



ISEL

INSTITUTO SUPERIOR DE ENGENHARIA DE LISBOA
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA QUÍMICA

Desenvolvimento de novas Estruturas Orgânicas Metálicas (MOFs) e Estruturas Orgânicas Covalentes (COFs) para a remoção de Poluentes Ambientais Tóxicos

ANDREIA ALEXANDRA CERQUEIRA DOS SANTOS
Licenciada em Engenharia Química e Biológica

Trabalho Final de Mestrado para obtenção do grau de Mestre
em Engenharia Química e Biológica

Orientador (es):

Prof.^a Doutora Elisabete Clara Bastos do Amaral Alegria
Doutor Anirban Karmakar

Júri:

Presidente: Prof.^a Doutora Ana Maria G. H. Barreiros Joanaz de Melo

Vogais:

Prof.^a Doutora Elisabete Clara Bastos do Amaral Alegria
Prof.^a Doutora Ângela Maria Pereira Martins Nunes
Prof. Doutor João Pires da Silva

Dezembro 2022

Desenvolvimento de novas Estruturas Orgânicas Metálicas (MOFs) e Estruturas Orgânicas Covalentes (COFs) para a remoção de Poluentes Ambientais Tóxicos

ANDREIA ALEXANDRA CERQUEIRA DOS SANTOS
Licenciada em Engenharia Química e Biológica

Trabalho Final de Mestrado para obtenção do grau de Mestre
em Engenharia Química e Biológica

Orientador (es):

Prof.^a Doutora Elisabete Clara Bastos do Amaral Alegria
Doutor Anirban Karmakar

Júri:

Presidente: Prof.^a Doutora Ana Maria G. H. Barreiros Joanaz de Melo
Vogais:

Prof.^a Doutora Elisabete Clara Bastos do Amaral Alegria
Prof.^a Doutora Ângela Maria Pereira Martins Nunes
Prof. Doutor João Pires da Silva

Dezembro 2022

Este trabalho dedico-o ao meu avô Arlindo.
In memoriam

Agradecimentos

Esta dissertação, decorre de uma experiência única, fruto de muita dedicação e trabalho, e assim, gostaria de agradecer a todas as pessoas que direta ou indiretamente foram essenciais para que conseguisse concluir mais uma etapa da minha vida. Também quero agradecer ao Instituto Superior de Engenharia de Lisboa, ao Centro de Química Estrutural do Instituto Superior Técnico e da Faculdade de Ciências da Universidade de Lisboa, que tornaram possível este longo caminho de coisas boas e más possível.

Aos meus orientadores, Doutora Elisabete Alegria e Doutor Anirban Karmakar o meu sincero obrigada, porque sem eles esta dissertação não teria sido possível, assim, agradeço a amizade, a paciência, a orientação e a disponibilidade para me ajudarem ao longo destes meses, bem como pelos conhecimentos transmitidos e pelo esclarecimento das minhas dúvidas. Ao Doutor João Pires da Silva e à Mary Batista quero agradecer a receção, a ajuda e a disponibilidade que tiveram para comigo. Tenho de agradecer a todos os colegas e investigadores que conheci no CQE no Instituto Superior Técnico e na Faculdade de Ciências da Universidade de Lisboa.

Não posso deixar de agradecer à minha família, especialmente aos meus pais. Agradeço pelo apoio, por serem as primeiras pessoas a acreditarem em mim, por nunca me terem deixado desistir, por se orgulharem de todo o meu percurso pessoal e académico e também por ouvirem as minhas queixas e os meus incentivos.

Quero agradecer também à família que a faculdade me deu, aos meus afilhados, Sofia, Leonor, Rodrigo, Marta, Carolina e Rita, por toda a amizade e apoio que me deram ao longo deste tempo, pela companhia e motivação nas alturas menos boas e por me terem ajudado no meu crescimento pessoal e académico.

Por fim, não posso deixar de agradecer às minhas amigas de longa data Madalena C., Matilde, Rita e Madalena T., bem como aos amigos que a faculdade me deu, Rute, Beatriz, Daniela, André, Carlos, Mariana, Raquel, Bruno, Catarina, Dora, entre outros, pela amizade, cumplicidade e pelo apoio ao longo destes anos, nos momentos bons e maus, mas sobretudo por todas as memórias que criamos juntos.



Resumo

Nos dias de hoje, os desafios ambientais e a sustentabilidade são uma das grandes preocupações das Organizações Internacionais e dos decisores políticos, por isso, a poluição ambiental é cada vez mais uma questão vital e desafiadora para a humanidade. Nesse sentido, é essencial o desenvolvimento de tecnologias que permitam a minimização e eliminação desses poluentes. Assim, procedeu-se à síntese e caracterização de novas redes metalo-orgânicas (MOFs) e estruturas orgânicas covalentes (COFs) e, devido às suas propriedades físicas e químicas únicas, e à sua aplicação na adsorção de gases e de corantes.

As redes metalo-orgânicas (MOFs) foram sintetizadas por reações hidrotérmicas e as respectivas estruturas cristalinas obtidas por evaporação lenta de solvente. As estruturas orgânicas covalentes (COFs) foram obtidas por reações hidrotérmicas a partir de material orgânico ligado por ligações covalentes. A estrutura e a estabilidade térmica dos MOFs e COFs foram determinadas recorrendo a diferentes técnicas de caracterização, nomeadamente análise termogravimétrica (TGA), espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier (FTIR-ATR), espectroscopia ultravioleta-visível (UV-VIS), ressonância magnética nuclear (RMN), microscopia eletrónica de varrimento (SEM) e método *Brunauer, Emmett, Teller* (BET).

A capacidade de adsorção dos novos materiais híbridos porosos (MOFs e COFs) foi testada na adsorção de gases, sendo utilizado o metano (a 25 e 0 °C), o dióxido de carbono (a 25 e 0 °C) e o nitrogénio (a -196 °C). Neste estudo, o MOF-2 e o COF-4 apresentaram as melhores *performances* com máximos de adsorção de 2,59 mmol/g e 2,38 mmol/g, respetivamente, utilizando-se o dióxido de carbono, à temperatura de 0°C.

Os estudos de adsorção de corantes com COFs foram realizados para seis corantes com propriedades físicas e químicas distintas, tendo os COF-1 e COF-3 apresentado os melhores resultados, nomeadamente no caso do azul de metileno com 97,6 e 92,3% de adsorção, respetivamente.

Palavras-Chave: Redes metalo-orgânicas; Estruturas orgânicas covalentes; Adsorção de gases; Adsorção de corantes.

Abstract

Nowadays, environmental challenges and sustainability are a major concern for International Organisations and policymakers, therefore, environmental pollution is increasingly a vital and challenging issue for mankind. In this sense, it is essential to develop technologies that allow the minimization and elimination of these pollutants. Thus, the synthesis and characterization of new metal-organic networks (MOFs) and covalent organic frameworks (COFs) and, due to their unique physical and chemical properties, their application in gas and dye adsorption was carried out.

The metal-organic networks (MOFs) were synthesized by hydrothermal reactions and their crystal structures were obtained by slow solvent evaporation. Covalent organic structures (COFs) were obtained by hydrothermal reactions from covalently bonded organic material. The structure and thermal stability of MOFs and COFs were determined using different characterization techniques, namely thermogravimetric analysis (TGA), Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR-ATR), ultraviolet-visible spectroscopy (UV-VIS), nuclear magnetic resonance (NMR), scanning electron microscopy (SEM) and Brunauer, Emmett, Teller (BET) method.

