



**PROGRAMA  
DE PÓS-GRADUAÇÃO  
MULTICÊNTRICO  
EM QUÍMICA  
DE MINAS GERAIS**



**CENTRO FEDERAL DE EDUCAÇÃO TECNOLÓGICA DE MINAS GERAIS  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO MULTICÊNTRICO EM QUÍMICA DE  
MINAS GERAIS**

**SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE MOF'S À BASE DE ÁCIDO  
TEREFTÁLICO OBTIDO ATRAVÉS DO PET UTILIZADOS NA  
REMOÇÃO DE CONTAMINANTES DO PETRÓLEO**

**NATHÁLIA RODRIGUES DE OLIVEIRA**

**BELO HORIZONTE**

**2019**



**PROGRAMA**  
DE PÓS-GRADUAÇÃO  
MULTICÊNTRICO  
EM QUÍMICA  
DE MINAS GERAIS



## **SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE MOF'S À BASE DE ÁCIDO TEREFTÁLICO OBTIDO ATRAVÉS DO PET UTILIZADOS NA REMOÇÃO DE CONTAMINANTES DO PETRÓLEO**

**NATHÁLIA RODRIGUES DE OLIVEIRA**

Dissertação de Mestrado apresentada ao Programa de Pós-Graduação Multicêntrico em Química de Minas Gerais, no Centro Federal de Educação Tecnológica de Minas Gerais como requisito para a obtenção do título de Mestre.

**Área:** Química Inorgânica

**Orientadora:** Prof. (a). Dra. Raquel Vieira Mambrini

**Coorientador:** Prof. Dr. Wallace Doti do Pim

BELO HORIZONTE

2019

## Lista de Figuras

<b>Figura 1.</b> Distribuição percentual da produção de derivados energéticos do petróleo <sup>3</sup> ...	2
<b>Figura 2.</b> Exemplos de compostos sulfurados presentes no petróleo. ....	4
<b>Figura 3.</b> Exemplos de compostos nitrogenados presentes no petróleo. ....	5
<b>Figura 4.</b> Exemplos de reações que ocorrem no processo de hidrotreamento do petróleo para enxofre e nitrogênio <sup>24</sup> . ....	6
<b>Figura 5.</b> Ligantes comumente utilizados na síntese das MOF`s <sup>98</sup> . ....	16
<b>Figura 6.</b> Exemplo de MOF (MOF-5). ....	16
<b>Figura 7.</b> Esquema resumido de toda a metodologia a ser aplicada neste trabalho.....	20
<b>Figura 8.</b> Esquema para obtenção do ácido tereftálico.....	21
<b>Figura 9.</b> Esquema da síntese da MOF à base de nióbio e ácido tereftálico obtido do PET. ....	23
<b>Figura 10.</b> Esquema da síntese da MOF à base de ferro e ácido tereftálico obtido do PET. ....	24
<b>Figura 11.</b> Esquema para a limpeza dos poros dos materiais sintetizados. ....	26
<b>Figura 12.</b> Esquema para adsorção do azul de metileno (AM). ....	27
<b>Figura 13.</b> Esquema para a oxidação do Azul de metileno (AM). ....	28
<b>Figura 14.</b> Esquema para oxidação do dibenzotiofeno (DBT). ....	29
<b>Figura 15.</b> Esquema para a oxidação da quinolina (QN).....	30
<b>Figura 16.</b> Espectro obtido na região do infravermelho do PET moído, ácido tereftálico comercial (AT comercial) e o ácido tereftálico obtido do PET (AT obtido). ....	34
<b>Figura 17.</b> Curva TG, obtida em ar, do PET moído, do ácido tereftálico comercial (AT comercial) e do ácido tereftálico obtido a partir do PET (AT obtido). ....	36
<b>Figura 18.</b> Espectros na região do IV para o precursor de nióbio, o ácido tereftálico (AT) e para as MOF`s de nióbio sintetizadas a partir do ácido tereftálico obtido (MOF-Nb/AT <sub>obt</sub> ) e a partir do ácido tereftálico comercial (MOF-Nb/AT <sub>com</sub> ).....	37
<b>Figura 19.</b> Padrão de difração de raios X para o precursor de nióbio, o ácido tereftálico (AT) e para as MOF`s de nióbio sintetizadas a partir do ácido tereftálico obtido (MOF-Nb/AT <sub>obt</sub> ) e a partir do ácido tereftálico comercial (MOF-Nb/AT <sub>com</sub> ).....	39
<b>Figura 20.</b> Aproximação dos difratogramas referentes às MOF`s sintetizadas (MOF-Nb/AT <sub>obt</sub> e MOF-Nb/AT <sub>com</sub> ). ....	40

<b>Figura 21.</b> Proposta de organização das MOF`s sintetizadas à base de nióbio e ácido tereftálico.....	41
<b>Figura 22.</b> Proposta de organização das MOF`s sintetizadas à base de nióbio e ácido tereftálico utilizando o modelo de bolas.....	42
<b>Figura 23.</b> Proposta de organização das MOF`s sintetizadas à base de nióbio e ácido tereftálico utilizando o modelo de bolas por outro ângulo. ....	42
<b>Figura 24.</b> Proposta de organização das MOF`s sintetizadas à base de nióbio e ácido tereftálico utilizando o modelo de barras. ....	43
<b>Figura 25.</b> Curva TG, obtida em ar, para o precursor de nióbio, o ácido tereftálico (AT) e para as MOF-Nb/AT <sub>obt</sub> e MOF-Nb/AT <sub>com</sub> .....	44
<b>Figura 26.</b> Isoterma de adsorção/dessorção de N <sub>2</sub> e distribuição de poros BJH para as MOF-Nb/AT <sub>com</sub> sem tratamento (a) e com tratamento (b). ....	46
<b>Figura 27.</b> Isoterma de adsorção/dessorção de N <sub>2</sub> e distribuição de poros BJH para as MOF-Nb/AT <sub>obt</sub> sem tratamento (a) e com tratamento (b). ....	47
<b>Figura 28.</b> Imagens obtidas através da MEV para os catalisadores MOF-Nb/AT <sub>com</sub> (A e B) e MOF-Nb/AT <sub>obt</sub> (C e D) em diferentes ampliações. ....	48
<b>Figura 29.</b> Cinética de remoção de azul de metileno na presença dos materiais (30 mg) e 300 µL de peróxido de hidrogênio (30%) a temperatura ambiente. ....	51
<b>Figura 30.</b> Oxidação do Azul de metileno na presença de diferentes massas de MOF-Nb/AT e 300 µL de peróxido de hidrogênio (30%) a temperatura ambiente. ....	52
<b>Figura 31.</b> ESI para o padrão de azul de metileno e para o produto do processo de oxidação gerado após 180 min do MOF-Nb/AT e seu sal precursor com 300 µL de peróxido de hidrogênio (30%) a temperatura ambiente. ....	53
<b>Figura 32.</b> Proposta para os intermediários produzidos no processo de oxidação do azul de metileno com 300 µL de peróxido de hidrogênio (30%) a temperatura ambiente <sup>124-126</sup> . ....	55
<b>Figura 33.</b> Teste de estabilidade do MOF-Nb/AT em reações de oxidação de Azul de Metileno e 300 µL de peróxido de hidrogênio a temperatura ambiente.....	56
<b>Figura 34.</b> Oxidação do dibenzotiofeno na presença do MOF-Nb/AT (30mg) e seus precursores utilizando 300 µL de peróxido de hidrogênio a 60 °C.....	57
<b>Figura 35.</b> Gráfico de Pareto gerado para o planejamento fatorial com ponto central 2 <sup>3</sup> . ....	58
<b>Figura 36.</b> Superfície de resposta para as variáveis volume de H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> versus temperatura. ....	60

<b>Figura 37.</b> Superfície de resposta para as variáveis volume de H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> versus massa de catalisador empregada. ....	60
<b>Figura 38.</b> Superfície de resposta para as variáveis temperatura versus massa de catalisador empregada. ....	61
<b>Figura 39.</b> Oxidação da quinolina na presença do MOF-Nb/AT (30mg) e seus precursores utilizando 300 µL de peróxido de hidrogênio a 60 °C. ....	63
<b>Figura 40.</b> Gráfico de Pareto gerado para o planejamento fatorial com ponto central 2 <sup>3</sup> . ....	64
<b>Figura 41.</b> Superfície de resposta para as variáveis volume de H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> versus temperatura. ....	66
<b>Figura 42.</b> Superfície de resposta para as variáveis volume de H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> versus massa de catalisador empregada. ....	66
<b>Figura 43.</b> Superfície de resposta para as variáveis temperatura versus massa de catalisador empregada. ....	67
<b>Figura 44.</b> ESI para o padrão de quinolina e para o produto do processo de oxidação gerado após 180 min do MOF-Nb/AT com 300 µL de peróxido de hidrogênio a 25 °C. ....	68
<b>Figura 45.</b> Proposta para os intermediários produzidos no processo de oxidação da quinolina. ....	69
<b>Figura 46.</b> Espectros na região do IV para o precursor de ferro, o ácido tereftálico e para as MOF-Fe/AT <sub>obt</sub> e MOF-Fe/AT <sub>com</sub> . ....	71
<b>Figura 47.</b> Padrão de difração de raios X para o ácido tereftálico e as MOF-Fe/AT <sub>obt</sub> e MOF-Fe/AT <sub>com</sub> . ....	73
<b>Figura 48.</b> Análise termogravimétrica para o ácido tereftálico e para as MOF <sup>s</sup> sintetizadas (MOF-Fe/AT <sub>obt</sub> e MOF-Fe/AT <sub>com</sub> ). ....	74
<b>Figura 49.</b> Imagens obtidas através da MEV para os catalisadores MOF-Fe/AT <sub>com</sub> (A e B) e MOF-Fe/AT <sub>obt</sub> (C e D) em diferentes ampliações. ....	75
<b>Figura 50.</b> Oxidação do azul de metileno (50 ppm) na presença do MOF-Fe/AT <sub>com</sub> e MOF-Fe/AT <sub>obt</sub> (30 mg) e 300 µL de peróxido de hidrogênio, a temperatura ambiente. ....	79
<b>Figura 51.</b> Oxidação do azul de metileno na presença de diferentes massas de MOF-Fe/AT <sub>com</sub> e 300 µL de peróxido de hidrogênio à temperatura ambiente. ....	80
<b>Figura 52.</b> ESI para o padrão de azul de metileno e para o produto do processo de oxidação gerado após 180 min do MOF-Fe/AT <sub>com</sub> e FeCl <sub>3</sub> com 300 µL de peróxido de hidrogênio à temperatura ambiente. ....	81

<b>Figura 53.</b> Teste de estabilidade do MOF-Fe/AT <sub>com</sub> e do MOF-Fe/AT <sub>obt</sub> em Azul de Metileno e 300 µL de peróxido de hidrogênio à temperatura ambiente.....	82
<b>Figura 54.</b> Oxidação do dibenzotiofeno na presença do MOF-Fe/AT (30mg) e seus precursores utilizando 300 µL de peróxido de hidrogênio a 60 °C.....	83
<b>Figura 55.</b> Oxidação de DBT utilizando 15 mg da MOF de ferro com ácido tereftálico nas temperaturas de 25, 60 e 80 °C.....	84
<b>Figura 56.</b> Oxidação de DBT utilizando 30 mg da MOF de ferro com ácido tereftálico nas temperaturas de 25, 60 e 80°C.....	85
<b>Figura 57.</b> Oxidação de DBT utilizando 50 mg da MOF de ferro com ácido tereftálico nas temperaturas de 25, 60 e 80 °C.....	86
<b>Figura 58.</b> Oxidação de Quinolina na presença do MOF-Fe/AT (30mg) utilizando 300 µL de peróxido de hidrogênio a 60 °C. ....	87
<b>Figura 59.</b> Oxidação de QN na presença de 15 mg do MOF-Fe/AT nas temperaturas de 25, 60 e 80 °C utilizando 300µL de peróxido.....	88
<b>Figura 60.</b> Oxidação de QN na presença de 30 mg do MOF-Fe/AT nas temperaturas de 25, 60 e 80 °C utilizando 300µL de peróxido.....	89
<b>Figura 61.</b> Oxidação de QN na presença de 50 mg do MOF-Fe/AT nas temperaturas de 25, 60 e 80 °C utilizando 300µL de peróxido.....	90

## Lista de Tabelas

<b>Tabela 1.</b> Variáveis e níveis experimentais para o planejamento fatorial com ponto central $2^3$ .....	31
<b>Tabela 2.</b> Matriz de contraste para o planejamento fatorial com ponto central $2^3$ . .....	32
<b>Tabela 3.</b> Planejamento fatorial com ponto central $2^3$ .....	58
<b>Tabela 4.</b> Comparação entre os ensaios anteriores (7 e 8) e a otimização dos resultados a partir do planejamento. ....	62
<b>Tabela 5.</b> Planejamento fatorial com ponto central $2^3$ .....	64
<b>Tabela 6.</b> Comparação entre os ensaios anteriores (6) e a otimização dos resultados a partir do planejamento. ....	68
<b>Tabela 7.</b> Porcentagens de remoção de DBT para as diferentes condições reacionais empregadas. ....	86
<b>Tabela 8.</b> Porcentagens de remoção de QN para as diferentes condições reacionais empregadas. ....	90

## RESUMO

# SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE CATALISADORES À BASE DE ÁCIDO TEREFTÁLICO OBTIDO ATRAVÉS DO PET UTILIZADOS NA REMOÇÃO DE CONTAMINANTES DO PETRÓLEO

OLIVEIRA, N. R.; do PIM, W. D.; MAMBRINI, R. V.

**Palavras chaves:** Petróleo, Redes Metalorgânicas, Contaminantes, Nióbio, Ferro, Ácido tereftálico.

O petróleo é uma combinação complexa de hidrocarbonetos, podendo conter também quantidades pequenas de nitrogênio, oxigênio, compostos de enxofre e íons metálicos. Compostos oxigenados, nitrogenados e sulfurados são considerados contaminantes e trazem uma série de inconvenientes tanto durante o processamento do petróleo quanto na utilização final de seus derivados. As redes metalorgânicas, no inglês *metal organic framework* (MOF) são uma nova classe de polímeros de coordenação cristalinos, nos quais os centros metálicos, constituídos por átomos metálicos ou por aglomerados de metais, que estão ligados por moléculas orgânicas, promovendo a formação de compostos poliméricos altamente organizados, levando a formação de redes multidimensionais. Com objetivo de sintetizar, caracterizar e aplicar MOF's para a remoção de contaminantes do petróleo, este trabalho primeiramente obteve ácido tereftálico (AT) a partir da hidrólise básica do politereftalato de etileno - PET, matéria prima descartada nos lixos domésticos. Através de espectroscopia na região do infravermelho e de análise termogravimétrica garantiu-se a hidrólise realizada e a obtenção do ácido tereftálico. Em seguida, foram sintetizados quatro MOF's utilizando ferro e nióbio como centro metálicos o ácido tereftálico obtido a partir do PET (MOF-Nb/AT<sub>obt</sub> e MOF-Fe/AT<sub>obt</sub>) e utilizando o ácido tereftálico comercial (MOF-Nb/AT<sub>com</sub> e MOF-Fe/AT<sub>com</sub>). Estes foram caracterizados por difração de raios X, Análise elementar (CHN), microscopia eletrônica de varredura (MEV) e área superficial (método BET) e posteriormente aplicados em reações de oxidação na remoção de azul de metileno, contaminante têxtil. Testes de remoção de contaminantes também foram realizados utilizando quinolina e dibenzotiofeno como moléculas modelo de compostos nitrogenados e sulfurados, respectivamente. As MOF's sintetizadas obtiveram porcentagens de remoção em torno de 100%, 71% e 98% para azul de metileno, dibenzotiofeno e quinolina, respectivamente. Através do planejamento fatorial com ponto central 2<sup>3</sup> estudou-se as variáveis massa, volume de peróxido, temperatura e suas

interações sobre a porcentagem de remoção nas reações de oxidação de dibenzotiofeno e quinolina. Ao comparar a porcentagem de remoção dos catalisadores sintetizados neste trabalho com outros trabalhos já publicados, pode-se dizer que os materiais possuem uma excelente capacidade catalítica aplicada a remoção de compostos sulfurados, nitrogenados e para contaminantes orgânicos em meio aquoso.

# Sumário

<b>Capítulo 1. Revisão Bibliográfica .....</b>	<b>1</b>
1.1 Petróleo .....	2
1.1.1 Contaminantes do Petróleo .....	3
1.1.1.1 Compostos de Enxofre .....	4
1.1.1.2 Compostos de Nitrogênio .....	5
1.1.2 Principais Tratamentos para a Remoção de Compostos Sulfurados e Nitrogenados.....	6
1.1.2.1 Tratamentos Atuais.....	6
1.1.2.2 Tratamentos Alternativos .....	7
1.2 Resíduos Sólidos.....	8
1.2.1 Politereftalato de Etileno – PET .....	8
1.3 Nióbio .....	10
1.4 Ferro.....	13
1.5 Polímeros de Coordenação e Redes Metalorgânicas .....	14
<b>Capítulo 2. Objetivos .....</b>	<b>17</b>
2.1 Objetivos.....	18
2.1.1 Objetivo Geral .....	18
2.1.2 Objetivos Específicos .....	18
<b>Capítulo 3. Metodologia .....</b>	<b>19</b>
3.1 Síntese dos Materiais .....	21
3.1.1 Obtenção de Ácido Tereftálico a partir do PET .....	21
3.1.2 Síntese da MOF à base de Nióbio com o Ácido Tereftálico obtido do PET.....	22
3.1.3 Síntese da MOF à base de Nióbio com o Ácido Tereftálico Comercial.....	23
3.1.4 Síntese da MOF à base de Ferro com o Ácido Tereftálico obtido do PET .	23
3.1.5 Síntese da MOF à base de Ferro com o Ácido Tereftálico Comercial .....	24

3.2	Caracterização dos Materiais .....	24
3.2.1	Espectroscopia de Absorção na Região do Infravermelho (IV) .....	24
3.2.2	Difração de Raios X (DRX) .....	25
3.2.3	Análise Elementar (CHN) .....	25
3.2.4	Análise Termogravimétrica (TG) .....	25
3.2.5	Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) .....	25
3.2.6	Área Superficial e Volume de Poros (BET) .....	26
3.2.6.1	Tratamento das MOF`s Sintetizadas.....	26
3.3	Aplicação dos Materiais.....	27
3.3.1	Oxidação de Azul de Metileno (AM).....	27
3.3.2	Oxidação de Dibenzotiofeno (DBT).....	28
3.3.3	Oxidação de Quinolina (QN).....	29
3.4	Teste de Reuso das MOF`s .....	30
3.5	Planejamento Experimental .....	30
3.5.1	Planejamento Experimental na Oxidação de DBT e QN .....	31
<b>Capítulo 4. Caracterização das MOF`s à base de Nióbio e Ácido Tereftálico .....</b>		<b>33</b>
4.1	Caracterização do Ácido Tereftálico obtido do PET .....	34
4.2	Caracterização das MOF`s à base de Nióbio e Ácido Tereftálico .....	37
4.2.1	Espectroscopia de Absorção na Região do Infravermelho – IV.....	37
4.2.1	Difração de Raios X – DRX.....	38
4.2.3	Análise Elementar – CHN .....	40
4.2.4	Análise Termogravimétrica – TG.....	43
4.2.6	Área Superficial (BET) e Volume de Poros (BHJ) .....	45
4.2.5	Microscopia Eletrônica de Varredura – MEV .....	48
<b>Capítulo 5. Aplicação da MOF à base de Nióbio e Ácido Tereftálico como Catalisador .....</b>		<b>50</b>
5.1	Aplicação da MOF à base de Nióbio e Ácido Tereftálico como catalisador.....	51

5.1.1	Oxidação de Contaminantes Orgânicos em Meio Aquoso.....	51
5.1.2.1	Oxidação do Dibenzotiofeno – DBT.....	56
5.1.2.2	Oxidação da Quinolina – QN.....	62
<b>Capítulo 6. Caracterização das MOF`s à base de Ferro e Ácido Tereftálico.....</b>		<b>70</b>
6.1	Caracterização dos Catalisadores à base de Ferro e Ácido Tereftálico.....	71
6.1.1	Espectroscopia de Absorção na Região do Infravermelho – IV.....	71
6.1.2	Difração de Raios X – DRX.....	72
6.1.3	Análise Termogravimétrica – TG.....	73
6.1.4	Microscopia Eletrônica de Varredura – MEV.....	75
<b>Capítulo 7. Aplicação das MOF`s à base de Ferro e Ácido Tereftálico como Catalisadores.....</b>		<b>77</b>
7.1	Aplicação das MOF`s à base de Ferro como Catalisadores.....	78
7.1.1	Oxidação de Contaminantes Orgânicos em Meio Aquoso.....	78
7.1.2	Oxidação de Contaminantes Orgânicos em Meio Orgânico.....	83
7.1.2.1	Oxidação do Dibenzotiofeno – DBT.....	83
7.1.2.2	Oxidação da Quinolina – QN.....	87
<b>Capítulo 8. Conclusões.....</b>		<b>92</b>
<b>Referências Bibliográficas.....</b>		<b>95</b>

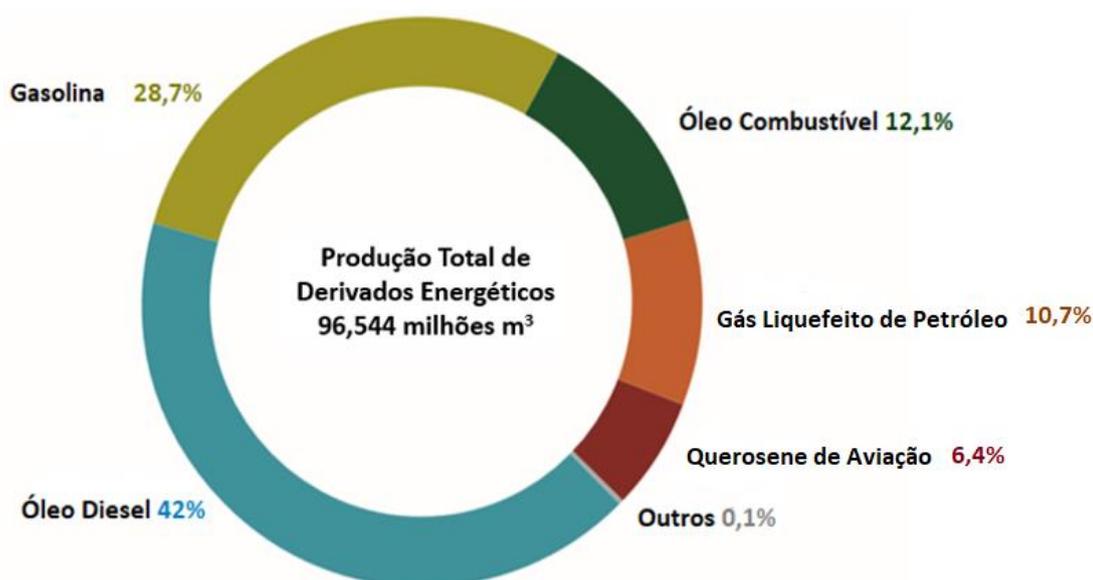
**Capítulo 1.**  
**Revisão Bibliográfica**

## 1.1 Petróleo

O petróleo é uma mistura de substâncias de origem fóssil, oleosa e inflamável, de alto valor energético, geralmente menos densa do que a água, com cheiro característico e coloração que pode variar do incolor até o preto. Sua formação é caracterizada pelo acúmulo de material orgânico sob condições específicas de pressão e isolamento em camadas do subsolo de bacias sedimentares, sofrendo transformações por milhares de anos<sup>1,2</sup>.

Além das diferenças em custo de exploração e produção o petróleo pode variar também em composição química, fazendo com que seja necessário maior ou menor investimento em refino para transformá-lo em produtos derivados como gasolina, óleo diesel, querosene, asfaltos, solventes, lubrificantes, plásticos, entre outros<sup>1</sup>.

Em 2017, os derivados energéticos do petróleo como óleo diesel, gasolina, o óleo combustível, entre outros foram responsáveis por 87,6% da produção de derivados do petróleo total no país (Figura 1). Neste mesmo ano, o consumo de óleo diesel e gasolina C\* tiveram um aumento de 0,9% e 2,6% respectivamente<sup>3</sup>.



**Figura 1.** Distribuição percentual da produção de derivados energéticos do petróleo<sup>3</sup>.

---

\*No Brasil, a ANP especifica três tipos de gasolinas automotivas: A tipo A que é a gasolina produzida pelas refinarias de petróleo; a gasolina tipo B de uso exclusivo das forças armadas e a tipo C que é a gasolina tipo A adicionada de álcool etílico anidro combustível (essa gasolina é a comercializada nos postos revendedores).

Devido a esse crescente consumo, a fiscalização dos combustíveis no ano de 2017 aumentou em 77,4% em relação ao ano anterior<sup>3</sup>, provando que a qualidade dos combustíveis produzidos nacionalmente é cada vez mais essencial para o desenvolvimento das indústrias petrolíferas.

A composição química do petróleo é uma combinação complexa de hidrocarbonetos, podendo conter também quantidades pequenas de nitrogênio (0,11 a 1,7%), oxigênio (0,1 a 2%), compostos de enxofre (0,06 a 8%) e íons metálicos (0,3%)<sup>1,4,5</sup>.

Por possuir uma alta porcentagem de carbono e hidrogênio, os hidrocarbonetos são os principais constituintes do petróleo, mas em menor quantidade encontra-se os compostos contendo enxofre, oxigênio e nitrogênio, denominados heteroátomos<sup>4</sup>. Sendo assim, o petróleo pode ser definido como uma mistura de hidrocarbonetos e impurezas.

### **1.1.1 Contaminantes do Petróleo**

Espera-se que nos próximos 25 anos a demanda global por petróleo e derivados aumente 28% caso as políticas energéticas atuais permaneçam intactas. No entanto, as fontes de petróleo estão cada vez mais escassas, dificultando que novas reservas de óleos leves, com baixo teor de enxofre e baixa acidez sejam encontradas<sup>6</sup>.

As reservas de óleos pesados, cujos depósitos ultrapassam os seis trilhões de barris, serão cada vez mais utilizadas, e estas por sua vez apresentam altas concentrações de enxofre, nitrogênio, acidez e viscosidade. Adicionalmente a esse fato, grande parte das refinarias no mundo não está preparada para processar os óleos pesados<sup>7</sup>.

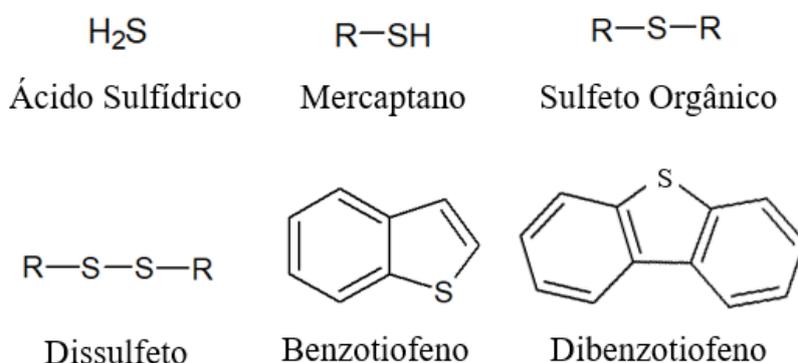
Os contaminantes encontrados no petróleo derivam de elementos como enxofre, oxigênio, nitrogênio e metais (ferro, zinco, cobre, chumbo, molibdênio, cobalto, arsênio, manganês, cromo, sódio, níquel e vanádio). Outras impurezas inorgânicas importantes são água, argila, areia e sedimentos<sup>1,8</sup>.

Esses contaminantes trazem uma série de inconvenientes tanto durante o seu processamento quanto na utilização final de seus derivados (querosene, gasolina, diesel, dentre outros), como corrosão de materiais, instabilidade de emulsões, instabilidade térmica, afetam a acidez, conferem cor e odor ao produto final e envenenam catalisadores<sup>2,9,10</sup>. Além dos problemas já citados, estes contaminantes também são responsáveis por vários problemas ambientais, como por exemplo, a emissão de gases

poluentes  $\text{SO}_x$  e  $\text{NO}_x$  durante o processo de combustão, principais responsáveis para formação de chuva ácida<sup>6</sup>.

### 1.1.1.1 Compostos de Enxofre

No petróleo cru o enxofre pode ser encontrado na forma de sulfetos, polissulfetos, mercaptanas, benzotiofenos, tiofenóis, cicloalcanotióis, alquilbenzotiofenos, moléculas policíclicas com nitrogênio e oxigênio, ácido sulfídrico, dissulfeto de carbono, sulfeto de carbonila e raramente na forma de enxofre elementar conforme representados pela (Figura 2)<sup>11,12</sup>.



**Figura 2.** Exemplos de compostos sulfurados presentes no petróleo.

Desde 2012, a Agência Nacional do Petróleo, Gás natural e Biocombustíveis - ANP publicou regras para garantir a oferta de diesel de baixo teor de enxofre (S10 e S50) em todo o Brasil para os veículos leves e pesados circulando no território nacional<sup>13</sup>. Em 2014, a gasolina comum comercializada em todo o território nacional teve seu teor de enxofre reduzido para  $50 \text{ mg kg}^{-1}$  em substituição aos  $800 \text{ mg kg}^{-1}$ , o que reduziu em 94% a emissão de enxofre para atmosfera<sup>14</sup>.

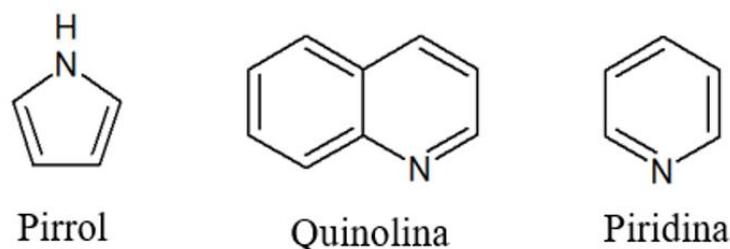
As novas especificações permitem antecipar o cumprimento do Programa de Controle da Poluição do Ar por Veículos Automotores (Proconve), do Conselho Nacional do Meio Ambiente (CONAMA), conforme estabelece a Resolução CONAMA nº 415, de 24 de setembro de 2009, que determina os limites máximos de emissão de poluentes para veículos leves.

Reconhecido mundialmente como indicador do tipo e da boa qualidade dos combustíveis produzidos, o teor de enxofre em combustíveis torna-se um assunto cada vez mais importante a ser estudado em todo o mundo.

Sendo assim, o desenvolvimento de novos produtos (combustíveis ultra limpos) e processos para a dessulfurização de combustíveis são o alvo de grandes pesquisas, pois a presença de quantidades vestigiais de enxofre, no nível de partes por milhão (ppm) é um veneno para o processamento do combustível bem como para os catalisadores de células combustíveis<sup>9</sup>.

### 1.1.1.2 Compostos de Nitrogênio

Geralmente em menores concentrações se comparados aos compostos sulfurados, os compostos nitrogenados presentes no petróleo se apresentam, quase que em sua totalidade, na forma orgânica (piridina, quinolinas, pirróis, dentre outros) (Figura 3), podendo se transformar em amônia quando submetido ao processo de hidrocraqueamento<sup>15</sup>.



**Figura 3.** Exemplos de compostos nitrogenados presentes no petróleo.

O petróleo brasileiro em sua maioria possui altas concentrações de compostos de nitrogênio com uma média aproximada de 0,45% em massa<sup>16</sup>. Sabendo que concentrações com valores acima de 0,25% indicam um alto teor de compostos nitrogenados e que sua presença dificulta diversos processos como por exemplo, a reforma catalítica, o craqueamento catalítico fluido, o hidrotreatamento e o hidrocraqueamento, o desenvolvimento de novas pesquisas para remoção desses compostos são necessárias<sup>17</sup>.

Em todos esses processos os catalisadores são sensíveis à presença de compostos nitrogenados, reduzindo assim sua atividade, ou seja, o número de reações possíveis<sup>17</sup>. A neutralização dos sítios ácidos dos catalisadores pelos compostos nitrogenados resulta em um aumento na formação de coque e na produção de gás combustível em detrimento da produção de um produto e maior interesse comercial<sup>18,19</sup>.

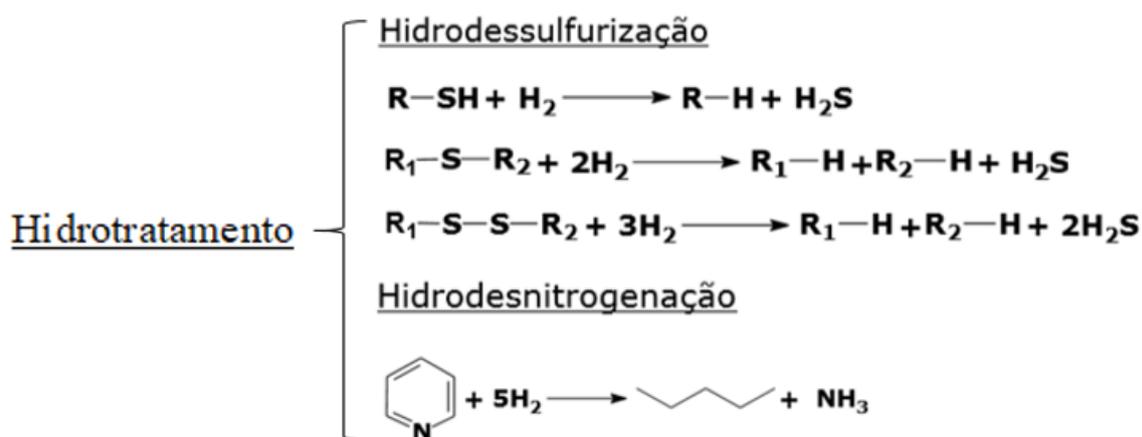
Os compostos nitrogenados também afetam a estabilidade de combustíveis e dificulta a hidrogenação profunda, necessária para a produção do diesel com baixíssimo teor de enxofre em unidades de hidrotreatamento, pois os compostos nitrogenados e sulfurados competem entre si na adsorção de sítios ativos dos catalisadores de hidrotreatamento já que permanecem nos sítios ativos um tempo maior que os compostos de enxofre<sup>20</sup>.

## 1.1.2 Principais Tratamentos para a Remoção de Compostos Sulfurados e Nitrogenados

### 1.1.2.1 Tratamentos Atuais

Existem muitos processos de dessulfurização e de desnitrogenação empregados na indústria do petróleo atualmente, no entanto o mais utilizado é o hidrotreatamento<sup>21</sup>. O hidrotreatamento tem como objetivo principal a remoção de compostos de enxofre, nitrogênio, oxigênio e metais pesados das frações extraídas do petróleo por meio de reações de hidrogenação que possibilita a obtenção de frações com pouquíssimos poluente, atendendo assim as legislações ambientais vigentes<sup>22,23</sup>.

A remoção de enxofre e nitrogênio do petróleo bruto e de suas frações ocorre simultaneamente através do hidrotreatamento. Este processo é conduzido a altas temperaturas, sob pressão de hidrogênio e com uso de catalisadores à base de níquel, cobalto, molibdênio, tungstênio ou ferro na qual convertem compostos sulfurados a H<sub>2</sub>S e hidrocarbonetos e compostos nitrogenados em amônia e hidrocarbonetos (Figura 4)<sup>24</sup>.



**Figura 4.** Exemplos de reações que ocorrem no processo de hidrotreatamento do petróleo para enxofre e nitrogênio<sup>24</sup>.

O processo de hidrotratamento necessita de grandes volumes de hidrogênio para que suas reações ocorram, além de altas temperaturas e pressão<sup>25</sup>. Sabendo disso, é imprescindível o desenvolvimento de processos com maior eficiência energética, redução de custos e mais ambientalmente corretos.

Alguns níveis de tolerância exigidos pela legislação chegam a representar uma remoção de 99,99% do enxofre contido em um óleo cru típico. Todavia, reconhece-se que os processos de hidrogenação catalítica existentes não são capazes de atender os níveis de remoção exigidos, e isso também vem impulsionando inúmeras pesquisas a fim de se encontrar uma solução para tal problema<sup>26</sup>.

### **1.1.2.2 Tratamentos Alternativos**

Várias alternativas para a remoção de compostos sulfurados e nitrogenados têm sido propostas nos últimos anos. A pesquisa e o desenvolvimento de melhorias e novos métodos alternativos ao processo de hidrotratamento, tais como a extração com solventes, a biodessulfurização, a adsorção seletiva e a dessulfurização/desnitrogenação oxidativa produzem grandes números de artigos publicados em periódicos especializados, ressaltando a importância do tema<sup>27-29</sup>.

