .....	<b>19</b>
<b>1.2.2</b>	<b>Objetivos específicos</b> .....	<b>19</b>
<b>2</b>	<b>REVISÃO BIBLIOGRÁFICA</b> .....	<b>20</b>
2.1	EMISSÃO DE CO <sub>2</sub> .....	20
2.2	CAPTURA DE CO <sub>2</sub> .....	22
<b>2.2.1</b>	<b>Rotas de Captura de CO<sub>2</sub></b> .....	<b>22</b>
2.2.1.1	Pré-combustão .....	22
<b>2.2.2</b>	<b>Técnicas de captura de CO<sub>2</sub></b> .....	<b>23</b>
<b>2.2.3</b>	<b>Captura <i>in situ</i> de CO<sub>2</sub></b> .....	<b>24</b>
2.3	PROBLEMA DA EFICIÊNCIA DOS ADSORVENTES A BASE DE ÓXIDO	25
2.4	AUMENTO DA EFICIÊNCIA DOS ADSORVENTES A BASE DE ÓXIDO	26
2.5	PROCESSOS DE GERAÇÃO DE H <sub>2</sub> .....	27
<b>2.5.1</b>	<b>Reforma a vapor do metano</b> .....	<b>27</b>
<b>2.5.2</b>	<b>Reforma a vapor do metano otimização por adsorção de CO<sub>2</sub></b> .....	<b>28</b>
2.6	REDES METALORGÂNICAS .....	29
2.7	SÍNTESE SONOQUÍMICA .....	30
2.8	PIRÓLISE DE MOFS E OBTENÇÃO DO MATERIAL CATALÍTICO .....	31
<b>3</b>	<b>METODOLOGIA</b> .....	<b>32</b>
3.1	SÍNTESE DAS REDES METALORGÂNICAS (MOFS) .....	32
3.2	PREPARAÇÃO DOS COMPOSTOS ÓXIDOS VIA PIRÓLISE .....	34
3.3	IMPREGNAÇÃO DA MOF COM NI (CATALISADOR).....	34
3.4	CARACTERIZAÇÃO DAS AMOSTRAS .....	35
<b>3.4.1</b>	<b>Difração de raios-X (DRX)</b> .....	<b>35</b>
<b>3.4.2</b>	<b>Espectroscopia de absorção na região do infravermelho (FTIR)</b> .....	<b>35</b>
<b>3.4.3</b>	<b>Análise Termogravimétrica (TGA)</b> .....	<b>35</b>
<b>3.4.4</b>	<b>Microscopia Eletrônica de varredura (MEV)</b> .....	<b>35</b>
<b>4</b>	<b>RESULTADOS E DISCUSSÃO</b> .....	<b>37</b>
4.1	CARACTERIZAÇÕES DAS REDES METALORGÂNICAS.....	37
<b>4.1.1</b>	<b>Análises de FTIR das MOFs</b> .....	<b>37</b>

4.1.2	Análises de DRX das MOFs .....	38
4.1.3	Análises de MEV e EDS das MOFs.....	39
4.1.4	Análise termogravimétrica das MOFs.....	41
4.2	COMPOSTOS OBTIDOS APÓS PIROLISE DAS MOFS.....	42
4.2.1	Análises de DRX dos produtos de pirólise.....	43
4.2.2	Análise de MEV dos produtos de pirólise.....	44
4.3	ADSORVENTES IMPREGNADOS COM NI .....	45
4.3.1	Análise de DRX do produto impregnado com níquel .....	45
4.3.2	Análise quantitativa de fase do produto impregnado com Ni.....	46
4.3.3	Análise de MEV do produto impregnado com Ni .....	46
4.3.4	Distribuição do tamanho de partícula do produto impregnado com Ni .....	47
5	CONCLUSÕES .....	48
	REFERÊNCIAS.....	49

## 1 INTRODUÇÃO

As emissões antropogênicas de dióxido de carbono (CO<sub>2</sub>) têm crescido exponencialmente ao longo dos últimos 150 anos, levando a um aumento significativo das concentrações atmosféricas deste gás de 270 ppm, no período pré-industrial para cerca de 416,46 ppm até março de 2021 (EARTH'S CO<sub>2</sub>, 2021). Como principal consequência tem-se observado uma tendência de aquecimento global devido ao efeito estufa.

Cerca de 60% de todas as emissões de CO<sub>2</sub> são atribuídas a fontes estacionárias, compreendendo tanto o setor energético quanto o industrial. Entre estas, as maiores emissões são medidas para o setor de energia (75 % das emissões globais de CO<sub>2</sub>), produção de cimento (7%), refinarias (6%), siderurgia (5%) e petroquímica (3%) (IPCC, 2005).

Neste cenário, as chamadas tecnologias limpas têm estado em evidência, com destaque para o uso do hidrogênio como portador de energia.

Atualmente, a reforma a vapor do metano (*steam methane reforming* - SMR) é o processo mais empregado nas indústrias para a obtenção de H<sub>2</sub>. No entanto, nesse processo há produção de CO<sub>2</sub> como subproduto indesejável, além da alta exigência de energia e desativação do catalisador (XU et al., 2012).

Nesta situação, a introdução da captura *in situ* de CO<sub>2</sub> na SMR, ou seja, a reforma a vapor do metano aprimorada por sorção (*sorption-enhanced steam methane reforming* - SESMR) é uma alternativa promissora a SMR convencional, pois esse processo, graças a subtração do CO<sub>2</sub>, aumenta a conversão sustentável do metano (CH<sub>4</sub>) em H<sub>2</sub> de alta pureza (GIULIANO et al., 2018).

A produção de hidrogênio com captura simultânea de CO<sub>2</sub> envolve o uso de materiais bifuncionais (catalisador / adsorvente), normalmente a base de NiO e CaO, respectivamente. Nestes materiais, a função do catalisador é acelerar a reação, enquanto que a função do adsorvente é capturar o CO<sub>2</sub> (XU et al., 2014).

Apesar do CaO ser amplamente utilizado como adsorvente na captura de CO<sub>2</sub>, ele apresenta a desvantagem da perda de capacidade após múltiplos ciclos de carbonatação/descarbonatação devido ao efeito da sinterização. De forma a aumentar a resistência à sinterização de adsorventes à base de CaO propõe-se a incorporação de materiais inertes (por exemplo, Ca<sub>12</sub>Al<sub>14</sub>O<sub>33</sub> e MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>) que são uniformemente

distribuídos entre os grãos de CaO para prevenir eficientemente a sinterização destas partículas (GIULIANO., 2017).

As características morfológicas e texturais destes óxidos são de suma importância para o sucesso dos adsorventes, as quais podem ser controladas através da metodologia e dos parâmetros sintéticos (CESÁRIO et al., 2015). Recentemente, tem se proposto a obtenção de óxidos a partir da pirólise de Redes Metalorgânicas, os quais poderiam em tese herdar algumas características do precursor metalorgânico, tal como a porosidade (CHEN et al., 2018). Além disso, níquel, uma espécie metálica normalmente usada como catalisador, pode ser adicionada ao adsorvente CaO-Ca<sub>12</sub>Al<sub>14</sub>O<sub>33</sub> (XU et al., 2014).

Sendo assim, este projeto tem como foco o desenvolvimento de adsorventes sintéticos a base de CaO com elevada área de superfície, que apresentem alta estabilidade de suas propriedades de absorção de CO<sub>2</sub> após múltiplos ciclos de carbonatação-calcinação. Na sequência, desenvolver um catalisador ativo para a reforma a vapor do metano, assim como um material bifuncional (catalisador/adsorvente) capaz de absorver o CO<sub>2</sub> produzido durante a reação de reforma a vapor, e que possa ser facilmente regenerado mantendo uma elevada eficiência.

## 1.1 JUSTIFICATIVA E RELEVÂNCIA

O contínuo crescimento econômico e populacional tem impulsionado o aumento das emissões antropogênicas de gases causadores do efeito estufa, tais como o CO<sub>2</sub>. Por outro lado, a grande demanda mundial por energia associada à maior consciência a respeito dos problemas ambientais tem impulsionado o desenvolvimento das chamadas tecnologias limpas. Neste sentido, o hidrogênio tem sido cada vez mais visto como uma possibilidade energética, devido ao seu baixo impacto ambiental e alto valor energético, mesmo ele não estando disponível livremente na natureza (NOH; LEE; MOON, 2019).

A maior parte da produção mundial de hidrogênio é oriunda da reforma catalítica a vapor do metano (CH<sub>4</sub>), principal constituinte do gás natural. Este processo apresenta como subproduto indesejado o dióxido de carbono. Dessa forma, um material óxido (adsorvente) pode ser usado para capturar e armazenar o CO<sub>2</sub> gerado durante o processo, podendo este CO<sub>2</sub> ser extraído por decomposição térmica

posteriormente (YAN et al., 2020). Atualmente, tem-se desenvolvido várias pesquisas sobre a produção de novos materiais que sejam eficientes na reforma e na captura de CO<sub>2</sub> formado durante o processo de reforma (MICHELI et al., 2017, GIULIANO et al., 2019, GIULIANO; GALLUCCI, 2018).

## 1.2 OBJETIVOS

Neste capítulo serão apresentados os objetivos gerais e específicos do trabalho.

### 1.2.1 Objetivo Geral

Obter adsorventes sólidos para sistemas de captura de CO<sub>2</sub> a elevadas temperaturas ou produção de hidrogênio com captura simultânea de CO<sub>2</sub>.

### 1.2.2 Objetivos específicos

- a) Realizar revisão bibliográfica a respeito de adsorventes sólidos usados em sistemas de produção de hidrogênio com captura simultânea de CO<sub>2</sub>;
- b) Preparar e caracterizar Redes Metalorgânicas (*Metal Organic Frameworks - MOFs*) sob diferentes condições de síntese;
- c) Utilizar MOFs como precursores para obtenção de óxidos porosos;
- d) Consolidar rota sintética barata, rápida e eficaz usando a pirólise dos precursores;
- e) Sintetizar e caracterizar suportes óxidos a base de cálcio e alumínio a partir da pirólise de precursores metalorgânicos mistos (*mixed-MOFs*);
- f) Impregnar os suportes obtidos com níquel.

## 2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Neste capítulo são abordados a problemática das emissões CO<sub>2</sub> e os processos e dificuldades da captura e armazenamento do carbono. Além disso, são discutidos como pode-se aumentar a eficiência da captura e do armazenamento e as rotas sintéticas de obtenção de materiais para isto.

### 2.1 EMISSÃO DE CO<sub>2</sub>

Gases de efeito estufa (GEE) são gases na nossa atmosfera que possuem a propriedade de absorver radiação infravermelha (energia calorífica líquida) emitida da superfície da terra. Esses gases permitem que os raios do sol passem e aqueçam o planeta, mas impedem que esse calor escape da atmosfera para o espaço, ou seja, esses gases são substâncias essenciais para manter a temperatura da terra em níveis necessários para manutenção da vida. (MANN, 2019).



Fonte: JUNGES *et al.*, 2018.

No entanto, o aumento de GEE na atmosfera devido a atividades humanas, como a queima de combustíveis fósseis, tem potencializado esse fenômeno natural, a temperatura global da superfície terrestre e oceânica em janeiro de 2020 foi a mais alta em 141 anos, sendo um aumento de temperatura de 1.14 °C acima da média do século 20 (EARTH'S CO<sub>2</sub>, 2020) (Figura 1).

Uma mudança climática apresenta uma série de possíveis impactos ecológicos, físicos e à saúde, incluindo eventos climáticos extremos (como inundações, secas,

tempestades e ondas de calor); elevação do nível do mar e sistemas de água interrompidos (NATIONAL GEOGRAPHIC, 2020). De acordo com a Organização Mundial da Saúde (do inglês *World Health Organization – WHO*) mais de 600 mil crianças, com menos de 15 anos de idade, morreram por respirar ar poluído em 2016, sendo que algumas dessas crianças são afetadas antes mesmo de nascer (WHO, 2018). Diante disso, a mudança climática tornou-se um tópico importante nas questões ambientais globais. Controlar a emissão de GEE e proteger o meio ambiente global é uma prioridade importante (MIKAYILOV; GALEOTTI; HASANOV, 2018).

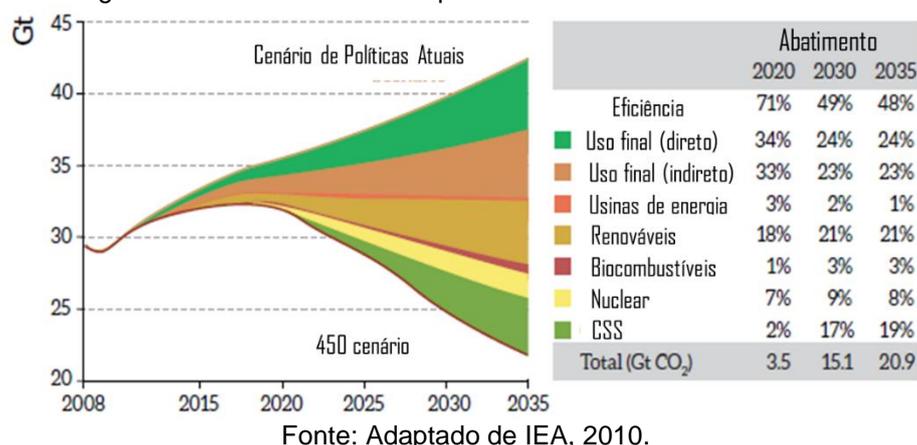
Os GEE compreendem principalmente dióxido de carbono ( $\text{CO}_2$ ), metano ( $\text{CH}_4$ ), óxido nitroso ( $\text{N}_2\text{O}$ ), perfluorcarbonetos (PFC's) e também o vapor de água. Entre estes, o  $\text{CO}_2$  representa mais de 60% dos GEE (OZTURK; ACARAVCI, 2010). Portanto, o aumento das emissões de  $\text{CO}_2$  é a principal causa do aquecimento global.

