



SÍNTESE E APLICAÇÃO DE REDE METALORGÂNICA (MOF-808) PARA ADSORÇÃO DE CO₂ EM PRESSÕES DE ATÉ 35 BAR

TAMIRES R. MENEZES¹, KÁTILLA M. C. SANTOS¹, THAUANE S. L. SILVA¹, MARILIA R. O. SANTOS¹, KLEBSON S. SANTOS², JULIANA F. C. BORGES², SILVIA M. E. DARIVA¹, CESAR C. SANTANA^{1*}

¹Universidade Tiradentes, Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Processos - PEP

²ITP, Instituto de Pesquisa e Tecnologia, Universidade Tiradentes

*e-mail: cesarcsantana@gmail.com

RESUMO - A busca por fontes energéticas de menor impacto ambiental, que reduza a emissão de poluentes na atmosfera, tem aumentado significativamente as atividades de exploração e produção de gás natural (GN). No cenário do pré-sal brasileiro, além do desafio de trabalhar com altas pressões, é necessário remover grandes quantidades de dióxido de carbono que corroboram a formação de ambientes ácidos, causando corrosão e ultrapassando as especificações de pureza do gás. Diante desses desafios, as estruturas metalorgânicas (MOFs) emergem, essas estruturas apresentam características peculiares como alta porosidade e seletividade. Nesse contexto, esse estudo teve como objetivo a síntese e caracterização da MOF-808, utilizando autoclave, e sua aplicação em processos adsorptivos de CO₂ em sistemas pressurizados. Pode-se observar a partir do DRX a boa formação dessa estrutura, além de sua alta área superficial, 1502 m² g⁻¹, por BET. Ainda, a rede metalorgânica apresentou alta capacidade de adsorção até 35 bar e bons ajustes dos dados experimentais pelo modelo de Toth.

INTRODUÇÃO

As buscas por fontes energéticas de baixo impacto ambiental que diminuam a emissão de poluentes na atmosfera impulsionaram as atividades de exploração, processamento e comercialização do gás natural (GN) (Filho *et al.*, 2019). O GN consiste majoritariamente de um conjunto de hidrocarbonetos gasosos como metano (CH₄), componente principal, etano (C₂H₆), propano (C₃H₈) e butano (C₄H₁₀), entre outros, com presença de componentes indesejáveis, como nitrogênio (N₂) gás carbônico (CO₂), água (H₂O) e sulfeto de hidrogênio (H₂S) (Santiago *et al.*, 2018 e ANP 2020).

No cenário brasileiro, as descobertas dos campos *offshore* em águas profundas (Pré-Sal) acarretaram recordes de produção de petróleo e GN até 2019. Entretanto, diversos desafios

logísticos e tecnológicos precisam ser vencidos (Aleghafouri *et al.*, 2018). Entre eles, o desenvolvimento de tecnologias mais eficientes para condicionar e transportar a elevada quantidade de gás natural produzido, bem como a remoção de grandes quantidades de dióxido de carbono (CO₂) existente na corrente do GN. Esse contaminante corrobora para formação de ambientes ácidos, acarretando em corrosão de tubulações e equipamentos (Santiago *et al.*, 2018; Kong *et al.*, 2018).

As redes metalorgânicas (MOFs) surgem como uma alternativa promissora, pois essas estruturas porosas fornecem características peculiares como alta porosidade, seletividade, grande variedade de dimensões e topologias de rede, além da possibilidade de modificação na síntese e pós síntese (Asgari *et al.*, 2019 e Menezes *et al.*, 2020). Além disso, essas estruturas são regeneradas em temperaturas

suficientemente baixas ($< 150\text{ }^{\circ}\text{C}$), o que acarreta uma economia energética para as plantas de processamento (Akiyam *et al.*, 2012 e Cadiou *et al.*, 2017).

Processamento do Gás Natural

O processamento primário tem como finalidade efetuar a separação óleo-gás-água, condicionar os hidrocarbonetos, transferir para as refinarias ou Unidades de Processamento de GN (UPGNs) e tratar a água, para que seja descartada ou reaproveitada (Petrobras, 2018).