A adsorção é um processo de imobilização de íons ou moléculas na superfície de um sólido por meio de interações químicas ou físicas<sup>30</sup> amplamente utilizada devido a sua flexibilidade, simplicidade, custo baixo e facilidade de operação<sup>31</sup>. Os fatores que influenciam a eficiência da adsorção incluem a interação adsorbato-adsorvente, área de superficial do adsorvente, relação entre a quantidade adsorbato e adsorvente, tamanho de partícula a ser adsorvida, temperatura, pH e tempo de contato<sup>32,33</sup>.

Outra alternativa que se apresenta como uma tecnologia promissora capaz de remover compostos sulfurados e nitrogenados dos combustíveis é o processo de oxidação. Esta alternativa destaca-se por poder ser usada na eliminação (por meio da mineralização) ou na conversão da molécula problema em intermediários de menor complexidade, ao invés de removê-las para outra fase, como no processo de adsorção<sup>34,35</sup>.

O processo de dessulfurização oxidativa vem recebido muita atenção nos últimos tempos devido as suas vantagens em relação ao processo de hidrodessulfurização. Dentre as vantagens existentes, pode-se ressaltar sua capacidade em realizar a remoção de compostos de enxofre em fase líquida, a baixa temperatura e pressão, além de possuir

maior reatividade para compostos de enxofre mais refratários, como por exemplo o dibenzotiofeno, em comparação a hidrodessulfurização<sup>36</sup>.

Diversos trabalhos vêm sendo publicados utilizando como tema a dessulfurização oxidativa. Dois exemplos a serem citados são McNamara e Hicks<sup>37</sup>; e Zhang et al.<sup>21</sup>, que utilizam da dessulfurização oxidativa para a remoção de dibenzotiofeno através da síntese de uma rede metalorgânica MIL-125 mesoporosa e a síntese de um material híbrido suportado em SiO<sub>2</sub>, respectivamente.

## **1.2 Resíduos Sólidos**

A redução do trabalho no setor agrícola decorrente da Revolução Industrial, liberou um grande número de pessoas, o qual foi buscar se inserir no mercado de trabalho urbano-industrial. Paralelo a esse processo, ocorreu uma abrupta elevação do consumo de bens que apresentam um maior grau de processamento, ou seja, industrializados, decorrentes da necessidade em adquiri-los nos mais diversos mercados, que conseqüentemente elevou à geração de resíduos<sup>38,39</sup>.

Os resíduos sólidos gerados pelos centros urbanos são constituídos principalmente por papel, papelão, plástico, vidro, resíduos orgânicos, metal e resíduos químicos. O volume desses componentes varia de acordo com a cidade onde o resíduo é recolhido, no entanto o percentual de material plástico tem aumentado de forma significativa em relação aos outros, principalmente, devido à substituição das embalagens de papel e vidro pelas embalagens plásticas<sup>40</sup>.

No Brasil, estimou-se que foram gerados em 2016, por volta de 71,3 milhões toneladas de resíduos sólidos urbanos, sendo que apenas 18% da fração seca desse total, ou seja, metais, papéis, plásticos e vidros foram reciclados<sup>41</sup>. A necessidade quanto à destinação e tratamento adequados dos resíduos ocorre para evitar danos à saúde pública e ao meio ambiente, tendo em vista de que podem apresentar composição mista e componentes perigosos<sup>42</sup>.

### **1.2.1 Politereftalato de Etileno – PET**

O politereftalato de etileno – PET é um polímero termoplástico da família dos poliésteres que tem como características básicas a leveza, a resistência e a transparência<sup>40</sup>.

Embora seja muito conhecido atualmente através das garrafas plásticas, o material iniciou sua trajetória na indústria têxtil dos Estados Unidos e na Europa após a Segunda Guerra Mundial<sup>43</sup>.

O PET chegou ao Brasil em 1988, sendo utilizado primeiramente na indústria têxtil. Somente a partir de 1993 passou a ter forte expressão no mercado de embalagens, sendo largamente utilizada em todo o mundo para a fabricação de embalagens, notadamente garrafas para bebidas como refrigerantes, águas, entre outras<sup>43</sup>.

No Brasil, embora presente em grande número de municípios, a reciclagem de PET ainda é um processo incipiente, pois apresenta índices de reciclagem bem mais baixos se comparado aos índices de reciclagem do alumínio no Brasil (99%). Isso se deve ao custo médio associado ao sistema de coleta seletiva, incluindo as etapas de coleta e triagem, que é da ordem de R\$ 376 por tonelada, mantendo-se cinco vezes maior em relação à coleta<sup>44</sup>.

No pós-consumo, a indústria do PET trabalha incessantemente para desenvolver aplicações para o PET reciclado como a utilização em bancos de ônibus, carpetes de carros, vassouras, cordas, roupas, aparelhos de telefone celular, novas embalagens entre muitos outros. Essa ação reflete no índice brasileiro de reciclagem de PET e na vasta gama de produtos que utilizam o PET reciclado no dia-a-dia<sup>43</sup>.

Em 2012 foram recicladas 59% das embalagens pós consumo, totalizando 331 mil toneladas de PET recuperados principalmente por catadores e através das cooperativas. Com isso, o Brasil passa a ocupar o segundo lugar na reciclagem de PET, perdendo apenas para o Japão que reciclou 77,9% do mesmo<sup>45</sup>.

Segundo a pesquisa Ciclossoft, 15,6% dos materiais recicláveis coletados nos grandes centros urbanos são plásticos, sendo que destes, 32% é representado pelo PET<sup>45</sup>. No entanto, dados de geração de resíduos de plástico consistem em informações bastante complexas, devido à diversidade de polímeros existentes. Esta complexidade pode se tornar um dos principais desafios para a recuperação do plástico, uma vez que a reciclagem de resíduos plásticos misturados somente é usada para a fabricação de produtos de menor valor<sup>46</sup>.

Produzido industrialmente através da esterificação direta do ácido tereftálico purificado com o monoetileno glicol, o PET pós consumo pode ser utilizado para a

obtenção do ácido tereftálico. Sabendo que mais de 85% do peso do PET pós consumo consiste em ácido tereftálico<sup>47</sup>, ele se torna um resíduo de grande interesse como reagente para o desenvolvimento de pesquisas que envolvem a síntese de novos materiais.

A reciclagem de polímeros possui quatro categorias: primária, secundária, terciária e quaternária. As reciclagens primárias e secundárias são as principais reciclagens aplicadas no Brasil. Estas por sua vez, são popularmente conhecidas como reciclagem mecânica, na qual diferem-se, pois, a primária refere-se a reciclagem mecânica de embalagens pré-consumo e a secundária refere-se a reciclagem de embalagens pós-consumo<sup>48</sup>.

A reciclagem terciária ou a decomposição química do PET se baseia na reversibilidade da sua polimerização, na qual pode ser realizada através das reações de hidrólise, glicólise, metanólise e aminólise podendo ser catalisada por ácidos, bases, ou catalisadores neutros<sup>40</sup>.

A grande vantagem da utilização da hidrólise, ou seja, sua despolimerização, para a reciclagem química do PET em detrimento de outros processos de degradação é a produção de ácido tereftálico, que após purificação pode ser repolimerizado<sup>49</sup>. Este fato, sozinho, possibilita a economia de 130 milhões de dólares por ano em importações de fontes p-ftálicas (ácido tereftálico e tereftalato de dimetila), além da redução no uso de derivados do petróleo<sup>40</sup>.

A reciclagem quaternária ou reciclagem energética é a transformação de resíduos em energia térmica e/ou elétrica através do processo de combustão. Por ser derivado do petróleo, o material mais viável para a reciclagem energética é o plástico, pois possui um alto poder calorífico e possui poder energético equivalente ao óleo diesel.

### **1.3 Nióbio**

Ao longo da história, a importância das substâncias metálicas na indústria mineral brasileira vem aumentando conforme aumenta a ocupação do território e o conhecimento geológico. A descoberta de novos depósitos de metais teve um impacto relevante na economia nacional e foram fundamentais para impulsionar o processo de industrialização brasileira<sup>50</sup>.

Em 2016, as substâncias metálicas responderam por cerca de 77% do valor total da produção brasileira mineral comercializada. Dentre essas substâncias, oito destacam-se por corresponderem a 98,6% do valor da produção comercializada da classe, ou seja, alumínio, cobre, estanho, ferro, manganês, nióbio, níquel e ouro são responsáveis pela arrecadação de 71,9 bilhões de reais<sup>50</sup>.

O nióbio é um metal refratário de cor prateada clara, dúctil e de número atômico 41. Descoberto no meio do século XIX pelo britânico Charles Hatchett, o nióbio possui forte afinidade geoquímica com o tântalo, ou seja, eles são estreitamente associados e encontrados juntos na maioria das rochas e dos minerais em que ocorrem<sup>51,52</sup>. Na natureza há mais de 90 espécies minerais de nióbio e tântalo conhecidas, das quais pode-se destacar com suas respectivas composições químicas: a columbita-tantalita com teor máximo de 76% de Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, o pirocloro, com teor máximo de 71% de Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, dentre outras<sup>53,54</sup>.

O nióbio é versátil, possui utilidades e aplicações em diversos ramos da economia: da siderurgia a setores fortemente ativos no desenvolvimento da tecnologia. Devido a sua baixa dureza e alta resistência, atributos que o faz suportar altas temperaturas sem ser corroído, o nióbio é altamente empregado em turbinas de aviões, automóveis, gasodutos, tomógrafos de ressonância magnética, lentes óticas, oleodutos, lâmpadas de alta intensidade, produtos eletrônicos e nas indústrias aeroespacial, bélica e nuclear<sup>55</sup>.

Os principais produtos de nióbio de interesse industrial são atualmente, o ferronióbio (liga metálica de ferro e nióbio, com um teor de nióbio, entre 60 e 70%), o pentóxido de nióbio e o nióbio metálico (Nb<sup>0</sup>)<sup>51</sup>. A liga ferro-nióbio corresponde por cerca de 90% do consumo do elemento ao redor do mundo. Em muitos casos, a quantidade de nióbio necessária para produzir melhorias significativas nas propriedades mecânicas do produto é mínima podendo variar de 0,01 a 0,10% na produção de aços microligados, ou seja, aços de alta resistência e baixa liga<sup>55,56</sup>.

Segundo o *United States Geological Survey – USGS*, o Brasil possui 98,43%, quase a totalidade das reservas globais lavráveis de nióbio, seguido pelo Canadá com 1,11% e a Austrália com 0,46%. Com isso, a USGS afirma que os recursos mundiais de nióbio conhecidos são suficientes para atender as necessidades mundiais do metal por mais de duzentos anos<sup>57</sup>.

Por possuir a maior reserva mundial, o Brasil é o maior produtor de nióbio tornando-se independente da importação de nenhum tipo de insumo de nióbio para a

indústria nacional<sup>51</sup>. Essa independência tornou-se possível por meio da criação da Companhia Brasileira de Metalurgia e Mineração – CBMM, uma empresa brasileira privada fundada no município de Araxá/MG em 1955, onde estão localizadas grades reservas de nióbio<sup>58</sup>.

A CBMM representa aproximadamente 85% da produção mundial do metal além de exportar 95% da sua produção para mais de 50 países, liderando o mercado de nióbio do mundo. O nióbio possui importância significativa para a balança comercial brasileira do setor minero-metalúrgico e para a economia dos Estados produtores: Minas Gerais e Goiás. No Estado de Minas por exemplo, os insumos à base de nióbio perdem apenas para as exportações de minério de ferro e derivados e para o café<sup>53</sup>.

Atualmente, as empresas brasileiras fornecedoras de nióbio possuem capacidade instalada suficiente para suprir os níveis da demanda mundial. Portanto, a busca constante por capacitação e novas tecnologias para a lavra, concentração e metalurgia torna-se destacável no setor, impulsionando os investimentos para ampliação e modernização do parque produtivo, além da pesquisa de novos produtos, diversificação do mercado e utilização do nióbio<sup>51,59</sup>.

Sendo assim, o nióbio pode ser utilizado como enfoque de diversos ramos da pesquisa, como por exemplo catálise heterogênea<sup>60,61</sup>, síntese de materiais<sup>55</sup>, produção de ligas refratárias<sup>62,63</sup>, produção de baterias<sup>64</sup> e em estudos biocinéticos em seres humanos<sup>65</sup>.

Há tempos os catalisadores metálicos são usualmente preparados como nanopartículas, dispersas em superfícies de materiais estáveis e de áreas superficiais específicas elevadas e estáveis, tais como alumina, sílica ou carvão ativado<sup>66</sup>.

Nas últimas décadas, materiais contendo nióbio ganharam destaque devido a suas aplicações nas indústrias de alta tecnologia. Na década de 90, esses materiais ganharam espaço nas pesquisas em catálise heterogênea, após a publicação de trabalhos que demonstraram um aumento considerável da atividade catalítica, seletividade e estabilidade química de catalisadores tradicionais quando pequenas quantidades de nióbio eram adicionadas a eles<sup>67</sup>.

Vários estudos têm sido relatados na literatura sobre a obtenção de compostos de nióbio com diferentes estruturas e fases cristalinas. Tais variações conferem a esses

materiais atividades catalíticas surpreendentes, na qual promovem um crescente interesse na aplicação de compostos de nióbio, em especial os óxidos de nióbio, como fase ativa ou suporte<sup>67</sup>.

Diante do exposto, estudos que sejam direcionados à geração de novas aplicações tecnológicas para agregar valor ao nióbio e seus compostos estão sendo desenvolvidos constantemente para diferentes segmentos industriais.

Na catálise clássica, o nióbio é vastamente utilizado na forma de pentacloreto de nióbio ( $\text{NbCl}_5$ ) e o pentóxido de nióbio ( $\text{Nb}_2\text{O}_5$ ) nas reações de Diels-Alder, conversão, polimerização, esterificação, rearranjo e epoxidação<sup>68-71</sup>. O pentacloreto de nióbio tem provado ser um poderoso catalisador em muitos casos, tornando os tempos de reação cada vez mais curtos e mostrando características de seletividade seletiva<sup>72</sup>. Houve um grande aumento nas publicações utilizando o pentóxido de nióbio, já que ele pode ser aplicado em diversos tipos de reações e possui versatilidade e facilidade de manuseio<sup>73,74</sup>.

Na catálise ambiental, o nióbio vem se destacando principalmente na forma de óxidos nas remoções de corantes orgânicos por meio da fotodegradação<sup>75</sup>, na conversão de moléculas orgânicas como a anilina em moléculas de maior valor agregado<sup>76</sup>, na remoção de contaminantes do petróleo<sup>77-80</sup>, dentre outras inúmeras aplicações.

#### 1.4 Ferro

O ferro é o elemento mais abundante da Terra, compondo 35% da massa total do planeta. A maior parte do ferro da crosta terrestre está presente na forma de  $\text{Fe}^{2+}$ , mas é rapidamente oxidada na superfície a  $\text{Fe}^{3+}$ . Os principais minérios de ferro de ocorrência natural são a hematita ( $\alpha\text{Fe}_2\text{O}_3$ ), 70% em massa de ferro, goethita ( $\alpha\text{FeOOH}$ ), 63% em massa de ferro, e magnetita que também apresenta altos teores de ferro, 72% em massa. Dentre os diversos campos em que os óxidos de ferro são aplicados destacam-se os processos envolvendo adsorção e catálise<sup>81</sup>.

O Brasil é atualmente o segundo maior produtor mundial de minério de ferro produzindo mais de 400 milhões de toneladas (19% da produção mundial), ficando atrás apenas da China, que produziu cerca de 600 milhões de toneladas. Boa parte do minério produzido no Brasil é exportada principalmente para países asiáticos e também europeus, onde é transformado através da siderurgia para a produção de aço<sup>82</sup>.

Existem 16 diferentes óxidos de ferro (como por exemplo goetita, lepidocrocita, ferridrita, feroxita, bernalita, hematita, magnetita, maghemita), que podem ser também hidróxidos de ferro e óxi-hidróxidos de ferro, todos estes compostos por Fe juntamente com O e/ou OH. As propriedades dos óxidos de ferro, são diretamente relacionadas com as dimensões e morfologias de suas estruturas. Sendo assim, as nanopartículas de óxidos de ferro apresentam propriedades diferenciadas quando comparadas aos materiais no estado massivo<sup>83</sup>.

O ferro vem sendo muito explorado para adsorção e oxidação de poluentes orgânicos e inorgânicos, particularmente para tratamento eficiente de grandes volumes de águas. A modificação de superfícies, que pode ser obtida pela adição de uma camada superficial, além de aprimorar a capacidade adsorvente/oxidativa, estabiliza as nanopartículas e garanti grupos funcionais específicos que podem ser seletivos para determinados contaminantes<sup>83</sup>.

Catalisadores e adsorventes não apenas à base de óxidos de ferro têm sido usados em diversos processos industriais. Porém, os materiais de ferro são eficientes e baratos. Entre os processos mais importantes destacam-se a síntese de amônia (Processo Haber-Bosch), a síntese da gasolina (Processo Fischer-Tropsch), tratamento de efluentes (Processo Fenton ou Fotocatálise), dentre outros<sup>81,84</sup>.

## **1.5 Polímeros de Coordenação e Redes Metalorgânicas**

A partir da primeira metade do século XIX, com o avanço dos métodos de síntese e das técnicas de caracterização, o desenvolvimento e a aplicação de materiais porosos vem sendo cada vez mais estudados<sup>85</sup>. Sabendo disso, em 1954 surgiram os polímeros de coordenação, que podem ser definidos como uma extensa rede de íons ou agrupamentos (clusters) metálicos coordenados a moléculas orgânicas multidentadas, em dimensões porosas bem definidas<sup>86,87</sup>.

As redes metalorgânicas a uma nova classe de polímeros de coordenação cristalinos, nos quais os centros metálicos, constituídos por átomos metálicos ou por aglomerados de metais, que estão ligados por moléculas orgânicas, promovendo a formação de compostos poliméricos altamente organizados, levando a formação de redes multidimensionais<sup>88,89</sup>.

Suas propriedades inerentes, como alta porosidade, boa cristalinidade e forte interação metal-ligante orgânico<sup>86</sup> fazem das redes metalorgânicas uma excelente matriz. Este fato, só se torna possível devido a possibilidade de adaptar a geometria e as suas propriedades em decorrência da sua aplicação, ou seja, dependendo do ligante ou metal a ser utilizado da síntese da MOF, a mesma possuirá características diferentes<sup>90</sup>.

Quimicamente, as MOF`s têm potencial para preencher a lacuna entre as zeólitas e as enzimas, pois podem ter sítios polinucleares isolados, interação específica sítio ativo-substrato e um ambiente da cavidade com hidrofobicidade ajustável<sup>86</sup>.

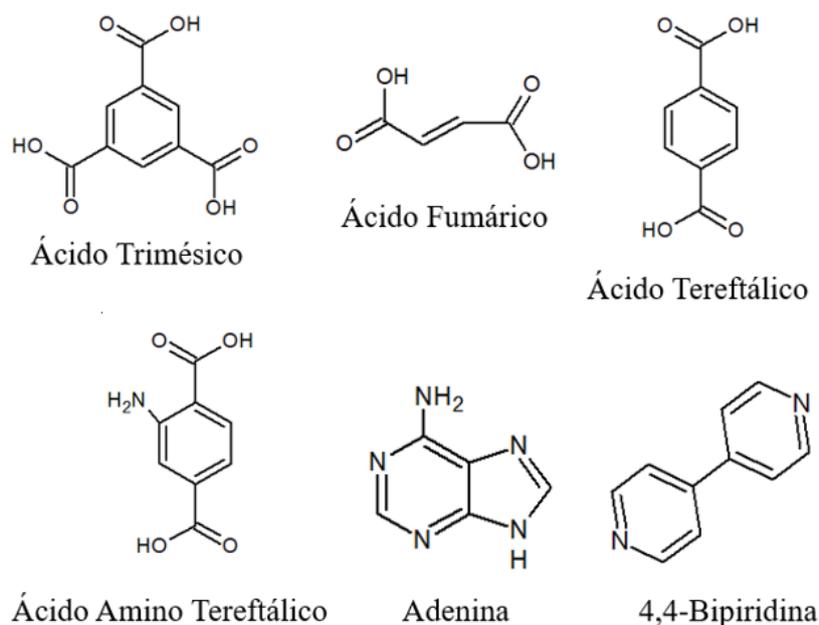
A IUPAC define MOF como sendo um polímero de coordenação com uma rede aberta contendo vazios potenciais<sup>91</sup>. Sendo assim, a definição desenvolvida pela IUPAC é ampla, mas enfatiza que os poros precisam estar disponíveis e desobstruídos de moléculas como as de solvente.

Durante muitos anos, diversos trabalhos foram realizados na área de polímeros de coordenação, até que em 1995 o termo redes metalorgânicas ou do inglês *metal-organic framework - MOF* surgiu na literatura<sup>92</sup>. Nas últimas décadas, as redes metalorgânicas ganharam bastante destaque, com mais de 70.000 estruturas já reportadas na literatura<sup>86,93</sup> e 137.000 possibilidades previstas<sup>94</sup>.

O fato da classe das redes metalorgânicas ser muito nova e multidisciplinar, ou seja, envolvendo química sólida, inorgânica e de coordenação, faz com que ainda não exista uma nomenclatura padrão. No entanto, os termos polímeros de coordenação e redes metalorgânicas são muitas vezes utilizadas e consideradas sinônimos<sup>95</sup>.

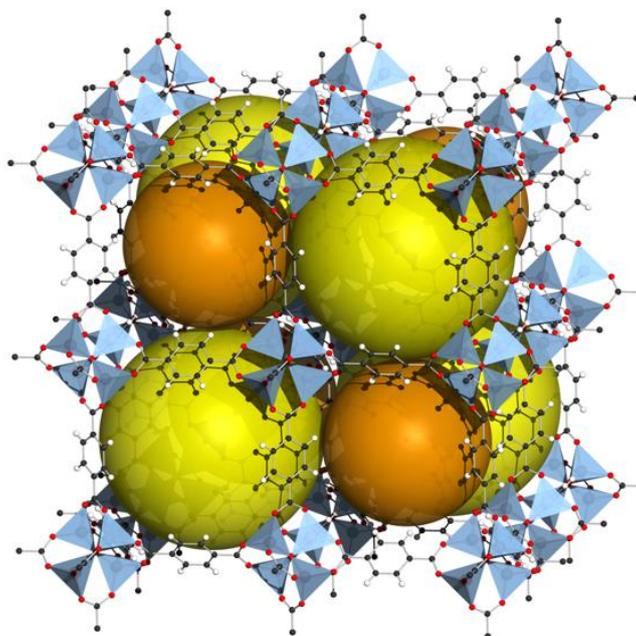
Na química de coordenação, os metais apresentam diversos números de coordenação, e como consequência, diversas formas geométricas nas quais os seus compostos podem apresentar. A respeito dos ligantes, estes apresentam estruturas que fornecem os pilares para a formação dos poros nas estruturas<sup>92,96</sup>.

Em sua maioria, os ligantes utilizados na síntese das MOF`s são compostos orgânicos com anéis aromáticos e com átomos doadores de elétrons (bases de Lewis). Estes ligantes devem ser polifuncionais, ou seja, devem apresentar pelo menos duas ramificações funcionalizadas, disponíveis para se ligarem em dois ou mais sítios metálicos na estrutura da MOF conforme demonstrado na (Figura 5 **Figura 5**)<sup>96,97</sup>.



**Figura 5.** Ligantes comumente utilizados na síntese das MOF's<sup>98</sup>.

Várias combinações podem ser feitas entre os mais variados aglomerados metálicos e ligantes orgânicos divergentes, resultando em materiais com características bem diversificadas (Figura 6), o que tornam as redes metalorgânicas promissoras para uma grande gama de aplicações, como em estocagem de gases<sup>99,100</sup>, métodos de separação<sup>101,102</sup>, sensores<sup>103,104</sup>, liberação controlada de fármacos<sup>105,106</sup>, catálise<sup>95,107,108</sup>, dentre outras.



**Figura 6.** Exemplo de MOF (MOF-5).

# **Capítulo 2.**

## **Objetivos**

## **2.1 Objetivos**

### **2.1.1 Objetivo Geral**

Este trabalho tem como objetivo a síntese de MOF`s à base de ácido tereftálico com nióbio ou ferro na remoção de contaminantes sulfurados e nitrogenados do petróleo utilizando como moléculas modelo o dibenzotiofeno para compostos sulfurados e a quinolina para compostos nitrogenados. O ácido tereftálico será obtido através da hidrólise básica do PET.

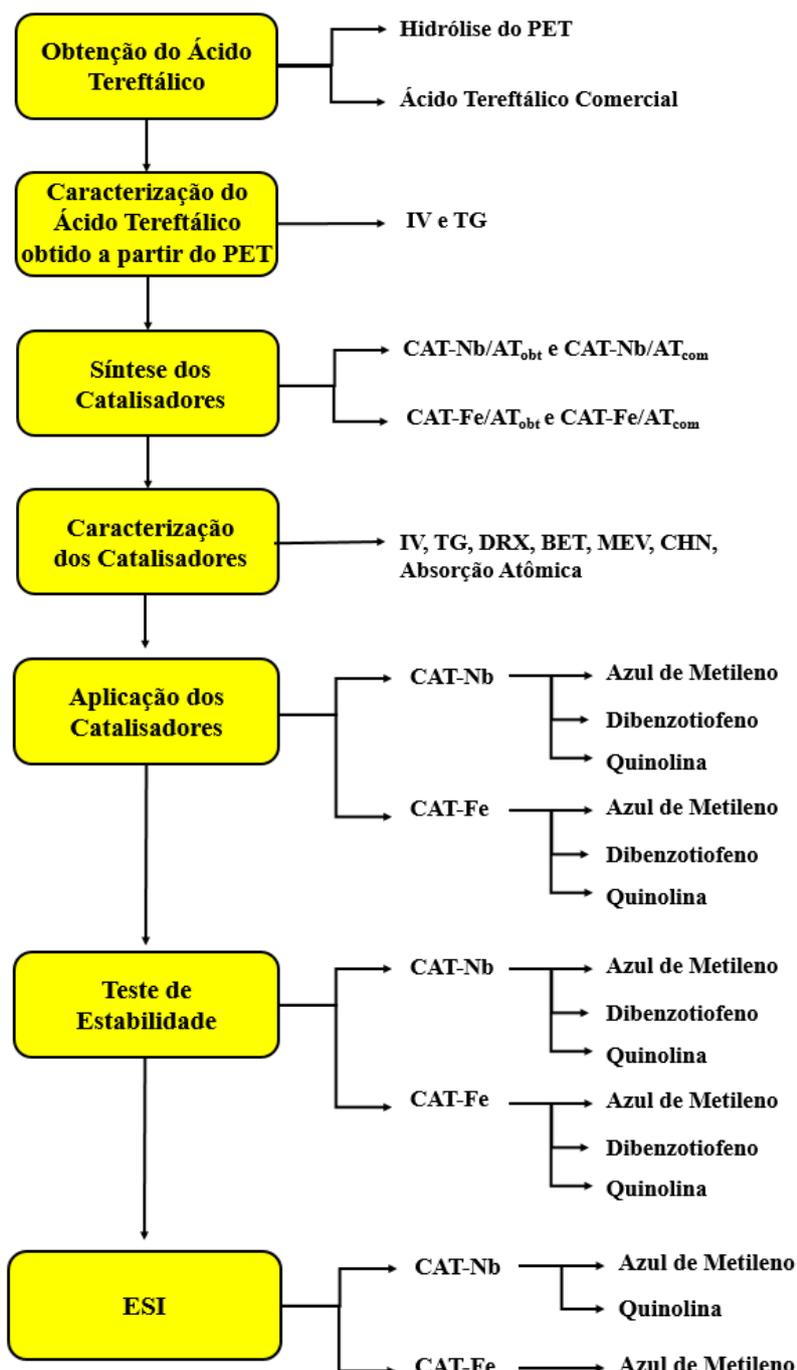
### **2.1.2 Objetivos Específicos**

- Obter o ácido tereftálico a partir da hidrólise de garrafas de PET;
- Caracterizar o ácido tereftálico obtido do PET;
- Sintetizar MOF`s utilizando o ácido tereftálico comercial e obtido do PET com nióbio e ferro;
- Caracterizar MOF`s sintetizadas por IV, TG, DRX, área superficial pelo método BET, CHN e MEV;
- Aplicar as MOF`s sintetizadas na remoção de contaminantes orgânicos em meio aquoso, como por exemplo o azul de metileno;
- Aplicar as MOF`s sintetizadas na remoção de contaminantes de petróleo, como por exemplo, o dibenzotiofeno e a quinolina.

# **Capítulo 3.**

## **Metodología**

Para o desenvolvimento deste trabalho, buscou-se na literatura artigos que evidenciavam a obtenção de ácido tereftálico a partir da hidrólise do PET e para a síntese de redes metalorgânicas com o objetivo de aplicar os catalisadores sintetizados na remoção de diferentes moléculas orgânicas, como por exemplo corantes, compostos sulfurados e compostos nitrogenados do petróleo. A Figura 7 mostra um esquema do objetivo geral do trabalho.



**Figura 7.** Esquema resumido de toda a metodologia a ser aplicada neste trabalho.

### 3.1 Síntese dos Materiais

Inicialmente o ácido tereftálico foi obtido a partir do PET na qual foi utilizado juntamente com outros reagentes para a síntese da MOF's de nióbio e ferro. Como forma de comparação sintetizou-se MOF's à base de nióbio e ferro com o ácido tereftálico comercial.

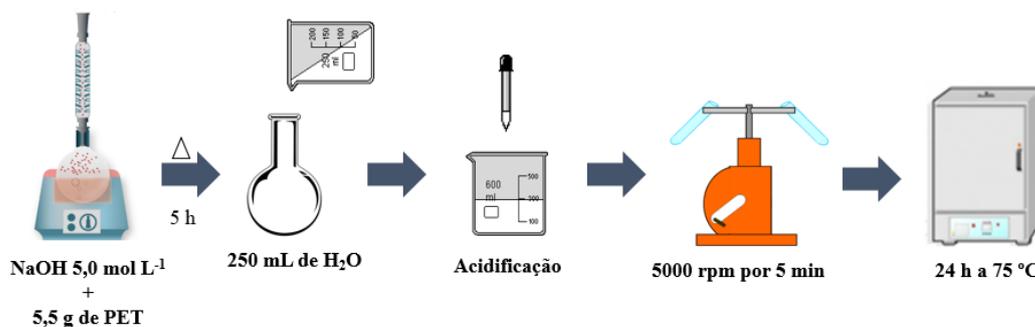
#### 3.1.1 Obtenção de Ácido Tereftálico a partir do PET

Para a obtenção do ácido tereftálico a partir do PET primeiramente prepararam-se 25 mL de uma solução de hidróxido de sódio com concentração de  $5,0 \text{ mol L}^{-1}$ , na qual acrescentaram-se 5,5 g de PET previamente triturado e peneirado. Aqueceu-se a suspensão formada a uma temperatura de  $100 \text{ }^\circ\text{C}$  sob agitação magnética por 5 h em refluxo (Figura 8)<sup>49</sup>.

Após a reação, foram adicionados aproximadamente 250 mL de água destilada para a completa dissolução do precipitado formado (Figura 8)<sup>49</sup>.

Em seguida, a solução formada foi acidificada com ácido sulfúrico PA até alcançar pH próximo a zero, o pH foi medido com o auxílio de um pHmetro (Marca: KASVI Modelo: Benchtop phmeter). Após acidificação, a mistura formada foi centrifugada a 5000 rpm por 5 minutos para a retirada do líquido sobrenadante (Figura 8)<sup>49</sup>.

Posteriormente, o sólido branco foi levado a estufa por 24 h a  $75 \text{ }^\circ\text{C}$  em uma placa de Petri para secagem. Logo após, o mesmo foi submetido a maceração e armazenagem (Figura 8)<sup>49</sup>. O rendimento obtido para a obtenção do ácido tereftálico a partir do PET foi de 96%.



**Figura 8.** Esquema para obtenção do ácido tereftálico.

### 3.1.2 Síntese da MOF à base de Nióbio com o Ácido Tereftálico obtido do PET

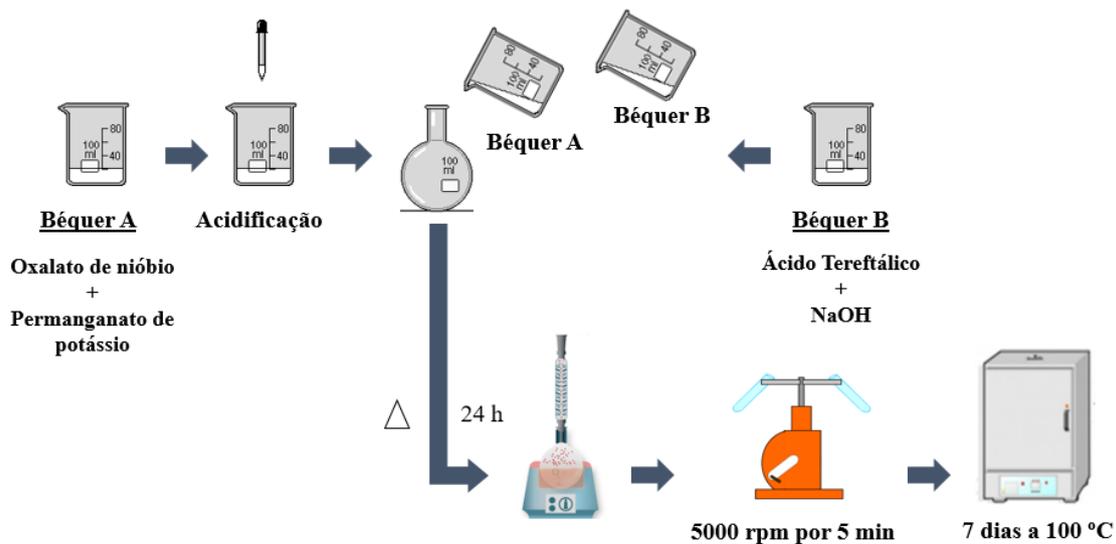
Em um béquer (béquer A) adicionaram-se 2 g do oxalato amoniacal de nióbio(V) hidratado ( $\text{NH}_4\text{NbO}(\text{C}_2\text{O}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}_n$ ) em água destilada<sup>109</sup>, na qual foi levado ao ultrassom até completa dissolução. Logo após, adicionou-se uma solução com 0,8 g de permanganato de potássio ( $\text{KMnO}_4$ ) com o objetivo de reagir com todo o oxalato presente no precursor de nióbio (Figura 9), levando a formação de  $\text{CO}_2$  (Equação 1). Com o auxílio de um pHmetro, acidificou-se o meio com ácido sulfúrico PA até pH próximo a 1<sup>109</sup>. A adição de permanganato de potássio tem como objetivo a oxidação do oxalato a fim de deixar os sítios de nióbio disponíveis para a complexação com o ácido tereftálico.



Em outro béquer (béquer B), adicionaram-se 1,2 g de ácido tereftálico obtido do PET e 0,6 g de hidróxido de sódio em água destilada (Figura 9)<sup>109</sup>. A mistura foi levada ao ultrassom até completa dissolução.

Em um balão de fundo redondo adicionou-se a solução contida no béquer A e submetido a aquecimento (Figura 9). Após ebulição da solução no balão de fundo redondo, a solução contida no béquer B foi gotejada sobre a solução presente no balão (Figura 9).

Em seguida, ao empregar a proporção molar de 1:1, o balão contendo as duas soluções (béquer A e béquer B) foram submetidas a aquecimento e refluxo por 24 h (Figura 9). Após o decorrer deste tempo, o material sintetizado foi lavado, centrifugado a 5000 rpm por 5 minutos e seco a 100 °C por 7 dias em uma estufa (Figura 9). Logo após a secagem, o catalisador sintetizado foi macerado e armazenado<sup>109</sup>.



**Figura 9.** Esquema da síntese da MOF à base de nióbio e ácido tereftálico obtido do PET.

### 3.1.3 Síntese da MOF à base de Nióbio com o Ácido Tereftálico Comercial

A síntese da MOF à base de nióbio e ácido tereftálico comercial seguiu as mesmas condições de reações descritas no item 3.1.2 (Figura 9), porém na etapa do béquer B foram adicionados 1,2 g de ácido tereftálico comercial (Aldrich®).