As emissões globais de  $\text{CO}_2$  aumentaram em quase 11,18 %, de 30078,7 milhões de toneladas em 2007 para 33444,0 milhões de toneladas em 2017. O uso de combustíveis fósseis foi responsável pela emissão de 35811 Mt $\text{CO}_2$  de dióxido de carbono no mundo sendo 464 Mt $\text{CO}_2$  emitidas pelo Brasil (GILFILLAN et al., 2019, UNFCCC 2019, BP 2019).

Assim, a necessidade de aliviar estes transtornos, levou ao desenvolvimento de tecnologias mais eficientes e competitivas em termos de custo para capturar e armazenar o  $\text{CO}_2$ . Recentemente, as tecnologias CCS (*CO<sub>2</sub> Capture and Storage* - Captura e armazenamento de  $\text{CO}_2$ ) atraiu um interesse considerável como uma opção para controlar as emissões de  $\text{CO}_2$  (YANCHESHMEH; RADFARNIA; ILIUTA, 2016). O  $\text{CO}_2$  capturado pode ser usado em inúmeras aplicações, como refrigeração, carbonatação de bebidas, limpeza a seco, condicionadores de ar, extintores de incêndio, técnicas de separação e tratamento de água, etc (HAVRAN; DUDUKOVIĆ; LO, 2011).

A Figura 2 indica a participação do CCS nos esforços totais de mitigação de GEE para atingir a estabilização de concentração em 450 ppm, observa-se que o CCS é responsável pela remoção de cerca de 2,5 Gt $\text{CO}_2$  em 2030, o que corresponde a 17% do abatimento total (IEA, 2010).

Figura 2 - Cenário mundial de políticas de incentivo ao abatimento da IEA



## 2.2 CAPTURA DE CO<sub>2</sub>

A captura de CO<sub>2</sub> é o processo que tem como objetivo impedir que o CO<sub>2</sub> presente nos combustíveis fósseis seja libertado para a atmosfera. Para isso, esse CO<sub>2</sub> deverá ser isolado e posteriormente armazenado de forma definitiva (AHMED et al., 2020).

### 2.2.1 Rotas de Captura de CO<sub>2</sub>

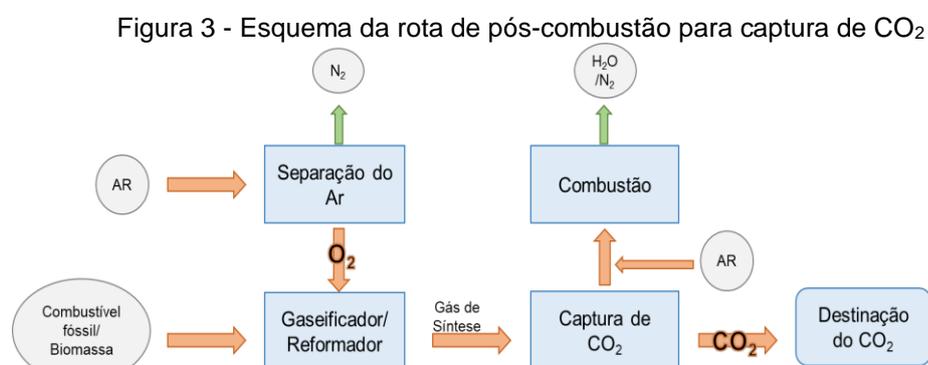
A captura e armazenamento de CO<sub>2</sub> tornou-se um dos principais recursos na busca por um ambiente sustentável e no combate ao aquecimento global. Atualmente, as principais rotas de captura de CO<sub>2</sub> podem ser classificadas nas seguintes categorias: pré-combustão, pós-combustão, oxi-combustão e *looping* químico (FELICE, 2013). Dentre estas, as tecnologias de pré-combustão apresentam, em geral, os mais baixos custos e ótimo desempenho, além disso, em um contexto mais amplo de tecnologias energéticas de baixo carbono, a captura de CO<sub>2</sub> na fase de pré-combustão pode estar associada a produção de H<sub>2</sub> via reforma catalítica de hidrocarbonetos leves, biomassa ou biogás (FELICE, 2013). Nesse sentido, esse foi o processo escolhido para ser detalhado a seguir.

#### 2.2.1.1 Pré-combustão

O processo de captura por pré-combustão baseia-se na remoção de CO<sub>2</sub> de um gás de síntese composto por CO e H<sub>2</sub> (FELICE, 2013). A primeira etapa é o

processamento do combustível por gaseificação, produzindo-se uma mistura de  $\text{CO}_2$  e  $\text{H}_2$ , do qual o  $\text{CO}_2$  pode ser recuperado e o  $\text{H}_2$  aproveitado para produzir energia. A principal tecnologia de pré-combustão para alcançar esses produtos, consiste em um ciclo combinado com gaseificação integrada (*Integrated Gasification Combined Cycle - IGCC*) (AHMED et al., 2020).

Nesse processo, o combustível é gaseificado usando oxigênio proveniente de uma unidade de separação de ar (*Air Separation Unit – ASU*) em um gaseificador pressurizado (oxigênio soprado) para produzir o gás de síntese ( $\text{CO}_2$ ,  $\text{H}_2$  e  $\text{CO}$ ). Em seguida ocorre uma reação secundária de deslocamento de gás-água, onde o  $\text{CO}$  é convertido em  $\text{CO}_2$ . Posteriormente, o  $\text{CO}_2$  é removido do gás de saída e o produto  $\text{H}_2$  pode então ser queimado em uma turbina a gás, seguido por um processo de recuperação de calor e geração de vapor, ou pode ser usado em células combustíveis (Figura 3) (JOHNSON, 2011, FERON; HENDRIKS, 2005).



Fonte: Adaptado de RACKLEY, 2017.

### 2.2.2 Técnicas de captura de $\text{CO}_2$

Existem diferentes métodos avançados de separação que são usados durante o processo de combustão para a separação de  $\text{CO}_2$  do gás de combustão (LEUNG; CARAMANNA; MAROTO-VALER, 2014). Esses métodos são de absorção, adsorção, separação por membrana, criogenia e captura *in situ* de  $\text{CO}_2$  (LEE et al., 2013, PIRES et al., 2011, SAMANTA et al., 2011). Dentre as técnicas utilizadas para esse processamento de pré-combustão, grande destaque vem sendo dado à captura *in situ* de  $\text{CO}_2$ .

### 2.2.3 Captura *in situ* de CO<sub>2</sub>

A captura *in situ* de CO<sub>2</sub> envolve as mesmas etapas gerais descritas anteriormente para o processo de pré-combustão. Vale ressaltar que nesse processo de captura são utilizados adsorventes sólidos à base de óxido (alcalino terroso), os quais são responsáveis pela captura do CO<sub>2</sub> (JOHNSSON, 2011).

Os óxidos alcalinos terrosos para captura *in situ* de CO<sub>2</sub> devem possuir: estabilidade térmica em altas temperaturas de operação, capacidade de adsorção e cinética de CO<sub>2</sub> adequada, facilidade de regeneração do adsorvente, estabilidade cíclica a longo prazo baixo custo de produção (YANCHESHMEH; RADFARNIA; ILIUTA, 2016).

Atualmente, diversos estudos indicam que os adsorventes sólidos de alta temperatura mais promissores são os baseados em CaO. Estes tem atraído muita atenção devido à sua alta capacidade de sorção de CO<sub>2</sub> e cinética de reações adequada, além de ser, do ponto de vista econômico, a opção de menor custo, pois são facilmente encontrados na natureza nas formas de calcário (CaCO<sub>3</sub>) e dolomita (CaMg(CO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>) (CESÁRIO et al., 2013).

O CO<sub>2</sub> é capturado sob a forma de CaCO<sub>3</sub>, espécie sólida comum e estável, de acordo com a equação 1:



Quando o adsorvente atinge sua conversão final, ou seja, todo CaO é convertido em CaCO<sub>3</sub>, o material pode ser regenerado e o CO<sub>2</sub> recuperado a partir de um simples processo de calcinação, aumentando-se a temperatura para além da temperatura de decomposição do carbonato de cálcio (equação 2) (FLORIN; HARRIS, 2008).



Estes materiais devem, então, operar em ciclos de carbonatação/calcinação, seja em leito fixo (processo por batelada) (ORTIZ; HARRISON, 2001) ou em leito

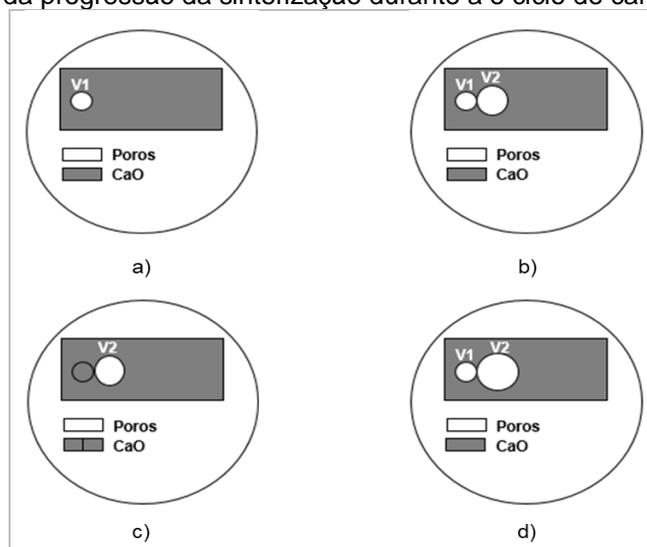
fluidizado (processo de recirculação química “*looping* químico”) (JOHNSEN et al., 2006).

### 2.3 PROBLEMA DA EFICIÊNCIA DOS ADSORVENTES A BASE DE ÓXIDO

Após operar em múltiplos ciclos de carbonatação e calcinação há uma decadência da reatividade do CaO, pois forma-se uma camada estruturada de CaCO<sub>3</sub> em torno do CaO, uma vez que uma certa espessura é atingida, dificulta seriamente a difusão de CO<sub>2</sub> para reagir com o núcleo interior. Além disso, a capacidade de adsorção de sorventes à base de CaO decai, pois há uma diminuição na área de superfície e volume de poros devido à sinterização do grão de CaO a altas temperaturas. (WANG et al., 2011).

O esquema da progressão da sinterização durante o ciclo carbonatação e calcinação é mostrado na Figura 4, onde V1 é o volume de poros menor e V2 é o volume de poros maior. Na Figura 4 (a) tem-se 1ª calcinação sem sinterização; Figura 4 (b) após sinterização, distribuição de tamanho de poro; Figura 4 (c) após a carbonatação, poros menores preenchidos; Figura 4 (d) após a recalcinação e sinterização, poros mais desenvolvidos (SUN et al., 2007).

Figura 4 - Esquema da progressão da sinterização durante a o ciclo de carbonatação/calcinação

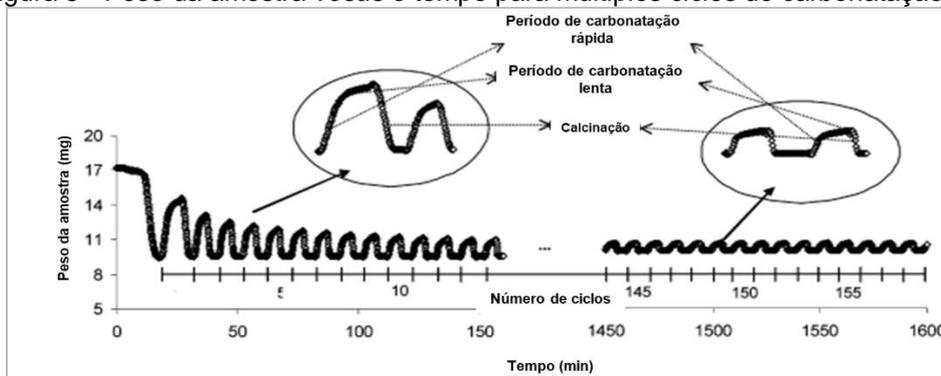


Fonte: Adaptada de SUN et al., 2007.

O processo de adsorção química de CO<sub>2</sub> no CaO geralmente ocorre em dois estágios, passos cinéticos rápidos e lentos (CESÁRIO et al., 2013). O primeiro estágio, que é controlado pela reação química, ocorrerá até que toda a camada de

carbonato, que circunda o CaO não reagido, seja concluída. Em seguida, o passo cinético lento, que é controlado pela difusão de gás, aparece. Nesta etapa, a camada de produto, que foi formada durante o primeiro estágio, restringe o acesso do CO<sub>2</sub> a locais reativos (SUN et al., 2008). A Figura 5 mostra a diminuição da capacidade de captura de CO<sub>2</sub> juntamente com o número do ciclo, bem como os passos cinéticos.

Figura 5 - Peso da amostra *versus* o tempo para múltiplos ciclos de carbonatação/calцинаção



Fonte: Adaptado de GRASA; ABANADES, 2006.

Alvarez e Abanades (2005) relataram que, para tempos curtos de carbonatação, o efeito de fechamento dos poros não é muito importante em comparação ao efeito de sinterização, sendo esse o principal fator que leva à redução da eficiência do CaO na captura de CO<sub>2</sub>.