Após o processamento primário, o gás, óleo e água passam por um tratamento individual, com o objetivo de remover os contaminantes presentes. Esses teores de contaminantes devem ser removidos e/ou reduzidos de modo a atender as especificações de mercado, segurança e transporte. Primeiramente os componentes mais pesados são removidos a fim de evitar mudanças de fases nas etapas posteriores. Em seguida, ocorrem as remoções de componentes como H_2O , CO_2 e H_2S , para evitar formação de corrosão (Dalane *et al.*, 2017 e He *et al.*, 2020).

As concentrações de CO_2 no gás natural, com relação ao pré-sal, variam entre 10 a 45 % enquanto que a razão gás/óleo varia de $250\text{ m}^3/\text{m}^3$ a $300\text{ m}^3/\text{m}^3$ nos campos em atual exploração, podendo ultrapassar o valor de $600\text{ m}^3/\text{m}^3$ nos campos em desenvolvimento (IBP, 2017). Um exemplo é o campo de Júpiter, que apresenta 79 % molar de CO_2 no gás associado (Maleski *et al.*, 2021).

Tecnologias para remoção do CO_2 : O processo de remoção de CO_2 do GN pode ocorrer por diferentes métodos como absorção, adsorção, centrifugação e permeação por membrana.

Os processos adsorptivos podem ocorrer por oscilação de pressão (PSA-Pressure Swing Adsorption) ou temperatura (TSA-Temperature Swing Adsorption). O processo por PSA consiste na mudança de pressão em cada etapa dos ciclos de adsorção/dessorção. Os componentes adsorvidos no adsorvente sólido são liberados diminuindo as pressões parciais da fase gasosa dentro da coluna (Tagliabue, 2009). Já o processo por TSA ocorre por incremento de temperatura, a fim de provocar a evaporação de água dos poros do adsorvente (Netusil e Dittl, 2012).

A escolha de um adsorvente depende principalmente da natureza da corrente de gás e do nível de desidratação necessário. Na indústria são utilizados sílica gel, zeólitas e carvão ativado, vastamente investigados na literatura. Entretanto, há a necessidade de desenvolver novas estruturas que ofereçam maiores capacidades de adsorção.

Redes metalorgânicas (MOFs)

As redes metalorgânicas (metal organic frameworks – MOFs) são materiais macro e micro porosos, também conhecidos como materiais híbridos, que pertencem a uma classe de polímero de coordenação. Esses materiais combinam partes inorgânicas (íons metálicos denominados de *clusters*) com partes orgânicas (ligantes orgânicos denominados de *linkers*) para formar estruturas cristalinas tridimensionais com ligações covalentes (Yaghi *et al.*, 1995 e Ghaffar *et al.*, 2019).

Frente a características como: alta área superficial, possibilidade de estruturas flexíveis e seletividade, as redes metalorgânicas vêm sendo bastante investigadas para diversas aplicações, com destaque para os processos adsorptivos. A adsorção nas MOFs depende de fatores que influem na seletividade desses materiais: as interações químicas ou físicas entre íons metálicos e o par de elétrons livres dos grupos funcionais dos ligantes, tamanho de poro de MOFs e seu grau de sinergia. Proporcionando assim, estabilidade química das estruturas e a formação de cavidades regulares e seletivas (Asgari *et al.*, 2019).

Ao analisar a aplicação para adsorção de CO_2 , algumas MOFs ganham destaque por seus positivos resultados, como: MOF-808.

MOF-808: É uma estrutura cristalina tridimensional, formada a partir do metal zinco com o ácido trimésico. Sua estrutura cristalina primária é formada por gaiolas tetraédricas composta por duas cavidades, uma abertura de poro interno de $4,8\text{ \AA}$ e, uma cavidade central formada de $18,4\text{ \AA}$, apresentados na Figura 1. Essa MOF possui uma elevada área superficial (em torno de $2100\text{ m}^2\text{ g}^{-1}$) e elevado volume de poro (cerca de $0,84\text{ cm}^3\text{ g}^{-1}$). (Furukawa *et al.*, 2014 e Logan *et al.*, 2020).