### 3.1.4 Síntese da MOF à base de Ferro com o Ácido Tereftálico obtido do PET

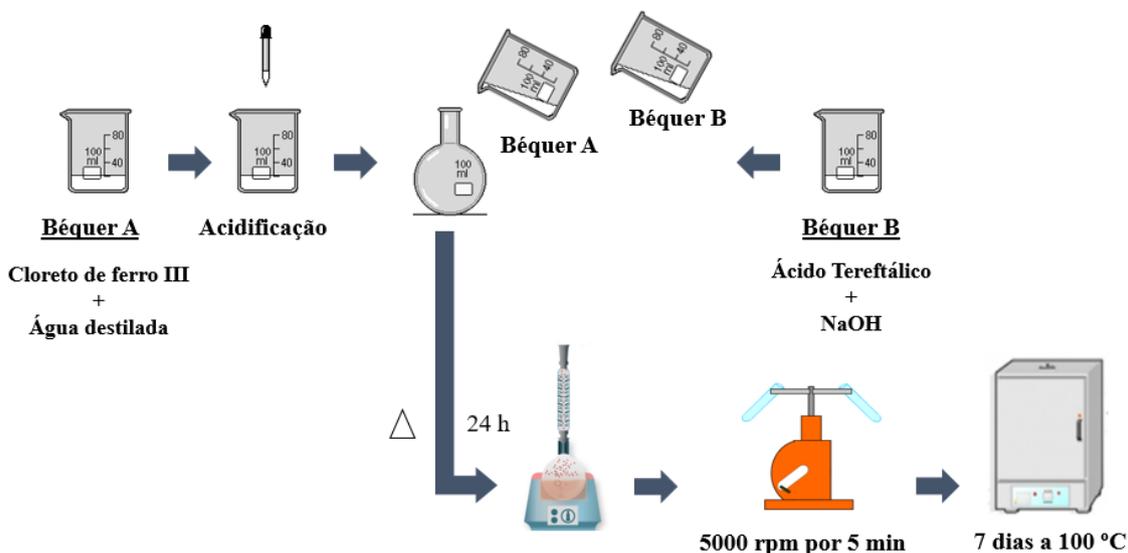
Em um béquer (béquer A) adicionaram-se 2 g de cloreto de ferro III ( $\text{FeCl}_3$ ) em água destilada<sup>109</sup> até completa dissolução. Com o auxílio de um pHmetro, acidificou-se o meio com ácido sulfúrico PA até pH próximo a 1<sup>109</sup>.

Em outro béquer (béquer B), adicionaram-se 2,3 g de ácido tereftálico obtido do PET e 1,1 g de hidróxido de sódio em água destilada (Figura 10)<sup>109</sup>. A mistura foi levada ao ultrassom até completa dissolução.

Em um balão de fundo redondo adicionou-se a solução contida no béquer A e submetido a aquecimento (Figura 10). Após ebulição da solução no balão de fundo redondo, a solução contida no béquer B foi gotejada sobre a solução presente no balão (Figura 10).

Em seguida, ao empregar a proporção molar de 1:1, o balão contendo as duas soluções (béquer A e béquer B) foram submetidas a aquecimento e refluxo por 24 h (Figura 10). Após o decorrer deste tempo, o material sintetizado foi lavado, centrifugado

a 5000 rpm por 5 minutos e seco a 100 °C por 7 dias em uma estufa (Figura 10). Logo após a secagem, o catalisador sintetizado foi macerado e armazenado<sup>109</sup>.



**Figura 10.** Esquema da síntese da MOF à base de ferro e ácido tereftálico obtido do PET.

### 3.1.5 Síntese da MOF à base de Ferro com o Ácido Tereftálico Comercial

A síntese da MOF à base de ferro e ácido tereftálico comercial seguiu as mesmas condições de reações descritas no item 3.1.4 (Figura 10), porém na etapa do béquer B foram adicionados 2,3 g de ácido tereftálico comercial (Aldrich®).

## 3.2 Caracterização dos Materiais

Os reagentes precursores e os materiais sintetizados foram caracterizados por espectroscopia de absorção na região do infravermelho (FTIR), análise termogravimétrica (TG), difração de Raios X (DRX), análise elementar (CHN), área superficial e volume de poros (BET) e microscopia eletrônica de varredura (MEV).

### 3.2.1 Espectroscopia de Absorção na Região do Infravermelho (IV)

Os espectros de infravermelho foram obtidos em um aparelho IRPrestige – 21, Shimadzu com acessório FTIR. As análises foram realizadas no Laboratório de Caracterizações de Materiais do Departamento de Química do CEFET-MG.

### 3.2.2 Difração de Raios X (DRX)

As medidas de difração de raios X por policristais foram realizadas em um aparelho Shimadzu modelo XRD-7000 X-Ray diffractometer, automático com tubo de raios X de Cu. Foram feitas varreduras entre os ângulos  $10^\circ < 2\theta < 80^\circ$  com velocidade de  $4^\circ \text{ min}^{-1}$ . As análises foram realizadas no Laboratório de Caracterização e Microscopia do Departamento de Materiais no CEFET–MG.

Para o cálculo do tamanho de partícula das MOF's sintetizadas, utilizaram-se os difratogramas obtidos na difração de raios X com o auxílio do software Origin<sup>®</sup> e a equação de Scherrer (Equação 2).

$$T = \frac{0,9 \cdot \lambda}{\beta \cdot \cos \theta} \quad \text{Equação 2}$$

### 3.2.3 Análise Elementar (CHN)

As análises foram realizadas no aparelho de Análise Térmica Diferencial e Elementar CHN 2400 Perkin-Elmer, teores de carbono, hidrogênio e nitrogênio foram analisados. As análises foram realizadas no Laboratório de Análise Elementar do Anexo II –Departamento de Química da UFMG.

### 3.2.4 Análise Termogravimétrica (TG)

As análises termogravimétricas (TG) foram realizadas no equipamento DTG60H Shimadzu, sob as seguintes condições: massa da amostra entre 3 e 10 mg, fluxo de ar sintético de  $50 \text{ mL min}^{-1}$ , submetidos ao aquecimento até  $900^\circ \text{C}$  com razão de aquecimento de  $10^\circ \text{C min}^{-1}$ . As análises foram realizadas no Laboratório de Caracterização de Materiais do Departamento de Química no CEFET–MG.

### 3.2.5 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

Com o propósito de analisar a morfologia do material foi realizada a microscopia eletrônica de varredura (MEV) do material. Esta foi realizada utilizando o equipamento da marca Shimadzu, modelo SSX500 superscan, com as amostras dispersas em uma placa

de silício. As análises foram realizadas no Laboratório de Caracterização e Microscopia DEMAT no CEFET–MG.

### 3.2.6 Área Superficial e Volume de Poros (BET)

As áreas de superfície específica e o volume de poros foram obtidas através do método BET (Brunauer-Emmett-Teller) multiponto em equipamento Autosorb, da Quantachrome Coporation, utilizando N<sub>2</sub> líquido a 77 K. As análises foram realizadas no Laboratório do Departamento de Química da UFMG. Como método de comparação, o material foi tratado com metanol e diclorometano<sup>110</sup>.

#### 3.2.6.1 Tratamento das MOF`s Sintetizadas

Após a síntese das MOF`s os poros das mesmas podem ser obstruídos por moléculas de água adsorvidas na superfície dos materiais impedindo assim que as MOF`s utilizem a área superficial total que possuem.

Para a limpeza dos poros presentes nos materiais sintetizados, adicionaram-se em um béquer 20 mL de metanol e 300 mg da MOF. Após a sedimentação do material, retirou-se o metanol do béquer e adicionaram-se mais 20 mL de metanol. Este procedimento foi repetido por 3 dias à temperatura ambiente (Figura 11)<sup>110</sup>.

Posteriormente, adicionou-se diclorometano (20 mL) no material presente no béquer, por três vezes, como no procedimento anterior. Por fim, para secagem do material, aplicou-se pressão reduzida à quente (Figura 11)<sup>110</sup>.

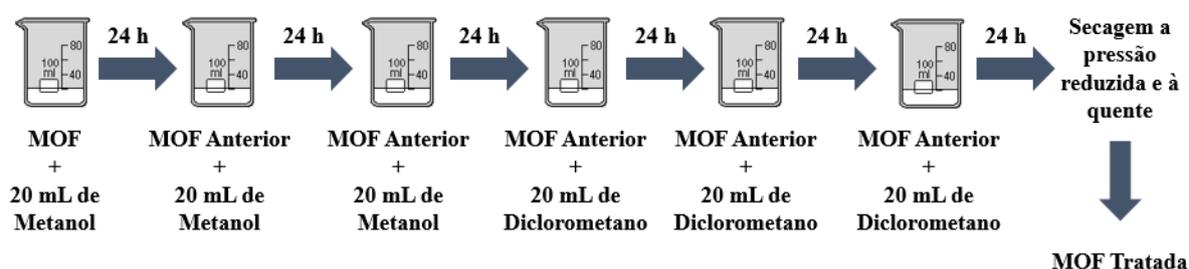


Figura 11. Esquema para a limpeza dos poros dos materiais sintetizados.

### 3.3 Aplicação dos Materiais

Os materiais sintetizados foram aplicados na oxidação do azul de metileno, dibenzotiofeno e quinolina, utilizados como modelo de corantes, compostos sulfurados e nitrogenados, respectivamente.

#### 3.3.1 Oxidação de Azul de Metileno (AM)

Para a oxidação do azul de metileno, em uma balança analítica mediu-se a massa da MOF. Em um béquer, adicionaram-se 10 mL da solução de azul de metileno com concentração igual a  $50 \text{ mg L}^{-1}$ . Posteriormente, adicionou-se ao béquer a massa da MOF medida, na qual permaneceram sob agitação por 3 horas, eliminando assim o efeito de adsorção (Figura 12).



**Figura 12.** Esquema para adsorção do azul de metileno (AM).

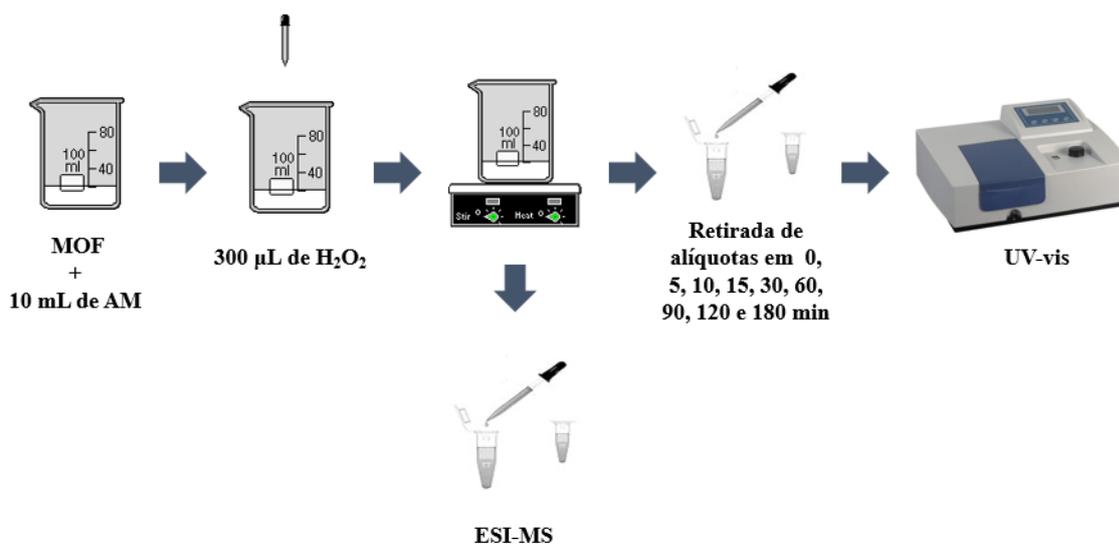
Em seguida, após retirada da MOF da solução utilizada para adsorção, adicionou-se a um novo béquer com azul de metileno a massa da MOF utilizada na adsorção e 300  $\mu\text{L}$  de peróxido de hidrogênio 30%. Esta mistura foi submetida a agitação magnética, e a partir do momento em que foi acrescido ao sistema o peróxido de hidrogênio iniciou-se a contagem de tempo (Figura 13).

Após início da contagem de tempo, uma alíquota foi retirada nos tempos de 0, 5, 10, 15, 30, 60, 90, 120 e 180 minutos. As alíquotas retidas nos tempos citados anteriormente foram levadas para leitura no Espectrômetro UV-Vis Varian modelo Cary 50 Cont na faixa entre 200 e 800 nm de comprimento de onda ( $\lambda$ ) em cubeta de quartzo (Figura 13).

A partir do espectro obtido, observou-se que o  $\lambda$  máximo ( $\lambda_{\text{máx}}$ ) para a molécula de azul de metileno é 665 nm. Sendo assim, os valores de absorbância obtidos para cada

alíquota retida foram lidos neste comprimento de onda. Este mesmo procedimento foi realizado para as massas de 15, 30 50 mg de catalisador.

As espécies intermediárias formadas durante a reação foram identificadas utilizando um equipamento ION-TRAP LCQ (Thermo Scientific, San Jose, CA) utilizado em modo positivo. As amostras de reação foram retiradas após 180 minutos de reação e analisadas pela introdução de alíquotas na fonte ESI-MS usando uma bomba de seringa a  $15 \text{ L min}^{-1}$ .



**Figura 13.** Esquema para a oxidação do Azul de metileno (AM).

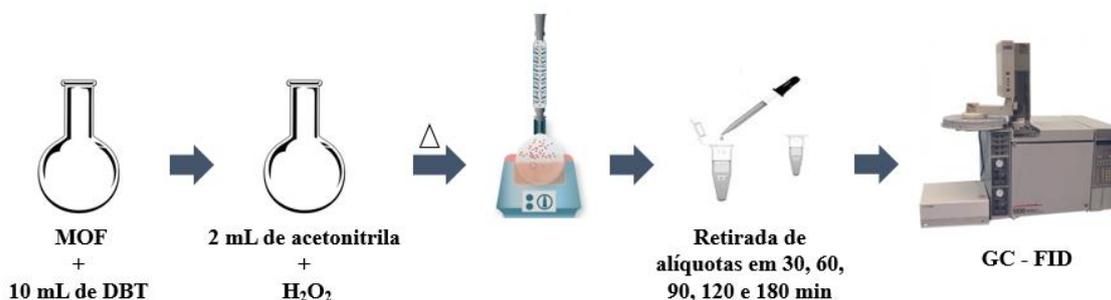
### 3.3.2 Oxidação de Dibenzotiofeno (DBT)

Para a oxidação do dibenzotiofeno (DBT), em uma balança analítica mediu-se a massa da MOF. Em um balão de fundo redondo, adicionaram-se 10 mL da solução de DBT com concentração igual a  $500 \text{ mg L}^{-1}$  de enxofre (Figura 14). A solução de DBT utilizada foi preparada utilizando ciclohexano como solvente. Posteriormente, adicionou-se ao balão a massa da MOF medida, na qual permaneceram em contato por 3 horas, eliminando assim o efeito de adsorção.

Em seguida, adicionaram-se ao mesmo balão 2 mL de acetonitrila e peróxido de hidrogênio 30%. Esta mistura foi levada a agitação magnética e aquecimento sob refluxo por 3h (Figura 14).

Após início da contagem de tempo, uma alíquota foi retirada nos tempos de 0, 30, 60, 90, 120 e 180 minutos. As alíquotas retidas nos tempos citados anteriormente foram

levadas para leitura no GC-FID Agilent 6890 (Figura 14). Este mesmo procedimento foi realizado para as massas de 15, 30 50 mg de catalisador e temperaturas iguais a 25, 60 e 80°C para as MOF`s de ferro.



**Figura 14.** Esquema para oxidação do dibenzotiofeno (DBT).

### 3.3.3 Oxidação de Quinolina (QN)

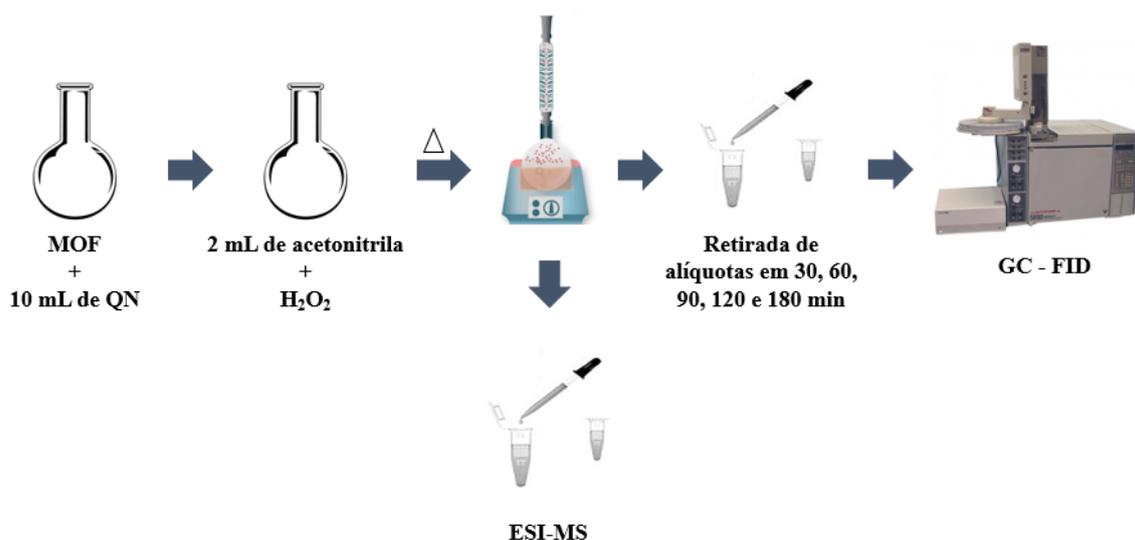
Para a oxidação da quinolina (QN), em uma balança analítica mediram-se a massa da MOF. Em um balão de fundo redondo, adicionaram-se 10 mL da solução de QN com concentração igual a 500 mg L<sup>-1</sup> de nitrogênio (Figura 15). A solução de QN utilizada foi preparada utilizando ciclohexano como solvente. Posteriormente, adicionou-se ao balão a massa da MOF medida, na qual permaneceram em contato por 3 horas, eliminando assim o efeito de adsorção.

Em seguida, adicionaram-se ao mesmo balão 2 mL de acetonitrila e peróxido de hidrogênio 30%. Esta mistura foi levada a agitação magnética e aquecimento sob refluxo por 3h (Figura 15).

Após início da contagem de tempo, uma alíquota foi retirada nos tempos de 0, 30, 60, 90, 120 e 180 minutos. As alíquotas retiradas nos tempos citados anteriormente foram levadas para leitura no GC-FID (Figura 15). Este mesmo procedimento foi realizado para as massas de 15, 30 50 mg de catalisador e temperaturas iguais a 25, 60 e 80°C para as MOF`s de ferro.

As espécies intermediárias formadas durante a reação foram identificadas utilizando um equipamento ION-TRAP LCQ (Thermo Scientific, San Jose, CA) utilizado em modo positivo. As amostras de reação foram retiradas após 180 minutos de reação e

analisadas pela introdução de alíquotas na fonte ESI-MS usando uma bomba de seringa a  $15 \text{ L min}^{-1}$ .



**Figura 15.** Esquema para a oxidação da quinolina (QN).

### 3.4 Teste de Reuso das MOF's

Para avaliar a estabilidade das MOF's foram realizados testes de reuso na oxidação de azul de metileno (AM).

Para o teste de reuso os procedimentos descritos nas secções 3.3.1 foram realizados por 5 vezes consecutivas, após eliminar efeito de adsorção. Após o término do tempo de reação o material foi separado do meio e sem tratamento prévio foi inserido em uma nova solução de contaminante para um novo ciclo de reação.

### 3.5 Planejamento Experimental

Muitas vezes em um sistema catalítico, diversos fatores ou variáveis podem influenciar a resposta desejada ao final de uma análise. O planejamento experimental é executado com o interesse em se determinar as variáveis experimentais e as interações entre as variáveis que possuem influência significativa sobre a resposta de interesse.

Para dar início ao planejamento, seleciona-se as variáveis possíveis de serem estudadas e que provavelmente interferem no sistema catalítico, tais como, massa, temperatura, dentre outras. Sendo assim, as variáveis que não foram escolhidas para análise devem ser fixadas durante todo o experimento. Em muitos

Em um planejamento fatorial com ponto central, a combinação de  $k$  variáveis é investigada em dois níveis, sendo assim, o planejamento experimental consistirá de  $2^k$ . Geralmente, os níveis das variáveis quantitativas são nomeados pelos sinais – (menos) para o nível mais baixos, + (mais) para o nível mais alto e 0 para o valor médio dos níveis empregados. Com isso, é possível construir a matriz de coeficiente de contraste e avaliar a significância dos efeitos das variáveis, tanto em planejamentos como em metodologias de superfície de resposta.

Com isso, um planejamento experimental é construído para proporcionar boas estimativas para todos os efeitos das variáveis, exigindo poucos experimentos, fornecendo condições para a avaliação das variáveis.

Após a caracterização e a aplicação dos catalisadores CAT-Nb/AT<sub>com</sub> e do CAT-Nb/AT<sub>obt</sub> sintetizados, foi possível concluir que os dois catalisadores são praticamente iguais. Sendo assim, prosseguiremos com as aplicações em meio orgânico com a nomenclatura CAT-Nb.

### 3.5.1 Planejamento Experimental na Oxidação de DBT e QN

Para dar início ao planejamento experimental selecionaram-se as variáveis a serem analisadas na reação de oxidação do dibenzotiofeno (DBT) e da quinolina (QN), conforme Tabela 1.

**Tabela 1.** Variáveis e níveis experimentais para o planejamento fatorial com ponto central  $2^3$ .

Variáveis	Níveis		
	-	0	+
Massa de MOF-Nb (mg)	15	30	50
Temperatura (°C)	25	60	80
Volume de H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> (μL)	100	200	300

**Fonte:** Autor.

Após seleção das variáveis a serem analisadas e os valores dos níveis empregados, construiu-se a matriz de contraste do planejamento (Tabela 2). De modo a possibilitar a realização do modelo de superfície de respostas, é necessário realizar a triplicata do ponto central.

**Tabela 2.** Matriz de contraste para o planejamento fatorial com ponto central 2<sup>3</sup>.

<b>Ensaio</b>	<b>Massa de MOF-Nb</b>	<b>Temperatura</b>	<b>Volume de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub></b>
<b>1</b>	-	-	-
<b>2</b>	+	-	-
<b>3</b>	-	+	-
<b>4</b>	+	+	-
<b>5</b>	-	-	+
<b>6</b>	+	-	+
<b>7</b>	-	+	+
<b>8</b>	+	+	+
<b>Ponto Central</b>	0	0	0
<b>Ponto Central</b>	0	0	0
<b>Ponto Central</b>	0	0	0

**Fonte:** Autor.

Cada ensaio representado pela matriz de contraste, é uma reação de oxidação a ser realizada empregando 10 mL da solução de dibenzotiofeno com concentração de 500 mg L<sup>-1</sup> de enxofre ou 10 mL da solução de quinolina com concentração de 500 mg L<sup>-1</sup> de nitrogênio. Ao final dos 180 minutos aplicados nos experimentos levou-se as alíquotas retiradas para leitura no GC-FID.

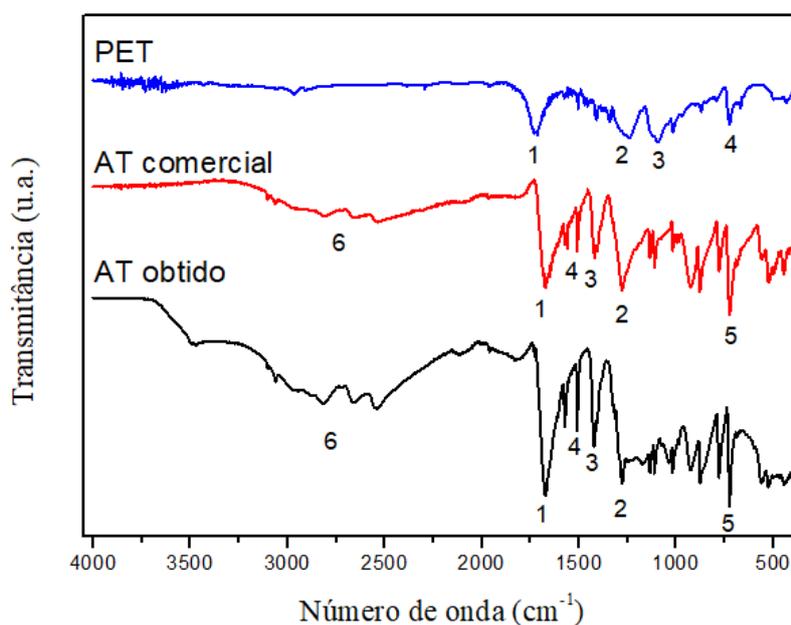
**Capítulo 4.**  
**Caracterização das MOF`s à base de  
Nióbio e Ácido Tereftálico**

Neste capítulo, serão apresentadas as caracterizações do ácido tereftálico obtido a partir do PET, das MOF's sintetizadas à base de nióbio e dos precursores utilizados na síntese das MOF's utilizando a espectroscopia de absorção na região do infravermelho (IV), difração de raios X (DRX), análise elementar (CHN), análise termogravimétrica (TG), microscopia eletrônica de varredura (MEV) e área superficial e volume de poro (BET).

#### 4.1 Caracterização do Ácido Tereftálico obtido do PET

Após a obtenção do ácido tereftálico a partir do PET o produto obtido foi caracterizado por espectroscopia na região do infravermelho, pela análise termogravimétrica e pela análise elementar de carbono, hidrogênio e nitrogênio.

A Figura 16 mostra os espectros na região do infravermelho para o PET, o ácido tereftálico vendido comercialmente e para o ácido tereftálico obtido através da hidrólise do PET.



**Figura 16.** Espectro obtido na região do infravermelho do PET moído, ácido tereftálico comercial (AT comercial) e o ácido tereftálico obtido do PET (AT obtido).

A partir do espectro obtido na região do infravermelho para os ácidos tereftálicos (AT comercial e AT obtido) foi possível verificar houve a obtenção do ácido tereftálico e que há nítidas diferenças entre os espectros do PET e dos ácidos tereftálicos (Figura 16).

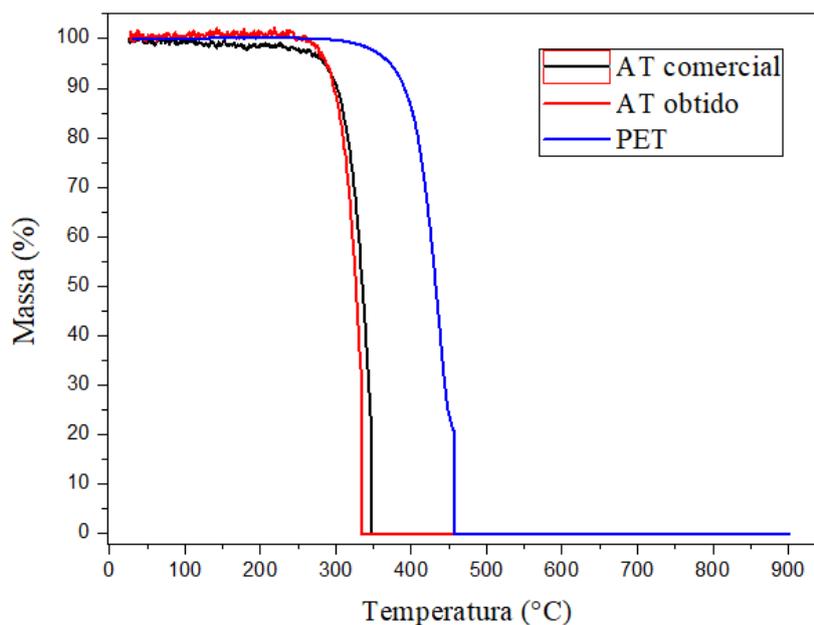
Um grande indicativo que o ácido tereftálico foi realmente obtido é a sobreposição das bandas características do ácido tereftálico comercial da Sigma Aldrich utilizado como comparativo (Figura 16).

No espectro de IV para o PET (Figura 16) identificou-se as bandas de vibração das carbonilas em  $1738\text{ cm}^{-1}$  (1), de vibrações do grupo éster em  $1246\text{ cm}^{-1}$  (2). Também observa-se a banda associada ao estiramento C–H em  $1092\text{ cm}^{-1}$  (3) e banda relacionada ao estiramento C=C do anel aromático em  $726\text{ cm}^{-1}$  (4)<sup>111</sup>.

Nos espectros de IV (Figura 16) para o AT comercial, foi possível visualizar a banda de deformação das carbonilas na posição 1,4-dissubstituídas em  $1674\text{ cm}^{-1}$  (1) e bandas associadas ao estiramento C–OH acoplado com a deformação O–H, em  $1274\text{ cm}^{-1}$  (2) e  $1425\text{ cm}^{-1}$  (3) decorrentes da presença das duas carbonilas no ácido tereftálico. Também observa-se as bandas relacionadas ao estiramento C=C do anel aromático e à deformação da vibração do anel 1,4-dissubstituído, em  $1574\text{ cm}^{-1}$  (4) e  $725\text{ cm}^{-1}$  (5), respectivamente (Figura 16)<sup>49</sup>, além das bandas associadas ao estiramento C–H e O–H (6).

Observa-se que o AT obtido apresenta as principais bandas de absorção do AT comercial (bandas de 1 a 6) e nítidas diferenças com as bandas de absorção do PET, sendo assim pode-se inferir que através da hidrólise do PET obteve-se ácido tereftálico.

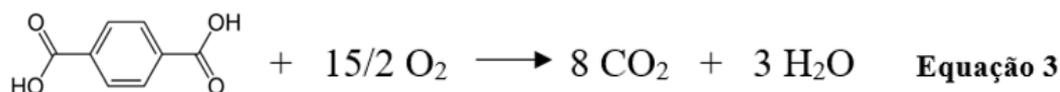
A Figura 17 mostra as curvas da análise termogravimétrica para o PET, o ácido tereftálico vendido comercialmente e para o ácido tereftálico obtido através da hidrólise do PET.



**Figura 17.** Curva TG, obtida em ar, do PET moído, do ácido tereftálico comercial (AT comercial) e do ácido tereftálico obtido a partir do PET (AT obtido).

Nas curvas da TG referentes ao ácido tereftálico comercial, ao ácido tereftálico obtido a partir do PET e ao PET moído foi possível observar, em ambas as curvas, apenas uma perda de massa significativa (Figura 17).

Para o AT comercial e o AT obtido (Figura 17), em aproximadamente 260 °C, ocorre perda completa da massa adicionada devido a oxidação do ácido tereftálico a CO<sub>2</sub> e H<sub>2</sub>O<sup>112</sup> conforme demonstrado na equação 3.



Para o PET (Figura 17), em aproximadamente 360 °C, ocorre perda completa da massa adicionada devido a oxidação do ácido tereftálico e do etileno glicol presentes na matriz do PET, o que provocou uma diferença na temperatura de oxidação completa do mesmo.

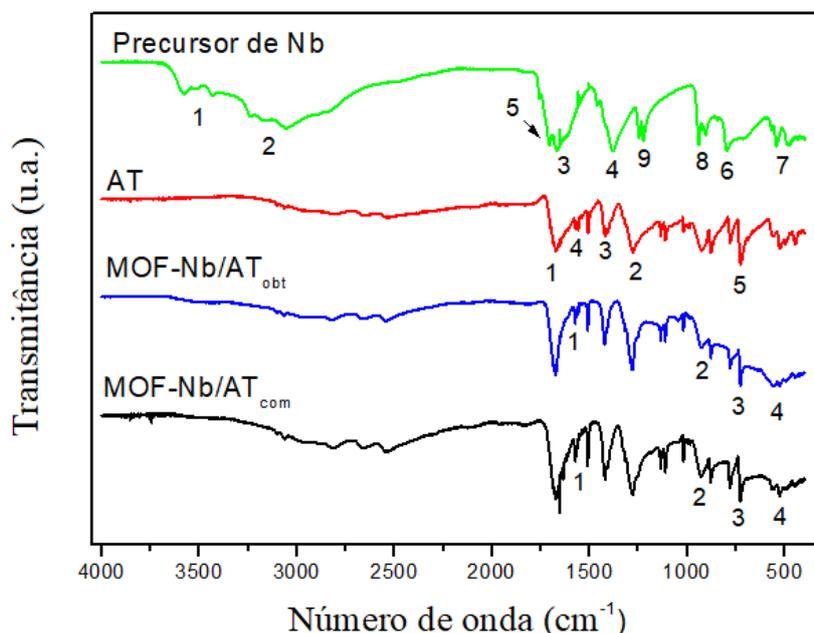
Observa-se que o AT comercial e o AT obtido apresentam curvas bem parecidas e nitidamente diferentes da curva do PET, já que o PET apresenta em sua estrutura o etileno glicol além do ácido tereftálico. Sendo assim pode-se inferir que obteve-se ácido tereftálico.

## 4.2 Caracterização das MOF`s à base de Nióbio e Ácido Tereftálico

Após a comprovação de que foi possível obter o ácido tereftálico através da despolimerização do PET foi sintetizado uma MOF de nióbio com o ácido tereftálico obtido. A fim de comparar o resultado alcançado da MOF sintetizada com o AT obtido, uma MOF de nióbio com AT comercial foi sintetizada. As MOF`s foram caracterizadas por espectroscopia de absorção na região do infravermelho (IV), difração de raios X (DRX), análise elementar (CHN), análise termogravimétrica (TG), microscopia eletrônica de varredura (MEV) e área superficial (BET) e volume de poros (BJH).

### 4.2.1 Espectroscopia de Absorção na Região do Infravermelho – IV

A Figura 18 mostra os espectros na região do infravermelho para o precursor de nióbio, o ácido tereftálico e para as MOF`s sintetizadas com ácido tereftálico comercial (MOF-Nb/AT<sub>com</sub>) e obtido através do PET (MOF-Nb/AT<sub>obt</sub>).



**Figura 18.** Espectros na região do IV para o precursor de nióbio, o ácido tereftálico (AT) e para as MOF`s de nióbio sintetizadas a partir do ácido tereftálico obtido (MOF-Nb/AT<sub>obt</sub>) e a partir do ácido tereftálico comercial (MOF-Nb/AT<sub>com</sub>).

No espectro referente ao precursor de nióbio (Figura 18) foi possível visualizar bandas de estiramento O–H referentes a água coordenada em 3576 e 3435  $\text{cm}^{-1}$  (1). Nas bandas em 3220 e 3060  $\text{cm}^{-1}$  (2) identificou-se o estiramento N–H referente ao íon amônio presente no complexo como contra íon. Também observa-se bandas em 1640  $\text{cm}^{-1}$  (3),

1379  $\text{cm}^{-1}$  (4) e 800  $\text{cm}^{-1}$  (6) referente a deformação angular O–H, N–H e  $\text{COO}^-$  advindo do oxalato, respectivamente<sup>113</sup>.

Além das bandas já citadas, o espectro na região do infravermelho referente ao precursor de nióbio (Figura 18) também possui bandas de estiramento C=O em 1710  $\text{cm}^{-1}$  (5) e C–O em 1219  $\text{cm}^{-1}$  (9) referentes ao oxalato. As bandas em 541 e 476  $\text{cm}^{-1}$  (7) são referentes ao estiramento Nb–O, referente a ligação coordenada entre o metal e o oxalato, enquanto as bandas 945 e 906  $\text{cm}^{-1}$  (8) são atribuídas ao estiramento Nb=O<sup>113</sup>.

No espectro do ácido tereftálico (AT) (Figura 18) foi possível identificar as bandas associadas as carbonilas, ao estiramento C–OH acoplado com a deformação O–H, ao estiramento C=C do anel aromático e à deformação da vibração do anel 1,4-dissubstituído conforme descrito anteriormente (Secção. 4.1, pág. 34).