The adsorption capacity of the new porous hybrid materials (MOFs and COFs) was tested on the adsorption of gases such as methane (at 25 and 0 °C), carbon dioxide (at 25 and 0 °C) and nitrogen (at -196 °C). In this study, MOF-2 and COF-4 presented the best performances with a maximum adsorption of 2.59 mmol/g and 2.38 mmol/g, respectively, using carbon dioxide a temperature of 0°C.

The adsorption studies with COFs were carried out for six dyes with different physical and chemical properties. COF-1 and COF-3 presented the best results, namely for methylene blue with 97.6 and 92.3% of adsorption, respectively.

Keywords: Metal-organic frameworks; Covalent organic frameworks; Gas adsorption; Dye adsorption.

Divulgação Científica

Santos, A., Karmakar, A., Alegria, E. Cadmium (II) Metal Organic Frameworks for the Efficient and Highly Selective CO₂ Capture and Separation, Fórum de Engenharia Química e Biológica 22 – ISEL, 10 a 12 de maio de 2022.



Lista de Abreviaturas

4,4'-bipy	4,4-Bipiridina
a_m	Área média
BDBA	Ácido Diborónico
BET	Método <i>Brunauer, Emmett e Teller</i>
c	Constante BET
COFs	<i>Covalent Organic Frameworks</i>
CPMs	Polímeros de coordenação
CR	Vermelho do Congo
Diox	Dioxano
DMF	Dimetilformamida
d_p	Abertura do poro
EDS	Espectroscopia Dispersiva de Energia Integrada
E_1	Calor relativo à primeira monocamada
E_L	Calor de condensação de vapor
FTIR-ATR	Espectroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier
H_2L_1	Ligando de Bromo
H_2L_2	Ligando de Cloro
H_2L_3	Ligando de Flúor
H_2L_4	Ligando de 3-tiofeno
H_2L_5	Ligando de 2-tiofeno
IAST	Teoria da Solução Adsorvida Ideal
IUPAC	União Internacional de Química Pura e Aplicada
MB	Azul de Metileno
MeOH	Metanol
MOFs	<i>Metal Organic Frameworks</i>
MV	Violeta de Metilo

n^a	Quantidade adsorvida a uma determinada pressão e temperatura
N_A	Número de Avogadro
NF	Fluoresceína
n_m^a	Quantidade adsorvida para preencher a monocamada
n_s^a	Quantidade adsorvida necessário para preencher os poros do material de referência
P	Pressão
p_0	Pressão de saturação do vapor
qMAX	Capacidade Máxima
q^{st}	Calor Isotérico de Adsorção
R	Constante dos gases perfeitos
Rh 6G	Rodamina 6G
Rh B	Rodamina B
RMN	Ressonância Magnética Nuclear
S_{ads}	Seletividade
S_{BET}	Área Superficial Especifica
SEM	<i>Scanning Electron Microscopy</i>
T	Temperatura
TAPT	1,3,5-tris-(4-aminophenyl)triazine
TGA	Análise Termogravimétrica
THF	Tetrahidrofurano
Tol	Tolueno
UV-Vis	Espectroscopia Ultravioleta-Visível
V_{micro}	Volume Microporoso
σ	Espessura média de uma única camada adsorvida



Índice

Agradecimentos	i
Resumo	iii
Abstract	iv
Divulgação Científica	vi
Lista de Abreviaturas	viii
Índice	xi
Índice de Esquemas	xv
Índice de Figuras	xvi
Índice de Tabelas	xx
1. Introdução Teórica.....	25
1.1. Estruturas metalo-orgânicas	28
1.2. Estruturas Orgânicas Covalentes	31
1.3. Técnicas de Caracterização de MOFs e COFs	33
1.3.1. Espectroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier	33
1.3.2. Termogravimetria.....	34
1.3.3. Difração de Raios-X	35
1.3.4. Espectroscopia de Ressonância Magnética Nuclear.....	36
1.3.5. Espectroscopia Ultravioleta-Visível.....	36
1.3.6. Microscopia Eletrônica de Varrimento	37
1.4. Aplicação de MOFs e COFs em estudos de adsorção	38
1.4.1. Tipos de Adsorção.....	39
1.4.2. Isotérmicas de Adsorção	40
1.4.3. Modelos de Isotérmicas de Adsorção	43
1.4.4. Calor Isostérico e Seletividade.....	43
1.4.5. Área Superficial Específica e Volume Microporoso	Erro! Marcador não definido.

2. Síntese e Caracterização	50
2.1. Síntese de novos MOFs e COFs	50
2.1.1. Síntese de novos ligandos	50
2.1.2. Síntese de MOFs.....	52
2.1.3. Síntese da <i>1,3,5-tris-(4-aminophenyl)triazine (TAPT)</i>	54
2.1.4. Síntese de COFs	54
2.2. Caracterização de novos MOFs e COFs	56
2.2.1. Caracterização de MOFs.....	56
2.2.1.1. Difração de Raios-X	57
2.2.1.2. Termogravimetria	62
2.2.1.3. Espectroscopia de infravermelho com transformada de <i>Fourier</i>	66
2.2.1.4. Área Superficial Especifica e Volume Microporoso	69
2.2.2. Caracterização de COFs	70
2.2.2.1. Microscopia Eletrónica de Varrimento.....	71
2.2.2.2. Termogravimetria	73
2.2.2.3. Espectroscopia de infravermelho com transformada de <i>Fourier</i>	75
2.2.2.4. Método <i>Brunauer, Emmett e Teller</i>	77
3. Adsorção nos MOFs e COFs	81
3.1. Estudos de adsorção de gases em MOFs e COFs	81
3.1.1. Adsorção de gases em MOFs	81
3.1.1.1. Adsorção de gases por MOF-1, MOF-2 e MOF-3	81
3.1.1.2. Adsorção de gases por MOF-4 e MOF-5.....	84
3.1.2. Adsorção de gases por COFs	86
3.1.2.1. Adsorção de gases por COF-1 e COF-2	86
3.1.2.2. Adsorção de gases por COF-3 e COF-4	88
3.2. Calor Isostérico nos MOFs e nos COFs	91
3.3. Seletividade nos MOFs e COFs.....	93
3.4. Estudos de adsorção de corantes em COFs	99
4. Procedimentos Experimentais.....	104