#### 2.4 AUMENTO DA EFICIÊNCIA DOS ADSORVENTES A BASE DE ÓXIDO

Diferentes estratégias podem ser adotadas para prevenir a diminuição de eficiência do adsorvente após operação cíclica, tais como otimização das condições de calcinação (HUGHES et al., 2004), hidratação do adsorvente (MARTAVALTZI; LEMONIDOU, 2008) ou deposição de óxido de cálcio em um suporte inerte (BRODA; MÜLLER, 2012).

A incorporação de suportes inertes, como óxidos de alumínio, na estrutura do adsorvente é uma técnica eficiente, usada para inibir a desativação do CaO, devido aos efeitos de sinterização. Assim, misturas do tipo, CaO-CaAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, CaO-Ca<sub>12</sub>Al<sub>14</sub>O<sub>33</sub>, CaO-Ca<sub>9</sub>Al<sub>6</sub>O<sub>18</sub>, podem atuar como adsorventes de CO<sub>2</sub> em um maior número de ciclos de carbonatação/calцинаção (CESÁRIO et al., 2013).

Para que os suportes citados acima funcionem como catalisadores, para reforma a vapor do metano, o níquel, metal geralmente utilizado nesse tipo de reforma,

pode ser adicionado ao adsorvente misto CaO-Aluminato de Cálcio e este ser usado como catalisador. O sistema catalítico consiste em níquel (Ni) depositado sobre o aluminato de cálcio e promovido por CaO (GIULIANO et al., 2017).

## 2.5 PROCESSOS DE GERAÇÃO DE H<sub>2</sub>

Dentre todas as fontes de hidrogênio, o biogás, combustível gasoso com um conteúdo energético elevado semelhante ao gás natural, tem atraído bastante atenção devido a sua abundância, pois esse gás é obtido a partir do processo de digestão anaeróbia de compostos orgânicos (resíduos), que produz, principalmente, metano (CH<sub>4</sub>), dióxido de carbono (CO<sub>2</sub>) e material celular (CELPE, 2016).

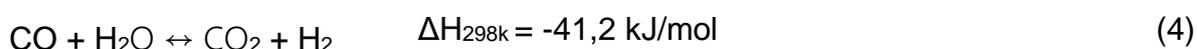
O metano, principal componente tanto do gás natural quanto do biogás, pode ser convertido em H<sub>2</sub> através de reações de reforma seca, oxidação parcial catalítica, reforma auto térmica e reforma a vapor. Destes processos, resultam misturas de hidrogênio e óxido de carbono (BARROS, 2009).

### 2.5.1 Reforma a vapor do metano

A reforma a vapor do metano é, atualmente, o processo mais amplamente usado para a produção de hidrogênio e gás de síntese (CO e H<sub>2</sub>). Este processo consiste na reação entre vapor de água e metano, gerando o gás de síntese, conforme a Equação 3 apresentada a seguir:



A razão molar produzida neste processo é igual a 3, sendo, portanto, mais adequada a produção de hidrogênio, porém essa é sempre acompanhada da reação de deslocamento gás-água (WGS) (Equação 4) (XIE et al., 2012):



Apesar de esta rota ser amplamente utilizada, ela apresenta desvantagens na grande despesa com energia, pois sua reação global é altamente endotérmica, sendo necessárias altas temperaturas e pressões para se obter altos graus de conversão de

metano (CESÁRIO et al., 2015). Além disso, a elevada temperatura favorece a deposição de carbono, então utiliza-se excesso de vapor d'água para controlar a deposição de coque, normalmente, utilizam-se razões molares de vapor/metano superiores a 2,5 (ARMOR, 1999).

A reforma a vapor é favorecida pela presença de catalisadores metálicos como Pd, Pt, Ru, Rh, Ni e Co. Devido a sua abundância, elevada conversão e baixo custo, o níquel (Ni) tem sido mais utilizado, embora as reações paralelas de formação de carbono sejam maiores nesse catalisador (CESÁRIO et al., 2015).

Sendo assim, se faz necessário o desenvolvimento de catalisadores, a base de níquel, ativos e seletivos com alta estabilidade térmica. Para alcançar isso, esses catalisadores são suportados sobre alumina e dopados como óxidos alcalinos terrosos (CaO) para compensar a acidez da alumina (ARMOR, 1999).

### **2.5.2 Reforma a vapor do metano otimização por adsorção de CO<sub>2</sub>**

A partir da década de 90, a produção de hidrogênio com captura simultânea de CO<sub>2</sub> passou a ser investigada por diversos grupos de pesquisa e é considerada atualmente uma das mais promissoras tecnologias emergentes de reforma.

Como discutido na seção anterior, a reação de deslocamento gás-água (Equação 4) produz CO<sub>2</sub> como coproduto, sendo então necessário à sua eliminação para obtenção de H<sub>2</sub> com elevada pureza, além do mais a emissão desse gás é um dos principais contribuintes do aquecimento global. Uma das soluções consideráveis é interceptar o CO<sub>2</sub> usando adsorventes sólidos a base de CaO, juntamente com catalisadores de reforma a base de níquel (HARRISON, 2009).

Neste processo, a reação de reforma, a reação de deslocamento gás-água e a captura de CO<sub>2</sub> (carbonatação) ocorrem simultaneamente. O processo aproveita o princípio de Le Chatelier que, devido à adsorção simultânea *in situ* de CO<sub>2</sub> no adsorvente, resulta numa mudança do equilíbrio termodinâmico para a produção de hidrogênio, aumentando assim o rendimento deste produto (MEYER; MASTIN; PINILLA, 2014). As reações químicas (5) a (9) envolvidas no processo são as seguintes:





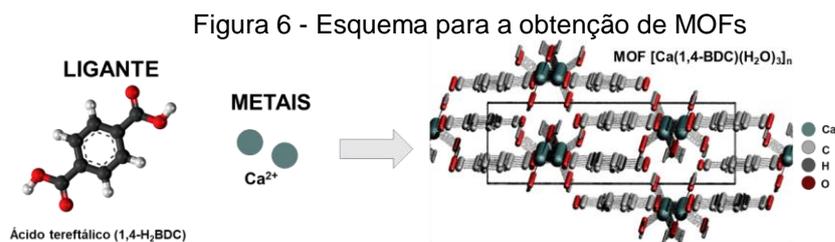
Como mencionado anteriormente, após um determinado período de tempo, o CaO transforma-se totalmente em CaCO<sub>3</sub> (Carbonatação), que pode ser regenerado e o CO<sub>2</sub> recuperado (Calcinação), operando em ciclos carbonatação/calcinação, essa operação cíclica leva a perda da capacidade de adsorção desses óxidos naturais, sendo necessário colocá-los em um suporte óxido inerte.

Apesar de importante, a composição destes óxidos inertes não é o único fator determinante para sucesso dos adsorventes a base de CaO sintéticos, as características morfológicas e texturais são igualmente relevantes. Estas propriedades estão diretamente relacionadas ao método de síntese utilizado (CESÁRIO et al., 2015).

Trabalhos prévios descrevem a síntese pelo método de precipitação, sol gel, pirólise por spray de chama, combustão em solução, processo de moagem por bolas, (SUN et al., 2018, GRANADOS-PICHARDO et al., 2020) e mais recentemente, vários A Autora, ano.es têm reportado o uso de estruturas metalorgânicas ou MOFs como precursores para a síntese de compostos inorgânicos, tais como óxidos, via decomposição por pirólise (LIU et al., 2008, XU et al., 2012, CHO et al., 2009, ZHANG et al., 2013, SALUNKHE; KANETI; YAMAUCHI, 2017).

## 2.6 REDES METALORGÂNICAS

As estruturas metalorgânicas representam uma classe de materiais cristalinos porosos, que resultam da reação entre espécies orgânicas e inorgânicas, de forma a originar uma rede tridimensional cujo esqueleto contém ambas as espécies, onde as subunidades inorgânicas são conectadas entre si por ligantes orgânicos (Figura 6) (FUJITA, 2010).



Fonte: A Autora, 2021.

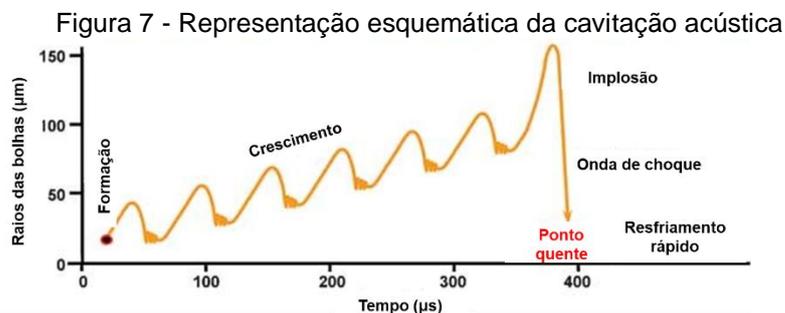
Estas estruturas possuem algumas características interessantes, como alta área superficial, tamanho de poro ajustável e funcionalidade modificável, o que as levam a um lugar de destaque para aplicações em catálise, adsorção, separação, estocagem de gases, entrega de fármacos. Mais recentemente, as MOFs vêm sendo usadas como precursores para fabricação de materiais óxidos porosos, devido as suas composições diversificadas e estruturas adaptáveis (SALUNKHE; KANETI; YAMAUCHI, 2017).

O método de síntese das redes metalorgânicas é de suma importância pois a escolha destes influenciam na morfologia e na topologia do material final, as MOFs podem ser obtidas pelos métodos de difusão lenta, sínteses solvotérmica, mecanoquímico, eletroquímico, sonoquímico e auxiliado por microondas. Dentre as rotas mencionadas acima, o método sonoquímico se destaca como uma das abordagens mais vantajosas para a preparação de MOFs, pois a síntese ultrassônica é uma abordagem simples, leve, eficiente (alto rendimento, tempo de reação curto), econômica, reprodutível e ecologicamente correta (PEREIRA et al., 2020).

## 2.7 SÍNTESE SONOQUÍMICA

O ultrassom é uma vibração mecânica cíclica com uma frequência entre 20 kHz e 10 MHz usado para produzir uma série de fenômenos físicos no sistema, criando as condições necessárias para conduzir uma reação química. Quando essa radiação de alta energia interage com o líquido ocorre o fenômeno de cavitação acústica (formação, crescimento e colapso de bolhas). As bolhas crescem sob pressão alternada através da difusão de vapor de soluto para volume da bolha, e uma vez que eles atingem seu tamanho máximo, eles se tornam instáveis e colapsam imediatamente (o tempo de vida da bolha gira em torno de alguns microssegundos) o fenômeno de cavitação acústica também gera pontos quentes dentro das bolhas de

~5000 °C e pressões de ~500 atm, resultando em taxas de aquecimento e resfriamento rápidas, a nucleação homogênea e acelerada resultam em tempos de cristalização e tamanhos de partículas menores (BARROS, et al., 2018) (Figura 7).



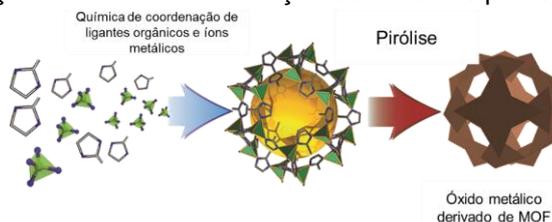
Fonte: Adaptada de BANG et al., 2010.

## 2.8 PIRÓLISE DE MOFs E OBTENÇÃO DO MATERIAL CATALÍTICO

Além de seu uso direto as MOFs, com diversas arquiteturas e morfologias, também têm sido utilizadas como precursores sacrificiais muito promissores, através da pirólise destas, para a preparação de uma nova classe de materiais porosos altamente adaptáveis, como óxidos metálicos porosos (YAP; FOW; CHEN, 2017, SILVA JUNIOR et al., 2019).

Os óxidos derivados da pirólise de MOFs podem herdar dessas estruturas a porosidade, a morfologia, a composição e certas propriedades, mas para isso deve-se ter o controle dos parâmetros de síntese (por exemplo, atmosfera de gás, temperatura/tempo, taxa de aquecimento e a quantidade do precursor). Geralmente, a preparação destes materiais derivados de MOFs depende principalmente de uma pirólise sob uma determinada atmosfera (por exemplo, Ar, N<sub>2</sub>, ar) (Figura8) (CHEN et al., 2018).

Figura 8 - Ilustração mostrando a fabricação de materiais porosos obtidos via pirólise d



Fonte: Adaptada de SALUNKHE et al., 2017.

### 3 METODOLOGIA

Conforme exposto no capítulo anterior, os atuais processos de armazenamento do dióxido de carbono enfrentam problemas devido a perda de eficiência com o passar do tempo, sendo necessário a obtenção de materiais mais resistentes ao efeito da sinterização após os múltiplos ciclos de carbonatação/calцинаção.

A metodologia utilizada neste trabalho, pode ser resumida nas seguintes atividades, síntese de MOFs mistas com Ca-Al; pirólise das MOFs para eliminar a parte orgânica e obter os óxidos; caracterização primeiro das MOFs sintetizadas e após a pirólise caracterização dos compostos obtidos.

#### 3.1 SÍNTESE DAS REDES METALORGÂNICAS (MOFs)

Na primeira etapa deste trabalho foram sintetizadas MOFs mistas de cálcio e alumínio. Na Tabela 1 são apresentados os reagentes usados na síntese.