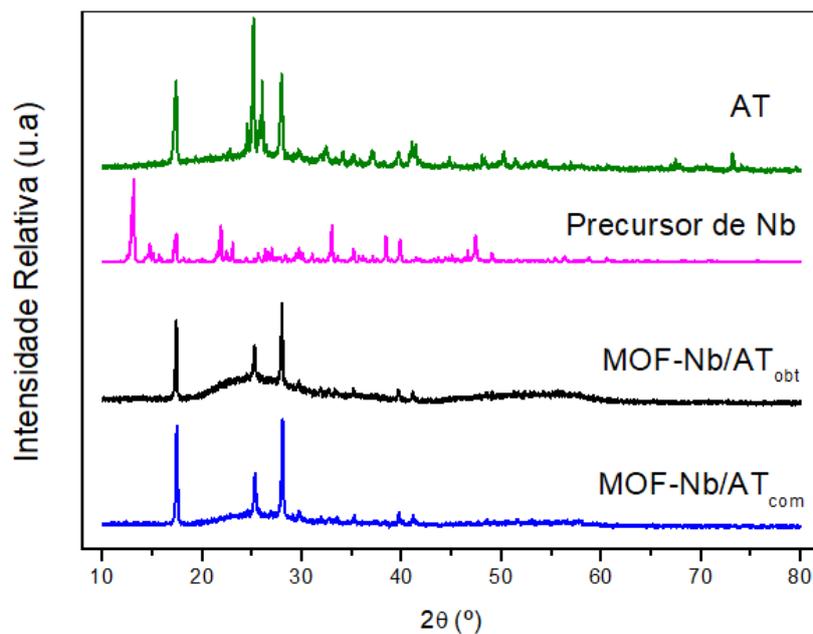
Em ambos os espectros na região do infravermelho referentes ao MOF-Nb/AT<sub>com</sub> e ao MOF- Nb/AT<sub>obt</sub> (Figura 18) foi possível identificar as bandas associadas ao estiramento C=C em 1570  $\text{cm}^{-1}$  (1) e à deformação da vibração do anel aromático em 725  $\text{cm}^{-1}$  (3) presentes no ácido tereftálico utilizado como ligante.

Também foram identificadas em ambos os espectros dos materiais a banda associada ao estiramento Nb–O em 935  $\text{cm}^{-1}$  (2) oriunda da ligação coordenada entre o metal e o ligante e a banda em 563  $\text{cm}^{-1}$  (4) que identifica o estiramento Nb=O advinda do precursor de nióbio utilizado na síntese dos catalisadores. Isso pode identificar que houve a formação de um novo material ao final da síntese empregada.

#### 4.2.1 Difração de Raios X – DRX

A Figura 19 apresenta os padrões de difração de raios X para o precursor de nióbio, o ácido tereftálico e para as MOF`s sintetizadas com ácido tereftálico comercial (MOF-Nb/AT<sub>com</sub>) e obtido através do PET (MOF-Nb/AT<sub>obt</sub>).

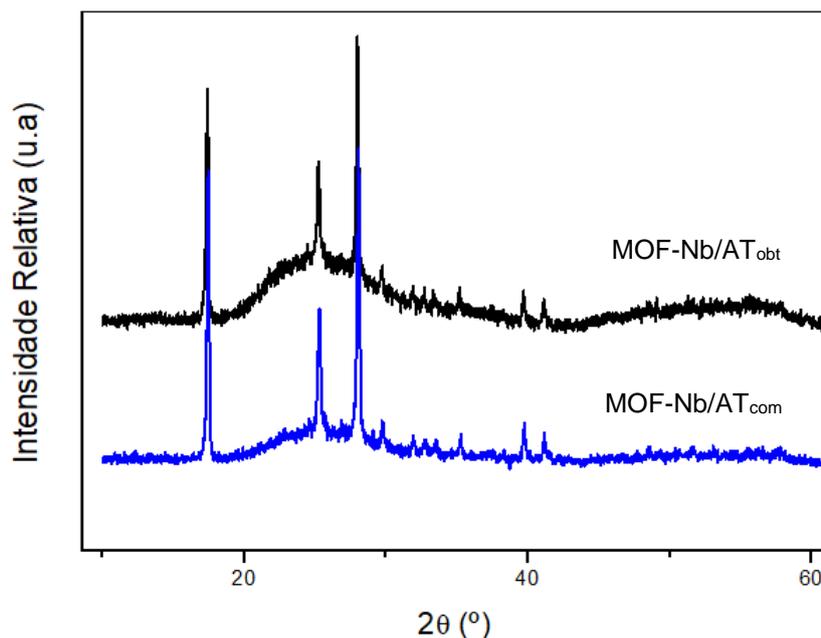
Os padrões de difração de raios X do precursor de nióbio e do ácido tereftálico realizados neste trabalho foram identificados utilizando do banco de dados (PDF 2) do software Xpovder de maneira satisfatória com os JPDS 83-1993<sup>113</sup> para o oxalato de nióbio amoniacal hidratado e com o JPDS 22-1921 para o ácido tereftálico.



**Figura 19.** Padrão de difração de raios X para o precursor de nióbio, o ácido tereftálico (AT) e para as MOF's de nióbio sintetizadas a partir do ácido tereftálico obtido (MOF-Nb/AT<sub>obt</sub>) e a partir do ácido tereftálico comercial (MOF-Nb/AT<sub>com</sub>).

A partir da análise do padrão de difração de raios X (Figura 19) das MOFs sintetizadas não é possível observar a presença dos principais picos dos precursores e observa-se uma mudança no perfil dos padrões indicando a formação de um novo material.

A Figura 20 mostra a aproximação dos difratogramas referentes às MOF-Nb/AT<sub>obt</sub> e MOF-Nb/AT<sub>com</sub> e observa-se que eles apresentam os mesmos picos indicando que os materiais são semelhantes entre si.



**Figura 20.** Aproximação dos difratogramas referentes às MOF's sintetizadas (MOF-Nb/AT<sub>obt</sub> e MOF-Nb/AT<sub>com</sub>).

De posse dos difratogramas da MOF-Nb/AT<sub>obt</sub> e MOF-Nb/AT<sub>com</sub>, foi possível calcular o tamanho das partículas através da equação de Scherrer. O tamanho da partícula encontrada após o cálculo realizado, foi de 2,57 $\mu$ m para o MOF-Nb/AT<sub>obt</sub> e de 1,93  $\mu$ m para o MOF-Nb/AT<sub>com</sub>, ou seja, o MOF-Nb/AT<sub>obt</sub> apresenta tamanho de partícula maior que a MOF- Nb/AT<sub>com</sub>.

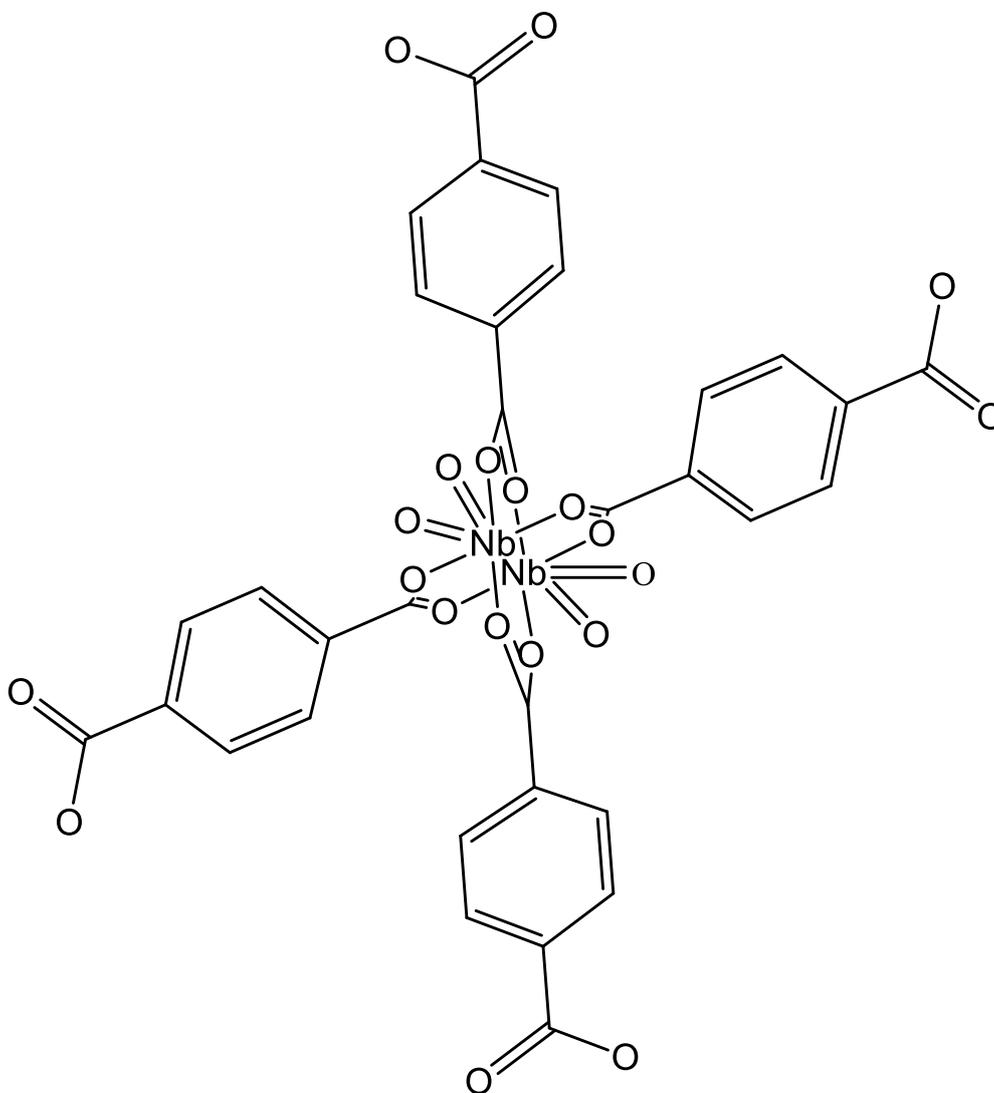
Dependendo do tamanho da partícula e de como ela está dispersa o material pode melhorar consideravelmente sua aplicação em catálise, ou seja, quanto menor a partícula e mais dispersa ela estiver, melhor seus resultados nas reações em que a mesma possa ser empregada, como por exemplo na oxidação de contaminantes de petróleo.

#### 4.2.3 Análise Elementar – CHN

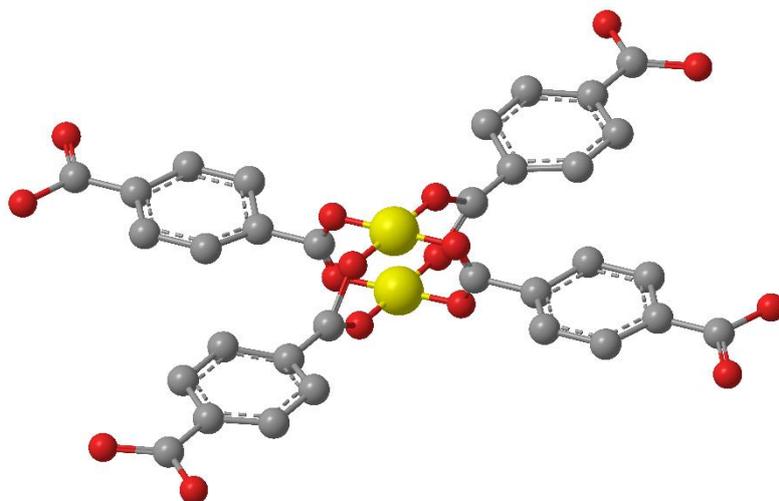
A análise elementar de carbono, hidrogênio e nitrogênio da MOF-Nb/AT<sub>com</sub> indicou a porcentagem de 27,23% de C, 2,06% de H e 0,86% de N. Através dessas porcentagens foi possível propor a fórmula molecular do monômero das MOF's sintetizadas à base de nióbio e ácido tereftálico como sendo  $K[NbO_2(C_8H_6O_4)]$ .

Com a fórmula molecular proposta do monômero foi possível propor a organização estrutural dos mesmos. A Figura 21 indica a fórmula estrutural para o

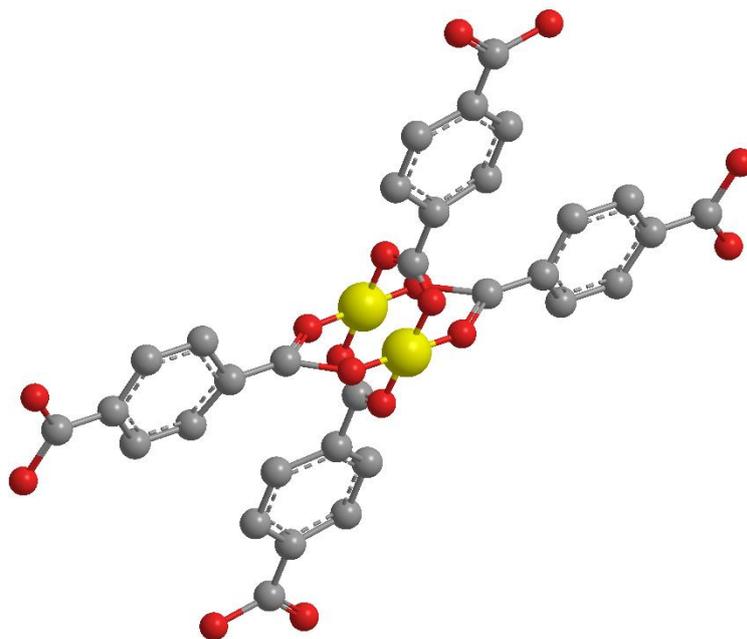
monômero da MOF, a Figura 22 e 23 mostram o modelo de bolas para a fórmula molecular proposta em diferentes ângulos e a Figura 24 indica o monômero em modelo de barras.



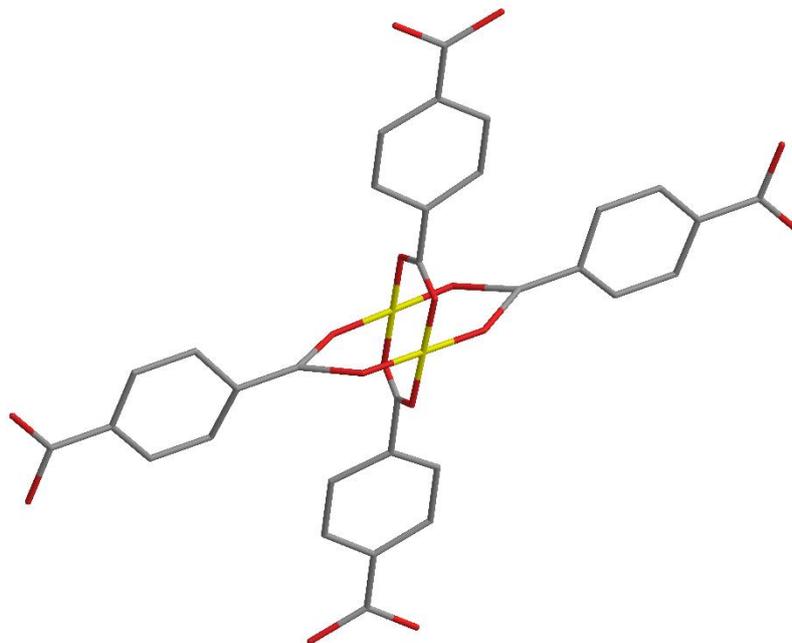
**Figura 21.** Proposta de organização das MOF's sintetizadas à base de nióbio e ácido tereftálico.



**Figura 22.** Proposta de organização das MOF's sintetizadas à base de nióbio e ácido tereftálico utilizando o modelo de bolas.



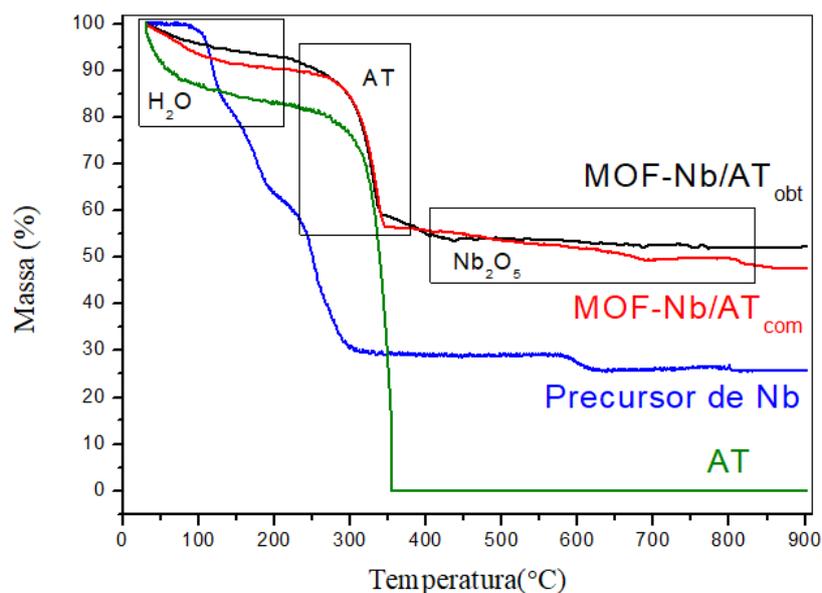
**Figura 23.** Proposta de organização das MOF's sintetizadas à base de nióbio e ácido tereftálico utilizando o modelo de bolas por outro ângulo.



**Figura 24.** Proposta de organização das MOF's sintetizadas à base de nióbio e ácido tereftálico utilizando o modelo de barras.

#### 4.2.4 Análise Termogravimétrica – TG

A Figura 25 mostra as curvas da análise termogravimétrica para o precursor de nióbio, o ácido tereftálico e para os materiais sintetizados (MOF-Nb/AT<sub>obt</sub> e MOF-Nb/AT<sub>com</sub>).



**Figura 25.** Curva TG, obtida em ar, para o precursor de nióbio, o ácido tereftálico (AT) e para as MOF-Nb/AT<sub>obt</sub> e MOF-Nb/AT<sub>com</sub>.

Na curva referente ao ácido tereftálico – AT foi possível observar duas perdas de massa significativas (Figura 25). A primeira em 100 °C há uma perda de aproximadamente 10% da massa total referente à água de hidratação e em seguida, em aproximadamente 260 °C ocorre perda completa da massa adicionada devido à oxidação do ácido tereftálico<sup>112</sup>, já demonstrada anteriormente neste capítulo (Equação 3).

Na curva referente ao oxalato de nióbio amoniacal hidratado, foi possível visualizar quatro perdas de massa significativas (Figura 25). Na primeira em aproximadamente 100 °C houve uma perda de 10% de massa referente a água de hidratação, na segunda em aproximadamente 160 °C houve uma perda de 20% de massa referente a água coordenada, totalizando 12 moléculas de água presentes no precursor. A terceira em aproximadamente 236 °C houve uma perda de 40% de massa referente a perda do oxalato e a quarta em aproximadamente 578 °C houve uma perda de 5% de massa referente a formação do Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub><sup>113</sup> totalizando um resíduo de aproximadamente 25%.

Nas curvas TG referentes a MOF-Nb/AT<sub>obt</sub> e a MOF-Nb/AT<sub>com</sub> (Figura 26) foi possível identificar três grandes perdas de massa (Figura 25). Na primeira em aproximadamente 105 °C (10%) referente a água de hidratação, a segunda em aproximadamente 287 °C (30%) referente a perda do ácido tereftálico como ligante e a terceira em aproximadamente 336 °C (5%) referente a formação do Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>. Ao término

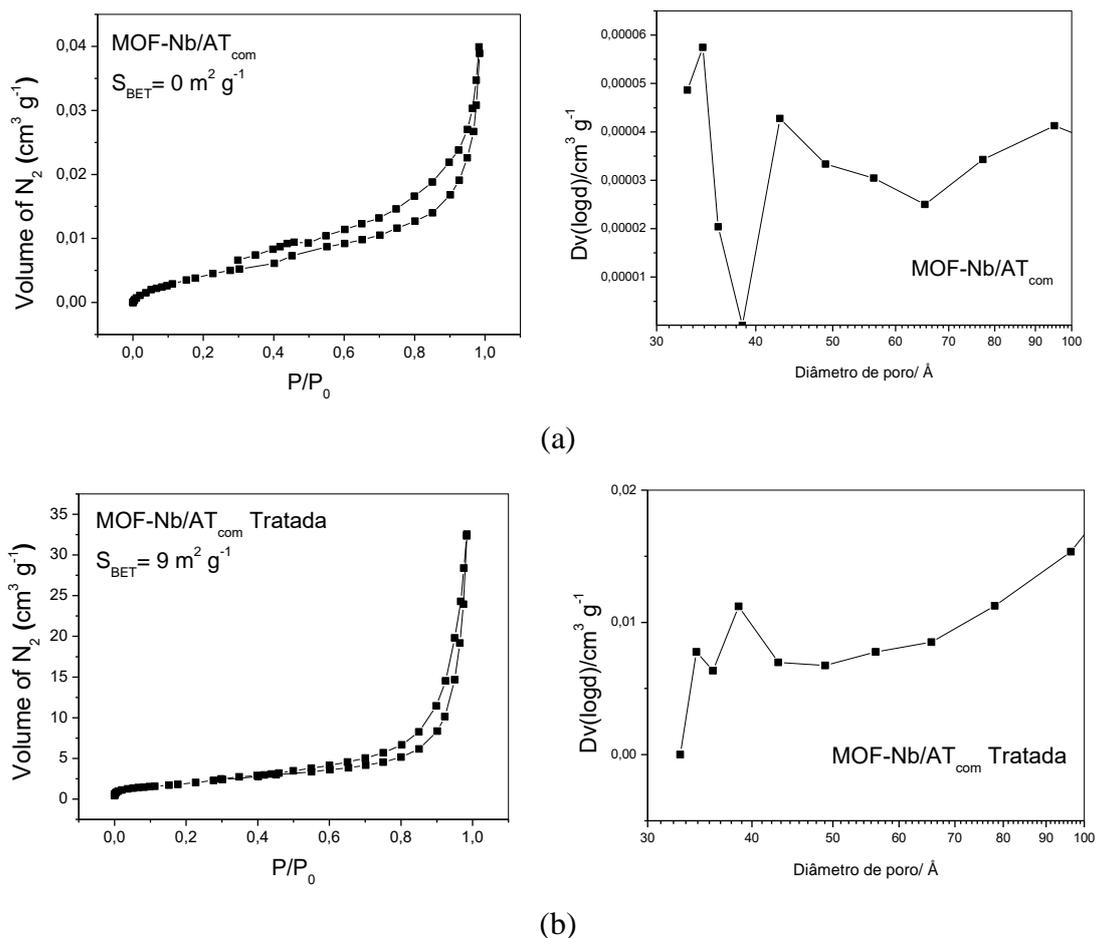
da análise percebe-se um resíduo de aproximadamente 55% referente a massa de  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  e  $\text{K}_2\text{O}$  corroborando com a fórmula proposta para as MOF's.

Nas curvas referentes às MOF's sintetizados com ácido tereftálico comercial e pelo ácido tereftálico obtido pelo PET, verificou-se uma similaridade entre as curvas da TG indicando assim que o produto obtido da síntese de catalisadores foi semelhante mesmo com ligantes de origens diferentes. Esses dados corroboram com as análises de DRX e IV, que mostraram picos e bandas semelhantes para os dois materiais.

Após as caracterizações de DRX, IV e TG realizadas para o ácido tereftálico, o precursor de nióbio e as MOF-Nb/ $\text{AT}_{\text{obt}}$  e MOF-Nb/ $\text{AT}_{\text{com}}$  verificou-se que houve a formação de novos materiais. Além disso, foi possível identificar uma similaridade entre os catalisadores independentemente da origem do seu ligante ( $\text{AT}_{\text{obt}}$  e  $\text{AT}_{\text{com}}$ ), mesmo que eles possuam tamanhos de partículas diferentes.

#### **4.2.6 Área Superficial (BET) e Volume de Poros (BJH)**

A Figura 26 apresenta a isoterma de adsorção/dessorção de  $\text{N}_2$  e a distribuição de poros BJH para a MOF à base de nióbio e ácido tereftálico comercial sem tratamento e após tratada com metanol e diclorometano, como relatado na secção 3.2.6.

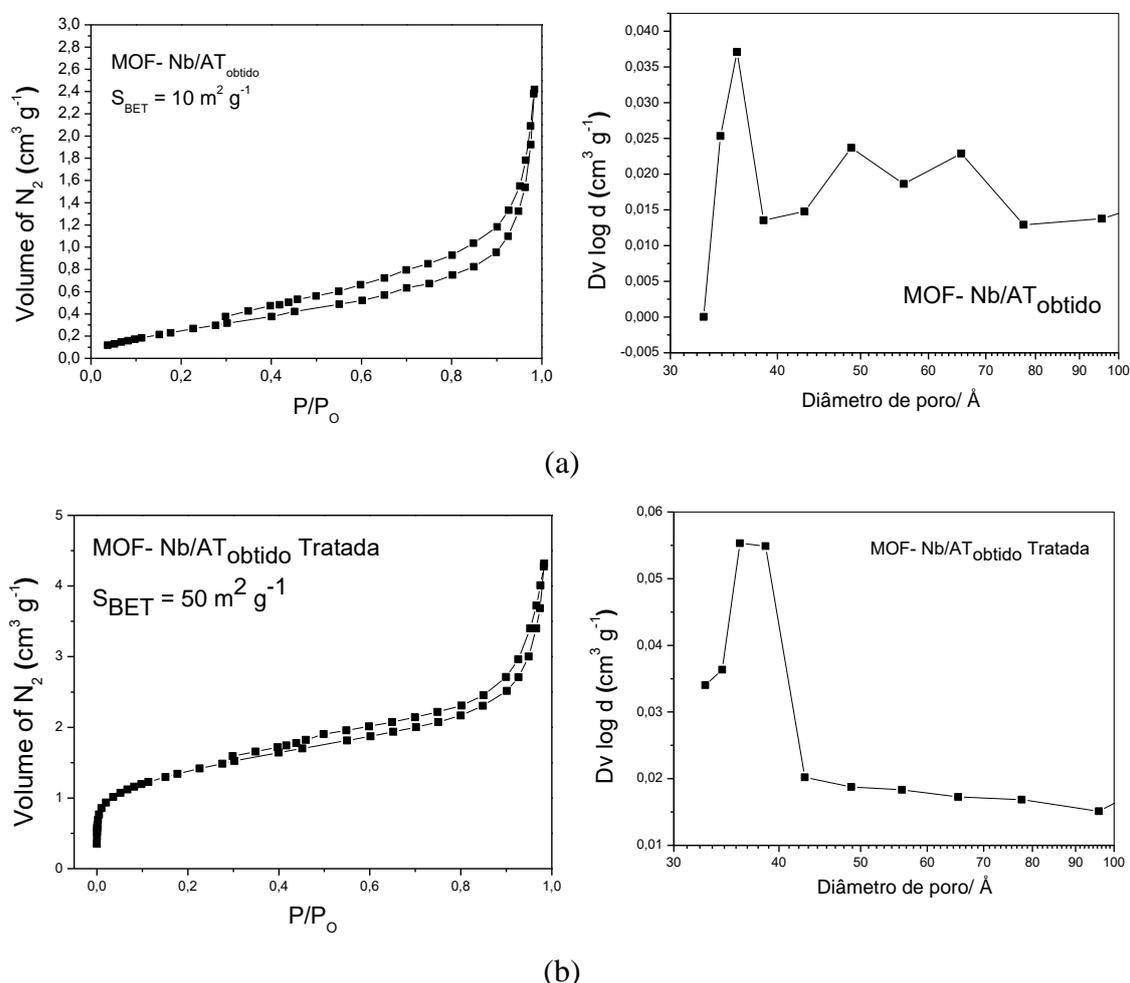


**Figura 26.** Isoterma de adsorção/dessorção de  $N_2$  e distribuição de poros BJH para as MOF-Nb/AT<sub>com</sub> sem tratamento (a) e com tratamento (b).

A isoterma de adsorção e dessorção foi identificada como do tipo IV<sup>114,115</sup> para os materiais, exibindo histerese para  $P/P_0$  perto de 0,2 para a MOF sem tratamento e 0,4 para a MOF com tratamento, característico de material mesoporoso<sup>116</sup>. A histerese do tipo IV exibe um loop, isto é, as isotermas de adsorção e dessorção não coincidem ao longo de uma determinada região de pressões externas<sup>117</sup>. Em baixas pressões, primeiro, uma monocamada de adsorvido é formada na superfície do poro, que é seguida pela formação de multicamadas. O ponto  $P/P_0 = 0,4$  indica o estágio em que a cobertura de monocamada está completa. Observou-se área específica de 0,017 e  $9 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$  para a MOF sem tratamento e com tratamento, respectivamente. Apesar da área superficial baixa o tratamento com a lavagem de solventes aumentou em aproximadamente dez vezes a área.

O material sem tratamento apresentou diâmetro do poro majoritariamente perto de  $35 \text{ \AA}$  e após o tratamento com solventes observa-se um aumento no diâmetro dos poros para  $38,5 \text{ \AA}$ , que provavelmente ocorreu pela desobstrução dos poros com a lavagem.

A Figura 27 apresenta a isoterma de adsorção/dessorção de N<sub>2</sub> e a distribuição de poros BJH para a MOF à base de nióbio e ácido tereftálico obtido sem tratamento e após tratada com metanol e diclorometano, como relatado na secção 3.2.6.



**Figura 27.** Isoterma de adsorção/dessorção de N<sub>2</sub> e distribuição de poros BJH para as MOF-Nb/AT<sub>obt</sub> sem tratamento (a) e com tratamento (b).

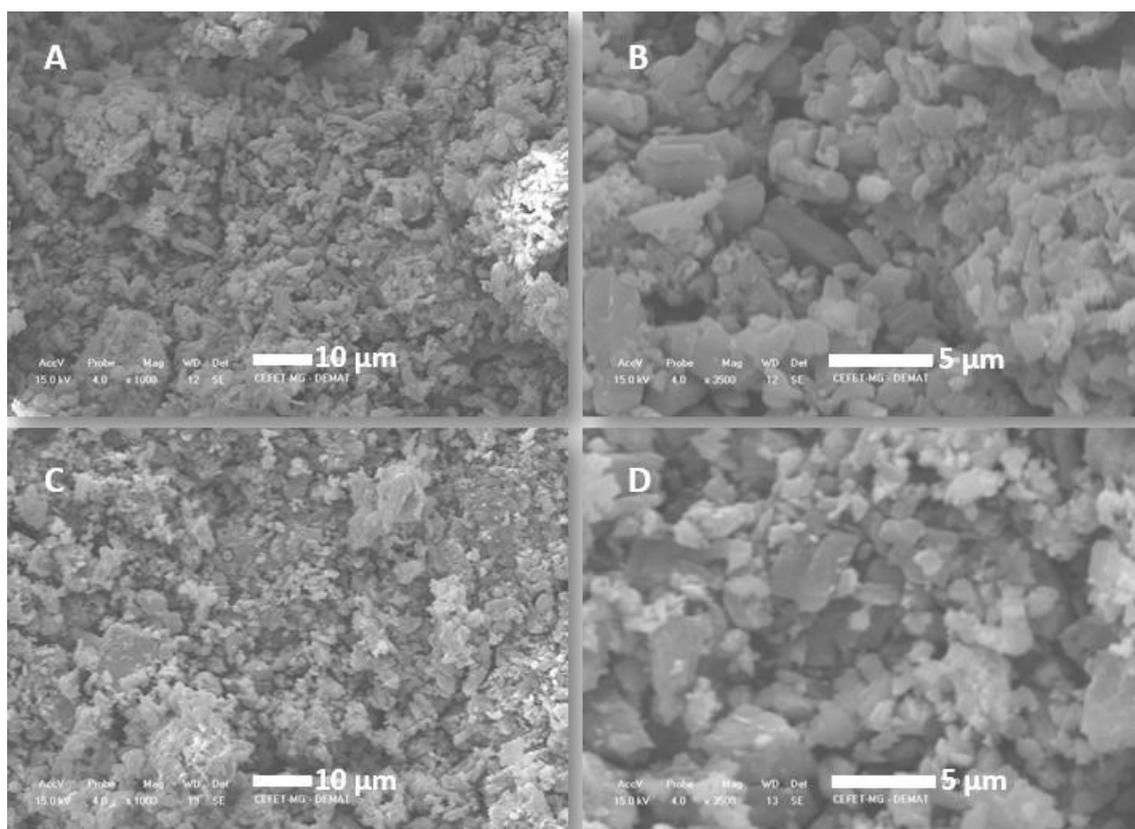
A isoterma de adsorção e dessorção foi também identificada como do tipo IV, exibindo histerese para P/P<sub>0</sub> perto de 0,3 para as MOF's sem tratamento e tratada, característico de material mesoporoso. Observou-se área superficial específica de 10 e 50 m<sup>2</sup> g<sup>-1</sup> para a MOF sem tratamento e com tratamento, respectivamente. Apesar da área superficial baixa o tratamento com a lavagem de solventes aumentou em aproximadamente cinco vezes a área. Observou-se diâmetro do poro majoritariamente em 35,9 Å para ambos materiais.

Finalizando a análise, percebem-se que as áreas superficiais de ambos os catalisadores tiveram um aumento. No entanto, para o MOF-Nb/AT<sub>obt</sub> este aumento

ocorreu de maneira significativa. Este aumento pode ser explicado devido a desobstrução dos poros obstruídos no tratamento com metanol e diclorometano.

#### 4.2.5 Microscopia Eletrônica de Varredura – MEV

A Figura 28 mostra imagens MEV para a MOF-Nb/AT<sub>com</sub> (A e B) e MOF-Nb/AT<sub>obt</sub> (C e D) em diferentes ampliações.



**Figura 28.** Imagens obtidas através da MEV para os catalisadores MOF-Nb/AT<sub>com</sub> (A e B) e MOF-Nb/AT<sub>obt</sub> (C e D) em diferentes ampliações.

As imagens de microscopia eletrônica de varredura (MEV) possibilitou ver a morfologia da MOF-Nb/AT<sub>com</sub> (Figura 28-A e Figura 28-B) e da MOF-Nb/AT<sub>obt</sub> (Figura 28-C e Figura 28-D) em diferentes ampliações. Ao comparar as imagens obtidas para o MOF-Nb/AT<sub>com</sub> e MOF-Nb/AT<sub>obt</sub> percebe-se que ambos os materiais possuem com características uma superfície heterogênea com partículas de diferentes tamanhos, porém, como o mesmo formato de agulha. Pode-se inferir que os diferentes tamanhos obtidos nas imagens se devem a quebra dos grãos e que não houve a formação de pentóxido de nióbio, pois os materiais sintetizados não possuem superfície irregular e porosa como de óxidos.

Através das caracterizações apresentadas nesse capítulo pode-se concluir que os dois materiais sintetizados possuem característica semelhantes podendo ser considerados o mesmo material. Portanto, para as aplicações da MOF como catalisador, as MOF`s foram nomeadas apenas como MOF-Nb/AT.

## **Capítulo 5.**

# **Aplicação da MOF à base de Nióbio e Ácido Tereftálico como Catalisador**

## 5.1 Aplicação da MOF à base de Nióbio e Ácido Tereftálico como catalisador

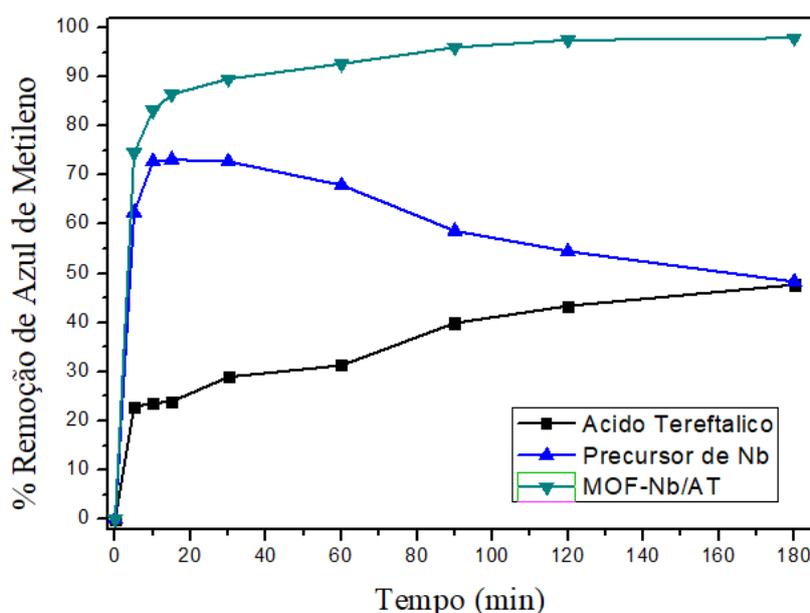
Após a síntese e caracterização da MOF à base de nióbio e ácido tereftálico aplicou-se a MOF como catalisador em reações de oxidação de contaminantes orgânicos.

Inicialmente a MOF foi testada em reações de oxidação de contaminantes em fase aquosa utilizando o azul de metileno como molécula modelo de contaminante têxtil. Posteriormente, testes de oxidação de contaminantes em meio orgânico foram realizados em reações de oxidação de dibenzotiofeno e quinolina em diferentes condições reacionais. O dibenzotiofeno e a quinolina foram utilizados como moléculas modelo de contaminantes de compostos sulfurados e nitrogenados do petróleo, respectivamente.