4.1. Síntese de novos MOFs e COFs	104
4.1.1. Desenvolvimento de novos Ligandos.....	104
4.1.1.1. Ligando de bromo (H_2L_1)	104
4.1.1.2. Ligando de cloro (H_2L_2).....	105
4.1.1.3. Ligando de flúor (H_2L_3)	105
4.1.1.4. Ligando de 3-Thio (H_2L_4)	106
4.1.1.5. Ligando de 2-Thio (H_2L_5)	107
4.1.2. Desenvolvimento de novos MOFs.....	108
4.1.2.1. Síntese do MOF-1.....	108
4.1.2.2. Síntese do MOF-2.....	108
4.1.2.3. Síntese do MOF-3.....	109
4.1.2.4. Síntese do MOF-4.....	109
4.1.2.5. Síntese do MOF-5.....	110
4.1.3. Desenvolvimento da Amina.....	110
4.1.4. Desenvolvimento de novos COFs.....	111
4.1.4.1. Síntese do COF-1.....	111
4.1.4.2. Síntese do COF-2.....	111
4.1.4.3. Síntese do COF-3.....	112
4.1.4.4. Síntese do COF-4.....	112
4.2. Técnicas de caracterização	113
4.2.1. Difração de Raios-X.....	113
4.2.2. TGA.....	114
4.2.3. FTIR-ATR	115
4.2.4. SEM.....	115
4.2.5. RMN	116
4.3. Adsorção de gases com MOFs e COFs	117
4.3.1. Adsorção do CH_4 e do CO_2	117
4.3.2. Adsorção do N_2	117
4.4 Adsorção de corantes.....	118

Conclusões e Perspetivas Futuras	120
Referências	124
Anexos.....	132
Anexo I. Adsorção nos MOFs	132
Anexo II. Adsorção nos COFs.....	137
Anexo III. Adsorção de corantes	141

Índice de Esquemas

Esquema 2.1. Síntese do ligando de bromo (H₂L₁).....	51
Esquema 2.2. Síntese do ligando de cloro (H₂L₂).....	51
Esquema 2.3. Síntese do ligando de flúor (H₂L₃).	51
Esquema 2.4. Síntese do ligando de 3-tiofeno (H₂L₄).	51
Esquema 2.5. Síntese do ligando de 2-tiofeno (H₂L₅).	52
Esquema 2.6. Síntese do MOF-1	53
Esquema 2.7. Síntese do MOF-2	53
Esquema 2.8. Síntese do MOF-3	53
Esquema 2.9. Síntese do MOF-4	53
Esquema 2.10. Síntese do MOF-5	53
Esquema 2.11. Síntese da amina.	54
Esquema 2.12. Síntese do COF-1	55
Esquema 2.13. Síntese do COF-2	55
Esquema 2.14. Síntese do COF-3	55
Esquema 2.15. Síntese do COF-4	56

Índice de Figuras

Figura 1.1. Corantes em estudo, Azul de Metileno, Vermelho Congo, Violeta de Metilo, Rodamina B, Rodamina 6G e Fluoresceína.	27
Figura 1.2. Classe dos materiais cristalinos porosos, MOFs e COFs. ¹¹	28
Figura 1.3. Exemplo da estrutura do MOF. ¹⁶	29
Figura 1.4. Apresentação esquemática para a construção de polímeros/MOFs de coordenação típicos a partir de blocos de construção moleculares. ¹⁸	29
Figura 1.5. Classificação dos MOFs. ¹⁹	30
Figura 1.6. Exemplo da estrutura do COF. ²⁴	32
Figura 1.7. Curvas características do TGA. ³⁰	35
Figura 1.8. Eletrões e fótons detetados pela análise SEM. ³⁹	38
Figura 1.9. Esquema da adsorção. ⁴³	39
Figura 1.10. Esquema da Fisissorção e da Quimissorção. ⁴⁷	40
Figura 1.11. Exemplo de uma isotérmica de adsorção. ⁴⁶	41
Figura 1.12. Tipos de isotérmicas de adsorção. ⁵¹	41
Figura 1.13. Representação das curvas t ou α_s . ⁵⁸	47
Figura 2.1. Unidade assimétrica do MOF-1	58
Figura 2.2. Unidade assimétrica do MOF-2	58
Figura 2.3. Unidade simétrica do MOF-3	59
Figura 2.4. Estrutura polimérica tridimensional do MOF-1	59
Figura 2.5. Estrutura polimérica tridimensional do MOF-2	59
Figura 2.6. Estrutura polimérica tridimensional do MOF-3	59
Figura 2.7. Unidade simétrica do MOF-4	60
Figura 2.8. Unidade simétrica do MOF-5	61
Figura 2.9. Estrutura polimérica tridimensional do MOF-4	61
Figura 2.10. Estrutura polimérica tridimensional do MOF-5	61
Figura 2.11. Termograma obtido da análise TGA para o MOF-1	62
Figura 2.12. Termograma obtido da análise TGA para o MOF-2	62
Figura 2.13. Termograma obtido da análise TGA para o MOF-3	63
Figura 2.14. Comparação dos termogramas obtidos da análise TGA para os MOF-1 , MOF-2 e MOF-3	63
Figura 2.15. Termograma obtido da análise TGA para o MOF-4	64
Figura 2.16. Termograma obtido da análise TGA para o MOF-5	65

Figura 2.17. Resultados do TGA para os MOF-4 e MOF-5 .	65
Figura 2.18. Espectro vibracional FTIR-ATR para o MOF-1 .	67
Figura 2.19. Espectro vibracional FTIR-ATR para o MOF-2 .	67
Figura 2.20. Espectro vibracional FTIR-ATR para o MOF-3 .	67
Figura 2.21. Comparação dos espectros FTIR-ATR para o MOF-1, MOF-2 e MOF-3 .	68
Figura 2.22. Espectro vibracional FTIR-ATR para o MOF-4 .	68
Figura 2.23. Espectro vibracional FTIR-ATR para o MOF-5 .	68
Figura 2.24. Comparação dos espectros FTIR-ATR para o MOF-4 e MOF-5 .	69
Figura 2.25. Micrografia captada por SEM para o COF-1 .	71
Figura 2.26. Micrografia captada por SEM para o COF-2 .	71
Figura 2.27. Micrografia captada por SEM para o COF-3 .	72
Figura 2.28. Micrografia captada por SEM para o COF-4 .	72
Figura 2.29. Termograma obtido da análise TGA para o COF-3 .	73
Figura 2.30. Termograma obtido da análise TGA para o COF-4 .	73
Figura 2.31. Comparação termogramas obtidos da análise TGA para os COF-3 e COF-4 .	74
Figura 2.32. Espectro vibracional FTIR-ATR para o COF-1 .	75
Figura 2.33. Espectro vibracional FTIR-ATR para o COF-2 .	75
Figura 2.34. Espectro vibracional FTIR-ATR para o COF-1 e COF-2 .	76
Figura 2.35. Espectro vibracional FTIR-ATR para o COF-3 .	76
Figura 2.36. Espectro vibracional FTIR-ATR para o COF-4 .	76
Figura 2.37. Espectro vibracional FTIR-ATR para o COF-3 e COF-4 .	77
Figura 3.1. Isotérmicas de adsorção do CH ₄ por MOF-1, MOF-2 e MOF-3 (A: 25°C; B:0°C).	82
Figura 3.2. Isotérmicas de adsorção CO ₂ em MOF-1, MOF-2 e MOF-3 (A: 25°C; B:0°C).	82
Figura 3.3. Isotérmicas de adsorção do N ₂ no MOF-1, MOF-2 e MOF-3 a -196°C.	83
Figura 3.4. Isotérmicas de adsorção do CH ₄ no MOF-4 e MOF-5 (A: 25°C; B:0°C).	84
Figura 3.5. Isotérmicas de adsorção do CO ₂ no MOF-4 e MOF-5 (A: 25°C; B:0°C).	84
Figura 3.6. Isotérmicas de adsorção do N ₂ no MOF-4 e MOF-5 (-196°C).	85
Figura 3.7. Isotérmicas de adsorção do metano no COF-1 e COF-2 (A: 25°C; B:0°C).	86
Figura 3.8. Isotérmicas de adsorção de CO ₂ nos COF-1 e COF-2 (A: 25°C; B:0°C).	87