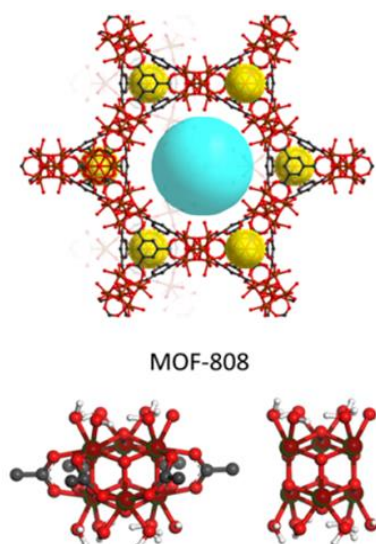


Figura 1: Estrutura cristalina primária da MOF-808 (Adaptação: Tan *et al.*, 2019).

Este trabalho tem como objetivo geral a síntese e aplicação da rede metalorgânica MOF-808 em processos adsorptivos de CO₂ em sistemas pressurizados.

METODOLOGIA

Síntese da MOF-808

Em um copo de teflon contendo 33,7 mL de DMF (dimetilformamida) e 33,7 mL de ácido fórmico, foram adicionados 0,315 g de ácido trimésico (H₃BTC) e 0,727 g de cloreto de zircônio (ZrOCl₂.8H₂O). A mistura foi sonicada por 5 min e posta em uma autoclave, a qual foi aquecida a 130 °C durante 48 h. A solução foi filtrada, e o precipitado branco foi lavado com 30 mL DMF por 3 vezes, em seguida com 30 mL água deionizada por mais 3 vezes e por fim, lavados com 30 mL de acetona por mais 3 vezes. Posteriormente, os cristais foram secos em estufa a 150 °C por 24 h.

Caracterizações físico-químicas

Para as isotermas de adsorção/dessorção de N₂ utilizou-se um analisador NOVA 1200e – Surface Area & Pore Size Analyser, Quantachrome Instruments – version 11.0 (QuantaChrome, EUA) em 77 K. As análises de Difração de Raios-X (DRX) foram realizadas em um difratômetro PANalytic modelo EMPYREAN, utilizando uma fonte de CuK α (40 kV e 40 mA), no intervalo de 5° < θ < 40°, com um passo de 0,013°, e um tempo de contagem de 2° min⁻¹.

Adsorção de CO₂

As isotermas de adsorção e dessorção de CO₂ em alta pressão foram mensuradas utilizando o instrumento de alta precisão para sorção volumétrica de gás a alta pressão (Isorb-HP1) da Quantachrome Instruments, utilizando a equação de estado de Helmholtz, descrita na equação 1. Para tal, foi acoplado ao Isorb uma bomba do tipo seringa de 260 mL (ISCO, modelo 260D), uma manta de aquecimento na linha entre a bomba e o equipamento, para evitar a condensação do gás, e um banho termostático da marca Polyscience.

$$\left(\frac{\partial(G)}{\partial T}\right)_{P_1 n_1} = -\frac{1}{RT^2}(G + TS) = -\frac{H}{RT^2} \quad (1)$$

A fim de aproximar as condições experimentais das reais utilizadas na indústria, as temperaturas dos testes foram 45 °C, 55 °C e 65 °C na pressão de 35 bar.

Modelo de adsorção

Foi aplicado para as isotermas de adsorção com a rede metalorgânica MOF-808 o modelo de Toth. É um modelo semi-empírico, desenvolvido para combinar as características dos modelos de Freundlich e Langmuir (Kober *et al.*, 2019), bastante utilizado para redes metalorgânicas. Esse modelo é baseado na adsorção sobre superfícies heterogêneas (Blanco *et al.*, 2016) e aplicado para a modelagem de vários sistemas de adsorção multicamadas e permite a interação entre as moléculas adsorvidas (Ayawei *et al.*, 2017).

A equação da isoterma de Toth é expressa da seguinte forma:

$$q_i = q_{m,i} \frac{K_i * P}{[1 + (K_i * P)^{n_i}]^{1/n_i}} \quad (2)$$

Na equação (2) q_i corresponde à quantidade adsorvida e $q_{m,i}$ à capacidade máxima de adsorção do componente i enquanto n_i é o parâmetro que caracteriza a heterogeneidade do sistema de adsorção. No caso em que se n for igual a 1 a equação se reduz à equação isotérmica de Langmuir e quanto mais distante for o valor de 1, então o sistema é dito heterogêneo. P é a pressão e K_i é um parâmetro específico para as interações entre o adsorvato e o adsorvente, no qual quanto

menor seu valor, e q_m tender a valores elevados, mais próximo este modelo se encontra de uma isoterma linear.