Estes testes foram realizados para avaliar a versatilidade da MOF sintetizada nos dois meios (aquoso e oleoso).

### 5.1.1 Oxidação de Contaminantes Orgânicos em Meio Aquoso

A Figura 29 apresenta a cinética de remoção de azul de metileno na presença da MOF e de peróxido de hidrogênio, utilizado como agente oxidante, a temperatura ambiente. De maneira a garantir que a MOF possui um melhor potencial catalítico se comparado a seus precursores, o ácido tereftálico e o precursor de nióbio utilizados foram submetidos a mesma reação de oxidação.



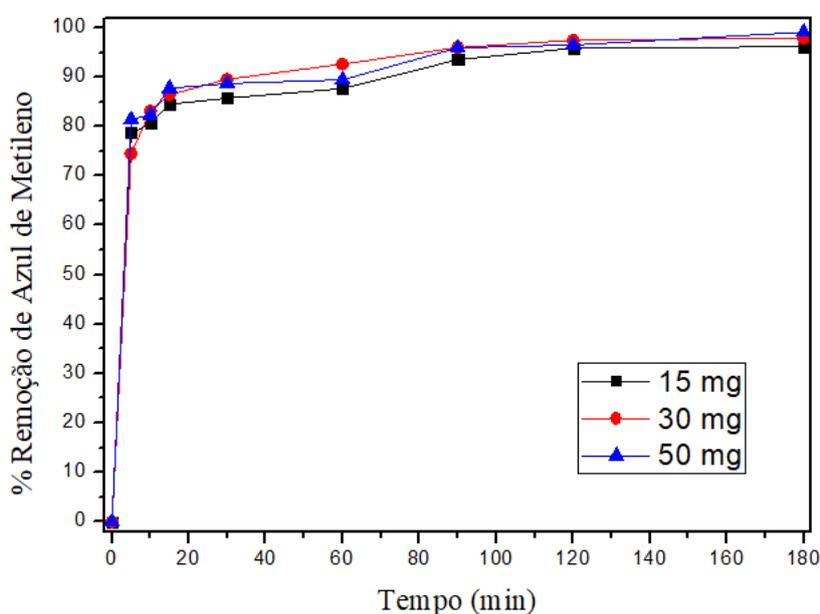
**Figura 29.** Cinética de remoção de azul de metileno na presença dos materiais (30 mg) e 300  $\mu$ L de peróxido de hidrogênio (30%) a temperatura ambiente.

A MOF-Nb/AT removeu 98% da solução de azul de metileno no decorrer do tempo reacional (180 minutos), enquanto seus precursores removeram em média 45% (Figura 32) evidenciando que a capacidade catalítica de seus precursores sozinhos está aquém da capacidade catalítica da MOF sintetizada no mesmo tempo reacional aplicado.

A porcentagem superior a 97% de remoção de corante em solução aquosa atingida pelo MOF-Nb/AT neste trabalho, supera a cinética de reação de outros catalisadores baseados em compostos de coordenação já sintetizados de acordo com outras literaturas publicadas<sup>118-120</sup>.

A fim de avaliar a influência da massa do catalisador na capacidade de remoção do azul de metileno, a MOF foi aplicada na reação de oxidação de AM utilizando 15, 30 e 50 mg de catalisador.

A Figura 30 mostra a cinética de oxidação de AM na presença de MOF-Nb/AT e peróxido de hidrogênio nas três massas distintas. Ao comparar os três testes observa-se que a partir de 30 minutos da reação todas se igualam na remoção de azul de metileno até ao final da reação, na qual todos os testes obtiveram 98% de remoção de azul de metileno da solução.

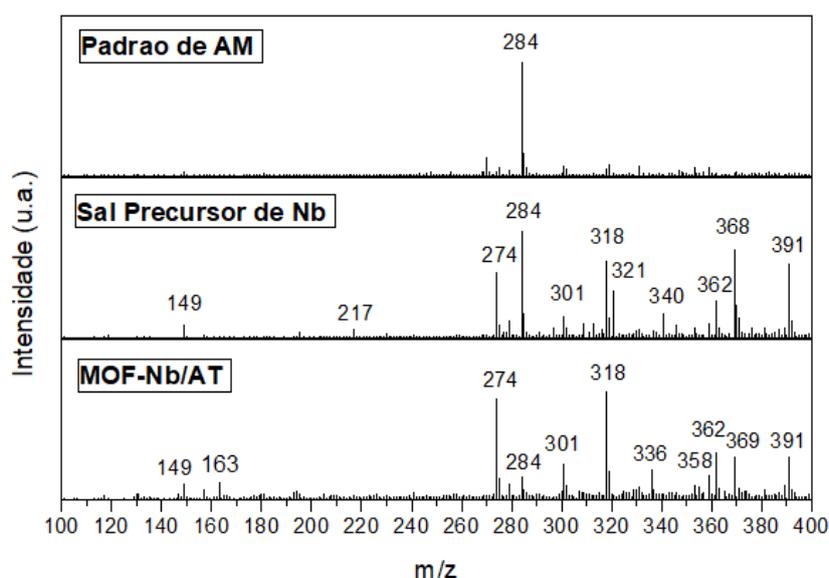


**Figura 30.** Oxidação do Azul de metileno na presença de diferentes massas de MOF-Nb/AT e 300  $\mu$ L de peróxido de hidrogênio (30%) a temperatura ambiente.

Sendo assim, para a MOF-Nb/AT a massa aplicada na reação de oxidação do azul de metileno em meio aquoso não interfere significativamente na porcentagem de remoção do corante aplicado em nenhum tempo previamente definido neste trabalho.

Estudou-se o mecanismo de degradação do corante AM utilizando-se o ESI (+)-MS (espectrometria de massas com ionização por eletrospray no modo positivo) das soluções padrão de AM e as alíquotas após 180 minutos de análise para o precursor de nióbio e para o material MOF-Nb/AT, os resultados podem ser observados na Figura 31.

Observando os espectros de ESI-MS, nota-se que o espectro do padrão de azul de metileno possui apenas um pico de razão  $m/z = 284$ . No entanto, comparando-se os espectros do azul de metileno e do sal precursor de nióbio, observa-se a presença de novos picos de razão  $m/z$  diferentes de 284 demonstrando assim, que o sal precursor de nióbio utilizado também conseguiu oxidar parte do corante.



**Figura 31.** ESI para o padrão de azul de metileno e para o produto do processo de oxidação gerado após 180 min do MOF-Nb/AT e seu sal precursor com 300  $\mu$ L de peróxido de hidrogênio (30%) a temperatura ambiente.

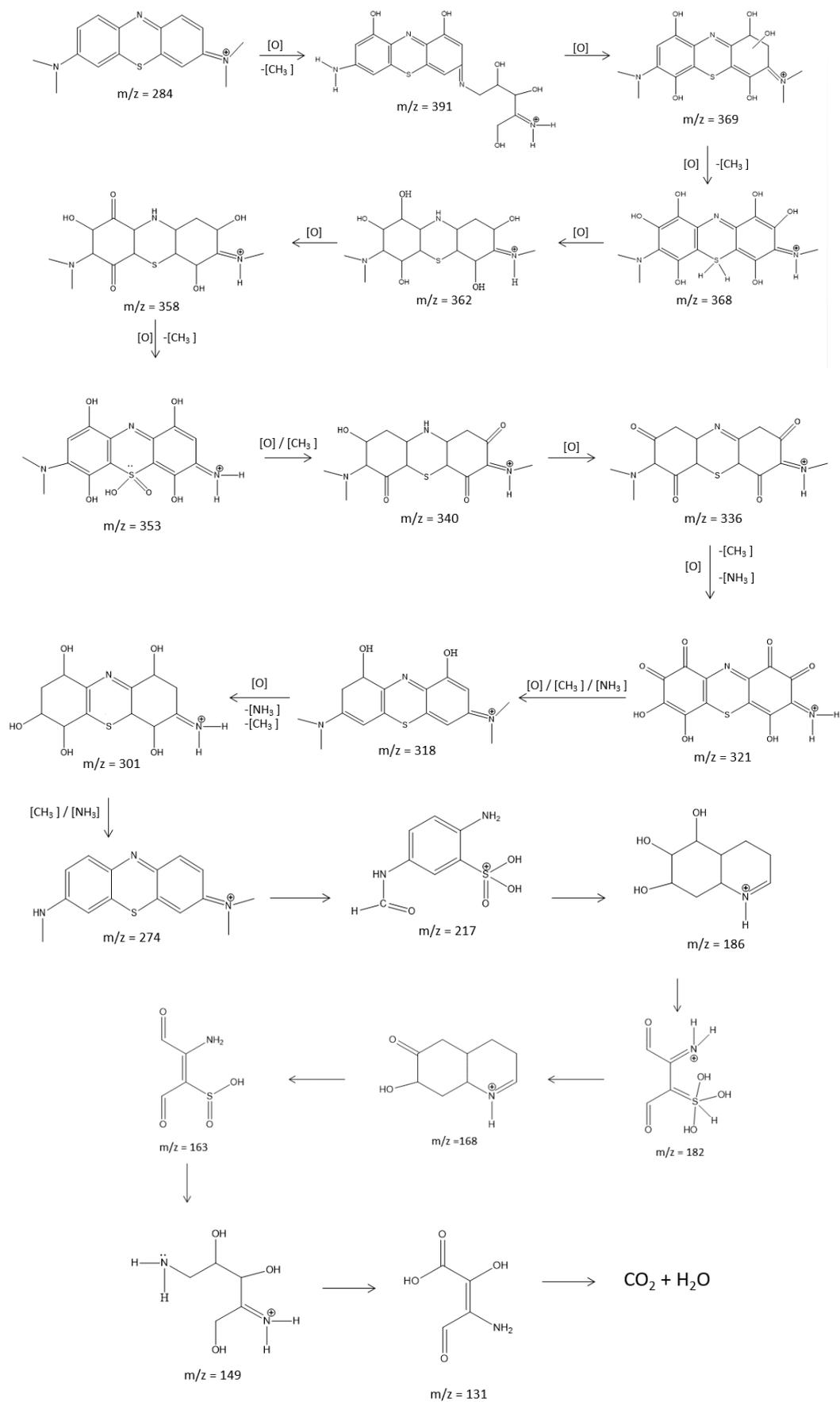
Observam-se picos de maior intensidade em razão  $m/z$  149, 274, 318, 301, 362, 368 e 391. Porém observa-se que o pico majoritário é o de razão  $m/z = 284$ , na qual está relacionado à molécula de AM, o que era de se esperar uma vez que a remoção de AM na presença desse material foi apenas de 45%.

No entanto, ao comparar o espectro de ESI-MS do padrão de azul de metileno e o espectro da reação com a MOF-Nb/AT, observa-se que diferentemente do seu sal

precursor, o catalisador empregado consegue remover o azul de metileno quase que em sua totalidade, uma vez que o pico de razão  $m/z$  igual a 284 praticamente não é detectável (Figura 31). Observa-se ainda a presença de picos de  $m/z$  de maior intensidade em 149, 163, 274, 301, 362, 368 e 391, mesmas massas observadas para o precursor de nióbio, o que pode sugerir que o mecanismo de degradação para os dois materiais segue a mesma rota. Como o sinal de  $m/z$  284 quase não é detectável, pode-se concluir que na presença da MOF-Nb/AT o AM é degradado quase em sua totalidade e observa-se a formação de moléculas mais oxidadas.

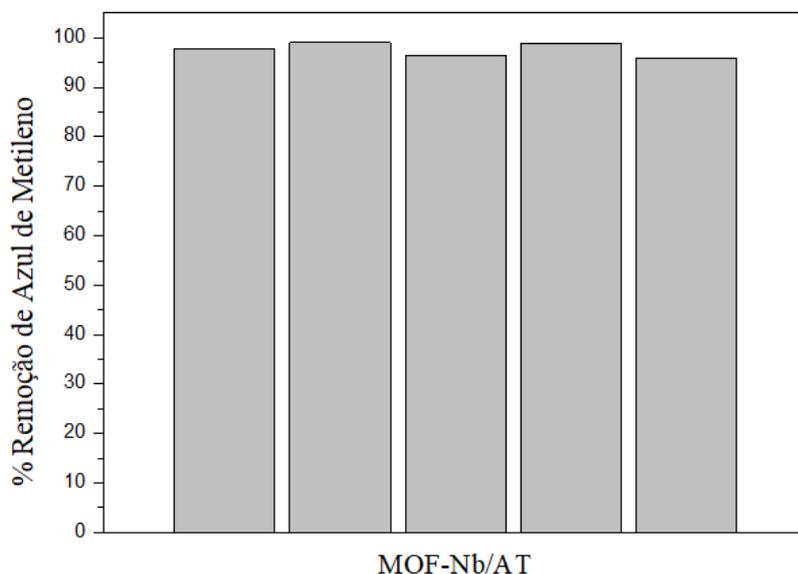
Após análise realizada pelo ESI-MS e a partir dos picos de razão  $m/z$  identificados, foi possível propor o mecanismo de degradação com a identificação dos possíveis intermediários do processo de oxidação do azul de metileno pelo catalisador e seu sal precursor (Figura 32).

As razões massa/carga mais abundantes de 274 e 318 correspondem a desmetilação e hidroxilação da molécula de AM. Já os demais picos mais abundantes como o de  $m/z=301$  e 362 correspondem a sucessivas hidroxilações e perda de ressonância da molécula. Todos esses picos são conhecidos na literatura como intermediários de oxidação da molécula de azul de metileno<sup>121-123</sup>.



**Figura 32.** Proposta para os intermediários produzidos no processo de oxidação do azul de metileno com 300  $\mu$ L de peróxido de hidrogênio (30%) a temperatura ambiente<sup>124-126</sup>.

De modo a verificar a estabilidade catalítica da MOF-Nb/AT cinco ciclos catalíticos foram realizados sem prévio tratamento (Figura 33).



**Figura 33.** Teste de estabilidade do MOF-Nb/AT em reações de oxidação de Azul de Metileno e 300  $\mu$ L de peróxido de hidrogênio a temperatura ambiente.

A MOF-Nb/AT obteve uma porcentagem de remoção de 98, 99, 97, 99 e 96% nesta ordem para os cinco primeiros ciclos catalíticos. Após o término do 5º reuso, a porcentagem de remoção do corante em solução para a MOF-Nb/AT atingiu valores próximos ao da primeira remoção, ou seja, as atividades do catalisador sintetizado permaneceram praticamente inalterada. Em comparação a outros catalisadores publicados na literatura<sup>119,120</sup> esse resultado indica que esses materiais são bastantes estáveis e podem ser utilizados em vários ciclos catalíticos.

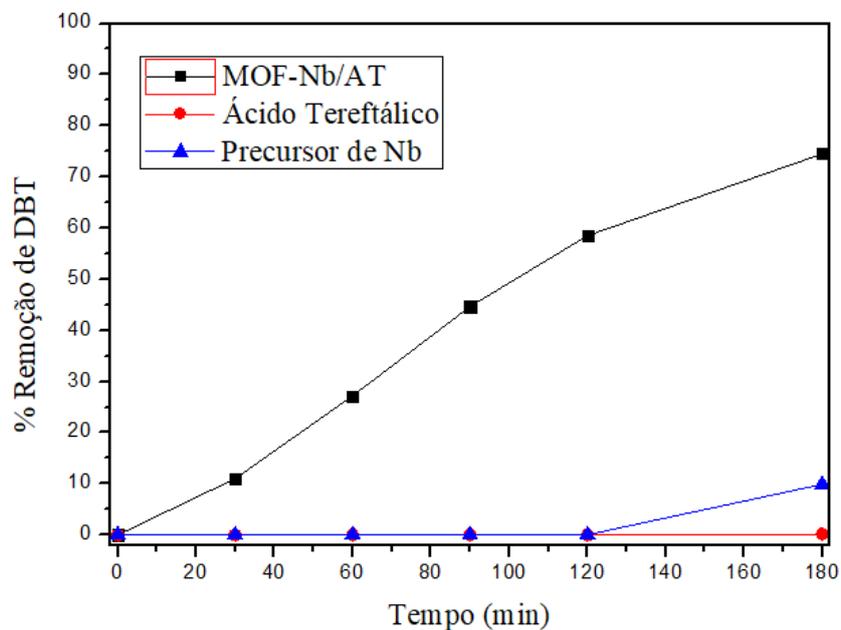
## 5.1.2 Oxidação de Contaminantes Orgânicos em Meio Orgânico

Após a caracterização e a aplicação dos catalisadores MOF-Nb/AT<sub>com</sub> e do MOF-Nb/AT<sub>obt</sub> sintetizados, foi possível concluir que os dois catalisadores são praticamente iguais. Sendo assim, prosseguiremos com as aplicações em meio orgânico com a nomenclatura MOF-Nb/AT.

### 5.1.2.1 Oxidação do Dibenzotiofeno – DBT

A Figura 34 mostra a cinética de oxidação de dibenzotiofeno, utilizado como molécula modelo de compostos sulfurados do petróleo, empregando a MOF-Nb/AT e

peróxido de hidrogênio. De maneira a garantir que os catalisadores sintetizados possuam um melhor potencial catalítico se comparado a seus precursores, o ácido tereftálico e o precursor de nióbio utilizado foram submetidos a mesma reação de oxidação proposta aos catalisadores.



**Figura 34.** Oxidação do dibenzotiofeno na presença do MOF-Nb/AT (30mg) e seus precursores utilizando 300  $\mu$ L de peróxido de hidrogênio a 60 °C.

Foi possível observar que a MOF-Nb/AT conseguiu remover 74% do DBT no decorrer do tempo reacional (180 minutos), enquanto seus precursores removeram em média 7% (Figura 34), evidenciando que a capacidade catalítica de seus precursores sozinhos está aquém da capacidade catalítica dos catalisadores no mesmo tempo reacional aplicado.

Sabendo da viabilidade em utilizar a MOF-Nb/AT na remoção de dibenzotiofeno, optou-se por utilizar o planejamento experimental para avaliar a atividade desse material em meio oleoso e assim identificarmos as variáveis que realmente influenciam a porcentagem de remoção de DBT, como por exemplo a temperatura, a massa de catalisador e o volume de peróxido empregados nas reações de oxidação.

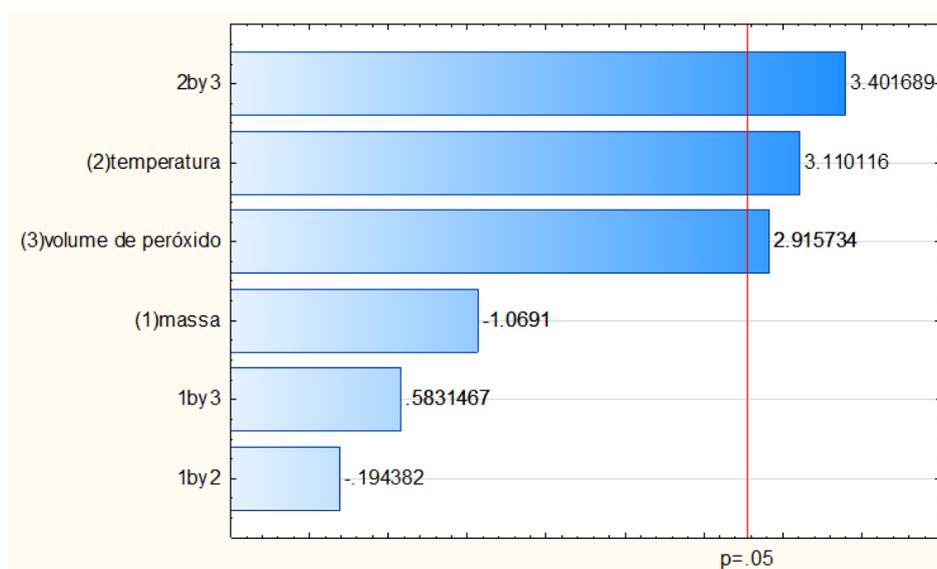
A Tabela 3, representa as reações de oxidação realizadas empregando o planejamento experimental descrito na seção 3.5.1, pág.31, na qual avaliou-se as variáveis temperatura, massa do catalisador e volume de peróxido (O/S = 6, 13 e 20).

**Tabela 3.** Planejamento fatorial com ponto central 2<sup>3</sup>.

Ensaio	Massa de MOF-Nb/AT (mg)	Temperatura (°C)	Volume de H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> (μL)	Remoção (%)
1	15	25	100	59,36
2	50	25	100	53,36
3	15	80	100	59,53
4	50	80	100	49,22
5	15	25	300	55,07
6	50	25	300	52,24
7	15	80	300	87,71
8	50	80	300	86,41
<b>Ponto Central</b>	30	60	200	60,98
<b>Ponto Central</b>	30	60	200	49,98
<b>Ponto Central</b>	30	60	200	52,96

Fonte: Autor.

Com a resposta dada em porcentagem de remoção, aplicou-se a Tabela 3 no software *Statistica*<sup>®</sup> para o planejamento fatorial com ponto central 2<sup>3</sup>. Este programa por sua vez, gerou o Gráfico de Pareto (Figura 35) e as superfícies de resposta em 3D (Figuras 36, 37, 38), possibilitando a análise da influência de cada variável para a reação de oxidação de dibenzotiofeno com base nos níveis escolhidos.



**Figura 35.** Gráfico de Pareto gerado para o planejamento fatorial com ponto central 2<sup>3</sup>.

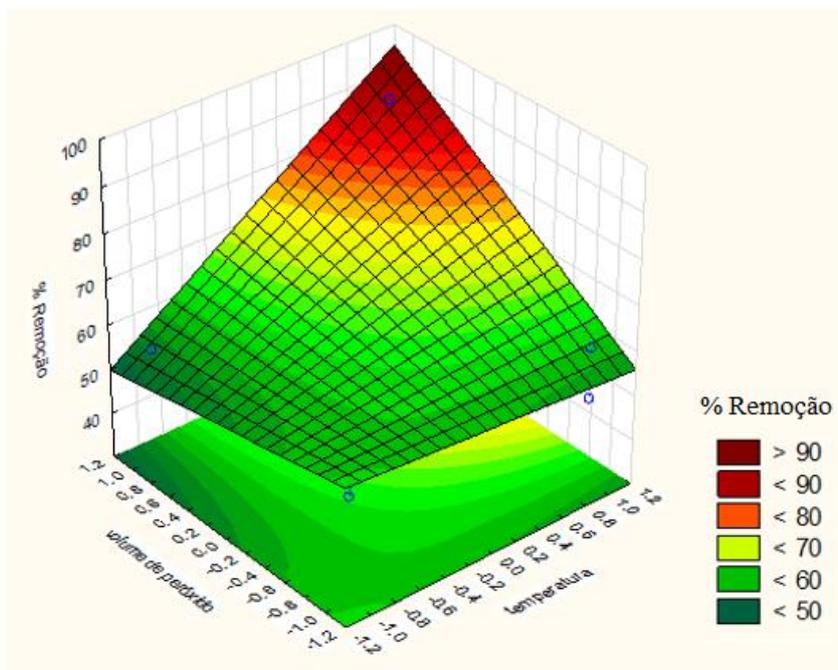
Através do gráfico de Pareto observa-se a informação da significância de cada variável aplicada no planejamento com 95% de confiança, ou seja, este gráfico mostra se a variável analisada afeta a porcentagem de remoção na reação de oxidação de DBT. Sendo assim, ao observar a Figura 35, percebe-se que apenas a temperatura, o volume de peróxido de hidrogênio e a interação entre a temperatura e o peróxido de hidrogênio possuem influência significativa na reação de oxidação de DBT.

A influência significativa da temperatura, do volume de peróxido de hidrogênio e da interação entre a temperatura e o peróxido de hidrogênio estão ambos no nível positivo (Figura 35), ou seja, maiores valores de temperatura e volumes de peróxido de hidrogênio aplicados na reação de oxidação promovem melhores resultados na porcentagem de remoção de DBT em solução. Portanto, aplicando maiores temperaturas e maiores volumes de peróxido de hidrogênio ao sistema, conjuntamente, o efeito na porcentagem de remoção de DBT será mais pronunciado.

A variável massa e suas respectivas interações, não possuem influência significativa na resposta do planejamento experimental aplicado (Figura 35), ou seja, independentemente do nível em que a massa de catalisador for empregada nas reações de oxidação de DBT, ela não tem efeito positivo nem negativo na porcentagem de remoção de DBT da solução.

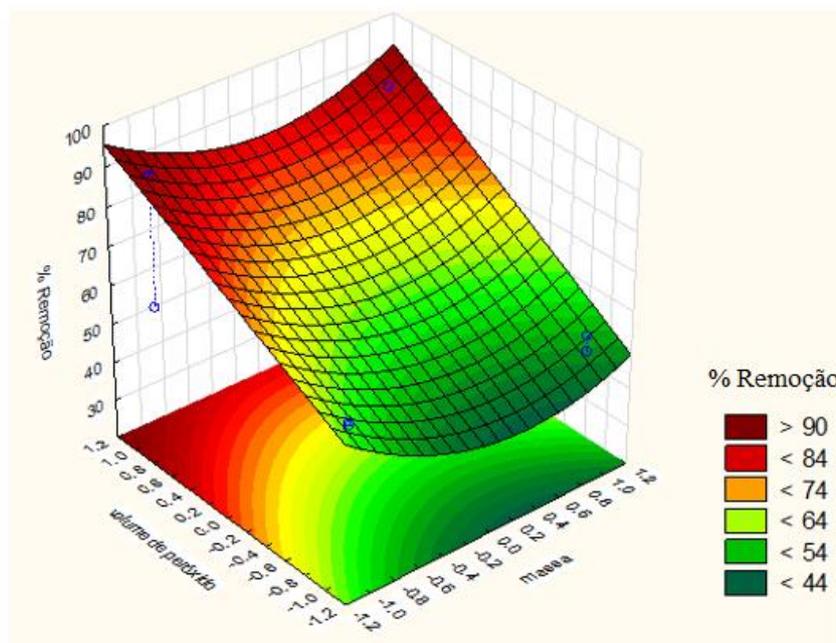
Para melhor compreender o Gráfico de Pareto, e assim otimizar a reação de oxidação do DBT, os dados da Tabela 3 aplicados ao software *Statistica*<sup>®</sup> produziram as superfícies de resposta em 3D conforme Figuras 36, 37, 38.

Na figura 36, observa-se que aplicando as maiores temperaturas possíveis e maiores volumes de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> ao sistema há uma melhora na porcentagem de remoção de DBT da solução, na qual está evidenciado pela coloração vermelha na superfície de resposta.



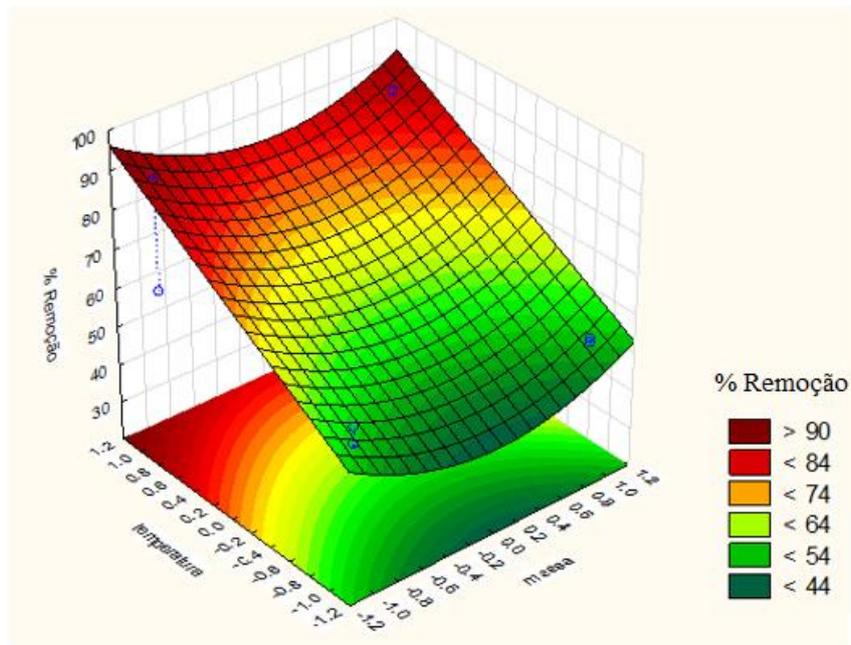
**Figura 36.** Superfície de resposta para as variáveis volume de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> versus temperatura.

Na figura 37, observa-se que independentemente da massa de MOF- Nb/AT aplicada na reação, ao aplicar maiores volumes de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> há uma melhora na porcentagem de remoção de DBT da solução, na qual está evidenciado pela coloração vermelha na superfície de resposta.



**Figura 37.** Superfície de resposta para as variáveis volume de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> versus massa de catalisador empregada.

Na figura 38, observa-se que independentemente da massa de MOF- Nb/AT aplicada na reação, ao aplicar as maiores temperaturas possíveis ao sistema há uma melhora na porcentagem de remoção de DBT da solução, na qual está evidenciado pela coloração vermelha na superfície de resposta.



**Figura 38.** Superfície de resposta para as variáveis temperatura versus massa de catalisador empregada.

Após a realização dos experimentos de triagem, as variáveis significativas são selecionadas e novas reações foram realizadas aplicando as informações obtidas no planejamento experimental, ou seja, otimizando o experimento. Neste sentido, otimizar significa encontrar os valores das variáveis que irão produzir a melhor resposta desejada, isto é, encontrar a região ótima na superfície definida pelas variáveis significativas.

Sendo assim, para melhorar a porcentagem de remoção da reação de oxidação do DBT, empregou-se a metodologia 3.3.2 utilizando 15 mg de MOF-Nb/AT, na temperatura de 80 °C e um volume de 470  $\mu\text{L}$  de  $\text{H}_2\text{O}_2$  (O/S = 30) a remoção total de DBT foi de 90,37%. Ao observar a Tabela 4 verificou-se que as novas condições aplicadas a oxidação de DBT realmente melhoraram a porcentagem de remoção em comparação com os experimentos realizados no planejamento experimental.

**Tabela 4.** Comparação entre os ensaios anteriores (7 e 8) e a otimização dos resultados a partir do planejamento.

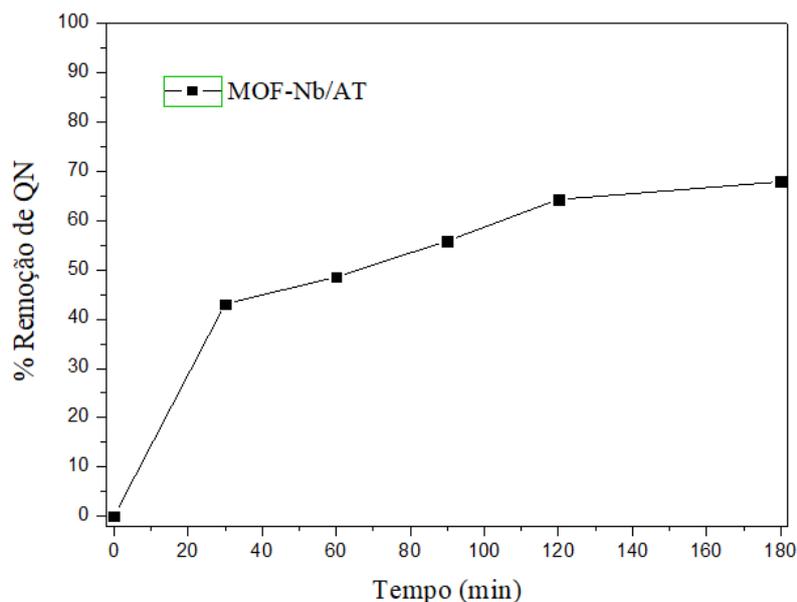
Ensaio	Variáveis			Remoção (%)
	Massa de MOF-Nb/AT (mg)	Temperatura (°C)	Volume de H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> (µL)	
7	15	80	300	87,71
8	50	80	300	86,41
<b>Otimização</b>	15	80	470	90,37

Fonte: Autor.

Ao comparar a porcentagem de remoção de dibenzotiofeno na presença do catalisador sintetizado neste trabalho com outros trabalhos já publicados<sup>127-129</sup>, conclui-se que a MOF-Nb/AT possui uma excelente atividade catalítica aplicada a remoção de compostos sulfurados, já que o dibenzotiofeno é um dos compostos sulfurados que possui a maior complexidade a ser removido das soluções.

#### 5.1.2.2 Oxidação da Quinolina – QN

A Figura 39 mostra a cinética de oxidação de quinolina, utilizado como molécula modelo de compostos nitrogenados do petróleo, empregando a o precursor de nióbio, o ácido tereftálico, a MOF-Nb/AT e peróxido de hidrogênio. Observa-se que a MOF-Nb/AT removeu 66% da solução de quinolina no decorrer do tempo reacional de 180 minutos.



**Figura 39.** Oxidação da quinolina na presença do MOF-Nb/AT (30mg) e seus precursores utilizando 300  $\mu$ L de peróxido de hidrogênio a 60 °C.

Uma vez que os precursores da MOF não apresentaram ou apresentaram baixa atividade nas outras reações de oxidação, na reação de oxidação de QN eles não foram testados.

Sabendo da viabilidade em utilizar a MOF-Nb/AT na remoção de quinolina, optou-se por utilizar o planejamento experimental para avaliar a atividade desse material em meio oleoso e assim identificarmos as variáveis que realmente influenciam a porcentagem de remoção de QN.

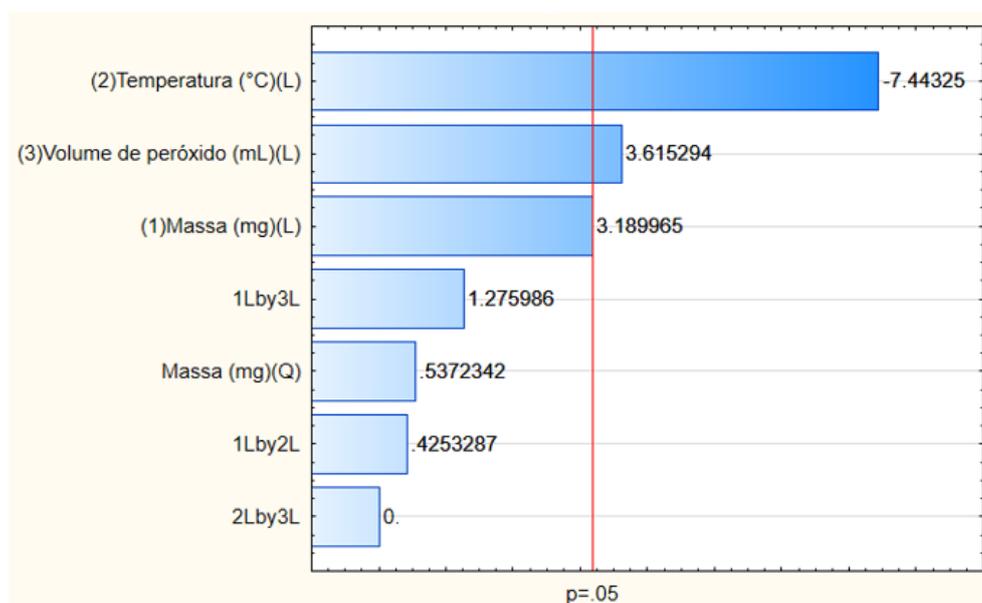
A Tabela 5, representa as reações de oxidação realizadas empregando o planejamento experimental descrito na seção 3.5.1, pág.31, na qual avaliou-se as variáveis temperatura, massa do catalisador e volume de peróxido.

**Tabela 5.** Planejamento fatorial com ponto central 2<sup>3</sup>.

Ensaio	Massa de CAT-Nb (mg)	Temperatura (°C)	Volume de H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> (μL)	% Remoção
1	15	25	100	66,18
2	50	25	100	70,28
3	15	80	100	47,56
4	50	80	100	52,89
5	15	25	300	72,18
6	50	25	300	80,91
7	15	80	300	52,93
8	50	80	300	64,91
<b>Ponto Central</b>	30	60	200	63,66
<b>Ponto Central</b>	30	60	200	57,36
<b>Ponto Central</b>	30	60	200	56,76

Fonte: Autor.

Com a resposta dada em porcentagem de remoção, aplicou-se a Tabela 5 no software *Statistica*<sup>®</sup> para o planejamento fatorial com ponto central 2<sup>3</sup>. Este programa por sua vez, gerou o Gráfico de Pareto (Figura 40) e as superfícies de resposta em 3D (Figuras 41, 42, 43), possibilitando a análise da influência de cada variável para a reação de oxidação de quinolina com base nos níveis escolhidos.