Tabela 1 - Reagentes e Solventes

Reagente	Fórmula química	Pureza	Fornecedor
Nitrato de cálcio tetra hidratado	$\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$	P.A	Vetec
Nitrato de alumínio nona hidratado	$\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9 \text{H}_2\text{O}$	P.A	Vetec
Ácido tereftálico (1,4-H <sub>2</sub> BDC)	$\text{C}_8\text{H}_6\text{O}_4$	98%	Sigma-Aldrich
Dimetilformamida (DMF)	$\text{C}_3\text{H}_7\text{NO}$	99,8%	Dinâmica
Água destilada	-	-	-
Trietilamina (TEA)	$\text{C}_6\text{H}_{15}\text{N}$	99%	Cromoline
Benzimidazol	$\text{C}_7\text{H}_6\text{N}_2$	98%	Sigma-Aldrich

Fonte: A Autora, 2017.

As redes metalorgânicas foram sintetizadas via método sonoquímico, em um procedimento típico, 0,2 g (0,76 mmol) de nitrato de cálcio e 0,06 g (0,16 mmol) de nitrato de alumínio foram dissolvidos em água destilada e mantidos sob agitação magnética a uma temperatura de 45 °C por 5 minutos (solução 1). Em seguida, 0,18 g (1,08 mmol) do precursor do ligante orgânico (ácido tereftálico) e a base orgânica (0,14 mL – 1 mmol de TEA ou 0,12 g – 1 mmol de Benzimidazol) foram dissolvidos juntos em 16 mL (200 mmol) de DMF (solução 2). Com os reagentes totalmente

dissolvidos, a solução 2 foi adicionada a solução 1 e mantida sob agitação por cerca de 10 minutos.

Esta solução final foi então, submetida a um processamento ultrassônico em um sonicador da marca Sonics Vibra-Cell, modelo VC 505 com pulsos fixos de 6 s ON e 4 s OFF, potência de 40 W ou 60 W e tempo total de 15 ou 30 min. Todos os tratamentos ultrassônicos foram executados usando banho de gelo para evitar o superaquecimento das soluções precursoras das MOFs (Figura 9).

Figura 9 - Diagrama ilustrando o procedimento de preparação das MOFs mistas via método sonoquímico



Fonte: A Autora, 2021.

As amostras preparadas foram recuperadas via centrifugação (10 minutos a uma rotação de 6000 rpm), em uma centrífuga digital modelo CE1161 - 8 T. 15 ML – centrilab, o procedimento foi repetido por cinco vezes e no intervalo entre as centrifugações as amostras foram lavadas com DMF e água destilada, alternadamente. Ao final, as amostras recuperadas foram secas em estufa a uma temperatura de 75 °C por 1 hora. Foram sintetizadas quatro MOFs mistas variando-se parâmetros sintéticos com o propósito de estudar seus efeitos sobre as características estruturais e microestruturais dos pós obtidos. Na Tabela 2 são apresentadas as condições sintéticas empregadas.

Tabela 2 - Parâmetros sintéticos utilizados na preparação da MOFs

Amostras	Potência e tempo total	Tipo e ordem de adição da base orgânica.
MixedMOF1	40%-15min	TEA
MixedMOF2	60%-30min	TEA
MixedMOF3	60%-30min	Benzimidazol
MixedMOF4	60%-30min	TEA após a solução final

Fonte: A Autora, 2017.

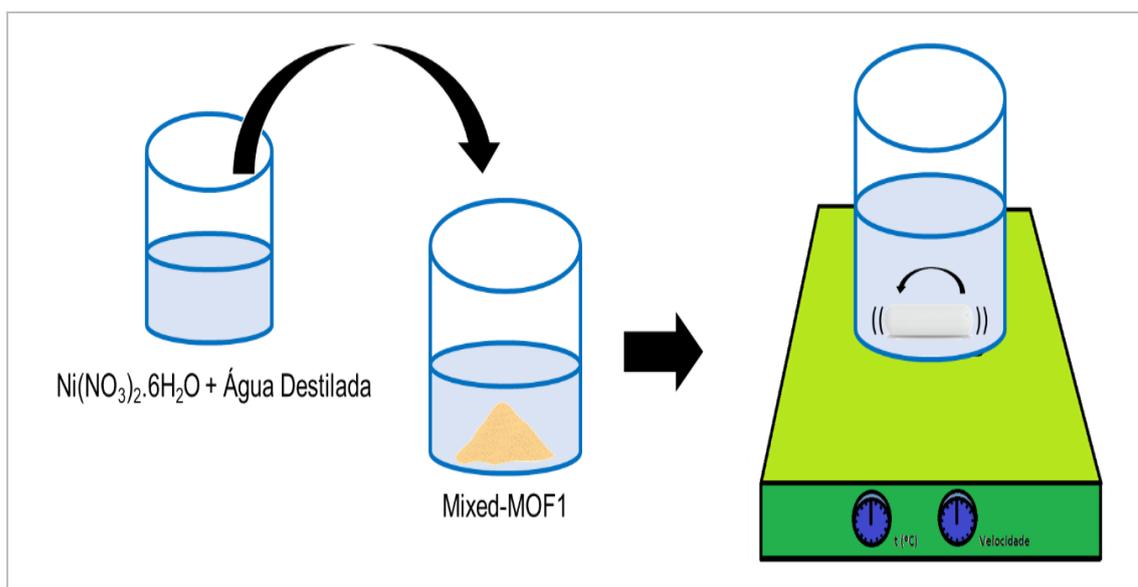
### 3.2 PREPARAÇÃO DOS COMPOSTOS ÓXIDOS VIA PIRÓLISE

A pirólise das MOFs foi realizada em uma mufla da marca EDG equipamentos, modelo CPU-10P-LCD. Dentre as MOFs produzidas a amostra MixedMOF1 foi selecionada por apresentar distribuição de cálcio e alumínio mais homogênea. Assim, esta MOF foi reproduzida e a pirólise executada em três diferentes temperaturas (750, 850 e 950 °C), sendo que para cada temperatura dois períodos de calcinação foram testados (2 e 4 horas). Em todos os casos foi empregada uma taxa de aquecimento constante de 5 °C/min.

### 3.3 IMPREGNAÇÃO DA MOF COM NI (CATALISADOR)

A impregnação foi realizada por via úmida usando como precursor uma solução de nitrato de níquel dissolvido em água destilada, contendo 5% do peso final da amostra.

Figura 10 - Representação esquemática da impregnação via úmida com níquel



Fonte: A Autora, 2020.

A amostra MixedMOF1 foi adicionada à solução de nitrato de níquel e a suspensão resultante mantido sob agitação a 110 °C até a completa evaporação do solvente. Então o material obtido foi calcinado a uma temperatura de 850 °C por 4 horas (Figura 10).

### 3.4 CARACTERIZAÇÃO DAS AMOSTRAS

As amostras obtidas foram caracterizadas por Difração de Raios-X (DRX), Análise Termogravimétrica (TG), Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) acoplada a Espectrometria de Energia Dispersiva de Raios-X (EDS) e Espectroscopia no Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR).

#### 3.4.1 Difração de raios-X (DRX)

As análises de difração de raios-x pelo método do pó foram realizadas em um difratômetro Bruker D2 Phaser, com radiação  $\text{CuK}\alpha$  ( $\lambda = 1,5406 \text{ \AA}$ ) com filtro de níquel, na faixa de  $2\theta$  de 3 a  $70^\circ$  em um passo de  $0,02^\circ$  por segundo, corrente de 10 mA, voltagem de 30 kV. O equipamento utilizado foi disponibilizado pelo Laboratório de Materiais Multifuncionais e Experimentação Numérica – LAMMEN (EC&T – UFRN). Os programas usados nas análises e identificação das fases foram: Match, Mercury e as fichas cristalográficas foram extraídas dos bancos de dados COD e CSD.

#### 3.4.2 Espectroscopia de absorção na região do infravermelho (FTIR)

Os espectros no infravermelho foram obtidos a partir de pastilhas com KBr, 16 varreduras, com resolução de  $4 \text{ cm}^{-1}$  na região de  $4000$  a  $400 \text{ cm}^{-1}$ . A análise foi realizada no laboratório de Materiais Multifuncionais e Experimentação Numérica – LAMMEN (EC&T – UFRN).

#### 3.4.3 Análise Termogravimétrica (TGA)

As análises termogravimétricas, obtidas para as MOFs, foram conduzidas em um equipamento Shimadzu DTG-60H, sob ar atmosférico, com taxa de aquecimento de  $5 \text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$ . O intervalo da análise foi de 30 até  $900^\circ\text{C}$ . O equipamento utilizado foi disponibilizado pelo Departamento de Química Fundamental da UFPE.

#### 3.4.4 Microscopia Eletrônica de varredura (MEV)

As análises foram realizadas em dois equipamentos: Hitachi, modelo TM3000, do laboratório de microscopia do Departamento de Engenharia Mecânica da UFPE, usado para a obtenção das imagens de MEV das amostras de MOFs com aumento de 1000x e Tescan, modelo MIRA3 do Departamento de Física da UFPE, usado para obter as imagens dos produtos de pirólise com aumento de 5000x. A composição química (distribuição) foi determinada pelo EDS acoplado ao MEV utilizado.

## 4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

As amostras obtidas através da metodologia descrita são analisadas no presente capítulo.

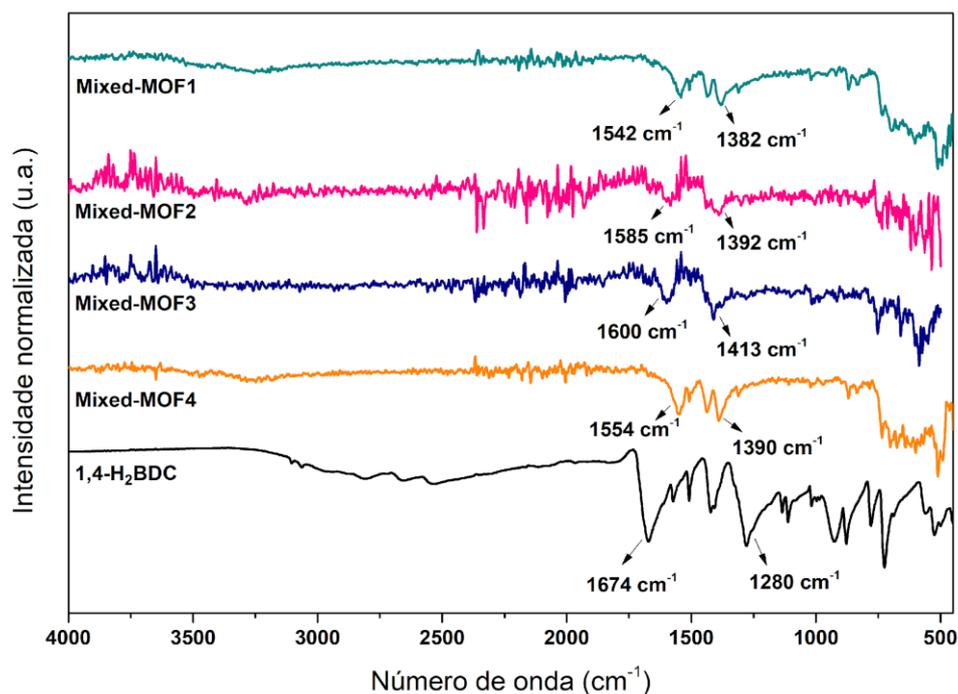
### 4.1 CARACTERIZAÇÕES DAS REDES METALORGÂNICAS

As MOFs obtidas foram caracterizadas pelas seguintes técnicas: análises térmicas (TG-DTG), difração de raios-X (DRX), microscopia eletrônica de varredura (MEV), espectroscopia de absorção na região do infravermelho (FTIR) e espectroscopia por energia dispersiva (EDS).

#### 4.1.1 Análises de FTIR das MOFs

Os espectros de infravermelho das amostras produzidas e também do 1,4-H<sub>2</sub>BDC são apresentados na Figura 11.

Figura 11 - Espectros de FTIR das MOFs produzidas e do 1,4-H<sub>2</sub>BDC



Fonte: A Autora, 2017.

Durante a síntese das Mixed-MOFs ocorre a desprotonação da carboxila (COOH) presente no ligante orgânico (1,4-H<sub>2</sub>BDC) produzindo COO<sup>-</sup> que se liga aos íons metálicos dissolvidos na solução (WU; CHANG; LIN; PENG, 2020). No ligante puro a banda de absorção da carbonila (C=O) no grupo carboxila é observada a aproximadamente 1674 cm<sup>-1</sup> (BRAZÃO et al., 2020).

Nos espectros das MOFs são claramente identificadas bandas de vibração em torno de 1540-1610 e 1380-1415 cm<sup>-1</sup>, referentes aos estiramentos assimétrico  $\nu_{as}(\text{COO}^-)$  e simétrico  $\nu_s(\text{COO}^-)$  do grupo carbonila do ligante, respectivamente. Este deslocamento confirma a desprotonação do ligante e é um indicativo da cristalização da rede metalorgânica (WU; CHANG; LIN; PENG, 2020).