RESULTADOS

MOF-808

A cristalinidade da rede metalorgânica MOF-808 foi identificada por difração de raios X, Figura 2. É possível observar picos intensos que implicam na alta cristalinidade da MOF-808, onde os picos de Bragg característicos dessa MOF estão de acordo com trabalhos relatados na literatura (Liu *et al.*, 2019; Xuan *et al.*, 2019) e, com o padrão teórico simulado retirado da base de dados do The Cambridge Crystallographic Data Centre (ICSD), utilizando a inscrição CCDC 1509776. Os planos cristalinos ($8,35^\circ$), ($8,75^\circ$), ($10,0^\circ$) e ($11,0^\circ$) estão relacionados com a rede cristalina dos planos (311), (222), (400), (331), respectivamente, indicando que a síntese foi realizada com sucesso (Gu *et al.*, 2020).

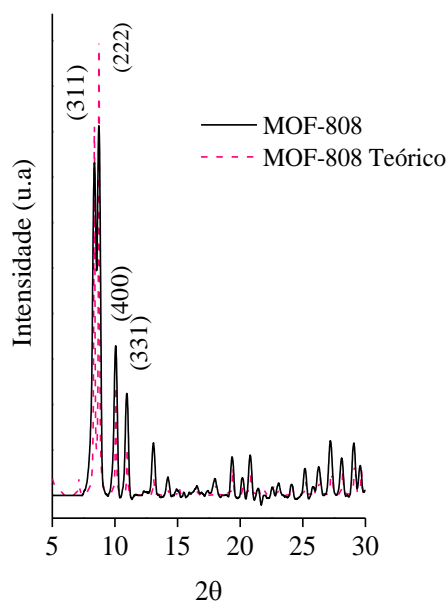


Figura 2. Perfil de difração experimental e teórico da rede metalorgânica MOF-808.

Observa-se na Figura 3 que a estrutura apresenta isoterma do Tipo I, característico de materiais microporosos (Xuan *et al.*, 2019). Ainda, é possível observar a presença de microporos na faixa de $16,8 \text{ \AA}$ e 19 \AA , que está de acordo com a literatura, pois a MOF-808 possui cavidade central, em torno de 18 \AA , formada entre gaiolas tetraédricas (Lin *et al.*, 2018). Além disso, a estrutura apresentou uma

elevada área superficial por BET, $1502 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$, e alto volume de poros, $0,63 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$ por DFT. Valores similares ao relatado por Zhang *et al.* (2013) que encontrou $1552 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$

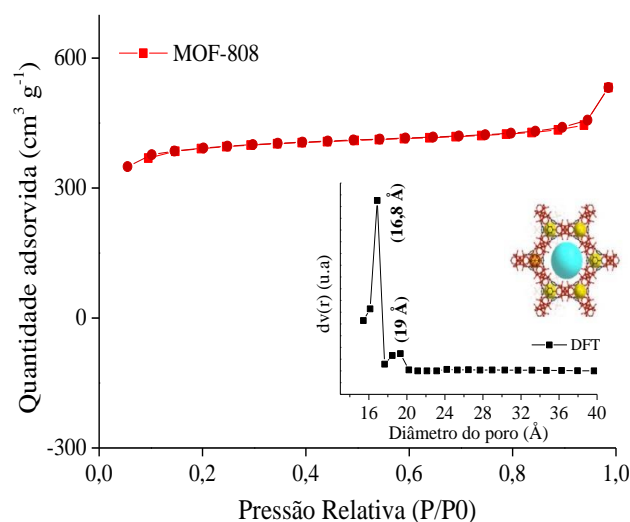


Figura 3. Isotermas de adsorção/dessorção de N_2 da MOF-808.

Isotermas de adsorção de CO_2

As isotermas de adsorção de CO_2 para a MOF-808 realizada nas temperaturas de 45°C , 55°C e 65°C sob uma faixa de pressão entre 1 e 35 bar, estão representadas na Figura 4. Pode-se observar que a amostra não atingiu o equilíbrio ou a capacidade máxima de adsorção, necessitando de mais tempo ou acréscimo de pressão na análise para alcançar a saturação.