**Figura 40.** Gráfico de Pareto gerado para o planejamento fatorial com ponto central 2<sup>3</sup>.

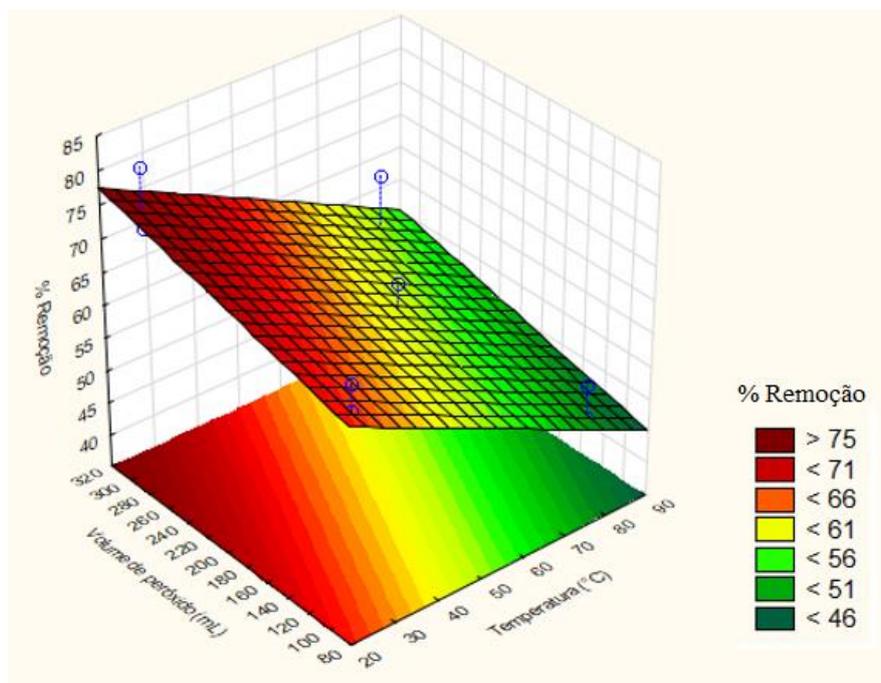
O gráfico de Pareto traz consigo a informação da significância de cada variável aplicada no planejamento com 95% de confiança, ou seja, este gráfico nos mostra se a variável analisada afeta a porcentagem de remoção na reação de oxidação de QN. Sendo assim, observa-se que a temperatura, a massa de MOF-Nb/AT e o volume de peróxido de hidrogênio possuem influência significativa na reação de oxidação de QN.

A influência significativa do volume de peróxido de hidrogênio e da massa (dependendo da sua interação) estão ambos no nível positivo (Figura 40), ou seja, maiores massas e volumes de  $H_2O_2$  aplicados na reação de oxidação promovem melhores resultados na porcentagem de remoção de QN em solução. No entanto, aplicando menores temperaturas ao sistema, torna o efeito na porcentagem de remoção de QN mais pronunciado.

Normalmente o comportamento esperado é contrário, espera-se que o aumento de temperatura favoreça as reações uma vez que a energia cinética das partículas é aumentada. Uma possível justificativa é a reação de oxidação de QN ocorrer apenas na superfície do catalisador, ou seja, a reação ocorre preferencialmente com moléculas adsorvidas na MOF, assim, o aumento de temperatura favorece a dessorção de moléculas e assim diminui a taxa de remoção.

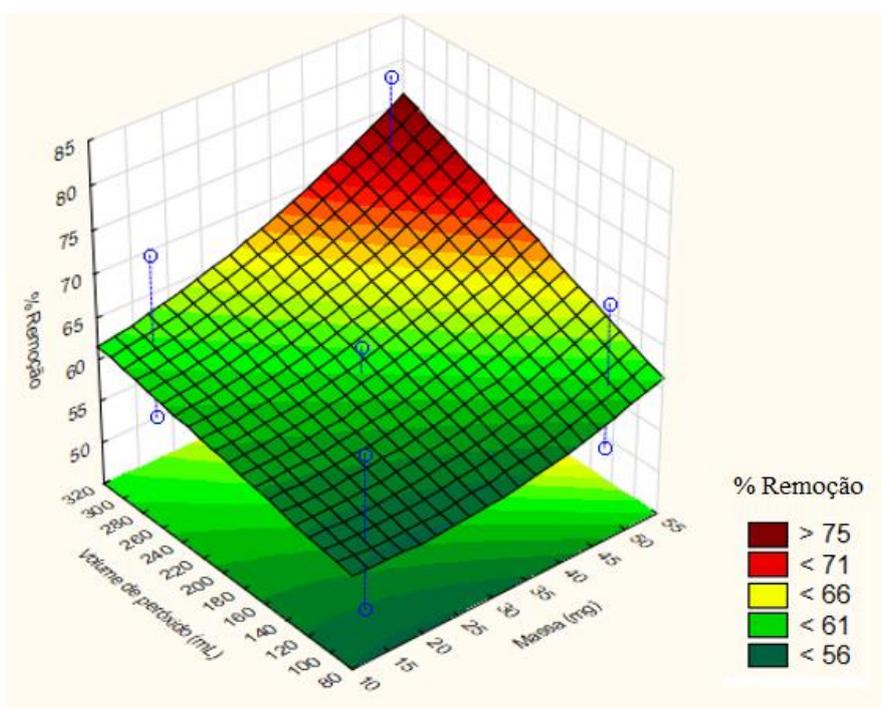
Para melhor compreender o Gráfico de Pareto, e assim otimizar a reação de oxidação do QN, os dados da Tabela 5 aplicados ao software *Statistica*<sup>®</sup> produziram as superfícies de resposta em 3D conforme Figuras 41, 42, 43.

Na Figura 41, observa-se que aplicando as menores temperaturas possíveis e maiores volumes de  $H_2O_2$  ao sistema há uma melhora na porcentagem de remoção de QN da solução, na qual está evidenciado pela coloração vermelha na superfície de resposta.



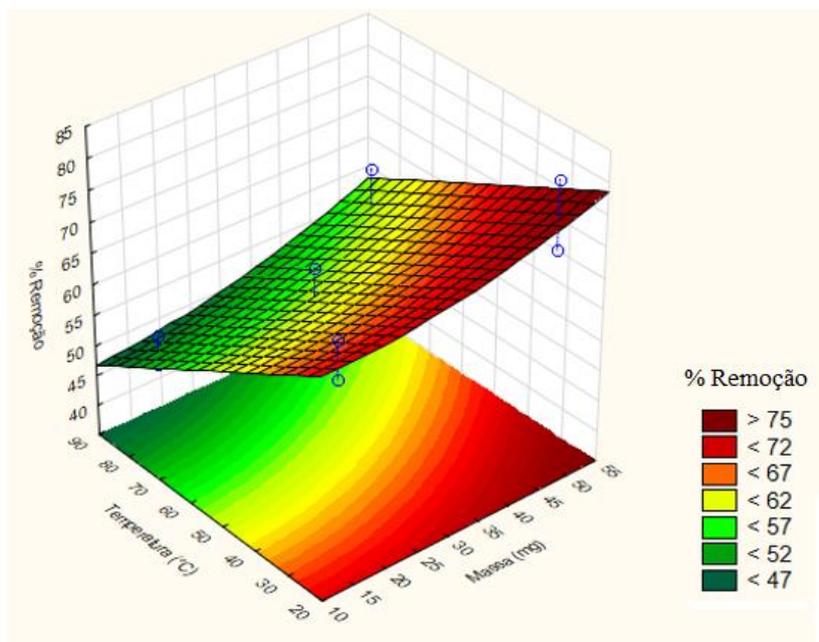
**Figura 41.** Superfície de resposta para as variáveis volume de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> versus temperatura.

Na figura 42, observa-se que aplicando as maiores massas de MOF- Nb/AT e maiores volumes de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> há uma melhora na porcentagem de remoção de QN da solução, na qual está evidenciado pela coloração vermelha na superfície de resposta.



**Figura 42.** Superfície de resposta para as variáveis volume de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> versus massa de catalisador empregada.

Na figura 43, observa-se que aplicando maiores massas de MOF- Nb/AT e as menores temperaturas possíveis ao sistema há uma melhora na porcentagem de remoção de QN da solução, na qual está evidenciado pela coloração vermelha na superfície de resposta.



**Figura 43.** Superfície de resposta para as variáveis temperatura versus massa de catalisador empregada.

Após a realização dos experimentos de triagem, as variáveis significativas foram selecionadas e novas reações foram realizadas aplicando as informações obtidas no planejamento experimental, ou seja, otimizando o experimento. Neste sentido, otimizar significa encontrar os valores das variáveis que irão produzir a melhor resposta desejada, isto é, encontrar a região ótima na superfície definida pelas variáveis significativas.

Sendo assim, para melhorar a porcentagem de remoção da reação de oxidação do QN, empregou-se a metodologia 3.3.2 utilizando 50 mg de MOF-Nb/AT, na temperatura de 25 °C e um volume de 470  $\mu$ L de  $H_2O_2$ , os resultados estão apresentados na Tabela 6.

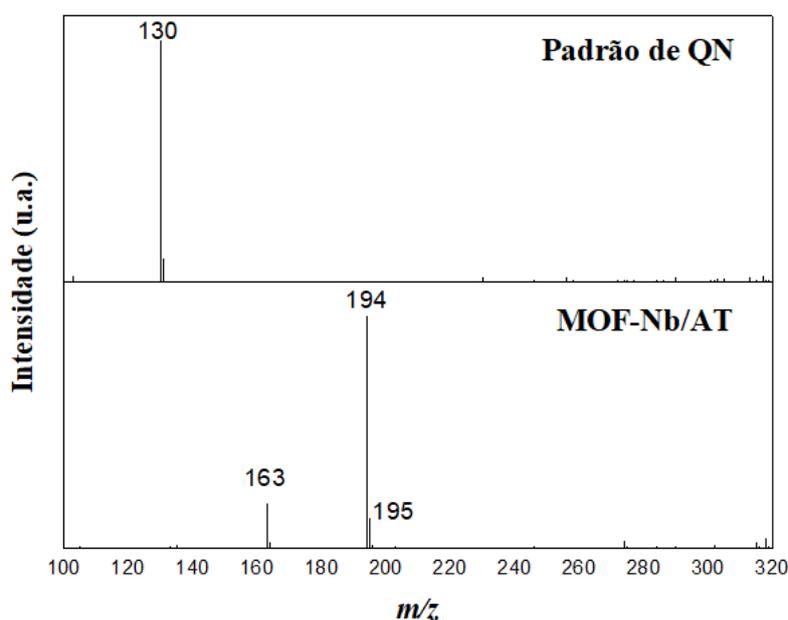
Ao observar a Tabela 6 verificou-se que as novas condições aplicadas a oxidação de QN realmente melhoraram a porcentagem de remoção em comparação ao experimento realizado no planejamento experimental.

**Tabela 6.** Comparação entre os ensaios anteriores (6) e a otimização dos resultados a partir do planejamento.

Ensaio	Variáveis			Remoção (%)
	Massa de MOF-Nb/AT (mg)	Temperatura (°C)	Volume de H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> (µL)	
<b>6</b>	50	25	300	80,91
<b>Otimização</b>	50	25	470	86,59

Fonte: Autor.

A fim de comprovar que realmente ocorreu a oxidação da quinolina e não apenas a transferência da mesma para a fase polar (acetonitrila) da mistura, estudou-se o mecanismo de degradação da mesma utilizando-se o ESI(+)-MS (espectrometria de massas com ionização por eletrospray no modo positivo) das soluções padrão de QN e a alíquota após 180 minutos de análise para o material MOF-Nb/AT, os resultados podem ser observados na Figura 44.

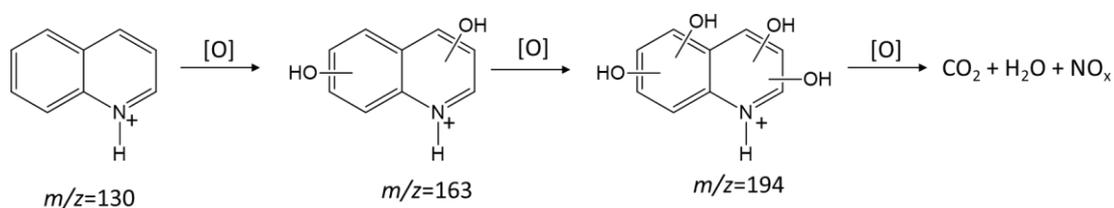


**Figura 44.** ESI para o padrão de quinolina e para o produto do processo de oxidação gerado após 180 min do MOF-Nb/AT com 300 µL de peróxido de hidrogênio a 25 °C.

Observando os espectros de ESI-MS, nota-se que o espectro do padrão de quinolina possui apenas um pico de razão  $m/z = 130$ . No entanto, ao comparar o espectro de ESI-MS do padrão de quinolina e o espectro da oxidação com o MOF-Nb/AT, observa-se que o catalisador consegue remover a quinolina quase que em sua totalidade, uma vez

que o pico de razão  $m/z$  igual a 130 não pode ser observado no espectro (Figura 44). Como o sinal de  $m/z$  130 reduziu significativamente, pode-se concluir que na presença da MOF-Nb/AT a QN é degradada, pois observa-se a formação de moléculas mais oxidadas. A Figura X indica uma proposta de mecanismo para a oxidação de QN na presença de  $H_2O_2$  e da MOF.

Observa-se no espectro a presença do pico de massa carga 163, o que possivelmente está relacionado a duas hidroxilações sucessivas do anel aromático. Observa-se ainda a presença de  $m/z=194$  relacionado a mais duas hidroxilações consecutivas no anel aromático (Figura 45).



**Figura 45.** Proposta para os intermediários produzidos no processo de oxidação da quinolina.

Ao comparar a porcentagem de remoção de quinolina do catalisador sintetizado neste trabalho com outros trabalhos já publicados<sup>21,130,131</sup>, pode-se dizer que o MOF-Nb/AT possui uma excelente capacidade catalítica aplicada a remoção de compostos nitrogenados do petróleo.

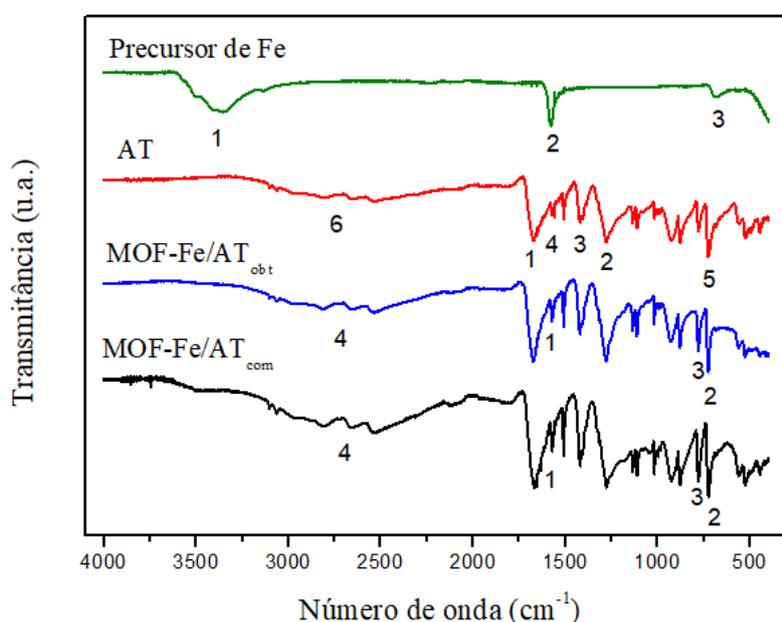
**Capítulo 6.**  
**Caracterização das MOF`s à base de**  
**Ferro e Ácido Tereftálico**

## 6.1 Caracterização dos Catalisadores à base de Ferro e Ácido Tereftálico

Neste capítulo, serão apresentadas as caracterizações das MOF's sintetizadas à base de ferro e dos precursores utilizados na síntese das MOF's utilizando a espectroscopia de absorção na região do infravermelho (IV), difração de raios X (DRX), análise termogravimétrica (TG) e a microscopia eletrônica de varredura (MEV).

### 6.1.1 Espectroscopia de Absorção na Região do Infravermelho – IV

Os espectros de absorção na região do IV para as MOF-Fe/AT<sub>com</sub>, MOF-Fe/AT<sub>obt</sub> e os respectivos precursores estão indicados na Figura 46.



**Figura 46.** Espectros na região do IV para o precursor de ferro, o ácido tereftálico e para as MOF-Fe/AT<sub>obt</sub> e MOF-Fe/AT<sub>com</sub>.

No espectro referente ao precursor de ferro ( $\text{FeCl}_3$ ) foi possível visualizar as bandas de deformação angular de H–O–H referentes a água coordenada em  $3610$  a  $3000 \text{ cm}^{-1}$  (1). Na banda em  $1635 \text{ cm}^{-1}$  (2) identificou-se os modos de vibração referente a molécula de água. Também se observa a banda em  $685 \text{ cm}^{-1}$  (3) referente as vibrações transversais de Fe–Cl<sup>132</sup> (Figura 46).

No espectro do ácido tereftálico (AT) (Figura 46) foi possível identificar as bandas associadas as carbonilas, ao estiramento C–OH acoplado com a deformação O–H, ao

estiramento C=C do anel aromático e à deformação da vibração do anel 1,4-dissubstituído conforme descrito anteriormente (Secção. 4.1, pág. 34).

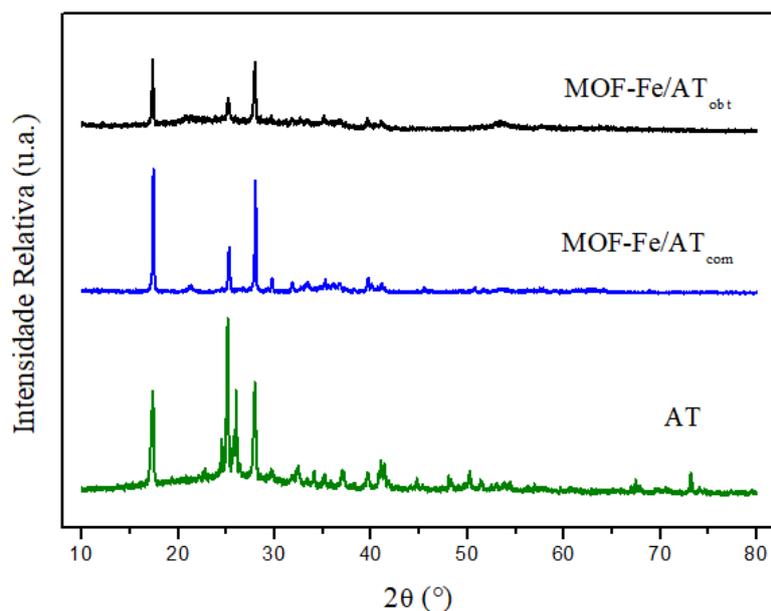
Em ambos os espectros na região do infravermelho referentes ao MOF-Fe/AT<sub>com</sub> e ao MOF-Fe/AT<sub>obt</sub> (Figura 46) foi possível identificar as bandas associadas ao estiramento C=C em 1570 cm<sup>-1</sup> (1) e à deformação da vibração do anel aromático em 725 cm<sup>-1</sup> (2) presentes no ácido tereftálico utilizado como ligante.

Também foram identificadas em ambos os espectros dos catalisadores (Figura 46) a banda associada ao estiramento Fe–O em 785 cm<sup>-1</sup> (3) oriunda da ligação coordenada entre o metal e o ligante, além das bandas associadas ao estiramento C–H e O–H (4)<sup>133</sup>. Isso pode identificar que houve a formação de um novo material ao final da síntese empregada. Observa-se ainda que ambos materiais apresentam as mesmas bandas de absorção na região do IV podendo indicar a formação de um mesmo composto.

### 6.1.2 Difração de Raios X – DRX

Os padrões de difração de raios X para as MOF-Fe/AT<sub>com</sub>, MOF-Fe/AT<sub>obt</sub> e o ácido tereftálico estão apresentados na Figura 47.

O padrão de difração de raios X do ácido tereftálico realizado neste trabalho foi combinado utilizando do banco de dados (PDF 2) do software Xpowa<sup>®</sup> de maneira satisfatória com o JPDS 22-1921 para o ácido tereftálico.



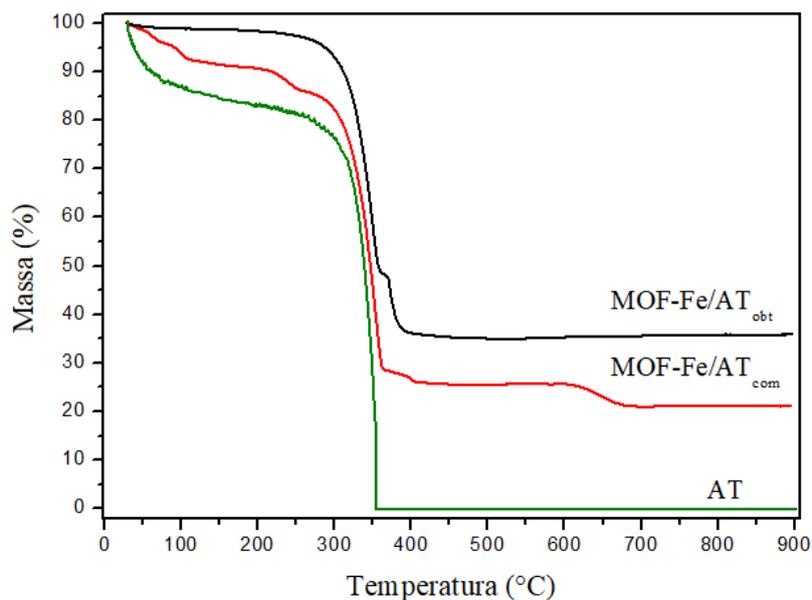
**Figura 47.** Padrão de difração de raios X para o ácido tereftálico e as MOF-Fe/AT<sub>obt</sub> e MOF-Fe/AT<sub>com</sub>.

Comparando os difratogramas referentes às MOF-Fe/AT<sub>obt</sub> e MOF-Fe/AT<sub>com</sub> (Figura 47) percebe-se que os mesmos picos são observados indicando que houve a formação de um mesmo produto, como também indicado nos espectros de IV. Além disso, observa-se que os padrões de difração das MOF's são distintos do AT, portanto pode-se afirmar que houve a formação de novos compostos (MOF-Fe/AT<sub>obt</sub> e MOF-Fe/AT<sub>com</sub>).

De posse dos difratogramas do MOF-Fe/AT<sub>obt</sub> e MOF-Fe/AT<sub>com</sub>, foi possível calcular o tamanho das partículas dos catalisadores sintetizados através da equação de Scherrer. O tamanho da partícula encontrada após o cálculo realizado, foi de 36,9  $\mu\text{m}$  para o MOF-Fe/AT<sub>obt</sub> e de 2,43  $\mu\text{m}$  para o MOF-Fe/AT<sub>com</sub>, ou seja, o MOF-Fe/AT<sub>obt</sub> possui grãos maiores que o MOF-Fe/AT<sub>com</sub>. Como dito na seção 4.2.1, espera-se que menores tamanho de partículas melhorem consideravelmente a atividade catalítica.

### 6.1.3 Análise Termogravimétrica – TG

A Figura 48 mostra as curvas da análise termogravimétrica para o ácido tereftálico e para os materiais sintetizados (MOF-Fe/AT<sub>obt</sub> e MOF-Fe/AT<sub>com</sub>).



**Figura 48.** Análise termogravimétrica para o ácido tereftálico e para as MOF's sintetizadas (MOF-Fe/AT<sub>obt</sub> e MOF-Fe/AT<sub>com</sub>).

Na curva referente ao ácido tereftálico – AT, discutida anteriormente no Cap. 4 (Secção 4.2.4) foi possível observar duas perdas de massa significativas (Figura 48). A primeira em 100 °C há uma perda de aproximadamente 10% da massa total referente à água de hidratação e em seguida, em aproximadamente 260 °C ocorre perda completa da massa adicionada devido à oxidação do ácido tereftálico a CO<sub>2</sub> e H<sub>2</sub>O<sup>112</sup>.

Nas curvas referentes aos catalisadores sintetizados com ácido tereftálico comercial e pelo ácido tereftálico obtido pelo PET (Figura 48), verificou-se uma similaridade entre as curvas da TG indicando assim que o produto obtido da síntese de catalisadores foi semelhante mesmo com ligantes de origens diferentes. Esses dados corroboram com as análises de DRX, que mostraram picos característicos semelhantes para os dois catalisadores. Porém observa-se uma diferença na massa residual dos materiais.

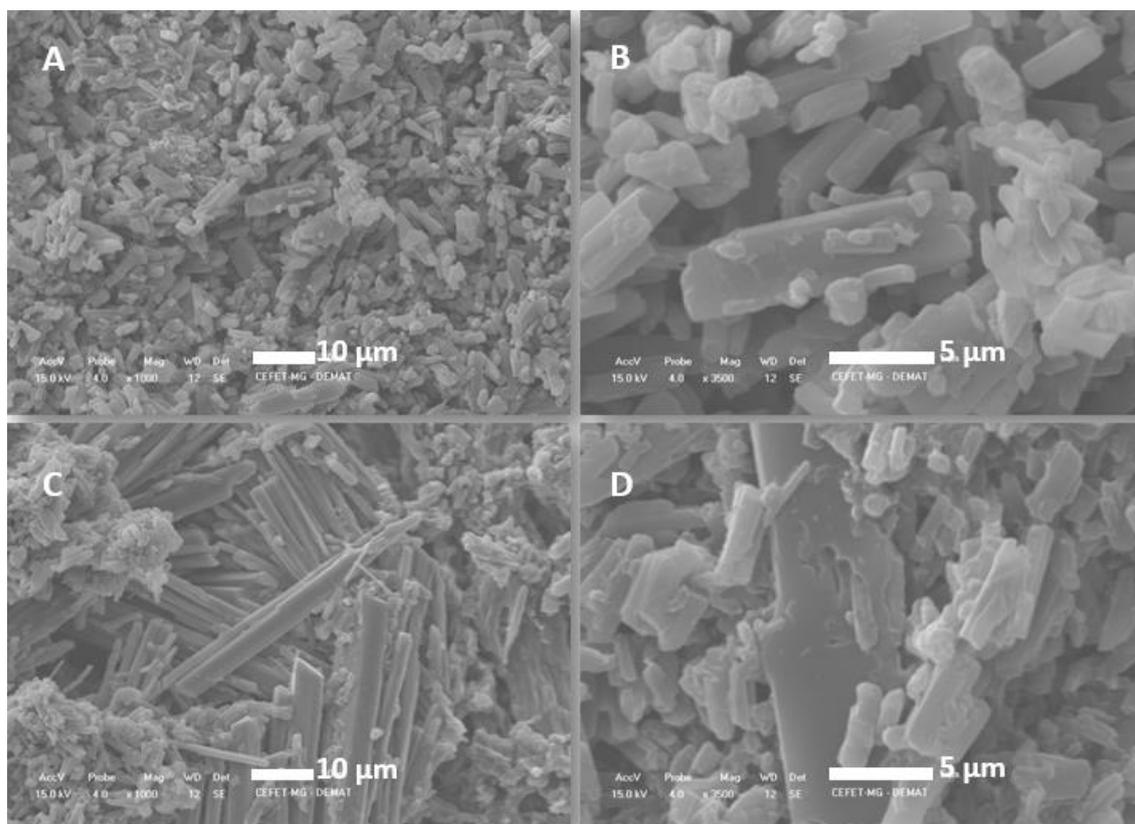
Como todas as caracterizações corroboram na semelhança dos materiais, acredita-se que a MOF-Fe/AT<sub>obt</sub> apresenta alguma impureza estável até 900 °C, o que aumentou a quantidade residual da curva TG. Um tratamento de lavagem com diversos solventes será realizado e a análise repetida.

Após todas as caracterizações realizadas para o ácido tereftálico e os catalisadores sintetizados (MOF-Fe/AT<sub>obt</sub> e MOF-Fe/AT<sub>com</sub>) verificou-se que houve a formação dos

catalisadores. Além disso, foi possível identificar uma similaridade entre os catalisadores independentemente da origem do seu ligante ( $AT_{obt}$  e  $AT_{com}$ ), mesmo que eles possuam tamanhos de partículas diferentes.

#### 6.1.4 Microscopia Eletrônica de Varredura – MEV

A Figura 49 mostra imagens MEV para a  $MOF-Fe/AT_{com}$  (Figura 49-A e 49-B) e  $MOF-Fe/AT_{obt}$  (Figura 49-C e 49-D) em diferentes ampliações.



**Figura 49.** Imagens obtidas através da MEV para os catalisadores  $MOF-Fe/AT_{com}$  (A e B) e  $MOF-Fe/AT_{obt}$  (C e D) em diferentes ampliações.

Ao comparar as imagens obtidas para o  $MOF-Fe/AT_{com}$  e  $MOF-Fe/AT_{obt}$  percebe-se que ambos os materiais possuem com características uma superfície heterogênea, regular, com partículas de diferentes tamanhos, porém, como o mesmo formato de agulha. Pode-se inferir que os diferentes tamanhos obtidos nas imagens se deve a quebra dos grãos e que não houve a formação de óxido de ferro, pois os catalisadores sintetizados não possuem superfície irregular e porosa como os óxidos.

Através das caracterizações apresentadas nesse capítulo pode-se concluir que os dois materiais sintetizados possuem característica semelhantes podendo ser considerados

o mesmo material. Portanto, para as aplicações da MOF como catalisador, as MOF`s foram nomeadas apenas como MOF-Fe/AT.

## **Capítulo 7.**

# **Aplicação das MOF`s à base de Ferro e Ácido Tereftálico como Catalisadores**

## **7.1 Aplicação das MOF`s à base de Ferro como Catalisadores**

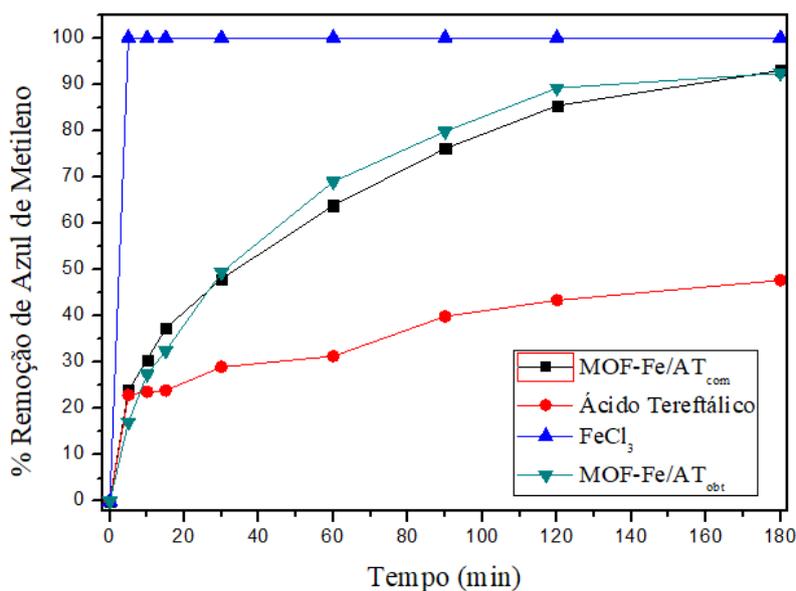
Após a síntese e caracterização dos materiais produzidos à base de ferro com ácido tereftálico obtido do PET e com o ácido tereftálico comercial, eles foram aplicados como catalisadores em reações de oxidação de contaminantes orgânicos.

Inicialmente as MOF`s foram testados em reações de oxidação de contaminantes em fase aquosa utilizando o azul de metileno como molécula modelo de contaminante têxtil. Posteriormente, testes de oxidação de contaminantes em meio orgânico foram realizados em reações de oxidação de dibenzotiofeno e quinolina em diferentes condições reacionais. O dibenzotiofeno e a quinolina foram utilizados como moléculas modelo de contaminantes de compostos sulfurados e nitrogenados do petróleo, respectivamente.

### **7.1.1 Oxidação de Contaminantes Orgânicos em Meio Aquoso**

Para identificar o comportamento catalítico dos materiais sintetizados à base de ferro e ácido tereftálico comercial e obtido através do PET, eles foram submetidos a testes de oxidação de corantes têxteis, na qual utilizou-se o azul de metileno como molécula modelo de corante, em meio aquoso.

A Figura 50 apresenta a cinética de remoção de azul de metileno na presença dos materiais e peróxido de hidrogênio, a temperatura ambiente. De maneira a garantir que os catalisadores sintetizados possuem um melhor potencial catalítico se comparado a seus precursores, o ácido tereftálico e o precursor de ferro utilizado foram submetidos a mesma reação de oxidação.



**Figura 50.** Oxidação do azul de metileno (50 ppm) na presença do MOF-Fe/AT<sub>com</sub> e MOF-Fe/AT<sub>obt</sub> (30 mg) e 300 µL de peróxido de hidrogênio, a temperatura ambiente.

Observa-se que a MOF-Fe/AT<sub>com</sub> e a MOF-Fe/AT<sub>obt</sub> conseguiram remover 93% da solução de azul de metileno no decorrer do tempo reacional (180 minutos), enquanto seus precursores removeram 45% (ácido tereftálico) e 100% (FeCl<sub>3</sub>) (Figura 50) evidenciando que a capacidade catalítica de seus precursores é totalmente diferente dos catalisadores sintetizados.

Os dois catalisadores sintetizados neste trabalho possuem ótimas porcentagens de remoção do azul de metileno em solução aquosa. Comparando a cinética de reação do MOF-Fe/AT<sub>com</sub> e o MOF-Fe/AT<sub>obt</sub> observou-se que os dois catalisadores possuem praticamente a mesma velocidade de reação ao longo do tempo reacional.

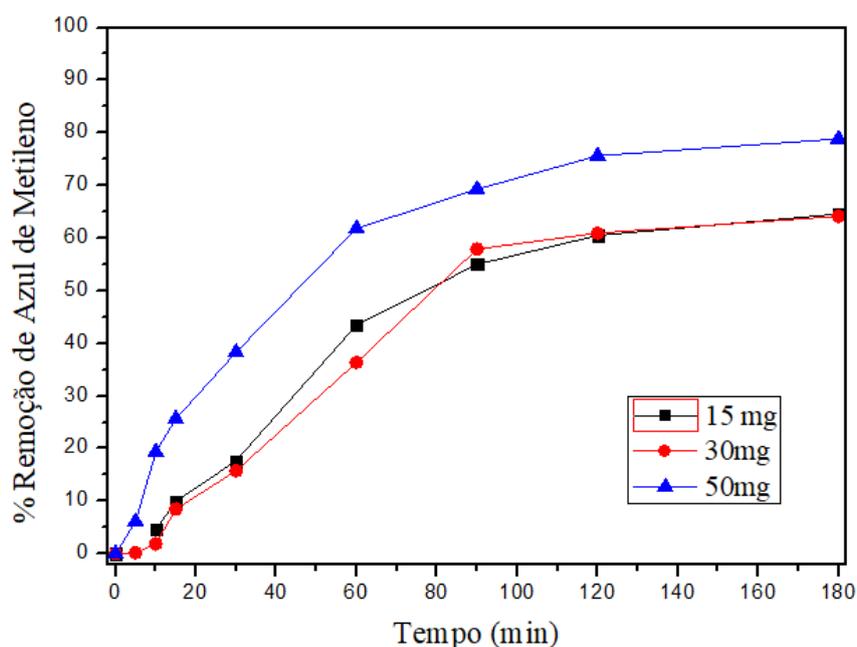
A porcentagem superior a 92% de remoção de corante em solução aquosa atingida pela MOF-Fe/AT<sub>com</sub> e a MOF-Fe/AT<sub>obt</sub> neste trabalho, supera a remoção de outros catalisadores baseados em compostos de coordenação já sintetizados de acordo com outras literaturas publicadas<sup>134,135</sup>. Isso mostra que a diferença entre o tamanho de partícula das MOF's não influenciou o resultado final do experimento.

A fim de avaliar a influência da massa do catalisador na capacidade de remoção do azul de metileno, o MOF-Fe/AT<sub>com</sub> foi aplicado na reação de oxidação de AM utilizando 15, 30 e 50 mg de catalisador.

A Figura 51 mostra a cinética de oxidação de AM na presença de MOF-Fe/AT<sub>com</sub> e peróxido de hidrogênio nas três massas distintas. Ao comparar os testes referentes as

massas de 15 e 30 mg observa-se que as duas massas aplicadas na reação de oxidação de AM possuem praticamente o mesmo comportamento e a mesma porcentagem de remoção de AM ao final do tempo reacional (65%).