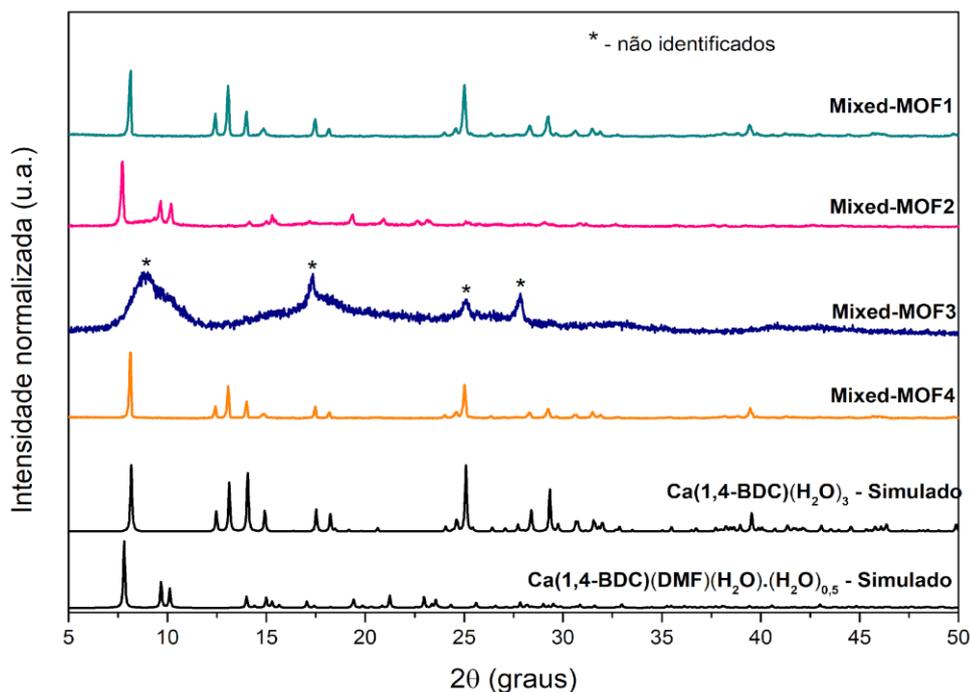
#### 4.1.2 Análises de DRX das MOFs

Os resultados das análises de DRX são apresentados na Figura 12. Nos difratogramas das amostras MixedMOF1 e MixedMOF4 podemos observar picos que indicam a formação de uma única fase, identificada como um polímero de coordenação 1D de formula química [Ca(1,4-BDC)(H<sub>2</sub>O)<sub>3</sub>]<sub>n</sub> (ficha CCDC n° 1582672). A estrutura se cristalizou no grupo espacial monoclinico P21/c com uma unidade assimétrica consistindo em um átomo de Ca<sup>2+</sup>, um ânion 1,4-BDC<sup>2-</sup> e três moléculas de H<sub>2</sub>O.

Os picos de difrações observados no difratograma da MixedMOF2 estão em boas concordância com os picos característicos de uma MOF de composição [Ca(1,4-BDC)(DMF)(H<sub>2</sub>O).(H<sub>2</sub>O)<sub>0,5</sub>]<sub>n</sub> (ficha CCDC n° 1055274). Esta estrutura se cristalizou no grupo espacial triclinico P-1 com uma unidade assimétrica contendo um átomo de Ca<sup>2+</sup> coordenado por ânion 1,4-BDC<sup>2-</sup>, uma molécula de DMF e uma molécula de H<sub>2</sub>O, além de meia molécula H<sub>2</sub>O para cada duas unidades assimétricas, alocada nos poros da estrutura.

A amostra MixedMOF3 apresentou baixa cristalinidade, o que é sugerido com base no alargamento dos picos de difração. Este alargamento considerável também dificultou a identificação da fase correspondente.

Figura 12 - Difratomogramas de raios-X experimentais e simulados



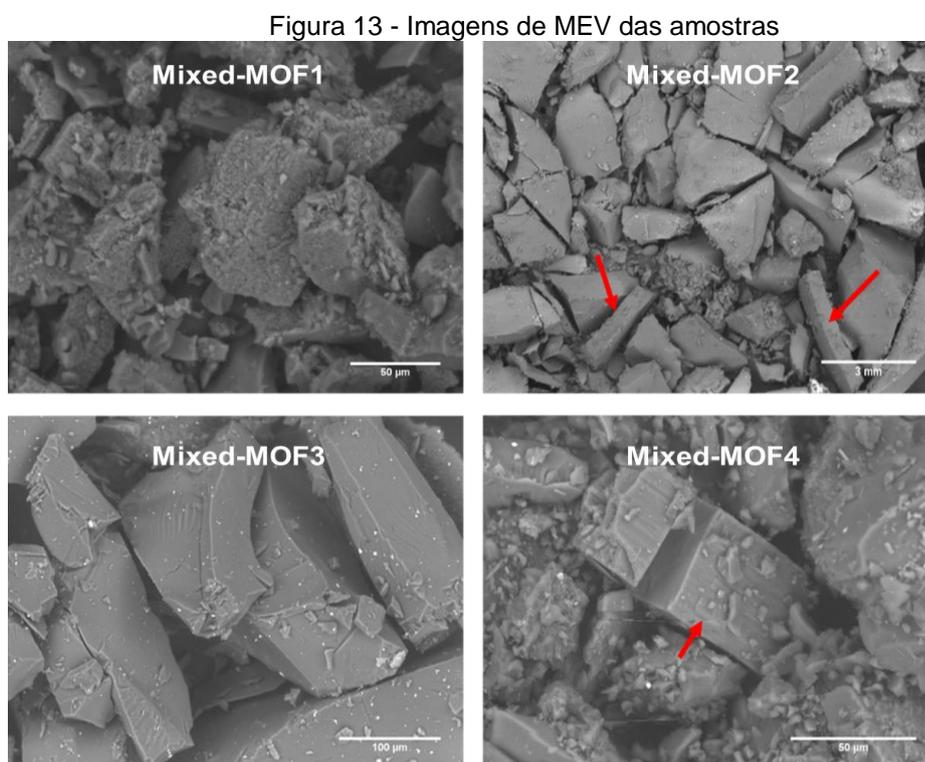
Fonte: A Autora, 2017.

#### 4.1.3 Análises de MEV e EDS das MOFs

Análises de MEV/EDS foram realizadas com o objetivo de estudar a microestrutura e determinar a distribuição relativa de cálcio e alumínio nas amostras. Na Figura 13 são apresentadas as micrografias obtidas por MEV das amostras preparadas, as morfologias exibidas mostram que os parâmetros sintéticos podem influenciar de forma significativa a microestrutura dos pós obtidos.

A amostra MixedMOF1 (Figura 13a) é caracterizada por aglomerados mais porosos constituídos de partículas finas. Por outro lado, nas amostras MixedMOF2 e MixedMOF4 (Figuras 13b-d) observa-se a presença de duas morfologias distintas, partículas menores depositadas sobre partículas de maior tamanho em forma de bastões (indicados pelas setas vermelhas) ou de formatos irregulares. Segundo Chang, Hsu, Wu e Peng (2020), o formato de bastão é característico da microestrutura da Ca-MOF e seu mecanismo de formação pode ser explicado usando o crescimento de fixação orientado.

Por fim, na Figura 13c é apresentada a micrografia da amostra MixedMOF3 que apresenta uma microestrutura constituída de aglomerados mais compactos de partículas com tamanhos superiores a 100  $\mu\text{m}$ .

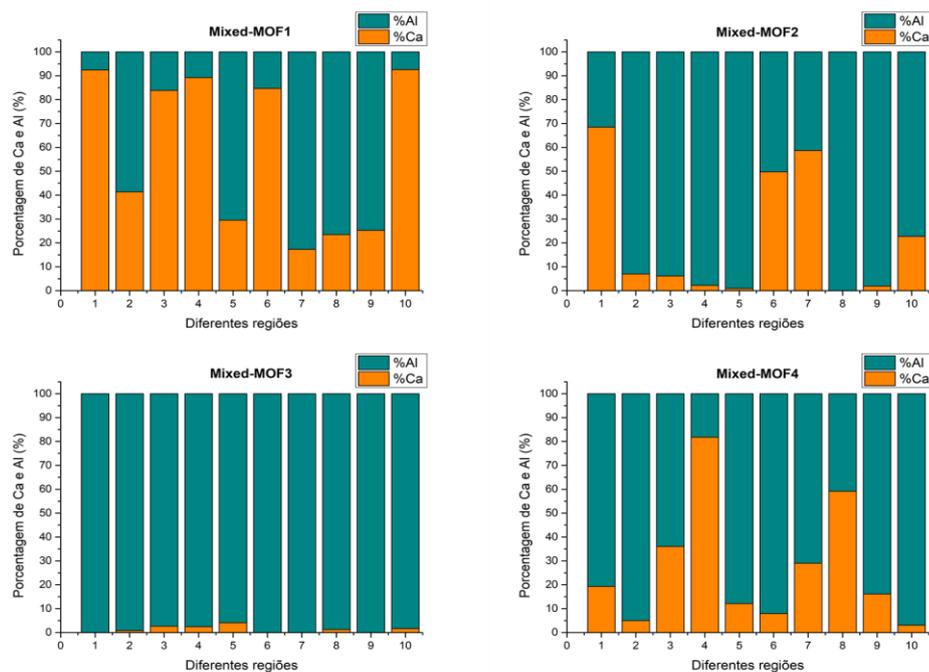


Fonte: A Autora, 2017.

Juntamente com as análises de MEV foram realizadas análises de EDS, dez pontos distintos em diferentes regiões de cada uma das amostras foram submetidos a análise elementar, onde foi obtido a porcentagem de Ca e Al presentes nesses pontos, com isso histogramas com a distribuição de Ca/Al foram construídos. Os resultados são apresentados na Figura 14.

As amostras MixedMOF1 e MixedMOF2 (Figuras 14a-b) foram preparadas com diferentes parâmetros sintéticos: potência e tempo de 40% - 15 min e 60% - 30 min, respectivamente. A amostra preparada com menor tempo e potência apresentou uma distribuição elementar mais homogênea. Já nas amostras MixedMOF2 e MixedMOF3 (Figuras 14b-c) a potência e o tempo de síntese foram os mesmos, alterando-se apenas a base orgânica.

Figura 14 - Histogramas da distribuição de cálcio e alumínio em diferentes regiões das amostras



Fonte: A Autora, 2017.

Observa-se que a amostra sintetizada com benzimidazol apresentou a pior distribuição de Ca/Al. Comparando os histogramas mostrados nas figuras 14b e 14d, pode-se verificar que a ordem em que a base orgânica foi adicionada não influenciou de forma significativa na distribuição dos elementos de interesse.

Dentre todas, a amostra MixedMOF1, preparada com menores tempo e potência de sonicação (15 min e 40%) apresentou uma distribuição de Ca/Al mais uniforme, sendo a mesma escolhida para ser reproduzida e calcinada.

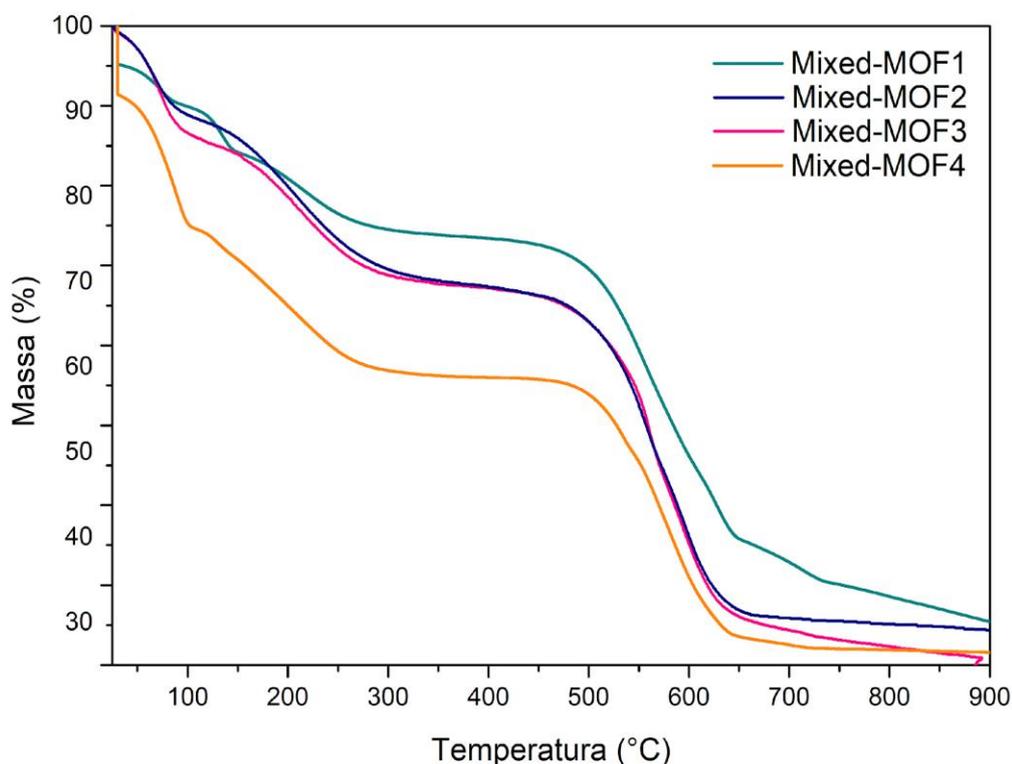
#### 4.1.4 Análise termogravimétrica das MOFs

Análises termogravimétricas foram realizadas para escolher as temperaturas de pirólise. Os resultados obtidos para as quatro amostras, são apresentados na Figura 15.

Os termogramas apresentam máxima perda de massa até 750 °C, de aproximadamente 73,8; 70,0; 68,6; 72,6 e 66,4% para as amostras MixedMOF1, MixedMOF2, MixedMOF3 e MixedMOF4, respectivamente. De maneira mais geral,

podemos identificar três processos de perda de massa mais significativos entre 30 e 700 °C, aproximadamente.

Figura 15 - Análise termogravimétrica das amostras Mixed MOFs



Fonte: A Autora, 2017.