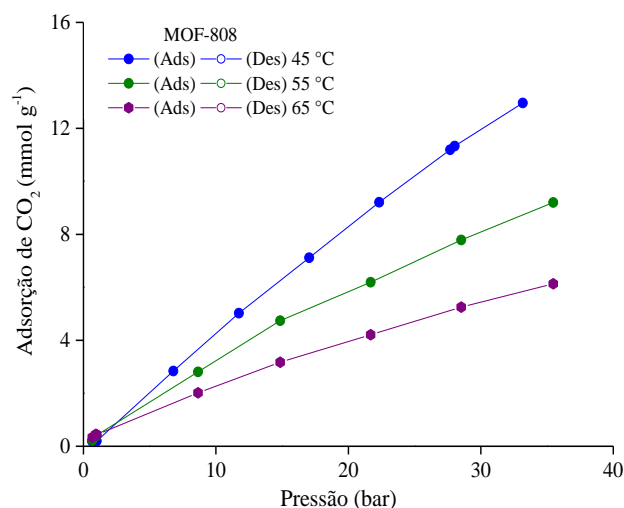


Figura 4. Isoterma de adsorção de CO_2 na rede metalorgânica MOF-808 sob faixa de pressão entre 1 e 35 bar nas temperaturas de 45°C , 55°C e 65°C , obtidas com a equação de estado de Helmholtz.

Ainda, é possível observar na Figura 4 uma maior quantidade adsorvida de CO₂ em temperaturas mais baixas, com aproximadamente 14 mmol g⁻¹ para a MOF-808 em 45 °C. Além disso, com o aumento da temperatura há uma diminuição na capacidade de adsorção, o que sugere uma interação mais fraca em altas temperaturas entre o adsorvente e o CO₂, em conformidade com os estudos relatados na literatura por Guan et al. (2018), Grande et al. (2020). De acordo com GUAN et al. (2018) a temperatura desempenha um papel importante no comportamento de adsorção, uma temperatura mais alta favorece o gás no estado gasoso livre em vez do estado sorvido, além disso, a temperatura influencia na interação molecular entre o adsorvente e adsorbato.

Ajustes do Modelo de Toth aos dados experimentais

Assim como nos trabalhos relatados por Lyu et al. (2022) e Jiang et al. (2015), o modelo de Toth foi empregado para o ajuste aos dados experimentais, para avaliar a coerência entre os resultados experimentais com o modelo teórico. Os parâmetros foram obtidos para a rede metalorgânica MOF-808, a soma dos erros absolutos entre os valores calculados e experimentais foram realizados com auxílio do suplemento solver, no Excel, assim como pode ser visto também no trabalho de Regufe et al. (2019).

Na figura 5 estão ilustrados os dados experimentais das isotermas de adsorção de CO₂ nas temperaturas 45 °C, 55 °C e 65 °C, e as curvas que representam os ajustes pelo modelo de Toth. É possível observar que o modelo apresentou boa conformidade com os pontos experimentais.

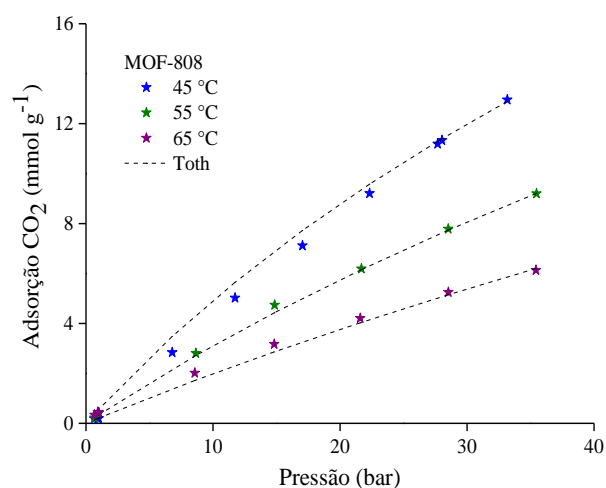


Figura 5. Ajustes das isotermas de adsorção de CO₂ em 45 °C, 55 °C e 65 °C entre 1 e 35 bar para a rede metalorgânica MOF-808. Linhas tracejadas representam o modelo de Toth.