Figura 3.9. Isotérmicas de adsorção do N ₂ no COF-1 e COF-2 a -196°C.....	87
Figura 3.10. Isotérmicas de adsorção do CH ₄ no COF-3 e COF-4 (A: 25°C; B:0°C)..	88
Figura 3.11. Isotérmicas de adsorção de CO ₂ no COF-1 e COF-2 (A: 25°C; B:0°C)..	89
Figura 3.12: Isotérmicas de adsorção de N ₂ nos COF-3 e COF-4 a -196°C.....	89
Figura 3.13. Calor isostérico para o CH ₄ nos MOF-1 , MOF-2 e MOF-3 (A) e MOF-4 e MOF-5 (B).	91
Figura 3.14. Calor isostérico para o CH ₄ nos MOF-1 , MOF-2 e MOF-3 (A) e MOF-4 e MOF-5 (B).	91
Figura 3.15. Calor isostérico para o CH ₄ nos COF-1 e COF-2 (A) e COF-3 e COF-4 (B).....	92
Figura 3.16. Calor isostérico para o CO ₂ nos COF-1 e COF-2 (A) e COF-3 e COF-4 (B).....	92
Figura 3.17. Seletividade para o MOF-1	93
Figura 3.18. Seletividade para o MOF-2	94
Figura 3.19. Seletividade para o MOF-3	94
Figura 3.20. Seletividade para o MOF-4	95
Figura 3.21. Seletividade para o MOF-5	95
Figura 3.22. Seletividade para o COF-1	96
Figura 3.23. Seletividade para o COF-2	97
Figura 3.24. Seletividade para o COF-3	97
Figura 3.25. Seletividade para o COF-4	98
Figura 3.26. Ensaio de Adsorção com azul de metileno, vermelho do congo, violeta de metilo, rodamina B, rodamina 6G e fluoresceína, respectivamente aos 0 minutos.	100
Figura 3.27. Ensaio de Adsorção com azul de metileno, vermelho do congo, violeta de metilo, rodamina B, rodamina 6G e fluoresceína, respectivamente aos 60 minutos para o COF-1	100
Figura 3.28. Ensaio de Adsorção com azul de metileno, violeta de metilo, vermelho do congo, rodamina B, rodamina 6G e fluoresceína, respectivamente aos 60 minutos para o COF-3	100
Figura 4.1. Ligandos (H ₂ L ₁ -H ₂ L ₅) para o desenvolvimento de MOFs (MOF-1-MOF-5).	108
Figura 4.2. MOFs sintetizados (MOF-1-MOF-5).	110
Figura 4.3. Produto final da amina, para o desenvolvimento de COFs (COF-1-COF-4).	111

Figura 4.4. Produto final dos COFs sintetizados (COF-1-COF-5).....	113
Figura 4.5. Equipamento de análise raios-X. ⁶⁰	114
Figura 4.6.: Equipamento de análise TGA. ²⁹	114
Figura 4.7. Equipamento de análise FTIR-ATR. ⁶¹	115
Figura 4.8. Equipamento de análise SEM. ³⁸	116
Figura 4.9. Equipamento de análise RMN. ⁶²	116
Figura 4.10. Linha utilizada nos estudos de adsorção de gases (FCUL/ULisboa).....	117
Figura 4.11. Equipamento de medição de isotérmicas de adsorção (IST/ULisboa). ..	118

Índice de Tabelas

Tabela 1.1. Resumo da Fisissorção e da Quimisorção. ⁴⁶	40
Tabela 2.1. Procedimentos de síntese no desenvolvimento de novos ligandos.....	50
Tabela 2.2. Procedimentos de síntese no desenvolvimento de novos MOFs.	52
Tabela 2.3. Procedimentos de síntese no desenvolvimento de novos COFs.....	54
Tabela 2.4. Resumo da difração de raios-X para o MOF-1 , MOF-2 e MOF-3	60
Tabela 2.5. Resumo da difração de raios-X para o MOF-4 e MOF-5	62
Tabela 2.6. Resumo da análise termogravimétrica para os MOF-1 , MOF-2 e MOF-3	64
Tabela 2.7. Resumo da análise termogravimétrica para os MOF-4 e MOF-5	66
Tabela 2.8. Resumo da análise FTIR-ATR para os MOFs.....	69
Tabela 2.9. Resumo da área BET para os MOF-1 , MOF-2 , MOF-3 , MOF-4 e MOF-5	70
Tabela 2.10. Resumo do volume microporoso para os MOF-1 , MOF-2 , MOF-3 , MOF-4 e MOF-5	70
Tabela 2.11. Resumo da análise SEM para os COFs.	72
Tabela 2.12. Resumo da análise termogravimétrica para os COF-3 e COF-4	74
Tabela 2.13. Resumo da análise FTIR-ATR para os COFs.....	77
Tabela 2.14. Resumo da área BET para os MOF-1 , MOF-2 , MOF-3 , MOF-4 e MOF-5	78
Tabela 2.15. Resumo do volume microporoso para os COF-1 , COF-2 , COF-3 e COF-4	78
Tabela 3.1. Valores máximos de adsorção de CH ₄ em MOF-1 , MOF-2 e MOF-3	82
Tabela 3.2. Valores máximos de adsorção de CO ₂ em MOF-1 , MOF-2 e MOF-3	83
Tabela 3.3. Valores máximos de adsorção de N ₂ em MOF-1 , MOF-2 e MOF-3	83
Tabela 3.4. Valores máximos de adsorção de CH ₄ em MOF-4 e MOF-5	84
Tabela 3.5. Valores máximos de adsorção de CO ₂ em MOF-4 e MOF-5	85
Tabela 3.6. Valores máximos de adsorção de N ₂ em MOF-4 e MOF-5	85
Tabela 3.7. Valores máximos de adsorção de CH ₄ nos COF-1 e COF-2 (25 e 0 °C). .	86
Tabela 3.8. Valores máximos de adsorção de CO ₂ nos COF-1 e COF-2 (25 e 0°C). ..	87
Tabela 3.9. Valores máximos de adsorção de N ₂ nos COF-1 e COF-2 a -196°C.	87
Tabela 3.10. Valores máximos de adsorção de CH ₄ nos COF-3 , COF-4 (25 e 0 °C). .	88
Tabela 3.11. Valores máximos de adsorção de CO ₂ no COF-3 e COF-4 (25 e 0 °C)..	89

Tabela 3.12. Valores máximos de adsorção de N ₂ nos COF-3 e COF-4 (-196 °C).....	90
Tabela 3.13. Valores da Seletividade para o MOF-1	93
Tabela 3.14. Valores da Seletividade para o MOF-2	94
Tabela 3.15. Valores da Seletividade para o MOF-3	94
Tabela 3.16. Valores da Seletividade para o MOF-4	95
Tabela 3.17. Valores da Seletividade para o MOF-5	96
Tabela 3.18. Valores da Seletividade para o COF-1	96
Tabela 3.19. Valores da Seletividade para o COF-2	97
Tabela 3.20. Valores da Seletividade para o COF-3	97
Tabela 3.21. Valores da Seletividade para o COF-4	98
Tabela 3.22. Resumos dos corantes utilizados.	99
Tabela 3.23. Quadro resumo da percentagem de adsorção obtidas para os COF-1 e COF-3	101