O primeiro processo, ocorre entre 30 e 150 °C, sendo atribuído à evaporação de moléculas de solvente (água e/ou DMF) presente na superfície e/ou no interior dos poros (WU; CHANG; LIN; PENG, 2020). O segundo processo de perda de massa, entre 150 e 340 °C, aproximadamente, também pode estar relacionado a perda de moléculas de solvente estrutural, coordenadas aos cátions (MONTEIRO, 2016).

A terceira e mais expressiva perda de massa, observada de 340 °C até aproximadamente 750 °C, está provavelmente relacionada ao colapso da rede metalorgânica e a decomposição do ligante orgânico. O aumento da temperatura acima dos 750 °C deve levar, provavelmente, a decomposição total dos compostos orgânicos e a formação dos óxidos de interesse (MONTEIRO, 2016).

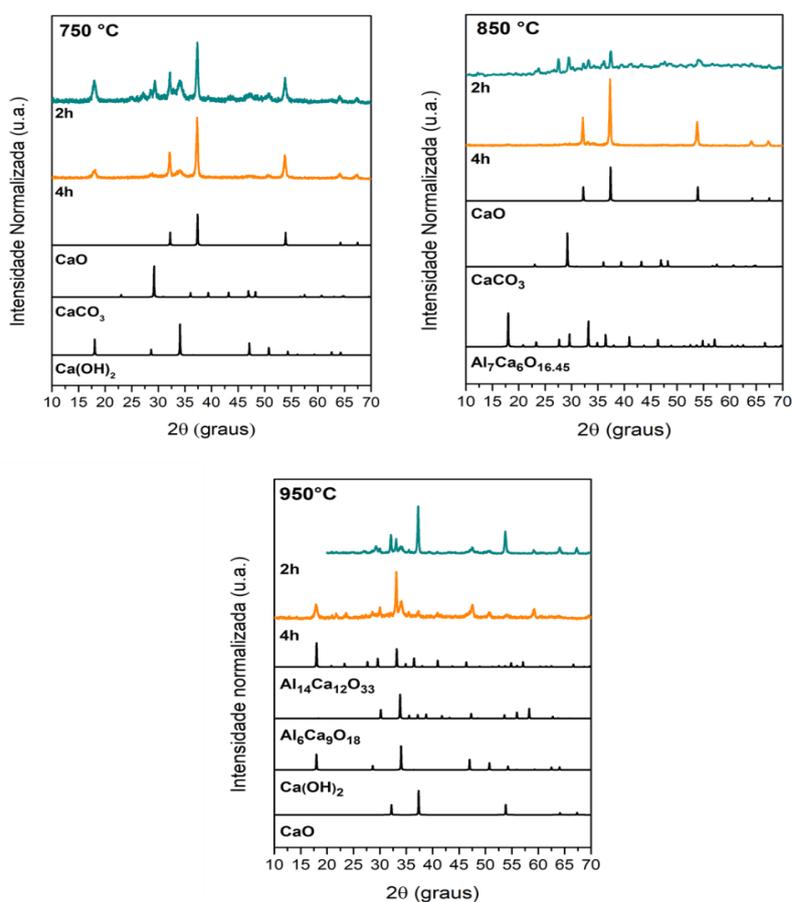
#### 4.2 COMPOSTOS OBTIDOS APÓS PIROLISE DAS MOFs

Os produtos de pirólise obtidos foram caracterizados pelas técnicas de DRX e MEV.

#### 4.2.1 Análises de DRX dos produtos de pirólise

A Figura 16 apresenta os difratogramas de raios-X dos produtos da pirólise realizada para diferentes tempos e temperaturas. Os resultados obtidos confirmam a presença do CaO (ficha COD n° 1011094) para todas as condições testadas.

Figura 16 - Difratogramas de raios-X dos produtos de pirólise realizadas a 750 °C, 850 °C e 950 °C



Fonte: A Autora, 2018.

Nos padrões de difração de raios-X das amostras calcinadas a 750 °C (2h e 4h) foram identificadas as fases intermediárias de calcita, que é polimorfo de  $\text{CaCO}_3$  (ficha COD n° 2100992) e hidróxido de cálcio  $\text{Ca(OH)}_2$  (ficha COD n° 7020138), sendo que a fase  $\text{Ca(OH)}_2$  também foi observada em 850 °C/2h, sugerindo a necessidade

de tempos mais longos de calcinação, o que é comprovado pela ausência desta fase quando a calcinação foi realizada em 850 °C/4h.

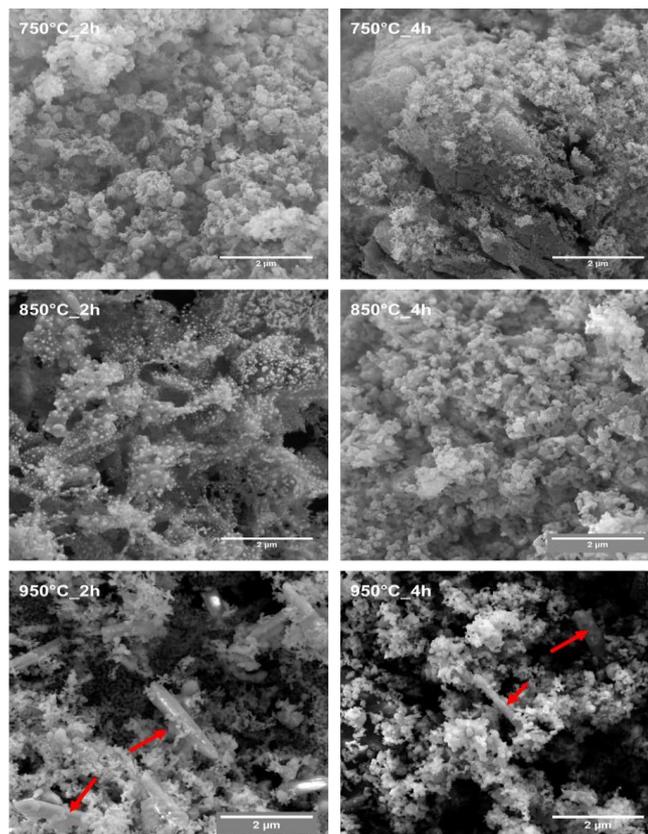
Nos difratogramas dos produtos de pirólise obtidos a 850 °C (2h e 4h) foram identificados o aluminato de cálcio de composição  $\text{Al}_7\text{Ca}_6\text{O}_{16.45}$  (ficha COD n° 9011339). Já para a temperatura de calcinação de 950 °C 2h e 4h, houve a cristalização dos aluminatos  $\text{Al}_6\text{Ca}_9\text{O}_{18}$  e  $\text{Al}_{14}\text{Ca}_{12}\text{O}_{33}$  (ficha COD n° 1000039), além da presença do CaO livre. O  $\text{Ca}_{12}\text{Al}_{14}\text{O}_{33}$  é formado a partir da reação sólido-sólido entre CaO e  $\text{Al}_2\text{O}_3$  durante a preparação, como mostrado na Eq. 10 (BRODA; MÜLLER, 2012).



#### 4.2.2 Análise de MEV dos produtos de pirólise

Na Figura 17 são apresentadas as micrografias dos produtos de pirólise.

Figura 17 - Imagens de MEV dos produtos de pirólises



Fonte: A Autora, 2018.

Observa-se que todas as amostras apresentam aglomerados de pequenos grãos de geometrias e tamanhos irregulares dando origem a uma microestrutura mais porosa do que a observada na própria MOF, o que sugere a completa decomposição da MOF (HUANG, et al., 2021). Além disso, nas micrografias das pirólises com temperatura de 950°C (2h e 4h) tem-se a presença de pequenos bastões fixados em meio as partículas (indicados pelas setas vermelhas), a formação desses pequenos bastões está, provavelmente, relacionada com a temperatura, visto que essa morfologia não é observada nas micrografias das amostras pirolisadas a temperaturas inferiores a 950 °C.

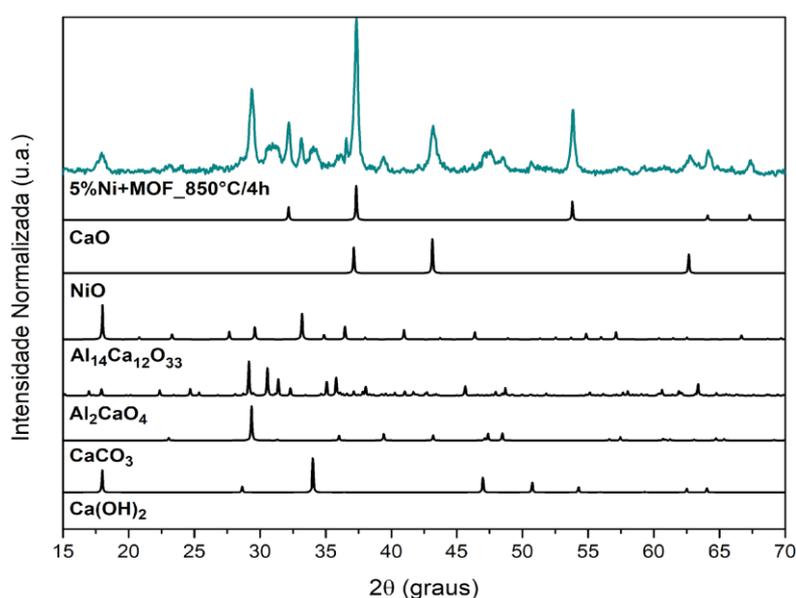
### 4.3 ADSORVENTES IMPREGNADOS COM Ni

Os produtos impregnados com níquel foram caracterizados utilizando DRX, análise quantitativa de fase, MEV e distribuição do tamanho de partícula.

#### 4.3.1 Análise de DRX do produto impregnado com níquel

O difratograma de raio-X do produto impregnado com níquel é apresentado na Figura 18.

Figura 18 - Difratograma de raios-X do produto 5%Ni+MOF\_850°C/4h impregnado com níquel

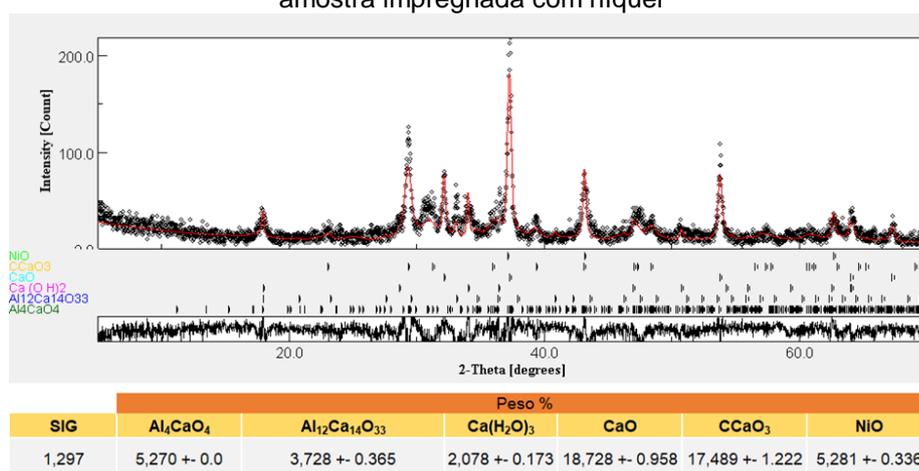


Fonte: A Autora, 2018.

### 4.3.2 Análise quantitativa de fase do produto impregnado com Ni

Na figura 19 observa-se a análise quantitativa de fases, assim como a quantidade, em porcentagem, de cada fase presente nas amostras impregnadas com níquel, observa-se que as maiores porcentagens em peso pertencem as fases desejadas.

Figura 19: Análise quantitativa de fases realizada pelo método de Rietveld da amostra impregnada com níquel

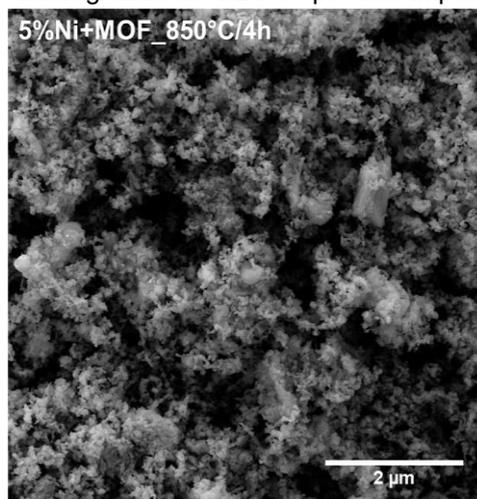


Fonte: A Autora, 2021.

### 4.3.3 Análise de MEV do produto impregnado com Ni

A micrografia do produto impregnado com níquel é apresentada na Figura 20.

Figura 20 - Micrografias de MEV do produto impregnado com Níquel.



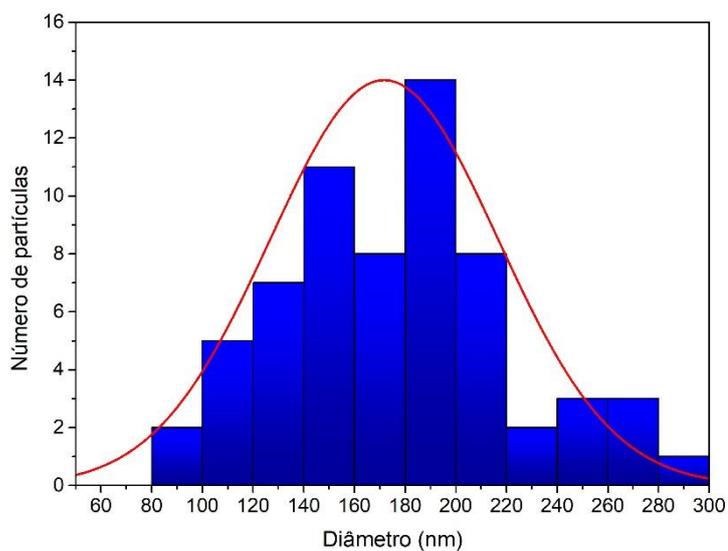
Fonte: A Autora, 2018.