Os parâmetros obtidos a partir do ajuste do modelo de Toth para a rede metalorgânica MOF-808 estão apresentados na Tabela 1.

Tabela 1: Parâmetros do modelo de Toth para as isotermas de equilíbrio de adsorção de CO₂ na rede metalorgânica MOF-808.

Amostra	q _{sat}	b	n _i	(ΔH)
Temp	(mmol g ⁻¹)	(bar ⁻¹)		(kJ mol ⁻¹)
MOF-808 45 °C	55,2	1,8x10 ⁻⁵	0,89	- 16,0
MOF-808 55 °C	48,9	1,2x10 ⁻⁴	0,83	- 11,2
MOF-808 65 °C	36,3	1,3x10 ⁻⁴	0,68	- 10,8

Pode-se observar na Tabela 1 um valor de entalpia calculados a partir do ajuste do modelo de Toth - 40,9 kJ mol⁻¹ para a MOF-808. Assim, evidenciando o processo de fisissorção (Lyu et al., 2022 e Cecilia et al., 2016).

Pode-se inferir também a partir do parâmetro n (0,6 - 0,9 para a MOF-808) que a rede possui um grau de heterogeneidade dos sítios de adsorção de CO₂, visto que o n está diferente de 1 valor indicado na literatura por Ayawei et al. (2017). Valores de n igual a 1, indica uma superfície homogênea e o modelo de Toth se iguala ao modelo de Langmuir.

Já os valores do parâmetro b estão relacionados com a interação energética entre o

adsorvente e o adsorbato, que comprova uma baixa interação para a rede metalorgânica, evidenciando o processo de fisissorção (Candamano et al., 2022).

CONCLUSOES

Foi possível confirmar a síntese da MOF-808 com os perfis de difração de raios X condizente com o padrão simulado retirado da base de dados The Cambridge Crystallographic Data Centre. Ficou comprovada também a elevada área superficial com 1502 m² g⁻¹ e alto volume de poros, 0,63 cm³ g⁻¹ para MOF-808.

Com os testes de adsorção de CO₂ em diferentes temperaturas e até 35 bar, foi possível observar que a amostra adsorveu alta quantidade de CO₂, em 25 °C, 24,6 mmol g⁻¹, esses valores são superiores as zeólitas e sílicas gel aplicadas atualmente na maioria das investigações. Foi observado também que a reação entre as moléculas de CO₂ e a rede metalorgânica é exotérmica e a natureza do processo é física.

REFERÊNCIAS

- AKIYAMA, G.; MATSUDA, R.; SATO, H.; HORI, A.; TAKATA, M.; KITAGAWA, S. Effect of functional groups in MIL-101 on water sorption behavior, *Microporous and Mesoporous Materials*, 157, p. 89–93, 2012.
- ALEGHAFOURI, A.; DAVOUDI, M. Modeling and simulation of a pressure–temperature swing adsorption process for dehydration of natural gas, *Adsorption*, 24, p. 121–133, 2018.
- ANP. Agência Nacional de Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis. Disponível em: <<http://www.anp.gov.br>>. Rio de Janeiro, 2020.
- ASGARIA, P.; MOUSAVIA, S.H.; AGHAYANB, H.; GHASEMIB, H.; YOUSEF, T. Nd-BTC metal-organic framework (MOF); synthesis, characterization and investigation on its adsorption behavior toward cesium and strontium ions, *Microchemical Journal*, 150, p. 104188, 2019.
- ASGARIA, P.; MOUSAVIA, S.H.; AGHAYANB, H.; GHASEMIB, H.; YOUSEF, T. Nd-BTC metal-organic framework (MOF); synthesis, characterization and investigation on its adsorption behavior toward cesium and strontium ions, *Microchemical Journal*, 150, p. 104188, 2019.
- BLANCO, S. P. D. M.; ESPINOZA-QUINONES, F. R.; MODENES, A. N.; BORBA, C. E.; MARIN, P.; PASSAIA, N.; FIGUEIREDO, L. S. SD-2 Equilibrium and kinetic studies of reactive blue 5G dye adsorption on Dowex. *Engevista*, v. 18, p. 96-108, 2016.
- CADIAU, A.; BELMABKHOUT, Y.; ADIL, K.; BHATT, P. M.; PILLAI, R. S.; SHKURENKO, A.; MARTINEAU-CORCOS, C.; MAURIN, G.; EDDAOUDI, M. Hydrolytically stable fluorinated metal-organic frameworks for energy-efficient dehydration, *Science*, 356, p. 731-735, 2017.
- DALANE, K.; DAI, Z.; MOGSETH, G.; HILLESTAD, M.; DENG, L. Potential applications of membrane separation for subsea natural gas processing: A review, *Journal of Natural Gas Science and Engineering*, 39, p. 101-117, 2017.
- FILHO, T.A.; PALMA, M.A.M.; PERESTRELO, M.; DA HORA, H.R.M.; LIRA, R.A. The pre-salt layer and challenges to competitiveness in Brazil: Critical reflections on the local content policy in the oil and gas Sector, *Extr. Ind. Soc.* 6, p. 1168–1173, 2019.
- FURUKAWA, H.; GANDARA, F.; ZHANG, Y. B.; JIANG, J.; QUEEN, W. L.; HUDSON, M. R.; YAGHI, O. M. Water Adsorption in Porous Metal–Organic Frameworks and Related Materials, *Journal American Chemical Society*, 136, p. 4369 – 4381, 2014.
- GHAFFAR, I.; IMRAN, M.; PERVEEN, S.; KANWAL, T.; SAIFULLAH, S.; BERTINO, M. F.; EHRHARDT, C. J.; YADAVALLI, V. K.; SHAH, M. R. Synthesis of chitosan coated metal organic frameworks (MOFs) for increasing vancomycin bactericidal