No entanto para a massa de 50 mg, a porcentagem de remoção ao final do tempo reacional de 180 minutos é diferente quando comparada com a remoção das massas de 15 e 30 mg. Sendo assim, pode-se afirmar que quanto maior a massa empregada na reação de oxidação de azul de metileno, maior a porcentagem de remoção do corante.



**Figura 51.** Oxidação do azul de metileno na presença de diferentes massas de MOF-Fe/AT<sub>com</sub> e 300 µL de peróxido de hidrogênio à temperatura ambiente.

Estudou-se o mecanismo de degradação do corante AM utilizando-se o ESI (+)-MS (espectrometria de massas com ionização por eletrospray no modo positivo) das soluções padrão de AM e as alíquotas após 180 minutos de análise para o precursor de ferro (FeCl<sub>3</sub>) e para o material MOF-Fe/AT<sub>com</sub>, os resultados podem ser observados na Figura 52.

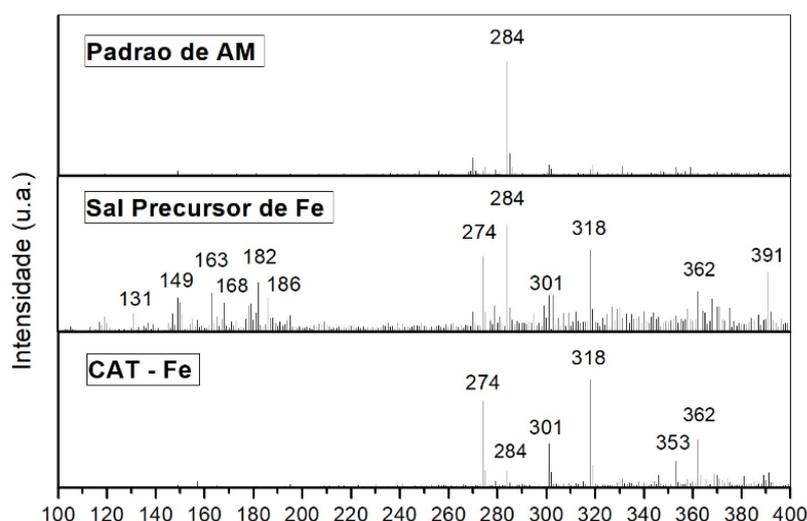
Observando os espectros de ESI-MS, nota-se que o espectro do padrão de azul de metileno possui apenas um pico de razão  $m/z = 284$ . No entanto, comparando-se os espectros do azul de metileno e do sal precursor de ferro utilizado para a síntese dos catalisadores, observa-se a presença de novos picos de razão  $m/z$  diferentes de 284

demonstrando assim, que o sal precursor de ferro utilizado também conseguiu oxidar parte do corante (Figura 52).

Observam-se picos de maior intensidade em razão  $m/z$  131, 149, 163, 168, 182, 186, 274, 301, 318, 362 e 39. Porém observa-se que o pico majoritário é o de razão  $m/z = 284$ , na qual está relacionado à molécula de AM.

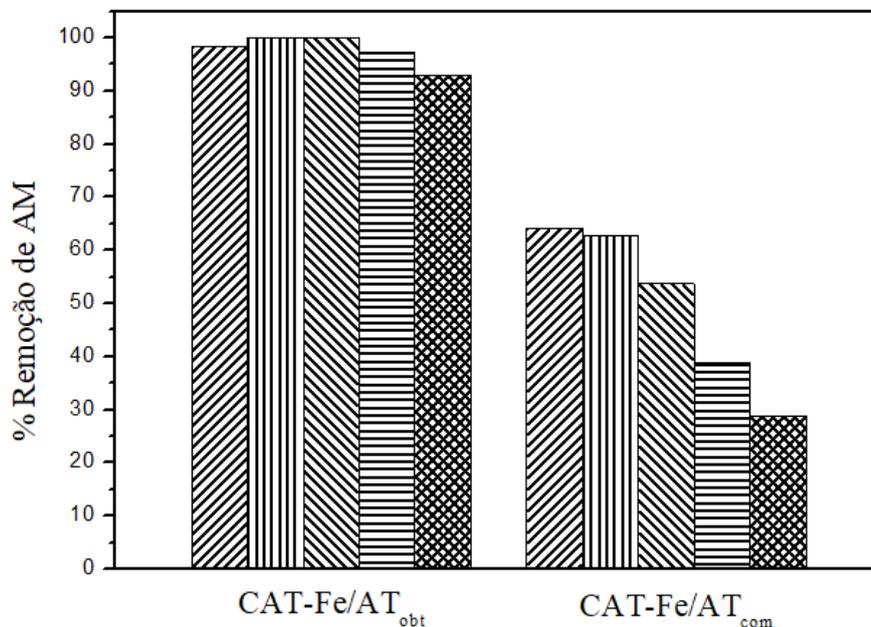
No entanto, ao comparar o espectro de ESI-MS do padrão de azul de metileno e o espectro da reação com a MOF-Fe/AT<sub>com</sub>, observa-se que diferentemente do seu sal precursor, o catalisador empregado consegue remover de maneira significativa o azul de metileno, uma vez que o pico de razão  $m/z$  igual a 284 praticamente não é detectável (Figura 52). Observa-se ainda a presença de picos de  $m/z$  de maior intensidade em 274, 284, 301, 318, 353 e 362, mas observa-se picos de massas distintas para o precursor de ferro, o que pode sugerir que o mecanismo de degradação para os dois materiais segue rotas diferentes.

Como o sinal de  $m/z$  284 quase não é detectável, no espectro da MOF-Fe/AT<sub>com</sub>, pode-se concluir que na presença do MOF-Fe/AT<sub>com</sub> o AM é degradado quase em sua totalidade e observa-se a formação de moléculas mais oxidadas. Apesar da cinética de oxidação do sal precursor indicar maior remoção de AM, observa-se que o pico majoritário ainda é o de  $m/z=284$ , sendo assim, a MOF apresenta maior capacidade catalítica frente ao seu precursor.



**Figura 52.** ESI para o padrão de azul de metileno e para o produto do processo de oxidação gerado após 180 min do MOF-Fe/AT<sub>com</sub> e FeCl<sub>3</sub> com 300  $\mu$ L de peróxido de hidrogênio à temperatura ambiente.

De modo a verificar a estabilidade catalítica do MOF-Fe/AT<sub>com</sub> e do MOF-Fe/AT<sub>obt</sub>, elas foram submetidas a cinco ciclos catalíticos na qual 30 mg do catalisador foram adicionados à solução aquosa de azul de metileno (Figura 53).



**Figura 53.** Teste de estabilidade do MOF-Fe/AT<sub>com</sub> e do MOF-Fe/AT<sub>obt</sub> em Azul de Metileno e 300  $\mu$ L de peróxido de hidrogênio à temperatura ambiente.

O MOF-Fe/AT<sub>obt</sub> obteve uma porcentagem de remoção de 98, 100, 100, 97 e 93% nesta ordem para os cinco ciclos catalíticos, enquanto o MOF-Fe/AT<sub>com</sub> obteve uma porcentagem de remoção de 64, 63, 54, 39 e 29% nesta ordem para os cinco ciclos catalíticos na qual foi empregado (Figura 53).

Comparando os dois catalisadores, o catalisador sintetizado com o ácido tereftálico obtido do PET (MOF-Fe/AT<sub>obt</sub>) foi o que obteve as menores variações e as maiores porcentagens de remoção decorrentes das perdas de atividade catalítica a cada ciclo.

Após o término do 5º reuso, a porcentagem de remoção do corante em solução para a MOF-Fe/AT<sub>obt</sub> atingiram valores máximos de 100% (Figura 53), ou seja, as atividades dos catalisadores sintetizados permaneceram praticamente inalterados mesmo após algumas perdas decorrentes do processo. Em comparação a outros catalisadores publicados na literatura<sup>136,137</sup> esse resultado indica que esses materiais são bastantes estáveis e podem ser utilizados em vários ciclos catalíticos.

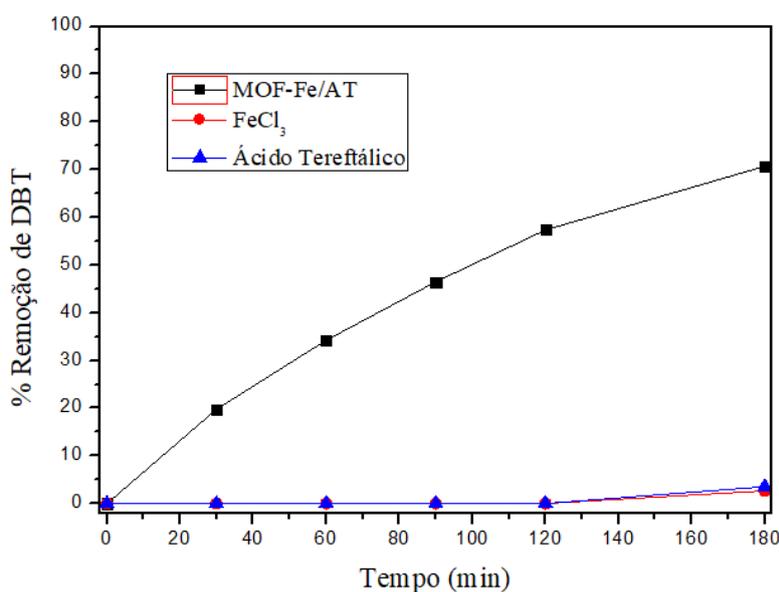
## 7.1.2 Oxidação de Contaminantes Orgânicos em Meio Orgânico

Após a caracterização e a aplicação dos catalisadores MOF-Fe/AT<sub>com</sub> e do MOF-Fe/AT<sub>obt</sub> sintetizados, foi possível concluir que os dois catalisadores são praticamente iguais. Sendo assim, prosseguiu-se com as aplicações em meio orgânico com a nomenclatura MOF-Fe/AT.

### 7.1.2.1 Oxidação do Dibenzotiofeno – DBT

A atividade catalítica do catalisador sintetizado à base de ferro e ácido tereftálico em reações de oxidação de compostos sulfurados foi estudada a fim de avaliar a atividade desses materiais em meio oleoso. A Figura 54 mostra a cinética de oxidação de dibenzotiofeno, utilizado como molécula modelo de compostos sulfurados do petróleo, empregando o MOF-Fe/AT e peróxido de hidrogênio como agente oxidante.

De maneira a garantir que os catalisadores sintetizados possuam um melhor potencial catalítico se comparado a seus precursores, o ácido tereftálico e o precursor de ferro utilizado foram submetidos à mesma reação de oxidação proposta aos catalisadores.



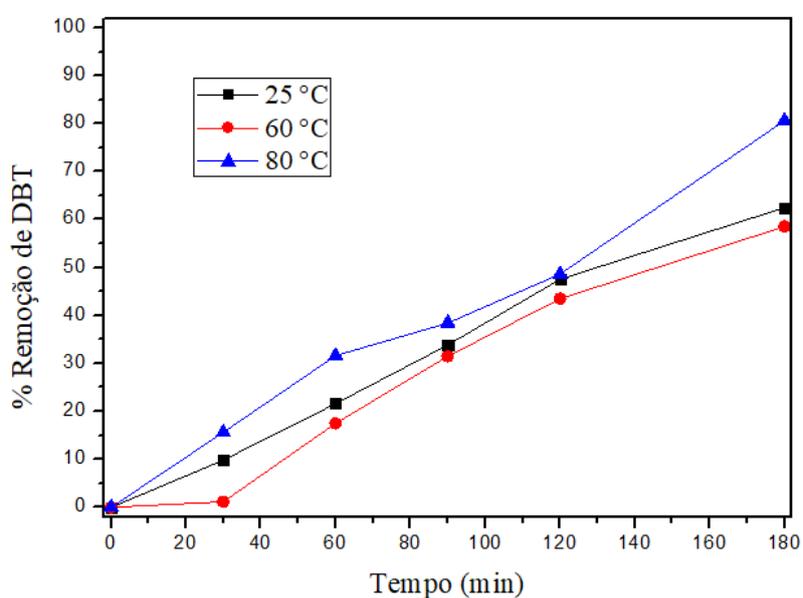
**Figura 54.** Oxidação do dibenzotiofeno na presença do MOF-Fe/AT (30mg) e seus precursores utilizando 300  $\mu$ L de peróxido de hidrogênio a 60 °C.

Foi possível observar que a MOF-Fe conseguiu remover 70,7% da solução de dibenzotiofeno no decorrer do tempo reacional (180 minutos), enquanto seus precursores removeram cerca de 3% (Figura 54), evidenciando que a capacidade catalítica de seus

precursores sozinhos está aquém da capacidade catalítica dos catalisadores no mesmo tempo reacional aplicado.

Realizou-se o estudo da variação da temperatura e massa do catalisador na remoção de DBT na presença do MOF-Fe/AT. Sendo assim, o catalisador foi aplicado com diferentes massas e em diferentes temperaturas na reação de oxidação do dibenzotiofeno.

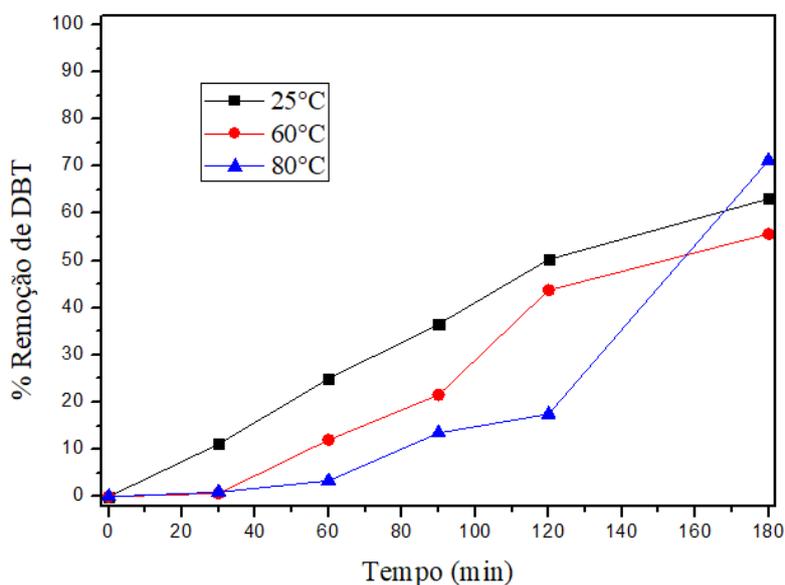
Foram realizadas reações utilizando 15, 30 e 50 mg de catalisador a 25, 60 e 80 °C. Ao submeter 15 mg do catalisador sintetizado à base de ferro e ácido tereftálico a reação de oxidação de dibenzotiofeno nas temperaturas de 25, 60 e 80 °C, foi possível obter uma porcentagem de remoção de 62, 59 e 81%, respectivamente (Figura 55).



**Figura 55.** Oxidação de DBT utilizando 15 mg da MOF de ferro com ácido tereftálico nas temperaturas de 25, 60 e 80 °C.

Para a massa de 15 mg aplicada na reação de oxidação de DBT, a variação da temperatura de 25 °C para 60 °C não obteve um efeito significativo em relação a porcentagem de remoção de DBT da solução, no entanto, ao aumentar a temperatura de 60 °C para 80 °C a melhora na porcentagem de remoção de DBT torna-se significativa, ou seja, aplicando a massa de 15 mg as temperaturas mais elevadas melhoram a porcentagem de remoção de ao final do tempo reacional.

Ao adicionar 30 mg do catalisador sintetizado a base de ferro e ácido tereftálico na reação de oxidação de dibenzotiofeno nas temperaturas de 25, 60 e 80 °C, foi possível obter uma porcentagem de remoção de 63, 56 e 71%, respectivamente (Figura 56).

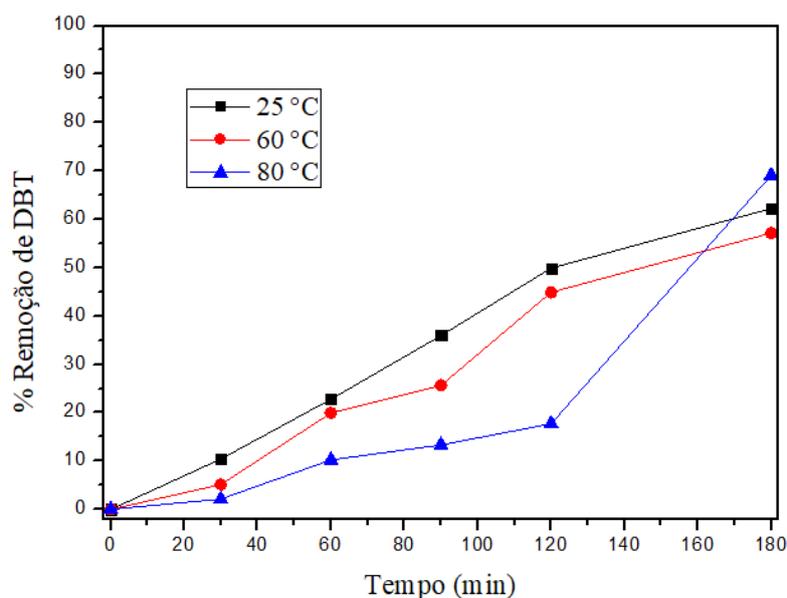


**Figura 56.** Oxidação de DBT utilizando 30 mg da MOF de ferro com ácido tereftálico nas temperaturas de 25, 60 e 80°C.

Para a massa de 30 mg aplicada na reação de oxidação de DBT, a variação da temperatura obteve um efeito significativo em relação a porcentagem de remoção de DBT da solução, no entanto, as porcentagens de remoção permaneceram equidistantes uma da outra.

A temperatura de 80 °C obteve um salto surpreendente em relação a porcentagem de remoção no último ponto da curva. Isso pode nos mostrar que para esta temperatura empregando a massa de 30 mg de catalisador o tempo final estipulado pode ter sido inferior ao necessário, ou seja, um maior tempo reacional poderia ter melhorado ainda mais a porcentagem de remoção de DBT da solução.

Ao incorporar 50 mg do catalisador sintetizado à base de ferro e ácido tereftálico na reação de oxidação de dibenzotiofeno nas temperaturas de 25, 60 e 80 °C, foi possível obter uma porcentagem de remoção de 62, 58 e 69%, respectivamente (Figura 57).



**Figura 57.** Oxidação de DBT utilizando 50 mg da MOF de ferro com ácido tereftálico nas temperaturas de 25, 60 e 80 °C.

Para a massa de 50 mg aplicada na reação de oxidação de DBT, a variação da temperatura obteve um resultado muito similar a reação de oxidação aplicando 30 mg de catalisador em todas as temperaturas aplicadas.

Ao comparar todos os gráficos das Figuras 55, 56 e 57 foi possível observar que independentemente da massa adicionada à reação de oxidação, a temperatura que alcança uma melhor porcentagem de remoção de dibenzotiofeno foi a de 80 °C, seguida pela temperatura de 25 e 60 °C respectivamente.

**Tabela 7.** Porcentagens de remoção de DBT para as diferentes condições reacionais empregadas.

Massa	Porcentagem de Remoção (%)		
	25 °C	60 °C	80 °C
15 mg	62	59	81
30 mg	63	56	71
50 mg	62	58	69

Fonte: Autor.

Analisando a Tabela 7 verificou-se que na temperatura de 25 e 60 °C a variação da massa de catalisador aplicado não acarreta melhorias na porcentagem de remoção de DBT, ou seja, as três massas obtiveram a praticamente a mesma porcentagem de remoção. A temperatura de 80 °C foi a que obteve uma variação significativa na porcentagem de remoção ao variar as massas de catalisador empregadas na reação de oxidação de DBT.

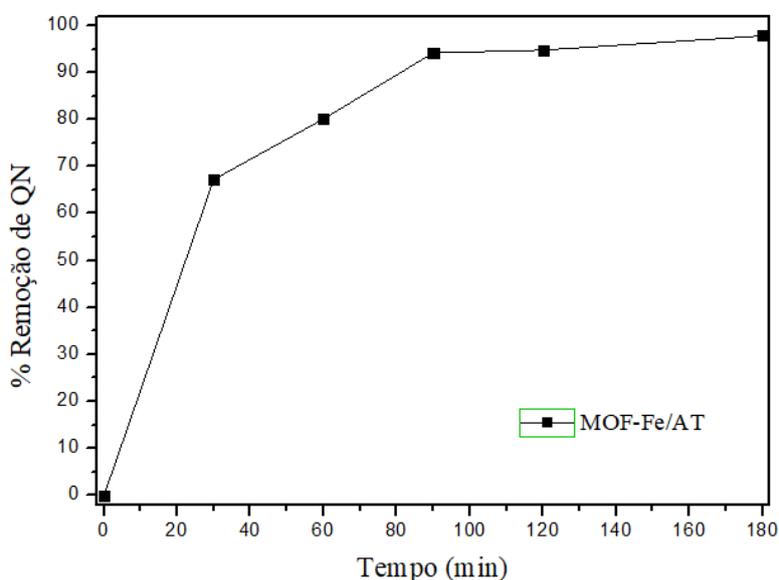
Sendo assim, a variação da massa só obteve uma influência positiva quando aplicada uma elevada temperatura.

Ao comparar a porcentagem de remoção de dibenzotiofeno do catalisador sintetizado neste trabalho com outros trabalhos já publicados<sup>127,138,139</sup>, conclui-se que o MOF-Fe/AT possui uma excelente capacidade catalítica aplicada a remoção de compostos sulfurados, já que o dibenzotiofeno é o composto sulfurado que possui a maior complexidade a ser removido das soluções.

### 7.1.2.2 Oxidação da Quinolina – QN

A atividade catalítica do material sintetizado à base de ferro e ácido tereftálico em reações de oxidação de compostos nitrogenados foi estudada através de testes de oxidação de quinolina (QN).

A Figura 58 mostra a cinética de oxidação de quinolina, utilizado como molécula modelo de compostos nitrogenados do petróleo, empregando a MOF- Fe/AT e peróxido de hidrogênio.

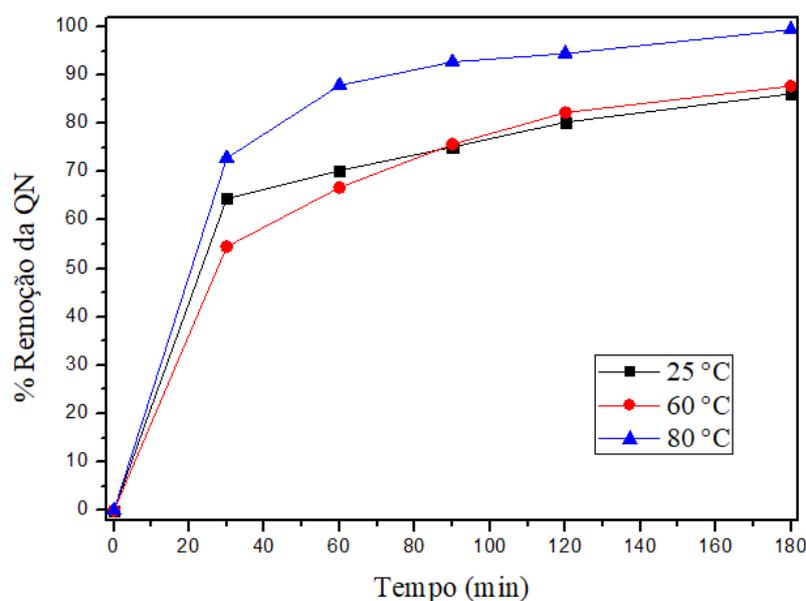


**Figura 58.** Oxidação de Quinolina na presença do MOF-Fe/AT (30mg) utilizando 300  $\mu$ L de peróxido de hidrogênio a 60 °C.

Foi possível observar que o MOF-Fe/AT conseguiu remover 98% da solução de quinolina no decorrer do tempo reacional de 180 minutos. Uma vez que os precursores da MOF não apresentaram ou apresentaram baixa atividade nas outras reações de oxidação, na reação de oxidação de QN eles não foram testados.

Realizou-se o estudo da variação da temperatura e massa do catalisador na remoção de QN na presença do MOF-Fe/AT. Sendo assim, o catalisador foi aplicado com diferentes massas e em diferentes temperaturas na reação de oxidação da quinolina.

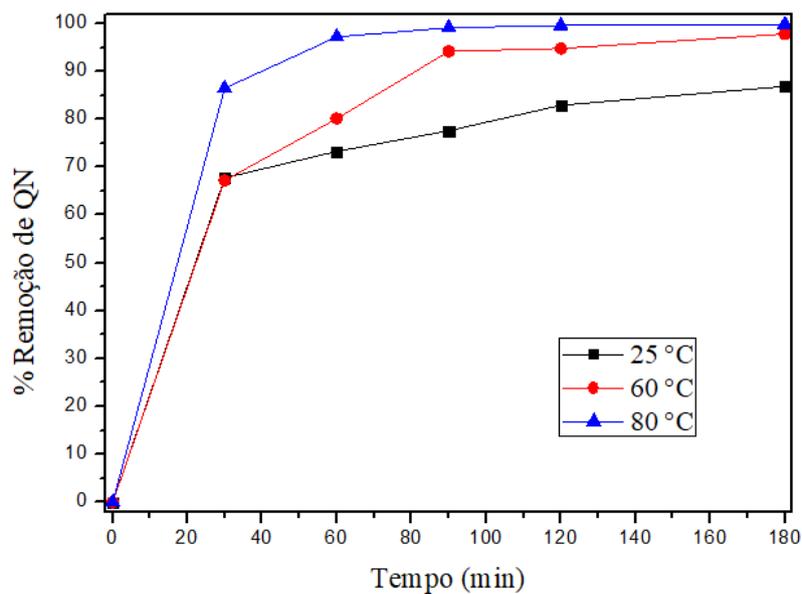
Foram realizadas reações utilizando 15, 30 e 50 mg de catalisador a 25, 60 e 80 °C. Ao submeter 15 mg do catalisador sintetizado à base de ferro e ácido tereftálico a reação de oxidação de quinolina nas temperaturas de 25, 60 e 80°C, foi possível obter uma porcentagem de remoção de 86, 88 e 99%, respectivamente (Figura 59).



**Figura 59.** Oxidação de QN na presença de 15 mg do MOF-Fe/AT nas temperaturas de 25, 60 e 80 °C utilizando 300µL de peróxido.

Para a massa de 15 mg aplicada na reação de oxidação de QN, a variação da temperatura só obteve um efeito significativo em relação à porcentagem de remoção de QN da solução para a temperatura de 80 °C, ou seja, aplicando a massa de 15 mg na temperatura de 80° C a porcentagem de remoção de QN aumenta em comparação as temperaturas de 25 e 60 °C ao final do tempo reacional.

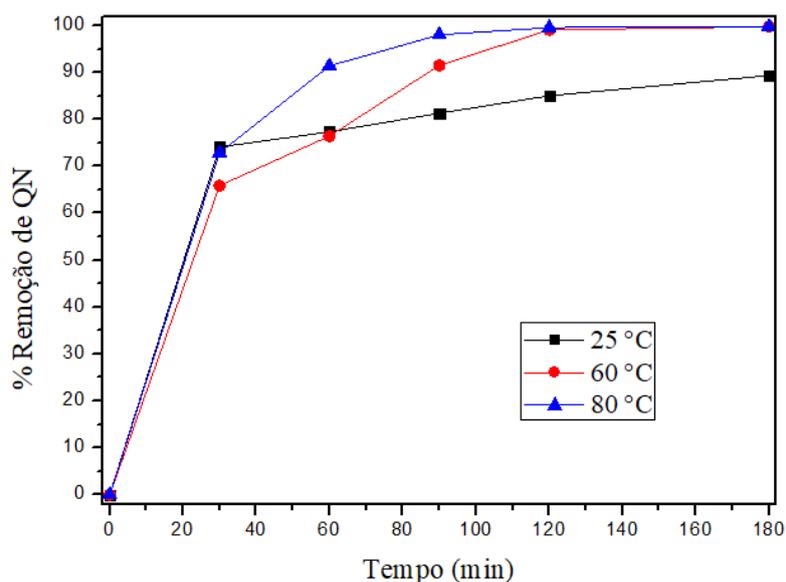
Ao adicionar 30 mg do catalisador sintetizado à base de ferro e ácido tereftálico na reação de oxidação da quinolina nas temperaturas de 25, 60 e 80 °C, foi possível obter uma porcentagem de remoção de 86, 98 e 99%, respectivamente (Figura 60).



**Figura 60.** Oxidação de QN na presença de 30 mg do MOF-Fe/AT nas temperaturas de 25, 60 e 80 °C utilizando 300µL de peróxido.

Para a massa de 30 mg aplicada na reação de oxidação de QN, a variação da temperatura promoveu um aumento na porcentagem de remoção de QN da solução, no entanto, para as temperaturas de 60 e 80 °C essa variação se tornou insignificante quando comparada a temperatura de 25 °C.

As reações de oxidação de QN utilizando 50 mg do catalisador sintetizado à base de ferro e ácido tereftálico na reação de oxidação da quinolina nas temperaturas de 25, 60 e 80°C, foi possível obter uma porcentagem de remoção de 89, 99 e 99%, respectivamente (Figura 61).



**Figura 61.** Oxidação de QN na presença de 50 mg do MOF-Fe/AT nas temperaturas de 25, 60 e 80 °C utilizando 300µL de peróxido.

Para a massa de 50 mg aplicada na reação de oxidação de QN, a variação da temperatura obteve um resultado muito similar a reação de oxidação aplicando 30 mg de catalisador em todas as temperaturas aplicadas.

Comparando todos os gráficos das Figuras 59, 60 e 61 foi possível observar que independentemente da massa adicionada a reação de oxidação, a temperatura que alcança uma melhor porcentagem de remoção de quinolina foi a de 80 °C, seguida pela temperatura de 60 e 25 °C respectivamente.

**Tabela 8.** Porcentagens de remoção de QN para as diferentes condições reacionais empregadas.

Massa	Porcentagem de Remoção (%)		
	25 °C	60 °C	80 °C
15 mg	86	88	99
30 mg	86	98	99
50 mg	89	99	99

**Fonte:** Autor.

Analisando a Tabela 8 verificou-se que nas temperaturas de 25 e 80 °C a variação da massa de catalisador aplicado não acarreta melhorias na porcentagem de remoção de QN, ou seja, as três massas aplicadas obtiveram praticamente a mesma porcentagem de remoção nas temperaturas de 25 e 80 °C.

Observando a temperatura de 60 °C, percebe-se que há uma variação na remoção de QN considerável ao variar a massa aplicada de 15 mg para 30 mg, igualando-se a porcentagem de remoção de QN aplicando maiores temperaturas.

Sendo assim, após analisar os dados da Tabela 8, a melhor condição para remoção de QN na reação de oxidação em meio orgânico foi aplicando 80 °C independentemente da massa aplicada.

Ao comparar a porcentagem de remoção de quinolina do catalisador sintetizado neste trabalho com outros trabalhos já publicados<sup>21,130,131</sup>, pode-se dizer que o MOF-Fe/AT possui uma excelente capacidade catalítica aplicada a remoção de compostos nitrogenados do petróleo.

# **Capítulo 8.**

## **Conclusões**

Neste trabalho foram sintetizadas quatro MOF's, duas à base de nióbio e ácido tereftálico comercial (MOF-Nb/AT<sub>com</sub>) e do obtido através da hidrólise do PET (MOF-Nb/AT<sub>obt</sub>) e duas à base de ferro e ácido tereftálico comercial (MOF-Fe/AT<sub>com</sub>) e obtido através da hidrólise do PET (MOF-Fe/AT<sub>obt</sub>) e foram utilizadas como catalisadores na remoção contaminantes do petróleo como compostos sulfurados e nitrogenados.

Através da espectroscopia de absorção na região do infravermelho e da análise termogravimétrica do ácido tereftálico obtido do PET em comparação com o ácido tereftálico comercial (Aldrich<sup>®</sup>) foi possível verificar que a extração de ácido tereftálico através da hidrólise básica do PET foi realizada com sucesso.

A MOF-Nb/AT<sub>com</sub> e a MOF-Nb/AT<sub>obt</sub> foram caracterizadas através das técnicas de IV, DRX, TG, CHN, BET e MEV. Enquanto que a MOF-Fe/AT<sub>com</sub> e a MOF-Fe/AT<sub>obt</sub> foram caracterizadas até o momento através das técnicas de IV, DRX, TG e MEV. Após tais caracterizações foi possível concluir que independentemente do ácido tereftálico utilizado na síntese das MOF's elas não possuem nenhuma diferença de composição entre si.

Sendo assim, após as caracterizações realizadas das MOF's e sua aplicação em contaminantes orgânicos em meio aquoso, foi possível dizer que independentemente da origem do ácido tereftálico empregado na síntese os catalisadores sintetizados possuem características muito semelhantes.

Inicialmente realizou-se testes de oxidação de corante utilizando o azul de metileno para identificar a atividade catalítica dos materiais em meio aquoso. Todos os materiais se mostraram ativos e obtiveram uma percentagem de remoção acima de 92%.

Testes variando a temperatura, a massa e o volume de peróxido de hidrogênio foram aplicadas ao MOF-Nb através do planejamento experimental 2<sup>3</sup> nas reações de oxidação de dibenzotiofeno e quinolina.

Após realizar o planejamento experimental e conseguir aplicar os resultados obtidos para otimizar a oxidação de DBT e QN observou-se que a melhor condição aplicada para a remoção de DBT foi utilizando a massa de 15 mg de MOF-Nb/AT, 470 µL de peróxido de hidrogênio e a temperatura de 80 °C. Para a remoção de QN a melhor condição aplicada foi utilizando a massa de 50 mg de MOF-Nb/AT, 470 µL de peróxido de hidrogênio e a temperatura de 25 °C.

Para o MOF-Fe/AT foram aplicados testes variando a massa dos catalisadores e a temperatura do sistema reacional. A melhor condição para a remoção de DBT e QN, utilizando o MOF-Fe/AT na reação de oxidação em meio orgânico foi aplicando 80 °C independentemente da massa aplicada.

Para um melhor conhecimento acerca das MOF`s sintetizadas (MOF-Nb/AT e MOF-Fe/AT) deve-se realizar mais caracterizações e aplicar novos planejamentos experimentais até a obtenção de uma superfície resposta bem específica, ou seja, obtendo apenas uma resposta quanto as quantidades a serem aplicadas de cada variável analisada. Com isso, conseguir as melhores porcentagens de remoção para os contaminantes sulfurados e nitrogenados do petróleo.

De modo geral as MOF`s sintetizadas para atuarem como catalisadores tiveram um grande sucesso quando aplicadas na remoção de contaminantes sulfurados e nitrogenados do petróleo, quando comparados com a literatura. Sendo assim, a MOF-Nb/AT e a MOF-Fe/AT são materiais promissores na área da catálise.

## **Referências Bibliográficas**

- (1) Agência Nacional de Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis – ANP  
<http://www.anp.gov.br/precos-e-defesa/2-uncategorised/709-petroleo-e-derivados>  
(accessed Feb 19, 2019).
- (2) Mambrini, R. V.; Saldanha, A. L. M.; Ardisson, J. D.; Araujo, M. H.; Moura, F. C. C. Adsorption of Sulfur and Nitrogen Compounds on Hydrophobic Bentonite. *Appl. Clay Sci.* **2013**.
- (3) Agência Nacional do Petróleo Gás Natural e Biocombustíveis (ANP). Yearly Brazilian Statistics of Oil, Natural Gas and Biofuels: 2018. **2018**, 265.
- (4) Thomas, J. E. *Fundamentos de Engenharia de Petróleo*, 2ª edição.; Interciencia, 2004.
- (5) Farias Robson. *Introdução à Química Do Petróleo*, 1ª edição.; Ciência Moderna, 2009.
- (6) Ross, M. L. *A Maldição Do Petróleo*, 1ª Edição.; Citadel, 2015.
- (7) Alirio Carrillo, J.; Milena Corredor, L. Upgrading of Heavy Crude Oils: Castilla. *FUEL Process. Technol.* **2013**, 109, 156–162.
- (8) Vasconcellos, P. C.; Balasubramanian, R.; Bruns, R. E.; Sanchez-Ccoyllo, O.; Andrade, M. F.; Flues, M. Water-Soluble Ions and Trace Metals in Airborne Particles Over Urban Areas of the State of São Paulo, Brazil: Influences of Local Sources and Long Range Transport. *Water. Air. Soil Pollut.* **2007**, 186 (1), 63–73.
- (9) Ma, X.; Zhou, A.; Song, C. A Novel Method for Oxidative Desulfurization of Liquid Hydrocarbon Fuels Based on Catalytic Oxidation Using Molecular Oxygen Coupled with Selective Adsorption. *Catal. Today* **2007**.
- (10) Malvesti, Ivaro L.; Mignoni, M. L.; Scherer, R. P.; Penha, F. G.; Pergher, S. B. C. Estudo Da Adsorção de Compostos Sulfurados Empregando Zeólitas Contendo Zinco. *Quim. Nova* **2009**.
- (11) Riazi, M. R. *Characterization And Properties Of Petroleum Fractions*; Astm Intl, 2005.
- (12) Fahim, M.; Al-Sahhaf, T.; Elkilani, A. *Fundamentals of Petroleum Refining*;

Elsevier Science, 2010.