Observa-se uma morfologia semelhante a observada nos produtos de pirólise mostrado anteriormente, ou seja, pequenos grãos aglomerados dando origem a uma estrutura porosa.

#### 4.3.4 Distribuição do tamanho de partícula do produto impregnado com Ni

Através da imagem de MEV obtém-se também a distribuição do tamanho de partícula (Figura 21), as quais encontram-se, em sua grande maioria, em torno de 150 e 190 nm.

Figura 21 - Histograma da distribuição do tamanho de partículas do produto impregnado com níquel



Fonte: A Autora, 2021.

## 5 CONCLUSÕES

Neste trabalho, reportamos a síntese de MOFs mistas a base de cálcio e alumínio via método sonoquímico, utilizando ácido tereftálico como precursor do ligante orgânico. As amostras preparadas foram caracterizadas por DRX, FTIR, TGA e MEV/EDS com o objetivo de estudar os efeitos dos parâmetros sintéticos nas características estruturais e microestruturais dos pós obtidos.

Os espectros de FTIR indicaram a desprotonação dos ligantes orgânicos e os resultados de DRX confirmaram a cristalização de uma estrutura metalorgânica, exceto para a amostra preparada com benzimidazol. Além de mostrar que o método sonoquímico foi eficaz na obtenção de MOFs mistas Ca/Al com fase pura. Análises de MEV/EDS foram realizadas no intuito de estudar a microestrutura e determinar a distribuição relativa de cálcio e alumínio nas amostras. Histogramas de distribuição Ca/Al foram construídos e os resultados sugerem que a amostra preparada com menores tempo e potência de sonicação (40% e 15 min), apresenta a uma distribuição elementar mais homogênea.

As análises de DRX dos produtos da pirólise indicam a formação de fases intermediárias  $\text{CaCO}_3$  e  $\text{Ca(OH)}_2$  para temperaturas de 750 °C e 850 °C. Por outro lado, quando as amostras são calcinadas a 950 °C estas fases não são observadas. Assim, se conclui que temperaturas iguais ou superiores a 950 °C são necessárias para promover a cristalização do aluminato de cálcio. As micrografias dos produtos de pirólise apresentaram aglomerados de pequenos grãos de geometrias e tamanhos irregulares resultando na formação de poros interconectados.

O DRX do produto 5%Ni+MOF\_850°C/4h impregnado com níquel confirmou a presença dos óxidos desejados e a micrografia mostrou a formação de uma estrutura porosa semelhante a observada nos produtos de pirólise.

## REFERÊNCIAS

- AHMED, RAFAY; LIU, GUIJIAN; YOUSAF, BALAL; ABBAS, QUMBER; ULLAH, HABIB; ALI, MUHAMMAD UBAID. Recent advances in carbon-based renewable adsorbent for selective carbon dioxide capture and separation-a review. **Journal of cleaner production**, v. 242, p. 118409-118429, jan. 2020.
- ALVAREZ, DIEGO; ABANADES, J. CARLOS. Pore-size and shape effects on the recarbonation performance of calcium oxide submitted to repeated calcination/recarbonation cycles. **Energy & fuels**, v. 19, n. 1, p. 270-278, jan. 2005.
- ARMOR, John N. The multiple roles for catalysis in the production of H<sub>2</sub>. **Applied Catalysis A: general**, v. 176, n. 2, p. 159-176, jan. 1999.
- BANG, Jin Ho; SUSLICK, Kenneth S. Applications of Ultrasound to the Synthesis of Nanostructured Materials. **Advanced materials**, v. 22, n. 10, p. 1039-1059, fev. 2010.
- BARROS, Bráulio Silva et al. Metal-Organic Framework Nanocrystals. **Chemistryselect**, v. 3, n. 26, p. 7459-7471, jul. 2018.
- BARROS, B. S. **Reforma a seco e a vapor do metano sobre os precursores catalíticos LaNiO<sub>3</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> e La<sub>2</sub>NiO<sub>4</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> preparados por autocombustão assistida por microondas**. 2009. Tese (Doutorado em Ciências e Engenharia de Materiais) Universidade Federal do Rio Grande do Norte e Universidade de Strasbourg, Natal e Strasbourg, 2009.
- BERGER, Adam Hughmanick; BHOWN, Abhoyjit S. Comparing physisorption and chemisorption solid sorbents for use separating CO<sub>2</sub> from flue gas using temperature swing adsorption. **Energy procedia**, v. 4, p. 562-567, 2011.
- BIOGÁS. **Governo do Estado de Pernambuco**. Disponível em: [www.celpe.com.br/Noticias/Pages/Estudo-mapeia-potencial-de-gera%C3%A7%C3%A3o-de-biog%C3%A1s-em-Pernambuco.aspx](http://www.celpe.com.br/Noticias/Pages/Estudo-mapeia-potencial-de-gera%C3%A7%C3%A3o-de-biog%C3%A1s-em-Pernambuco.aspx). Acesso em: 19 nov. 2018.
- BP. **Statistical review of world energy**. 2019. Disponível em: <http://www.bp.com/en/global/corporate/energy-economics.html>. Acesso em: 07 de abril de 2020.
- BRAZÃO, Paula Ranielle Barros; ROCHA, Talita da Silva; MENDONÇA, Erika Letícia Varela; ARAËJO, Antonio Marcos Urbano; NASCIMENTO, Alian Paiva de Arruda; MOURA NETO, Érico; NASCIMENTO, Jarley Fagner Silva. Síntese e caracterização de mofs utilizando ácido 1,4-benzenodicarboxílico e zinco: nova rota verde hidrotérmica. **Holos**, v. 3, p. 1-10, ago. 2020.
- BRODA, Marcin; MÜLLER, Christoph R. Synthesis of Highly Efficient, Ca-Based, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Stabilized, Carbon Gel-Templated CO<sub>2</sub> Sorbents. **Advanced Materials**, v. 24, n. 22, p. 3059-3064, maio 2012.

CESÁRIO, Moisés R.; BARROS, Braúlio S.; ZIMMERMANN, Yvan; COURSON, Claire; MELO, Dulce M. A.; KIENNEMANN, Alain. CO<sub>2</sub> Sorption Enhanced Steam Reforming of Methane Using Ni/CaO-Ca<sub>12</sub>Al<sub>14</sub>O<sub>33</sub> Catalysts. **Advanced chemistry letters**, v. 1, n. 3, p. 292-299, set. 2013.

CESÁRIO, Moisés R.; BARROS, Braúlio S.; ZIMMERMANN, Yvan; COURSON, Claire; MELO, Dulce M. A.; KIENNEMANN, Alain. Catalytic performances of Ni-CaO-mayenite in CO<sub>2</sub> sorption enhanced steam methane reforming. **Fuel processing technology**, v. 131, p. 247-253, mar. 2015.

CHANG, Po-Hsueh; HSU, Hua-Pei; WU, Szu-Chen; PENG, Cheng-Hsiung. Synthesis and Formation Mechanism of Limestone-Derived Porous Rod Hierarchical Ca-based Metal-Organic Framework for Efficient CO<sub>2</sub> Capture. **Materials**, v. 13, n. 19, p. 4297-4309, set. 2020.

CHEN, Yu-zhen; ZHANG, Rui; JIAO, Long; JIANG, Hai-long. Metal-organic framework-derived porous materials for catalysis. **Coordination chemistry reviews**, [s.l.], v. 362, p. 1-23, maio 2018.

CHO, Won; LEE, Yun Hee; LEE, Hee Jung; OH, Moonhyun. Systematic transformation of coordination polymer particles to hollow and non-hollow In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> with pre-defined morphology. **Chemical communications**, n. 31, p. 4756-4758, 2009.

CO<sub>2</sub>.EARTH. **Global Warming Update**. 2020. Disponível em: <https://pt.co2.earth/global-warming-update>. Acesso em: 07 de abril de 2020.

DOU, Binlin; SONG, Yongchen; LIU, Yingguang; FENG, Cong. High temperature CO<sub>2</sub> capture using calcium oxide sorbent in a fixed-bed reactor. **Journal of hazardous materials**, v. 183, n. 1-3, p. 759-765, nov. 2010.

FAVRE, Eric. Membrane processes and postcombustion carbon dioxide capture: challenges and prospects: Challenges and prospects. **Chemical engineering journal**, v. 171, n. 3, p. 782-793, jul. 2011.

FELICE, Luca di. CO<sub>2</sub> capture by CaO-Based Sorbents and Sorption Enhanced Reaction Systems. *In*: SUIB, Steven L. **New and future developments in catalysis: activation of carbon dioxide**, [Amsterdam]: Elsevier. 2013. Cap. 21. p. 603-625.

FERON, P. H.m.; HENDRIKS, C. A. CO<sub>2</sub> Capture Process Principles and Costs. **Oil & gas science and technology**, v. 60, n. 3, p. 451-459, maio 2005.

FLORIN, Nicholas H.; HARRIS, Andrew T. Enhanced hydrogen production from biomass with in situ carbon dioxide capture using calcium oxide sorbents. **Chemical engineering science**, v. 63, n. 2, p. 287-316, jan. 2008.

FUJITA, Makoto. From Hofmann Complexes to Organic Coordination Networks. *In*: MACGILLIVRAY, Leonard R. **Metal-organic Frameworks: design and application**, 2010. Cap. 1. p. 1-35.

GILFILLAN, D. et al. 2019. Global, Regional, and National Fossil-Fuel CO<sub>2</sub> Emissions. **Appalachian State University**. Disponível em: <https://energy.appstate.edu/CDIAC>. Acesso em: 27 de setembro de 2019.

GIULIANO, A. di; GALLUCCI, K. Sorption enhanced steam methane reforming based on nickel and calcium looping: a review. **Chemical engineering and processing - process intensification**, v. 130, p. 240-252, ago. 2018.

GIULIANO, A. di; GALLUCCI, K.; FOSCOLO, P.u.; COURSON, C. Effect of Ni precursor salts on Ni-mayenite catalysts for steam methane reforming and on Ni-CaO-mayenite materials for sorption enhanced steam methane reforming. **International journal of hydrogen energy**, v. 44, n. 13, p. 6461-6480, mar. 2019.

GIULIANO, A. di; GIANCATERINO, F.; COURSON, C.; FOSCOLO, P.u.; GALLUCCI, K. Development of a Ni-CaO-mayenite combined sorbent-catalyst material for multicycle sorption enhanced steam methane reforming. **Fuel**, v. 234, p. 687-699, dez. 2018.

GIULIANO, A. di; GIRR, J.; MASSACESI, R.; GALLUCCI, K.; COURSON, C. Sorption enhanced steam methane reforming by Ni–CaO materials supported on mayenite. **International journal of hydrogen energy**, v. 42, n. 19, p. 13661-13680, maio 2017.

GRANADOS-PICHARDO, Abel et al. New CaO-based adsorbents prepared by solution combustion and high-energy ball-milling processes for CO<sub>2</sub> adsorption: textural and structural influences. **Arabian journal of chemistry**, v. 13, n. 1, p. 171-183, jan. 2020.

GRASA, Gemma S.; ABANADES, J. Carlos. CO<sub>2</sub> Capture Capacity of CaO in Long Series of Carbonation/Calcination Cycles. **Industrial & engineering chemistry research**, v. 45, n. 26, p. 8846-8851, dez. 2006.

HARRISON, Douglas P. Calcium enhanced hydrogen production with CO<sub>2</sub> capture. **Energy procedia**, v. 1, n. 1, p. 675-681, fev. 2009.

HAVRAN, Vesna; DUDUKOVIĆ, Milorad P.; LO, Cynthia S. Conversion of Methane and Carbon Dioxide to Higher Value Products. **Industrial & engineering chemistry research**, [s.l.], v. 50, n. 12, p. 7089-7100, jun. 2011.

HOSSAIN, Mohammad M.; LASA, Hugo I. de. Chemical-looping combustion (CLC) for inherent CO<sub>2</sub> separations – a review. **Chemical engineering science**, v. 63, n. 18, p. 4433-4451, set. 2008.

HUANG, Lei; HAO, Fang; LV, Yang; LIU, Yu; LIU, Pingle; XIONG, Wei; LUO, Hean. MOF-derived well-structured bimetallic catalyst for highly selective conversion of furfural. **Fuel**, v. 289, p. 119910, abr. 2021.

HUGHES, Robin W.; LU, Dennis; ANTHONY, Edward J.; WU, Yinghai. Improved Long-Term Conversion of Limestone-Derived Sorbents for In Situ Capture of CO<sub>2</sub> in

a Fluidized Bed Combustor. **Industrial & engineering chemistry research**, v. 43, n. 18, p. 5529-5539, set. 2004.

IEA. **Carbon capture and storage**: model regulatory framework. 2010. Disponível em: <https://www.iea.org/reports/carbon-capture-and-storage-model-regulatory-framework>. Acesso em: 07 abr. 2020

JOHNSEN, K.; RYU, H.j.; GRACE, J.r.; LIM, C.j. Sorption-enhanced steam reforming of methane in a fluidized bed reactor with dolomite as CO<sub>2</sub>-acceptor. **Chemical engineering science**, v. 61, n. 4, p. 1195-1202, fev. 2006.