- potentials against resistant *S. aureus* strain, *Materials Science and Engineering: C*, 105, p. 110111, 2019.
- HE, X.; KUMAKIRI, I.; HILLESTAD, M. Conceptual process design and simulation of membrane systems for integrated natural gas dehydration and sweetening, *Separation and Purification Technology*, 247, p. 116993, 2020.
- KOBER, R.; SCHWAAB, M.; STEFFANI, E.; BARBOSA-COUTINHO, E.; PINTO, J. C.; ALBERTON, A. L. D-optimal experimental designs for precise parameter estimation of adsorption equilibrium models. *Chemometrics and Intelligent Laboratory Systems*, v. 192, p.103823, 2019.
- KONG, Z. Y.; MAHMOUD, A.; LIUB, S.; SUNARSO, J. Development of a technoeconomic framework for natural gas dehydration via absorption using Tri-Ethylene Glycol: a comparative study on conventional and stripping gas dehydration processes, *J Chem Technol Biotechnol*, 31, p. 17-24, 2018.
- LOGAN, M. W.; LANGEVIN, S.; XIA, Z. Reversible Atmospheric Water Harvesting Using Metal-Organic Frameworks, *Scientific Reports*, 10, p. 1492, 2020.
- MENEZES, T.; SANTOS, K; FRANCESCHI, E.; BORGES, G.; DARIVA, C.; EGUES, S.; SANTANA C., Synthesis of the chiral stationary phase based on functionalized ZIF-8 with amylose carbamate, *J. Mater. Res.*, v. 35, p. 2936–2949, 2020.
- NETUSIL, M.; DITL, P.; Natural Gas Dehydration, *Natural Gas*, Sreenath Borra Gupta, IntechOpen. Disponível em: <<https://www.intechopen.com/books/natural-gas-extraction-to-end-use/natural-gas-dehydration>>, 2012.
- SANTIAGO, R. G.; SANTOS, B. F.; LIMA, S. G.; MOURA, K. O.; MELO, D. C.; GRAVA, W. M.; BASTOS-NETO, M.; LUCENA, S. M. P.; AZEVEDO, D. C. S. Investigation of premature aging of zeolites used in drying of gas streams, *Chemical Engineering Communications*, 206, p. 1367-1374, 2018.
- TAGLIABUE, M.; FARRUSSENG, D.; VALENCIA, S.; AGUADO, S.; RAVON, U.; RIZZO, C.; CORMA, A.; MIRODATOS, C. Natural gas treating by selective adsorption: Material science and chemical engineering interplay, *Chemical Engineering Journal*, 155, p. 553 – 566, 2009.
- TAN, K.; JENSEN, S.; FENG, L.; WANG, H.; YUAN, S.; FERRERI, M.; KLESKO, J.; RAHMAN, R.; CURE, J.; LI, J.; ZHOU, H.; THONHAUSER, T.; CHABAL, Y. Reactivity of Atomic Layer Deposition Precursors with OH/ H₂O-Containing Metal Organic Framework Materials. *Chem. Mater.*, 31, p. 2286–2295, 2019.
- YAGHI, O.M.; LI G., LI, H. Selective binding and removal of guests in a microporous metal- organic framework, *Nature*, 378, p. 703-706, 1995.
- AYAWEI, N.; EBELEGI, A. N.; WANKASI, D. Modelling and Interpretation of Adsorption Isotherms. *Journal of Chemistry*, p. 2090-9063, 2017.
- LIU, Q.; ZHANG, Q.; LIU, B.; MA, J. A new synthesis and adsorption mechanism of ZrO₂ based metal-organic frames for efficient removal of mercury ions from aqueous solution, *Ceramics International*, 45, p. 15720-15724, 2019.
- XUAN, K.; PU, Y.; LI, F.; LUO, J.; ZHAO, N.; XIAO, F. Metal-organic frameworks MOF-808-X as highly efficient catalysts for direct synthesis of dimethyl carbonate from CO₂ and metanol, *Chinese Journal of Catalysis*, 40, p. 553–566, 2019.
- GU, Y.; YE, G.; XU, W.; ZHOU, W.; SUN, Y. Creation of Active Sites in MOF-808(Zr) by a Facile Route for Oxidative Desulfurization of Model Diesel Oil, *Chemistry Select*, 5, p. 244 –251, 2020.
- LIN, S.; ZHAO, Y.; YUN, Y-S. Highly Effective Removal of Nonsteroidal Anti-inflammatory Pharmaceuticals from Water by Zr(IV)-Based Metal-Organic Framework: Adsorption Performance and