CAPÍTULO 1

1. Introdução Teórica.....	25
1.1. Estruturas metalo-orgânicas	28
1.2. Estruturas Orgânicas Covalentes	31
1.3. Técnicas de Caracterização de MOFs e COFs	33
1.3.1. Espectroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier	33
1.3.2. Termogravimetria.....	34
1.3.3. Difração de Raios-X	35
1.3.4. Espectroscopia de Ressonância Magnética Nuclear.....	36
1.3.5. Espectroscopia Ultravioleta-Visível.....	36
1.3.6. Microscopia Eletrônica de Varrimento	37
1.4. Aplicação de MOFs e COFs em estudos de adsorção	38
1.4.1. Tipos de Adsorção.....	39
1.4.2. Isotérmicas de Adsorção	40
1.4.3. Modelos de Isotérmicas de Adsorção	43
1.4.4. Calor Isostérico e Seletividade.....	43
1.4.5. Área Superficial Específica e Volume Microporoso	Erro! Marcador não definido.



1. Introdução Teórica

Os desafios ambientais e a sua sustentabilidade são uma das grandes preocupações que o mundo enfrenta nos dias de hoje. Nesse contexto, a poluição ambiental tem sido uma questão vital e desafiadora ao longo do tempo, por isso ser essencial definir poluição. Esta, é o resultado de atividades naturais ou antrópicas que afetam negativamente o equilíbrio natural do meio ambiente.¹ A poluição é maioritariamente causada pela Humanidade, uma vez que a globalidade dos processos empregados pelo ser humano levam à produção de poluentes ambientais, libertando-os na água, no ar e no solo, apresentando consequências nefastas quer para a saúde humana quer para os próprios ecossistemas.¹ Tanto a Organização das Nações Unidas como a União Europeia, esta através da Agência Europeia do Ambiente, têm vindo a alertar e a prestar informação orientada, pertinente e fiável aos decisores político e aos cidadãos para reduzir ou eliminar os poluentes do ambiente. Constata-se que não têm sido bem conseguidas as várias tentativas para reduzir ou eliminar os poluentes do ambiente, no entanto, os agentes poluentes, podem ser removidos de forma simples ou complexa, devendo-se essencialmente às propriedades físicas e químicas que diferem de poluente para poluente.²

Os gases de efeito de estufa que resultam de um processo físico que ocorre quando uma parte da radiação infravermelha é emitida pela superfície terrestre e absorvida por determinados gases presentes na atmosfera.³ Assim, é evidentemente necessário desenvolver e aperfeiçoar tecnologias e materiais para a captura e redução destes mesmos gases e a transição para processos verdes com maiores benefícios, que levam à produção de produtos ecologicamente mais aceitáveis, tais como o hidrogénio e o gás natural.^{1,3} Todas estas alterações devem ser feitas de modo sustentável, rentável e de forma eficaz e eficiente energeticamente.³

Os corantes são compostos orgânicos naturais ou sintéticos que absorvem e refletem radiação eletromagnética na região do visível e conferem aos materiais cores definidas, sendo classificados de acordo com as suas propriedades físicas e químicas, nomeadamente pela cor, existindo atualmente mais de 105 corantes.^{3,4} No entanto, vários corantes e os seus produtos de decomposição são considerados poluentes muito prejudiciais para a vida dos organismos, porque não são facilmente degradáveis e removidos.³

Neste trabalho, foi estudada a adsorção de seis corantes diferentes, nomeadamente o azul de metileno (MB), o vermelho do congo (CR), o violeta de metilo (MV), a rodamina B (Rh B), a rodamina 6G (Rh 6G) e a fluoresceína (NF).

O azul de metileno ($C_{16}H_{18}ClN_3S$) é um composto orgânico aromático heterocíclico, pertencente à família das triazinas, sendo considerado um corante catiónico, apresentando-se na forma de cristais ou pó verde-escuro com um brilho semelhante ao bronze, no entanto, em solução aquosa é azul-escuro. A sua massa molar é 319,9 g/mol, e o seu ponto de fusão pode variar de 100 -110 °C.⁵ O vermelho do congo ($C_{32}H_{22}N_6Na_2O_6S_2$) é um sal sódico, pertencente ao grupo dos corantes Azo, apresentando-se na forma de cristais ou pó vermelho, sendo que na solução apresenta a mesma cor. A sua massa molar é 696,7 g/mol, e o seu ponto de fusão é superior a 360 °C.⁶ O violeta de metilo ($C_{24}H_{27}N_3$), é um composto orgânico aromático heterocíclico, pertencente à família das triazinas, sendo considerado um corante aniónico, apresentando-se na forma de cristais ou pó verde-escuro que em solução aquosa ficam de cor violeta. A sua massa molar é 393,9 g/mol.⁷ A rodamina B ($C_{28}H_{31}ClN_2O_3$) é um composto orgânico aromático da família das fluoronas, apresentando-se na forma de cristais verdes ou pó violeta-avermelhado, que em solução são de cor rosa. A sua massa molar é de 479 g/mol.⁸ A rodamina 6G ($C_{28}H_{31}ClN_2O_3$), tal como a rodamina anterior, é um composto orgânico aromático pertencente à família das fluoronas, apresentando-se na forma de cristais rosa-azulado brilhante ou pó roxo avermelhado, que em solução são de cor laranja. A sua massa molar é de 479 g/mol.⁹ A fluoresceína ($C_{20}H_{12}O_5$) é um composto orgânico sintético, sendo um sólido amorfo amarelo ou cristal vermelho alaranjado, que em solução são de cor amarela. A sua massa molar é de 332,3 g/mol e o seu ponto de fusão é de 315 °C.¹⁰

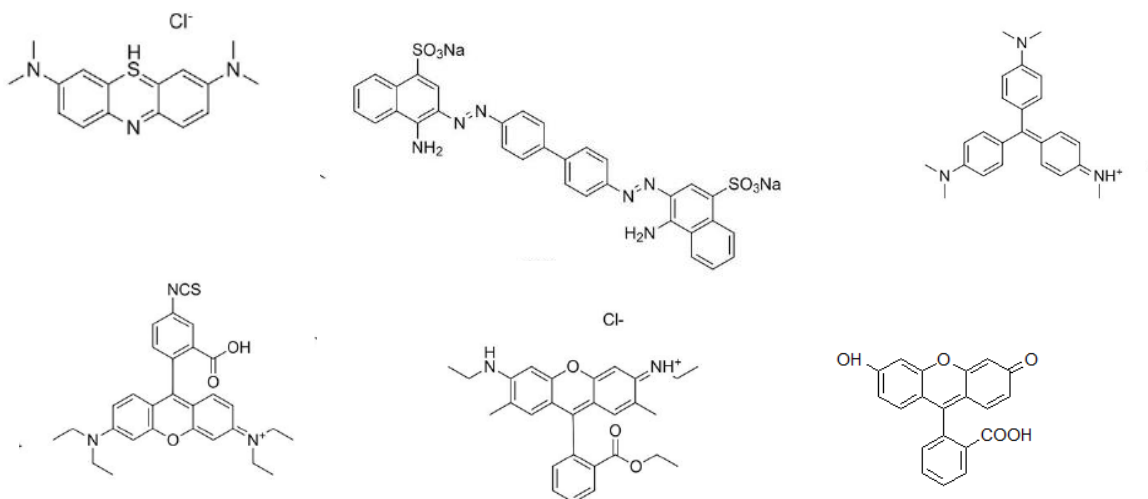


Figura 1.1. Corantes em estudo, Azul de Metileno, Vermelho Congo, Violeta de Metilo, Rodamina B, Rodamina 6G e Fluoresceína.