JOHNSSON, Filip. Perspectives on CO<sub>2</sub> capture and storage. **Greenhouse Gases: science and technology**, v. 1, n. 2, p. 119-133, abr. 2011.

JUNGES, Alexandre Luis et al. Efeito estufa e aquecimento global: uma abordagem conceitual a partir da física para educação básica. **Experiências em ensino de ciências**, v. 13, n. 5, p. 126-151, dez. 2018. Disponível em: <http://hdl.handle.net/10183/194261>. Acesso em: 02 maio 2021.

KACEM, Mariem; PELLERANO, Mario; DELEBARRE, Arnaud. Pressure swing adsorption for CO<sub>2</sub> /N<sub>2</sub> and CO<sub>2</sub> /CH<sub>4</sub> separation: comparison between activated carbons and zeolites performances: Comparison between activated carbons and zeolites performances. **Fuel processing technology**, v. 138, p. 271-283, out. 2015.

KANNICHE, Mohamed; GROS-BONNIVARD, René; JAUD, Philippe; VALLE-MARCOS, Jose; AMANN, Jean-marc; BOUALLOU, Chakib. Pre-combustion, post-combustion and oxy-combustion in thermal power plant for CO<sub>2</sub> capture. **Applied thermal engineering**, v. 30, n. 1, p. 53-62, jan. 2010.

CO<sub>2</sub> EARTH. **Keeling Curve Monthly**. 2015. Disponível em: <https://www.co2.earth/keeling-curve-monthly>. Acesso em: 28 de março de 2021.

KOHL, Arthur L.; NIELSEN, Richard B. Chapter 1 - introduction. *In*: **Gas Purification**. Texas: Gulf Professional Publishing, 1997. cap.1. p. 1-39.

LEE, Anita S.; ESLICK, John C.; MILLER, David C.; KITCHIN, John R. Comparisons of amine solvents for post-combustion CO<sub>2</sub> capture: a multi-objective analysis approach: A multi-objective analysis approach. **International journal of greenhouse gas control**, v. 18, p. 68-74, out. 2013.

LEUNG, Dennis Y.c.; CARAMANNA, Giorgio; MAROTO-VALER, M. Mercedes. An overview of current status of carbon dioxide capture and storage technologies. **Renewable and sustainable energy reviews**, v. 39, p. 426-443, nov. 2014.

LIU, Bo; SHIOYAMA, Hiroshi; AKITA, Tomoki; XU, Qiang. Metal-Organic Framework as a Template for Porous Carbon Synthesis. **Journal of the american chemical society**, v. 130, n. 16, p. 5390-5391, abr. 2008.

MANN, Michael E. Greenhouse gas. **Encyclopedia Britannica**, 19 de março de 2019. Disponível em: <https://www.britannica.com/science/greenhouse-gas>. Acesso em: 27 de março de 2020.

MARTAVALTZI, Christina S.; LEMONIDOU, Angeliki A. Parametric Study of the CaO–Ca<sub>12</sub>Al<sub>14</sub>O<sub>33</sub> Synthesis with Respect to High CO<sub>2</sub> Sorption Capacity and Stability on Multicycle Operation. **Industrial & engineering chemistry research**, v. 47, n. 23, p. 9537-9543, dez. 2008.

MARTUNUS; HELWANI, Z.; WIHEEB, A.d.; KIM, J.; OTHMAN, M.r. Improved carbon dioxide capture using metal reinforced hydrotalcite under wet conditions. **International journal of greenhouse gas control**, v. 7, p. 127-136, mar. 2012.

MEYER, Julien; MASTIN, Johann; PINILLA, Cristina Sanz. Sustainable Hydrogen Production from Biogas Using Sorption-Enhanced Reforming. **Energy procedia**, v. 63, p. 6800-6814, 2014.

MICHELI, Francesca; SCIARRA, Manuela; COURSON, Claire; GALLUCCI, Katia. Catalytic steam methane reforming enhanced by CO<sub>2</sub> capture on CaO based bi-functional compounds. **Journal of energy chemistry**, v. 26, n. 5, p. 1014-1025, set. 2017.

MIKAYILOV, Jeyhun I.; GALEOTTI, Marzio; HASANOV, Fakhri J. The impact of economic growth on CO<sub>2</sub> emissions in Azerbaijan. **Journal of cleaner production**, v. 197, p. 1558-1572, out. 2018.

MONTEIRO, Arthur Felipe de Farias. **Síntese de Cu-MOFs via método eletroquímico**: caracterização e aplicação na adsorção de azul de metileno. 2016. Dissertação (Mestrado em Química) - Centro de Ciências Exatas e da Terra, Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal, 2016.

NATIONAL GEOGRAPHIC. **Causes and effects of climate change**. Disponível em: <https://www.nationalgeographic.com/environment/global-warming/global-warming-effects/>. Acesso em: 07 de abril de 2020.

NANDA, Sonil; REDDY, Sivamohan N.; MITRA, Sushanta K.; KOZINSKI, Janusz A. The progressive routes for carbon capture and sequestration. **Energy science & engineering**, v. 4, n. 2, p. 99-122, mar. 2016.

NOH, Young Su; LEE, Kwan-young; MOON, Dong Ju. Hydrogen production by steam reforming of methane over nickel based structured catalysts supported on calcium aluminate modified SiC. **International journal of hydrogen energy**, v. 44, n. 38, p. 21010-21019, ago. 2019.

OLAJIRE, Abass A. CO<sub>2</sub> capture and separation technologies for end-of-pipe applications – A review. **Energy**, v. 35, n. 6, p. 2610-2628, jun. 2010.

ORTIZ, Alejandro Lopez; HARRISON, Douglas P. Hydrogen Production Using Sorption-Enhanced Reaction. **Industrial & engineering chemistry research**, v. 40, n. 23, p. 5102-5109, nov. 2001.

OZTURK, Ilhan; ACARAVCI, Ali. CO<sub>2</sub> emissions, energy consumption and economic growth in Turkey. **Renewable and sustainable energy reviews**, v. 14, n. 9, p. 3220-3225, dez. 2010.

PEREIRA, Lyara Ferreira et al. Ultrasound irradiation effect on morphological and adsorptive properties of a nanoscale 3D Zn-coordination polymer and derived oxide. **Ultrasonics sonochemistry**, v. 69, p. 105275, dez. 2020.

PIRES, J. C. M.; MARTINS, F. G.; ALVIM-FERRAZ, M. C. M.; SIMÕES, M. Recent developments on carbon capture and storage: an overview: An overview. **Chemical engineering research and design**, v. 89, n. 9, p. 1446-1460, set. 2011.

RACKLEY, Stephen A. Carbon capture from power generation. **Carbon capture and storage**, p. 75-101, 2017.

REINO UNIDO. IPCC. **Carbon Dioxide Capture and Storage**: Special Report of the Intergovernmental Panel on Climate Change. Cambridge: Cambridge University Press, 2005.

SALUNKHE, Rahul R.; KANETI, Yusuf V.; YAMAUCHI, Yusuke. Metal–Organic Framework-Derived Nanoporous Metal Oxides toward Supercapacitor Applications: progress and prospects: Progress and Prospects. **Acs Nano**, v. 11, n. 6, p. 5293-5308, jun. 2017.

SAMANTA, Arunkumar; ZHAO, An; SHIMIZU, George K. H.; SARKAR, Partha; GUPTA, Rajender. Post-Combustion CO<sub>2</sub> Capture Using Solid Sorbents: a review: a review. **Industrial & engineering chemistry research**, v. 51, n. 4, p. 1438-1463, nov. 2011.

SALUNKHE, Rahul R.; KANETI, Yusuf V.; YAMAUCHI, Yusuke. Metal–Organic Framework-Derived Nanoporous Metal Oxides toward Supercapacitor Applications: progress and prospects. **Acs Nano**, v. 11, n. 6, p. 5293-5308, jun. 2017.

SPIGARELLI, Brett P.; KAWATRA, S. Komar. Opportunities and challenges in carbon dioxide capture. **Journal of Co2 utilization**, v. 1, p. 69-87, jun. 2013.

SILVA JUNIOR, O.J. et al. Coordination polymer-derived CuO catalysts for oxidative degradation of methylene blue. **Materials Chemistry And Physics**, [S.L.], v. 235, p. 121737, set. 2019.

SUN, P.; GRACE, J. R.; LIM, C. J.; ANTHONY, E. J. The effect of CaO sintering on cyclic CO<sub>2</sub> capture in energy systems. **Aiche journal**, v. 53, n. 9, p. 2432-2442, 2007.

SUN, P.; GRACE, J. R.; LIM, C. Jim; ANTHONY, Edward J. Determination of intrinsic rate constants of the CaO–CO<sub>2</sub> reaction. **Chemical engineering science**, v. 63, n. 1, p. 47-56, jan. 2008.

SUN, H. et al. Progress in the development and application of CaO-based adsorbents for CO<sub>2</sub> capture—a review. **Materials Today Sustainability**, v. 1-2, p. 1-27, dez. 2018.

UNITED NATIONS FRAMEWORK CONVENTION ON CLIMATE CHANGE. **National Inventory Submissions**, 2019. Disponível em: <https://unfccc.int/process-and-meetings/transparency-and-reporting/reporting-and-review-under-the-convention/greenhouse-gas-inventories-annex-i-parties/national-inventory-submissions-2019>. Acesso em: 26 junho de 2019.

WANG, Qiang; LUO, Jizhong; ZHONG, Ziyi; BORGNA, Armando. CO<sub>2</sub> capture by solid adsorbents and their applications: current status and new trends: current status and new trends. **Energy environ. sci.**, v. 4, n. 1, p. 42-55, 2011.

WORLD HEALTH ORGANIZATION. **More than 90% of the world's children breathe toxic air every day**. 2018. Disponível em: <https://www.who.int/news-room/detail/29-10-2018-more-than-90-of-the-world%E2%80%99s-children-breathe-toxic-air-every-day>. Acesso em: 06 de abril de 2020.

WU, Szu-Chen; CHANG, Po-Hsueh; LIN, Chieh-Yen; PENG, Cheng-Hsiung. Multi-Metals CaMgAl Metal-Organic Framework as CaO-based Sorbent to Achieve Highly CO<sub>2</sub> Capture Capacity and Cyclic Performance. **Materials**, v. 13, n. 10, p. 2220-2233, mai. 2020.

XIE, Miaomiao; ZHOU, Zhiming; QI, Yang; CHENG, Zhenmin; YUAN, Weikang. Sorption-enhanced steam methane reforming by in situ CO<sub>2</sub> capture on a CaO–Ca<sub>9</sub>Al<sub>6</sub>O<sub>18</sub> sorbent. **Chemical engineering journal**, v. 207-208, p. 142-150, out. 2012.

XU, Pan; ZHOU, Zhiming; ZHAO, Changjun; CHENG, Zhenmin. Ni/CaO–Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> bifunctional catalysts for sorption-enhanced steam methane reforming. **Aiche journal**, v. 60, n. 10, p. 3547-3556, jul. 2014.

XU, Xiaodong; CAO, Ruiguo; JEONG, Sookyung; CHO, Jaephil. Spindle-like Mesoporous  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Anode Material Prepared from MOF Template for High-Rate Lithium Batteries. **Nano letters**, v. 12, n. 9, p. 4988-4991, ago. 2012.

YAN, Xianyao; LI, Yingjie; MA, Xiaotong; BIAN, Zhiguo; ZHAO, Jianli; WANG, Zeyan. CeO<sub>2</sub>-modified CaO/Ca<sub>12</sub>Al<sub>14</sub>O<sub>33</sub> bi-functional material for CO<sub>2</sub> capture and H<sub>2</sub> production in sorption-enhanced steam gasification of biomass. **Energy**, v. 192, p. 116664-116678, fev. 2020.

YANCHESHMEH, Marziehossadat Shokrollahi; RADFARNIA, Hamid R.; ILIUTA, Maria C. High temperature CO<sub>2</sub> sorbents and their application for hydrogen production by sorption enhanced steam reforming process. **Chemical engineering journal**, v. 283, p. 420-444, jan. 2016.

YAP, Min Hui; FOW, Kam Loon; CHEN, George Zheng. Synthesis and applications of MOF-derived porous nanostructures. **Green energy & environment**, v. 2, n. 3, p. 218-245, jul. 2017.

YU, Cheng-hsiu; HUANG, Chih-hung; TAN, Chung-sung. A Review of CO<sub>2</sub> Capture by Absorption and Adsorption. **Aerosol and air quality research**, v. 12, n. 5, p. 745-769, 2012.

ZHANG, Lei; WU, Hao Bin; XU, Rong; LOU, Xiong Wen (david). Porous Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> nanocubes derived from MOFs for highly reversible lithium storage. **Crystengcomm**, v. 15, n. 45, p. 9332-9335, 2013.

ZHANG, Zhien; BORHANI, Tohid N.g.; EL-NAAS, Muftah H. Carbon Capture. **Exergetic, energetic and environmental dimensions**, p. 997-1016, 2018.

ZOU, Lanfang; SUN, Yujia; CHE, Sai; YANG, Xinyu; WANG, Xuan; BOSCH, Mathieu; WANG, Qi; LI, Hao; SMITH, Mallory; YUAN, Shuai. Porous Organic Polymers for Post-Combustion Carbon Capture. **Advanced materials**, v. 29, n. 37, p. 1700229-1700263, jul. 2017.