- Mechanisms, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **33**, p. 28076–28085, 2018.
- GUAN, C.; LIU, S.; LI, C.; WANG, Y.; ZHAO, Y. The temperature effect on the methane and CO₂ adsorption capacities of Illinois coal. *Fuel*, **211**, p. 241-250, 2018.
- GRANDE, C. A.; MORENCE, D. G. B.; BOUZGA, A. M.; ANDREASSEN, K. A. Silica Gel as a Selective Adsorbent for Biogas Drying and Upgrading. *Ind. Eng. Chem. Res.*, v. 21, p. 10142–10149, 2020.
- LYU, H.; CHEN, O. I-F.; HANIKEL, N.; HOSSAIN, M. I.; FLAIG, R. W.; PEI, X.; AMIN, A.; DOHERTY, M. D.; IMPASTATO, R. K.; GLOVER, T. G.; MOORE, D. R.; YAGHI, O. M. Carbon Dioxide Capture Chemistry of Amino Acid Functionalized Metal–Organic Frameworks in Humid Flue Gas. *J. Am. Chem. Soc.* V. 144, p. 2387–2396, 2022.
- JIANG, J. Metal–Organic Frameworks Materials Modeling towards Potential Engineering Applications. Editora: Taylor & Francis Group, US, 2015.
- REGUFE, M. J.; FERREIRA, A. F. P.; LOUREIRO, J. M.; RODRIGUES, A.; RIBEIRO, A. M. Adsorvente monólito condutor elétrico impresso em 3D para captura de CO₂, *Materiais Microporosos e Mesoporosos*, v. 278, p. 403-413, 2019.
- CECILIA, J. A.; GARCÍA, E. V.; OSPINO R. M.; BASTOS, N. M.; AZEVEDO, D. C.S., CASTELLÓN, E. R. Insights into CO₂ adsorption in amino -functionalized SBA - 15 sintetizado em diferentes temperaturas de envelhecimento. *Adsorption*, v. 26, p. 225–240, 2020.
- CANDAMANO S., POLICICCHIO A., CONTE G., ABARCA R., ALGIERI C., CHAKRABORTY S., CURCIO S., CALABRÓ V., CREA F., AGOSTINO R. G. Preparação de geopolímero espumado e não espumado / zeólita NaX /ativado compostos de carbono para adsorção de CO₂. *Journal of Cleaner Production*, v. 330, p. 129843, 2022.