Como dissemos anteriormente, devido à elevada concentração destes poluentes no meio ambiente, foi necessário desenvolver e aperfeiçoar tecnologias e materiais para a captura e redução destes poluentes. Nesse sentido, os materiais que apresentam propriedades físicas e químicas mais adequadas para a minimização ou eliminação destes compostos e por isso, mais frequentemente explorados para esse efeito, incluem o carvão ativado, zeólitos, minerais, redes metalo-orgânicas (MOFs) e estruturas orgânicas covalentes (COFs).

O conceito chave para estes dois materiais (MOFs e COFs) encontra-se na ligação de unidades de construção molecular orgânica e inorgânica através de fortes ligações químicas direcionadas para a produção de estruturas cristalinas estáveis.¹¹ Assim, os MOFs e os COFs pertencentes à classe dos materiais cristalinos porosos (CPMs) (Figura 1.2.), uma classe de sólidos com propriedades apelativas, tais como, a elevada área superficial, a estrutura cristalina bem definida e os poros ordenados, tendo sido investigados e aplicados nas mais variadas aplicações, tais como, na catálise, na captura, armazenamento e separação do gás, entre outras, devido às suas estruturas sólidas que são bem definidas.¹²

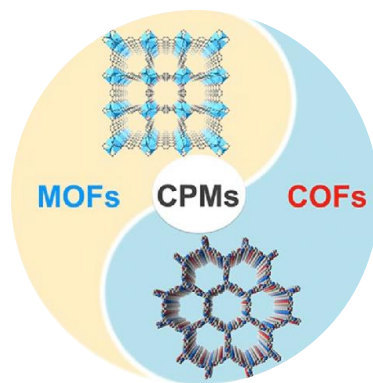


Figura 1.2. Classe dos materiais cristalinos porosos, MOFs e COFs.¹¹

1.1. Estruturas metalo-orgânicas

As redes metalo-orgânicas (do inglês, *Metal Organic Frameworks*, MOFs) têm atraído atenção crescente nos últimos anos, devido às suas propriedades únicas, tanto físicas como químicas, sendo considerados compostos híbridos orgânicos-inorgânicos.^{13,14}

Os polímeros de coordenação que datam da década de 60, foram os predecessores destas estruturas, constatando-se no início dos anos 90, que os primeiros materiais cristalinos porosos com tamanhos maiores que 1 e 2 nm foram descobertos por *Hoskins* e *Robson*, porém, em 1995, *Yaghi O. M et al.*, popularizou este termo quando se verificou a conexão com redes de coordenação porosa tridimensional.^{13,14} Na última década do século passado, assistiu-se a um crescimento exponencial no número de publicações científicas sobre as suas propriedades físicas e químicas, bem como potenciais aplicações.¹³ Até ao momento já foram reportadas mais de 8000 espécies diferentes de MOFs.¹⁵

Estes representam uma classe de sólidos cristalinos de estrutura maioritariamente microporosa ou mesoporosa, sendo esta definida por um centro metálico (iões ou um aglomerado dos mesmos) ligado a ligandos orgânicos, através de ligações químicas fortes, onde são mantidos na rede, de modo a formar uma estrutura porosa (Figura 1.3.), com uma estrutura unidimensional e bidimensional, podendo ser adicionados a micelas que funcionam como aceitadores da ligação de hidrogénio, tornando-se assim a estrutura tridimensional.¹⁶

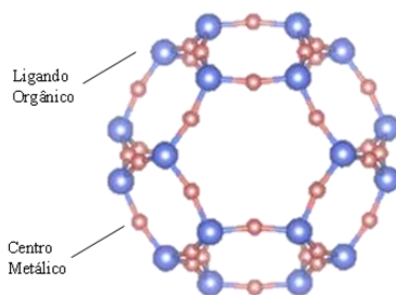


Figura 1.3. Exemplo da estrutura do MOF.¹⁶

Desta forma, para a produção da rede porosa procedeu-se a uma escolha criteriosa do centro metálico e do ligando, tendo em conta as propriedades físicas e químicas e de modo que estas sejam mantidas e exibidas pelo material do produto.^{16,17} O íon metálico necessita de ter espaços disponíveis na sua estrutura ou apresentar alguma instabilidade para que se estabeleçam as interações com os ligandos, sendo mais difícil de prever a estrutura do composto final.¹⁷ Na parte inorgânica são utilizados mais frequentemente metais de transição (titânio, crómio, ferro, cobalto, níquel, cobre, zinco, zircónio, ruténio, paládio, cádmio e paládio) com catiões di, tri com possibilidade de múltiplas geometrias de coordenação (Figura 1.4.).¹⁸

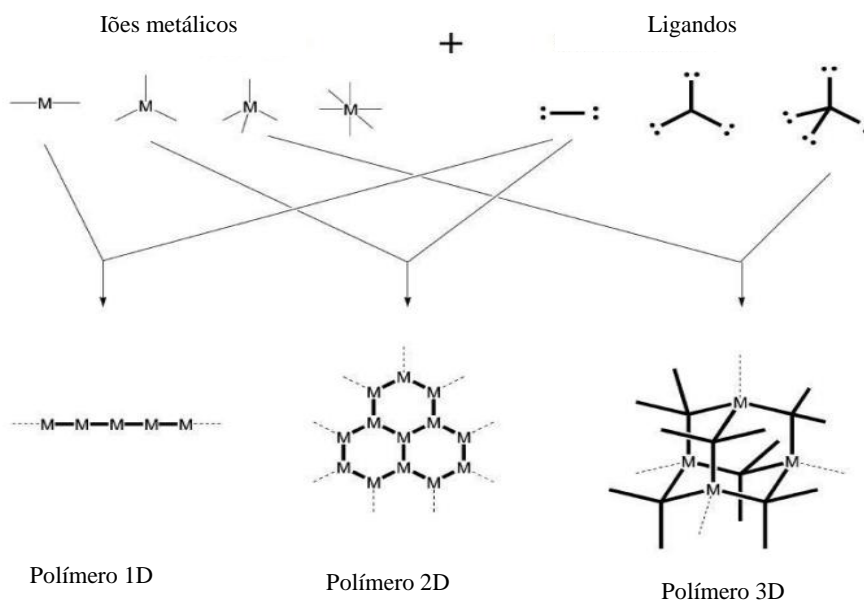


Figura 1.4. Apresentação esquemática para a construção de polímeros/MOFs de coordenação típicos a partir de blocos de construção moleculares.¹⁸