- (13) Agência Nacional do Petróleo. No ANP aprova abastecimento com Diesel de baixo teor de enxofre a partir de janeiro de 2012  
<http://www.brasil.gov.br/noticias/infraestrutura/2011/12/anp-aprova-abastecimento-com-diesel-de-baixo-teor-de-enxofre-a-partir-de-janeiro-de-2012>  
(accessed Mar 30, 2019).
- (14) Agência Nacional do Petróleo. Brasil terá gasolina com baixo teor de enxofre a partir de 2014, diz ANP <http://www.brasil.gov.br/economia-e-emprego/2013/12/brasil-tera-gasolina-com-baixo-teor-de-enxofre-a-partir-de-2014-diz-anp>.
- (15) Martins, A. R.; Cunha, I. T.; Oliveira, A. A. S.; Moura, F. C. C. Highly Ordered Spherical SBA-15 Catalysts for the Removal of Contaminants from the Oil Industry. *Chem. Eng. J.* **2017**.
- (16) Barbosa, F. A.; Santos, A. C. B. Dos; Silva, M. I. P. Da; Stumbo, A. M. Resistance to Poisoning by Nitrogen Compounds of NiMo/Al-MCM-41 Hydrocracking Catalysts. In *Catalysis Today*; 2004.
- (17) Choi, K. H.; Korai, Y.; Mochida, I.; Ryu, J. W.; Min, W. Impact of Removal Extent of Nitrogen Species in Gas Oil on Its HDS Performance: An Efficient Approach to Its Ultra Deep Desulfurization. *Appl. Catal. B Environ.* **2004**.
- (18) Sadeghbeigi, R. *Fluid Catalytic Cracking Handbook – An Expert Guide to the Practical Operation, Design and Optimization of FCC Units*; Elsevier: Amsterdam, 2012.
- (19) Shishkova, I. K.; Stratiev, D. S.; Stanulov, K. G. EFFECT OF NITROGEN-CONTAINING COMPOUNDS IN CATALYTIC FEEDSTOCK ON THE COMPOSITION OF GASOLINE. *Chem. Technol. FUELS OILS* **2011**, 47 (1), 34–41.
- (20) MADUREIRA, L. B. . Adsorção Calorimétrica de Quinolina Em Sílica-Alumina a Partir de Soluções Com n-Hexadecano: Estudo Da Cinética e Da Isoterma, Universidade do Estado do Rio de Janeiro, 2012.
- (21) Zhang, Y.; Wang, Y.; Lu, Q.; Zhang, C.; Yan, N.; Zhang, Y.; Rittmann, B. E.

- The Role of Ultrasound-Treated Sludge for Accelerating Quinoline Mono-Oxygenation. *J. Environ. Manage.* **2019**, *233*, 561–566.
- (22) Valverde, I. M.; Paulino, J. F.; Afonso, J. C. Rota Hidrometalúrgica de Recuperação de Molibdênio, Cobalto, Níquel e Alumínio de Catalisadores Gastos de Hidrotratamento Em Meio Ácido. *Quim. Nova* **2008**.
- (23) Castañeda, L. C.; Muñoz, J. A. D.; Ancheyta, J. Current Situation of Emerging Technologies for Upgrading of Heavy Oils. In *Catalysis Today*; 2014.
- (24) Baia, L. V.; Souza, W. C.; De Souza, R. J. F.; Veloso, C. O.; Chiaro, S. S. X.; Figueiredo, M. A. G. Removal of Sulfur and Nitrogen Compounds from Diesel Oil by Adsorption Using Clays as Adsorbents. *Energy and Fuels* **2017**, *31* (11), 11731–11742.
- (25) Graça, I.; Lopes, J. M.; Cerqueira, H. S.; Ribeiro, M. F. Bio-Oils Upgrading for Second Generation Biofuels. *Ind. Eng. Chem. Res.* **2013**, *52* (1), 275–287.
- (26) Oyama, S. T.; Gott, T.; Zhao, H.; Lee, Y. K. Transition Metal Phosphide Hydroprocessing Catalysts: A Review. *Catalysis Today*. 2009.
- (27) Toteva, V.; Georgiev, A.; Topalova, L. Oxidative Desulphurization of Light Cycle Oil. Monitoring by FTIR Spectroscopy. *Fuel Process. Technol.* **2009**.
- (28) Almarri, M.; Song, C.; Ma, X. Adsorptive Denitrogenation of Light Cycle Oil over Modified Carbon-Based Adsorbents. In *ACS National Meeting Book of Abstracts*; 2011.
- (29) Ahmed, I.; Tong, M.; Jun, J. W.; Zhong, C.; Jhung, S. H. Adsorption of Nitrogen-Containing Compounds from Model Fuel over Sulfonated Metal-Organic Framework: Contribution of Hydrogen-Bonding and Acid-Base Interactions in Adsorption. *J. Phys. Chem. C* **2016**.
- (30) Alves, F. C. Estudo Dos Processos de Adsorção Utilizando Argilas Como Adsorventes Para Remoção Do Corante Verde Malaquita., Universidade Federal de Lavras, 2013.
- (31) AL-WAHBI, A. A. M.; DAMMAG, H. A. Q. Removal of Methylene Blue from Aqueous Solutions Using Yemen Bentonite. *Diyala J. Eng. Sci.* **2011**, *4* (1), 30–53.

- (32) Allen, S.; Koumanova, B. *Decolourisation of Water/Wastewater Using Adsorption*; 2005; Vol. 40.
- (33) Yagub, M. T.; Sen, T. K.; Afroze, S.; Ang, H. M. Dye and Its Removal from Aqueous Solution by Adsorption: A Review. *Adv. Colloid Interface Sci.* **2014**, *209*, 172–184.
- (34) César, B.; Salgado, B.; Ionete, M.; Nogueira, C.; Rodrigues, K. A.; Marinho, G. M.; Sampaio, S.; De Brito Buarque, H. L. Decolorization of Synthetic and Laundry Wastewater Containing Indigo and Azo Dyes by the Fenton, Photolytic and UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> Processes Rinaldo Dos Santos Araújo. 1–8.
- (35) Liang, C.; Liu, Y.; Li, K.; Wen, J.; Xing, S.; Ma, Z.; Wu, Y. Heterogeneous Photo-Fenton Degradation of Organic Pollutants with Amorphous Fe-Zn-Oxide/Hydrochar under Visible Light Irradiation. *Sep. Purif. Technol.* **2017**, *188*, 105–111.
- (36) Dehkordi, A. M.; Sobati, M. A.; Nazem, M. A. Oxidative Desulfurization of Non-Hydrotreated Kerosene Using Hydrogen Peroxide and Acetic Acid. *Chinese J. Chem. Eng.* **2009**, *17* (5), 869–874.
- (37) McNamara, N. D.; Hicks, J. C. Chelating Agent-Free, Vapor-Assisted Crystallization Method to Synthesize Hierarchical Microporous/Mesoporous MIL-125 (Ti). *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2015**, *7* (9), 5338–5346.
- (38) Gwada, B.; Ogendi, G.; Makindi, S. M.; Trott, S. Composition of Plastic Waste Discarded by Households and Its Management Approaches. *Glob. J. Environ. Sci. Manag.* **2019**, *5* (1), 83–94.
- (39) Ribeiro Abdo, G. G.; de Faria Sousa, C. A.; Guimaraes, R. C.; Ribas, R. M.; Martins Vieira, A. S.; Menezes, A. D.; Fridman, D. P.; Cruz, E. B. Recent Developments in High Purity Niobium Metal Production at CBMM. In *SCIENCE AND TECHNOLOGY OF INGOT NIOBIUM FOR SUPERCONDUCTING RADIO FREQUENCY APPLICATIONS*; Myneni, GR, Ed.; AIP Conference Proceedings; AMER INST PHYSICS: 2 HUNTINGTON QUADRANGLE, STE 1N01, MELVILLE, NY 11747-4501 USA, 2015; Vol. 1687.
- (40) Di Souza, L. Despolimerização Do Poli (Tereftalato de Etileno) - PET: Efeitos de Tensoativos e Excesso de Solução Alcalina. *Polímeros*. São Carlos- São Paulo

2009, pp 334–341.

- (41) SARMIENTO, S. D. P. Panorama dos Resíduos Sólidos no Brasil 2016: aumento de lixões e redução da coleta. <http://setor3.com.br/panorama-dos-residuos-solidos-no-brasil-2016-aumento-de-lixoes-e-reducao-da-coleta/> (accessed Mar 30, 2019).
- (42) Koolivand, A.; Mazandaranzadeh, H.; Binavapoor, M.; Mohammadtaheri, A.; Saeedi, R. Hazardous and Industrial Waste Composition and Associated Management Activities in Caspian Industrial Park, Iran. *Environ. Nanotechnology, Monit. Manag.* **2017**.
- (43) ABIPET. Resina PET <http://www.abipet.org.br/index.html?method=mostrarInstitucional&id=46> (accessed Mar 30, 2019).
- (44) Vieira, A.; Garcia, J. *A Gestão de Resíduos Sólidos Domésticos No Brasil a Par Da Experiência Internacional*; 2013; Vol. 8.
- (45) CEMPRE. PET <http://www.cempre.org.br/artigo-publicacao/ficha-tecnica/id/8/pet> (accessed Mar 30, 2019).
- (46) IPEA. Relatório de Pesquisa: Diagnostico dos Resíduos Sólidos Urbanos. [http://www.ipea.gov.br/portal/index.php?option=com\\_content&id=17247&Itemid=7](http://www.ipea.gov.br/portal/index.php?option=com_content&id=17247&Itemid=7) (accessed Mar 30, 2019).
- (47) Deleu, W. P. R.; Stassen, I.; Jonckheere, D.; Ameloot, R.; De Vos, D. E. Waste PET (Bottles) as a Resource or Substrate for MOF Synthesis. *J. Mater. Chem. A* **2016**, *4* (24), 9519–9525.
- (48) Romão, Wanderson; Spinacé, Márcia A. S.; Paoli, M.-A. De. Poli(Tereftalato de Etileno), PET: Uma Revisão Sobre Os Processos de Síntese, Mecanismos de Degradação e Sua Reciclagem. *Polímeros* **2009**, *19*, 121–132.
- (49) Mancini, S. D.; Zanin, M. Influência de Meios Reacionais Na Hidrólise de PET Pós-Consumo. *Polímeros* **2005**, *12* (1), 34–40.
- (50) DNPM. Anuário Mineral Brasileiro: Principais Sustâncias Metálicas.
- (51) de Lima, J. M. G. Relatório Técnico 20: Perfil Da Mineração Do Nióbio.

*Ministério Minas E Energ. - Mme* **2010**, 2010, 49.

- (52) Luara de Oliveira Brittes, T.; Araujo, F.; Alves Fecury, A.; de Oliveira, E.; Viana Dendasck, C.; Alberto Gellis de Mattos Dias, C. *Panorama Nacional Do Nióbio Entre Os Anos de 2010 a 2014*; 2018; Vol. 08.
- (53) JUNIOR, R. F. P. Nióbio  
[https://sistemas.dnpm.gov.br/publicacao/mostra\\_imagem.asp?IDBancoArquivoArquivo=3976](https://sistemas.dnpm.gov.br/publicacao/mostra_imagem.asp?IDBancoArquivoArquivo=3976) (accessed Feb 22, 2019).
- (54) Silva, J.; Sousa Meira, L.; Penha Silva, R. *CARACTERIZAÇÃO MINERALÓGICA EM MINÉRIO DE TÂNTALO E NIÓBIO DE PORTO GRANDE - AP*; 2014; Vol. 3.
- (55) Alves, A. R.; Coutinho, A. dos R. Life Cycle Assessment of Niobium: A Mining and Production Case Study in Brazil. *Miner. Eng.* **2019**, 132, 275–283.
- (56) Jansto, G. S. The Integration of Process and Product Metallurgy in Niobium Bearing Steels. *Metals* . 2018.
- (57) Bernardo-Gusmão, K.; Pergher, S. B. C.; Dos Santos, E. N. Um Panorama Da Catálise No Brasil Nos Últimos 40 Anos. *Quim. Nova* **2017**, 40 (6), 650–655.
- (58) CBMM. Sobre a CBMM <https://www.cbmm.com/pt/Partner-with-CBMM/Our-Company/About-CBMM> (accessed Feb 17, 2019).
- (59) SANTOS, L. C.; RIBEIRO, M. E. A.; VASCONCELLOS, K. A.; ALVARENGA, R. F. S.; SOUZA, S. D. C. *Nióbio: Caracterização e Análise Do Padrão de Concorrência Do Mercado Através Do Modelo CED Adaptado.*; 2017.
- (60) Siddiki, S. M. A. H.; Rashed, M. N.; Ali, M. A.; Toyao, T.; Hirunsit, P.; Ehara, M.; Shimizu, K. Lewis Acid Catalysis of Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> for Reactions of Carboxylic Acid Derivatives in the Presence of Basic Inhibitors. *ChemCatChem* **2019**, 11 (1), 383–396.
- (61) Ramanathan, A.; Subramaniam, B. Metal-Incorporated Mesoporous Silicates: Tunable Catalytic Properties and Applications. *Molecules* **2018**, 23 (2).
- (62) Imayev, V. M.; Imayev, R. M.; Nazarova, T. I.; Gaisin, R. A.; Ganeev, A. A.

- Achieving Superior Superplastic Properties in Fine Grained Intermetallic Alloys Based on  $\gamma$ -TiAl + A2-Ti3Al. *Lett. Mater.* **2018**, 8 (4), 554–560.
- (63) Karpov, M. I. Niobium-Base Refractory Alloys with Silicide and Carbide Hardening Current Status and Prospects. *Met. Sci. Heat Treat.* **2018**, 60 (1), 7–12.
- (64) Tang, D.; Sun, X.; Zhao, D.; Zhu, J.; Zhang, W.; Xu, X.; Zhao, Z. Nitrogen-Doped Carbon Xerogels Supporting Palladium Nanoparticles for Selective Hydrogenation Reactions: The Role of Pyridine Nitrogen Species. *ChemCatChem* **2018**, 10 (6), 1291–1299.
- (65) Leggett, R.; O’Connell, C. Biokinetic Models for Group VB Elements. *J. Radiol. Prot.* **2018**, 38 (2), 564–586.
- (66) Ferreira, H. S.; Rangel, M. D. C. Nanotecnologia: Aspectos Gerais e Potencial de Aplicação Em Catálise. *Química Nova*. 2009.
- (67) Lopes, O. F.; De Mendonça, V. R.; Silva, F. B. F.; Paris, E. C.; Ribeiro, C. Óxidos de Nióbio: Uma Visão Sobre a Síntese Do Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>e Sua Aplicação Em Fotocatálise Heterogênea. *Química Nova*. 2015.
- (68) Morello, G. R.; Cundari, T. R. Density Functional Study of Oxygen Insertion into Niobium–Phosphorus Bonds: Novel Mechanism for Liberating P<sub>3</sub>– Synthons. *Organometallics* **2016**, 35 (20), 3624–3634.
- (69) Zhou, Q.; Ye, M.; Ma, W.; Li, D.; Ding, B.; Chen, M.; Yao, Y.; Gong, X.; Hou, Z. Ionic Liquid Stabilized Niobium Oxoclusters Catalyzing Oxidation of Sulfides with Exceptional Activity. *Chem. – A Eur. J.* **2019**, 25 (16), 4206–4217.
- (70) Yan, W.; Wu, Y.; Feng, X.; Yang, C.; Jin, X.; Shen, J. Selective Propylene Epoxidation in Liquid Phase Using Highly Dispersed Nb Catalysts Incorporated in Mesoporous Silicates. *Chinese J. Chem. Eng.* **2018**, 26 (6), 1278–1284.
- (71) Kim, J.-H.; Jung, J.-M.; Cho, S.-H.; Tsang, Y. F.; Wang, C.-H.; Lee, J.; Kwon, E. E. Upgrading Bio-Heavy Oil via Esterification of Fatty Acids and Glycerol. *J. Clean. Prod.* **2019**, 217, 633–638.
- (72) dos Santos, G. C.; Moreno, V. F.; Oshiro, P. B.; da Silva-Filho, L. C. NbCl<sub>5</sub> a Multifunctional Reagent for the Synthesis of New Halogenated Aminoquinoline

- Compounds through Innovative One-Pot Reaction and the Acidochromism Effect. *Tetrahedron* **2018**, 74 (42), 6144–6149.
- (73) Arpini, B.; Andrade Bartolomeu, A.; Andrade, C.; da Silva-Filho, L.; Lacerda, V. Recent Advances in Using Niobium Compounds as Catalysts in Organic Chemistry. *Curr. Org. Synth.* **2015**, 12 (5), 570–583.
- (74) Lou, L.; Kong, X.; Zhu, T.; Lin, J.; Liang, S.; Liu, F.; Cao, G.; Pan, A. Facile Fabrication of Interconnected-Mesoporous T-Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> Nanofibers as Anodes for Lithium-Ion Batteries. *Sci. China Mater.* **2019**, 62 (4), 465–473.
- (75) Wolski, L.; Ziolk, M. Insight into Pathways of Methylene Blue Degradation with H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> over Mono and Bimetallic Nb, Zn Oxides. *Appl. Catal. B Environ.* **2018**.
- (76) Rakhmanov, E. V.; Wang, Z.; Tarakanova, A. V.; Oshchepkov, M. S.; Anisimov, A. V.; Ventura, W. M.; Batalha, D. C.; Fajardo, H. V.; Taylor, J. G.; Marins, N. H.; et al. Oxidation of Dibenzothiophene with Hydrogen Peroxide in Ionic Liquids. *Appl. Catal. B Environ.* **2018**, 8 (3), 213–214.
- (77) Méndez, F. J.; Franco-López, O. E.; Bokhimi, X.; Solís-Casados, D. A.; Escobar-Alarcón, L.; Klimova, T. E. Dibenzothiophene Hydrodesulfurization with NiMo and CoMo Catalysts Supported on Niobium-Modified MCM-41. *Appl. Catal. B Environ.* **2017**.
- (78) Carniato, F.; Bisio, C.; Psaro, R.; Marchese, L.; Guidotti, M. Niobium(V) Saponite Clay for the Catalytic Oxidative Abatement of Chemical Warfare Agents. *Angew. CHEMIE-INTERNATIONAL Ed.* **2014**, 53 (38), 10095–10098.
- (79) Costenaro, D.; Bisio, C.; Carniato, F.; Safronyuk, S. L.; Kramar, T. V.; Taran, M. V.; Starodub, M. F.; Katsev, A. M.; Guidotti, M. Physico-Chemical Properties, Biological and Environmental Impact of Nb-Saponites Catalysts for the Oxidative Degradation of Chemical Warfare Agents. *CHEMISTRYSELECT* **2017**, 2 (5), 1812–1819.
- (80) Chagas, P.; Oliveira, H. S.; Mambrini, R.; Le Hyaric, M.; De Almeida, M. V.; Oliveira, L. C. A. A Novel Hydrophobic Niobium Oxyhydroxide as Catalyst: Selective Cyclohexene Oxidation to Epoxide. *Appl. Catal. A Gen.* **2013**, 454.

- (81) Oliveira, L. C. A.; Fabris, J. D.; Pereira, M. C. Óxidos de Ferro e Suas Aplicações Em Processos Catalíticos: Uma Revisão. *Quim. Nova* **2013**, *36*, 123–130.
- (82) Medeiros, M. de A. Ferro. *Química Nov. na Esc.* **2010**, *32* (3), 208–209.
- (83) Silva, M. F.; Pineda, E. A. G.; Bergamasco, R. APLICAÇÃO DE ÓXIDOS DE FERRO NANOESTRUTURADOS COMO ADSORVENTES E FOTOCATALISADORES NA REMOÇÃO DE POLUENTES DE ÁGUAS RESIDUAIS. *Quim. Nova* **2015**, *38*, 393–398.
- (84) Cornell, R. M.; Schwertmann, U. *The Iron Oxides: Structure, Properties, Reactions, Occurrences and Uses*, 2<sup>a</sup>.; Wiley-VCH, Ed.; 2003.
- (85) Corma, A.; Garcia, H.; i Xamena, F. X. L. I. Engineering Metal Organic Frameworks for Heterogeneous Catalysis. *Chem. Rev.* **2010**, *110* (8), 4606–4655.
- (86) Dantas Ramos, A. L.; Tanase, S.; Rothenberg, G. Redes Metalorgânicas e Suas Aplicações Em Catálise. *Quim. Nova* **2014**, *37* (1), 123–133.
- (87) Wells, A. F. The Geometrical Basis of Crystal Chemistry. Part 2. *Acta Crystallogr.* **1954**, *7* (8-9), 545–554.
- (88) Almeida Paz, F. A.; Klinowski, J.; Vilela, S. M. F.; Tomé, J. P. C.; Cavaleiro, J. A. S.; Rocha, J. Ligand Design for Functional Metal-Organic Frameworks. *Chemical Society Reviews*. 2012.
- (89) McKinlay, A. C.; Morris, R. E.; Horcajada, P.; Férey, G.; Gref, R.; Couvreur, P.; Serre, C. BioMOFs: Metal–Organic Frameworks for Biological and Medical Applications. *Angew. Chemie Int. Ed.* **2010**, *49* (36), 6260–6266.
- (90) An, H.; Li, M.; Gao, J.; Zhang, Z.; Ma, S.; Chen, Y. Incorporation of Biomolecules in Metal-Organic Frameworks for Advanced Applications. *Coord. Chem. Rev.* **2019**, *384*, 90–106.
- (91) Batten, S.; Champness, N.; Chen, X.-M.; García-Martínez, J.; Kitagawa, S.; Öhrström, L.; O’Keeffe, M.; Suh, M.; Reedijk, J. *Coordination Polymers, Metal-Organic Frameworks and the Need for Terminology Guidelines*; 2012; Vol. 14.
- (92) Rowsell, J. L. C.; Yaghi, O. M. Metal-Organic Frameworks: A New Class of

- Porous Materials. *Microporous and Mesoporous Materials*. 2004.
- (93) Moghadam, P. Z.; Li, A.; Wiggin, S. B.; Tao, A.; Maloney, A. G. P.; Wood, P. A.; Ward, S. C.; Fairen-Jimenez, D. Development of a Cambridge Structural Database Subset: A Collection of Metal–Organic Frameworks for Past, Present, and Future. *Chem. Mater.* **2017**, *29* (7), 2618–2625.
- (94) Wilmer, C. E.; Leaf, M.; Lee, C. Y.; Farha, O. K.; Hauser, B. G.; Hupp, J. T.; Snurr, R. Q. Large-Scale Screening of Hypothetical Metal-Organic Frameworks. *Nat. Chem.* **2012**.
- (95) Farrusseng, D.; Aguado, S.; Pinel, C. Metal-Organic Frameworks: Opportunities for Catalysis. *Angewandte Chemie - International Edition*. 2009.
- (96) Jiang, H.-L.; xu, Q. *Porous Metal-Organic Frameworks as Platforms for Functional Applications*; 2011; Vol. 47.
- (97) Kulesza, J.; Barros, B. S.; Alves Junior, S. Organic-Inorganic Hybrid Materials: Metallacalixarenes. Synthesis and Applications. *Coord. Chem. Rev.* **2013**, *257* (15–16), 2192–2212.
- (98) do Prado, N. T.; Souza, T. E.; Machado, A. R. T.; Souza, P. P.; Monteiro, R. S.; Oliveira, L. C. A. Enhanced Catalytic Activity for Fructose Conversion on Nanostructured Niobium Oxide after Hydrothermal Treatment: Effect of Morphology and Porous Structure. *J. Mol. Catal. A Chem.* **2016**, *422*, 23–34.
- (99) Sillar, K.; Hofmann, A.; Sauer, J. *Ab Initio Study of Hydrogen Adsorption in MOF-5*; 2009; Vol. 131.
- (100) Murray, L. J.; Dincă, M.; Long, J. R. Hydrogen Storage in Metal–Organic Frameworks. *Chem. Soc. Rev.* **2009**, *38* (5), 1294–1314.
- (101) Yu, K.; Kiesling, K.; R. Schmidt, J. *Trace Flue Gas Contaminants Poison Coordinatively Unsaturated Metal–Organic Frameworks: Implications for CO<sub>2</sub> Adsorption and Separation*; 2012; Vol. 116.
- (102) Hu, Z.; Chen, Y.; Jiang, J. Liquid Chromatographic Separation in Metal-Organic Framework MIL-101: A Molecular Simulation Study. *Langmuir* **2013**.
- (103) Millange, F.; Serre, C.; Férey, G. Synthesis, Structure Determination and

- Properties of MIL-53as and MIL-53ht: The First CrIII Hybrid Inorganic-Organic Microporous Solids: CrIII(OH)·(O<sub>2</sub>C-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-CO<sub>2</sub>)·(HO<sub>2</sub>C-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-CO<sub>2</sub>H)X. *Chem. Commun.* **2002**.
- (104) Liu, G. L.; Qin, Y. J.; Jing, L.; Wei, G. Y.; Li, H. Two Novel MOF-74 Analogs Exhibiting Unique Luminescent Selectivity. *Chem. Commun.* **2013**.
- (105) Taylor-Pashow, K. M. L.; Della Rocca, J.; Xie, Z.; Tran, S.; Lin, W. Postsynthetic Modifications of Iron-Carboxylate Nanoscale Metal-Organic Frameworks for Imaging and Drug Delivery. *J. Am. Chem. Soc.* **2009**.
- (106) Babarao, R.; Jiang, J. Unraveling the Energetics and Dynamics of Ibuprofen in Mesoporous Metal-Organic Frameworks. *J. Phys. Chem. C* **2009**.
- (107) Gascon, J.; Corma, A.; Kapteijn, F.; Llabrés I Xamena, F. X. Metal Organic Framework Catalysis: Quo Vadis? *ACS Catalysis*. 2014.
- (108) Lee, J.; Farha, O. K.; Roberts, J.; Scheidt, K. A.; Nguyen, S. T.; Hupp, J. T. Metal-Organic Framework Materials as Catalysts. *Chem. Soc. Rev.* **2009**.
- (109) Pallarés, J.; González-Cencerrado, A.; Arauzo, I. Production and Characterization of Activated Carbon from Barley Straw by Physical Activation with Carbon Dioxide and Steam. *Biomass and Bioenergy* **2018**, *115*, 64–73.
- (110) Hu, Z.; Nalaparaju, A.; Peng, Y.; Jiang, J.; Zhao, D. Modulated Hydrothermal Synthesis of UiO-66(Hf)-Type Metal–Organic Frameworks for Optimal Carbon Dioxide Separation. *Inorg. Chem.* **2016**, *55* (3), 1134–1141.
- (111) Chinchillas-Chinchillas, M. J.; Orozco-Carmona, V. M.; Alvarado-Beltrán, C. G.; Almaral-Sánchez, J. L.; Sepulveda-Guzman, S.; Jasso-Ramos, L. E.; Castro-Beltrán, A. Synthesis of Recycled Poly(Ethylene Terephthalate)/Polyacrylonitrile/Styrene Composite Nanofibers by Electrospinning and Their Mechanical Properties Evaluation. *J. Polym. Environ.* **2019**, *27* (3), 659–669.
- (112) Lin, S.-Y.; Lin, T.-H.; Cheng, Y.-C.; Hsueh, K.-H.; Shu, C.-M. Assessment of Dust Explosion with Adipic Acid and P-Terephthalic Acid in the Powdered Resin Process. *J. Loss Prev. Process Ind.* **2016**, *43*, 92–97.
- (113) Su, T. T.; Zhai, Y. C.; Jiang, H.; Gong, H. Studies on the Thermal

- Decomposition Kinetics and Mechanism of Ammonium Niobium Oxalate. *J. Therm. Anal. Calorim.* **2009**, *98* (2), 449–455.
- (114) Touny, A. H.; Sikder, P.; Saleh, M. M.; Bhaduri, S. B. Facile Synthesis and Characterization of Biphasic Magnesium Phosphate Bioceramic Nanosheets by a Reflux Approach. *Mater. Res. Express* **2019**, *6* (9), 95007.
- (115) Oseghe, E. O.; Msagati, T. A. M.; Mamba, B. B.; Ofomaja, A. E. An Efficient and Stable Narrow Bandgap Carbon Dot-Brookite Composite over Other CD-TiO<sub>2</sub> Polymorphs in Rhodamine B Degradation under LED Light. *Ceram. Int.* **2019**, *45* (11), 14173–14181.
- (116) Martins, A.; Salviano, A.; A. S. Oliveira, A.; Mambrini, R.; Moura, F. Synthesis and Characterization of Catalysts Based on Mesoporous Silica Partially Hydrophobized for Technological Applications. *Environ. Sci. Pollut. Res.* **2016**, *24*.
- (117) Sing, K. S. W.; Everett, D. H.; Haul, R. A. W.; Moscou, L.; Pierotti, R. A.; Rouquerol, J.; Siemieniewska, T. Reporting Physisorption Data for Gas/Solid Systems. *Handbook of Heterogeneous Catalysis*. March 15, 2008, pp 1217–1230.
- (118) Mardani, H. R.; Esmaceli, A.; Malekzadeh, A. Comparative Study of Bis-Chelate M(II) Complexes (M = Ni, Cu, Zn) as New Heterogeneous Photocatalysts for Degradation of Methylene Blue under Visible Light. *Res. Chem. Intermed.* **2018**, *44* (10), 6183–6195.
- (119) Qin, L.; Hu, Q.; Wu, Y.; Cai, J.-L.; Li, Y.-Y. Three Novel Co(II)/Ni(II)-Based Coordination Polymers as Efficient Heterogeneous Catalysts for Dye Degradation. *CrystEngComm* **2018**, *20* (28), 4042–4048.
- (120) Hao, X.-L.; Jia, S.-F.; Ma, Y.-Y.; Wang, H.-Y.; Li, Y.-G. Two New Keggin-Type Polyoxometalate-Based Entangled Coordination Networks Constructed from Metal-Organic Chains with Dangling Arms. *Inorg. Chem. Commun.* **2016**, *72*, 132–137.
- (121) Freitas, V. A. A.; Maia, L. A.; Belardinelli, R. E.; Ardisson, J. D.; Pereira, M. C.; Oliveira, L. C. A. Magnetic Iron Species Highly Dispersed over Silica: Use as Catalysts for Removal of Pollutants in Water. *Environ. Sci. Pollut. Res.* **2017**, *24* (7), 6114–6125.

- (122) Sharma, K.; Vyas, R. K.; Singh, K.; Dalai, A. K. Degradation of a Synthetic Binary Dye Mixture Using Reactive Adsorption: Experimental and Modeling Studies. *J. Environ. Chem. Eng.* **2018**, *6* (5), 5732–5743.
- (123) da Silva, G. T. S. T.; Carvalho, K. T. G.; Lopes, O. F.; Gomes, E. S.; Malagutti, A. R.; Mastelaro, V. R.; Ribeiro, C.; Mourão, H. A. J. L. Synthesis of ZnO Nanoparticles Assisted by N Sources and Their Application in the Photodegradation of Organic Contaminants. *ChemCatChem* **2017**, *9* (19), 3795–3804.
- (124) Sharma, K.; Vyas, R. K.; Dalai, A. K. Thermodynamic and Kinetic Studies of Methylene Blue Degradation Using Reactive Adsorption and Its Comparison with Adsorption. *J. Chem. Eng. Data* **2017**, *62* (11), 3651–3662.
- (125) Ray, S. K.; Dhakal, D.; Kshetri, Y. K.; Lee, S. W. Cu- $\alpha$ -NiMoO<sub>4</sub> Photocatalyst for Degradation of Methylene Blue with Pathways and Antibacterial Performance. *J. Photochem. Photobiol. A Chem.* **2017**, *348*, 18–32.
- (126) Roy, M.; Naskar, M. K. Alkali Metal Ion Induced Cube Shaped Mesoporous Hematite Particles for Improved Magnetic Properties and Efficient Degradation of Water Pollutants. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2016**, *18* (30), 20528–20541.
- (127) Barmala, M.; Behnood, M.; Omidkhan, M. R. Photo Oxidation of DBT Using Carbon Nanotube Titania Composite as Visible Light Active Photo Catalyst. *J. Cent. South Univ.* **2018**, *25* (7), 1642–1650.
- (128) Shi, Y.; Liu, G.; Zhang, X. Adsorptive Removal of Dibenzothiophene and Dibenzothiophene Sulfone over Mesoporous Materials. *Ind. Eng. Chem. Res.* **2017**, *56* (9), 2557–2564.
- (129) Jha, D.; Haider, M. B.; Kumar, R.; Balathanigaimani, M. S. Extractive Desulfurization of Dibenzothiophene Using Phosphonium-Based Ionic Liquid: Modeling of Batch Extraction Experimental Data and Simulation of Continuous Extraction Process. *Chem. Eng. Res. Des.* **2016**, *111*, 218–222.
- (130) Ogunlaja, A. S.; Abdul-quadir, M. S.; Kleyi, P. E.; Ferg, E. E.; Watts, P.; Tshentu, Z. R. Towards Oxidative Denitrogenation of Fuel Oils: Vanadium Oxide-Catalysed Oxidation of Quinoline and Adsorptive Removal of Quinoline-N-Oxide Using 2,6-Pyridine-Polybenzimidazole Nanofibers. *Arab. J. Chem.*

- 2019**, *12* (2), 198–214.
- (131) Yadav, B.; Srivastava, V. C. Catalytic Peroxidation of Recalcitrant Quinoline by Ceria Impregnated Granular Activated Carbon. *Clean Technol. Environ. Policy* **2017**, *19* (5), 1547–1555.
- (132) Pereira, E.; Oliveira, L. C. A.; Vallone, A.; Sapag, K.; Pereira, M. Preparação de Carvão Ativado Em Baixas Temperaturas de Carbonização a Partir de Rejeitos de Café: Utilização de FeCl<sub>3</sub> Como Agente Ativante. *Quim. Nova* **2008**, *31*, 1296–1300.
- (133) Oliveira, S. J. de. OBTENÇÃO DE CATALISADORES DE ÓXIDOS DE FERRO CONTENDO MAGNÉSIO PARA A SÍNTESE DE ESTIRENO, Universidade Federal da Bahia, 2012.
- (134) Sun, X.; Kurokawa, T.; Suzuki, M.; Takagi, M.; Kawase, Y. Removal of Cationic Dye Methylene Blue by Zero-Valent Iron: Effects of PH and Dissolved Oxygen on Removal Mechanisms. *J. Environ. Sci. Heal. Part A* **2015**, *50* (10), 1057–1071.
- (135) Qi, J.; Li, X.; Zheng, H.; Li, P.; Wang, H. Simultaneous Removal of Methylene Blue and Copper(II) Ions by Photoelectron Catalytic Oxidation Using Stannic Oxide Modified Iron(III) Oxide Composite Electrodes. *J. Hazard. Mater.* **2015**, *293*, 105–111.
- (136) Benjwal, P.; Kar, K. K. Removal of Methylene Blue from Wastewater under a Low Power Irradiation Source by Zn, Mn Co-Doped TiO<sub>2</sub> Photocatalysts. *RSC Adv.* **2015**, *5* (119), 98166–98176.
- (137) de Freitas, V. A. A.; Breder, S. M.; Silvas, F. P. C.; Radino Rouse, P.; de Oliveira, L. C. A. Use of Iron Ore Tailing from Tailing Dam as Catalyst in a Fenton-like Process for Methylene Blue Oxidation in Continuous Flow Mode. *Chemosphere* **2019**, *219*, 328–334.
- (138) Rezvani, M. A.; Shaterian, M.; Akbarzadeh, F.; Khandan, S. Deep Oxidative Desulfurization of Gasoline Induced by PMoCu@MgCu<sub>2</sub>O<sub>4</sub>-PVA Composite as a High-Performance Heterogeneous Nanocatalyst. *Chem. Eng. J.* **2018**, *333*, 537–544.

- (139) Wei, S.; He, H.; Cheng, Y.; Yang, C.; Zeng, G.; Kang, L.; Qian, H.; Zhu, C.  
Preparation, Characterization, and Catalytic Performances of Cobalt Catalysts  
Supported on KIT-6 Silicas in Oxidative Desulfurization of Dibenzothiophene.  
*Fuel* **2017**, *200*, 11–21.