Para que um determinado sólido seja considerado um MOF é essencial que este apresente alguns atributos, tais como, forte ligação, elevada porosidade, elevada área

superficial e estrutura bem definida e tipologia dos poros, sendo de caráter híbrido por natureza.¹⁶

Podem ser classificados em quatro tipos, dependendo do efeito que ao retirar a molécula ou os íões do interior dos poros tem na estrutura do material, podendo ser MOFs de primeira geração, segunda geração, terceira geração e quarta geração (Figura 1.5).¹⁹

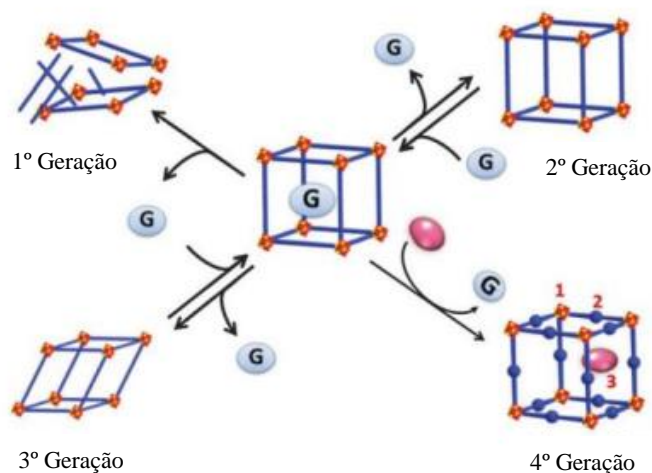


Figura 1.5. Classificação dos MOFs.¹⁹

Os MOFs de primeira geração são aqueles que possuem apenas um íon metálico como vértice na rede metalorgânica, não sendo robustos o suficiente para manter a rigidez estrutural quando ocorre a remoção das moléculas de solvente dos poros, assim, ao adsorver estas moléculas, estas colapsam, sendo possível utilizá-las apenas uma vez.¹⁹ Quando os vértices da estrutura são compostos pelas unidades de construção secundária, formam-se os MOFs de segunda geração, que ao se remover as moléculas de solvente adsorvida nas suas cavidades, possuem uma estrutura rígida e uma porosidade permanente.¹⁹ Os MOFs de terceira geração apresentam uma certa flexibilidade estrutural, ou seja, ocorre a deformação reversível quando se faz a adsorção.²⁰ Por fim, os MOFs de quarta geração podem sofrer modificações pós-síntese sem alterar a estrutura e topologia do material.¹⁹

A síntese dos MOFs pode ser feita através de vários métodos, nomeadamente, a síntese solvo/hidrotérmica, sonoquímica, aquecimento convencional, evaporação lenta do solvente, arrefecimento com controlo de temperatura, cristalização com crescimento em gel, síntese de micro-ondas, precipitação rápida, síntese mecanoquímica e síntese eletroquímica.²⁰ No entanto, são vários os fatores que devem ser levados em consideração ao abordar a síntese de um novo MOF, tais como o pH, a concentração e a temperatura,

onde requer a ligação do metal e do composto orgânico, quer à temperatura ambiente, quer em condições hidro ou solvotérmicas, podendo serem adicionadas moléculas auxiliares.^{20,21}

Assim, neste trabalho, os MOFs resultaram da reação entre um ligando orgânico e um centro metálico, a partir do método hidrotérmico, seguindo-se de evaporação lenta do solvente, podendo ser adicionados ácidos ou bases com o principal objetivo de desprotonação do ácido carboxílico e a adição de micelas de modo a promover a formação da estrutura tridimensional, sendo neste caso utilizada a 4,4'-bipiridina.

Para a caracterização dos MOFs, de modo a conhecer as suas características físicas e químicas e prever potenciais aplicações recorreu-se a técnicas como a difração de Raios-X para fornecer informações sobre o tipo de estrutura, a composição química e as propriedades físicas, a análise termogravimétrica (TGA) para se determinar a estabilidade térmica, a espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier (FTIR-ATR) que permite a identificação dos materiais orgânicos e inorgânicos, a espectroscopia ultravioleta-visível (UV-VIS), onde é possível verificar-se qual a quantidade absorvida ou transmitida de uma amostra e a ressonância magnética nuclear (RMN) que permite a caracterização do reagente, do produto e do intermediário, bem como informação estrutural e eletrónica.

As unidades de construção inorgânicas e orgânicas altamente sintonizáveis dos MOFs com diferentes características físicas e químicas foram o início para as variadas aplicações destes materiais, tais como o armazenamento e a conversão de gás, troca iónica, processos de filtração, catálise, processos de adsorção, separação de gás e tratamento de águas residuais, sensores e biomedicina.¹³

1.2. Estruturas Orgânicas Covalentes

As Estruturas Orgânicas Covalentes, (do inglês, *Covalent Organic Frameworks*, COFs,) tal como os MOFs, desde os seus primeiros relatos que têm atraído uma atenção significativa, devido às suas propriedades únicas, tanto físicas como químicas, sendo considerados integralmente orgânicos.¹¹

Estas estruturas foram sintetizadas pela primeira vez a partir da coordenação de monómeros de ácidos borónicos, por *Yaghi*, no ano de 2005, sendo relatada a preparação

inovadora de dois COFs, denominados como COF-1 e COF-5.²² O COF-1 foi sintetizado a partir da autocondensação de um único bloco de construção, resultado uma rede bidimensional de poros hexagonais estabelecida por ligações do tipo boroxina e o COF-5 foi sintetizado pela reação entre o ácido diborónico (BDDBA) e 2,3,6,7,10,11-hexahidroxitrifeníleno (HHTP), resultando, por reação de desidratação, na formação de ligações éster borónico.²³

Estes compostos representam uma classe de sólidos cristalinos de estrutura maioritariamente macroporosa, sendo esta definida pelo material orgânico, ligado por ligações covalente reversíveis, de modo a formar uma estrutura porosa, podendo esta ser bidimensional ou tridimensional, de acordo com a estrutura dimensional da célula unitária da rede cristalina (Figura 1.6.).^{11,24}

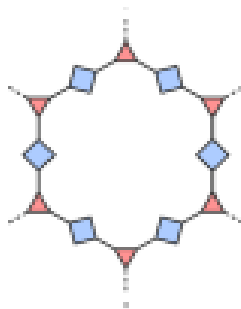


Figura 1.6. Exemplo da estrutura do COF.²⁴

A estrutura cristalina final depende da geometria dos blocos estruturais escolhidos, onde a direccionalidade e a força da ligação característica das ligações covalentes permitem a formação das estruturas orgânicas, sendo as propriedades físicas e químicas de cada COFs dependentes destes elementos orgânicos, constituídos essencialmente por elementos leves da tabela periódica (H, B, C, N e O).²⁴

Para que um determinado sólido seja considerado um COF é essencial que este apresente alguns atributos, ou seja, apresentem uma combinação única de modularidade química e diversidade estrutural, cristalinidade, elevada área superficial, baixa densidade, estabilidade química e física e porosidade regular.^{11,22,24}

A síntese dos COFs pode ser feita através de vários métodos, nomeadamente, a síntese solvo/hidrotérmica, sonoquímica, aquecimento convencional, evaporação lenta do solvente, arrefecimento com controlo de temperatura, cristalização com crescimento em gel, síntese de micro-ondas, precipitação rápida, síntese mecanoquímica e síntese

eletroquímica.²⁴ No entanto, existem fatores determinantes a ter em conta na síntese dos COFs, tais como, a seleção dos solventes, a temperatura e a escolha do material orgânico.²⁴

Assim, os COFs preparados nesta dissertação resultaram da reação entre materiais orgânicos ligados covalentemente, sendo que em alguns casos se adiciona trietilamina (NEt₃), de modo a promover a reação no sentido de eliminação de sais indesejados, que são facilmente removidos pela adição de solvente.

Para a caracterização dos COFs, de modo a conhecer as suas características físicas e químicas recorreu-se a técnicas como a análise termogravimétrica (TGA) para se determinar a estabilidade térmica, a espectroscopia de infravermelho com transformada de *Fourier* (FTIR-ATR) que permite a identificação dos materiais orgânicos e inorgânicos, a espectroscopia ultravioleta-visível (UV-VIS), onde é possível verificar-se qual a quantidade absorvida ou transmitida de uma amostra, e a ressonância magnética nuclear (RMN) que permite a caracterização do reagente, do produto e do intermediário, bem como informação estrutural e eletrónica, a microscopia eletrónica de varrimento (SEM) que permite a análise direta da morfologia, topografia e estrutura.

As aplicações dos COFs não diferem muito das aplicações dos MOFs, podendo ser aplicada no armazenamento e conversão de gás, troca iónica, processos de filtração, catálise, processos adsorção, separação de gás e tratamento de águas residuais, sensores e biomedicina.¹³

1.3. Técnicas de Caracterização de MOFs e COFs

De modo a entender-se as propriedades físicas e químicas dos MOFs e COFs recorreu-se a várias técnicas de caracterização, tais como, à análise por Espectroscopia de Infravermelho com Transformada de *Fourier* (FTIR), à Termogravimetria (TGA), à Difração por Raios-X, à Espectroscopia de Ressonância Magnética Nuclear (RMN), à Espectroscopia Ultravioleta-Visível (UV-VIS), à Microscopia Eletrónica de Varrimento (SEM) e ao Método *Brunauer, Emmett e Teller* (BET).

1.3.1. Espectroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier

O FTIR-ATR, é uma ferramenta analítica aplicada à caracterização de espécies químicas ou biológicas que não requer uma preparação específica da amostra.²⁵ Baseia-

se na interação da matéria com a radiação eletromagnética, sendo esta determinada pela forma e pelos níveis energéticos da molécula, obtendo-se um espectro infravermelho de absorção ou emissão de sólidos, líquidos e gases, onde se relaciona a transmitância com o número de onda, apresentando uma gama de valores entre 4000 e 400 cm^{-1} .²⁵

É adequado para uma análise inicial das várias amostras, por ser uma técnica simples, rápida, com uma análise qualitativa, permitindo identificar materiais orgânicos e inorgânicos, monitorizar produtos de reação e reagentes consumidos e não consumidos, e ainda determinar quantitativamente e qualitativamente as quantidades obtidas de produto reacional, podendo assim fornecer informações sobre o solvente, pH, temperatura, conformação e orientação em superfícies e campos eletromagnéticos.^{26,27}

É uma técnica utilizada na caracterização de MOFs e de COFs

1.3.2. Termogravimetria

O TGA, é uma ferramenta analítica aplicada à caracterização de espécies químicas ou biológicas, onde a massa de uma determinada amostra é decomposta e monitorizada, registada continuamente em função do tempo ou da temperatura, sendo esta submetida a uma gama elevada de temperatura, com um máximo de 2100 °C.²⁸

É um método simples, com análise quantitativa e qualitativa, onde se obtêm informações sobre a estabilidade térmica da amostra, a composição e a estabilidade dos intermediários e a composição do resíduo.²⁹

É uma técnica frequentemente utilizada na caracterização de MOFs e de COFs

A termogravimetria pode ser classificada em sete tipos de curvas.³⁰ Assim, a curva do tipo 1 é uma curva característica de uma amostra que não apresenta variação de massa em toda a faixa de temperatura, a curva do tipo 2 é uma curva característica de uma amostra que apresenta uma grande perda de massa, a curva do tipo 3 é uma curva característica de uma amostra que expõe o processo de decomposição num único estágio, a curva do tipo 4 é uma curva característica de uma amostra que apresenta o processo de decomposição em vários estágios, onde a reação é resolvida, a curva do tipo 5 é uma curva característica de uma amostra que exhibe o processo de decomposição em vários estágios, onde a reação não é resolvida, a curva do tipo 6 é uma curva característica de

uma amostra que ganha massa e, por fim, a curva do tipo 7 é uma curva característica de uma amostra que apresenta múltiplas reações (Figura 1.7).³⁰

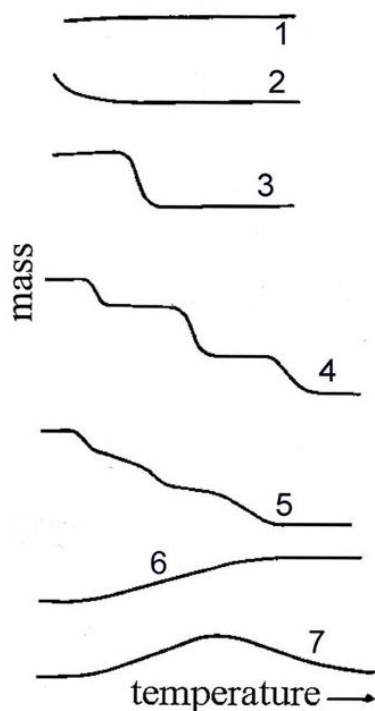


Figura 1.7. Curvas características do TGA.³⁰

1.3.3. Difração de Raios-X

A difração raios-X é uma ferramenta analítica não destrutiva aplicada à caracterização de espécies químicas ou biológicas, que se baseia na difração da radiação, produzido pela incidência de raios-X monocromáticos sob a superfície de uma amostra cristalina, ocorrendo o bombardeamento de um alvo metálico com um feixe de elétrons de elevada energia, relacionando-se o grau de difração com a intensidade, sendo as gamas dos comprimentos de onda entre os 0,1 Å e 100 Å.^{31,32}

É um método simples e rápido, apresentando uma análise quantitativa, que fornece informações sobre o tipo de estrutura, a composição química e as propriedades físicas de um determinado composto, analisando-se a posição dos picos, a intensidade, a largura e a linha de base, em que cada composto apresenta um modelo único de difração de raios-X, o qual reproduz uma “impressão digital” da sua estrutura atômica e molecular.^{32,33}

É uma técnica utilizada na caracterização de MOFs.

1.3.4. Espectroscopia de Ressonância Magnética Nuclear

O RMN é uma ferramenta analítica não destrutiva aplicada à caracterização de espécies químicas ou biológicas, que resulta da ocorrência de transições entre níveis energéticos de uma radiação magnética aplicada externamente em certos núcleos atômicos, correspondendo às diferentes orientações permitidas do spin nuclear, ou seja, os núcleos ativos (^1H e o ^{13}C) absorvem a radiação eletromagnética.^{34,35} O spin nuclear é uma propriedade fundamental nas partículas elementares, variando de acordo com o isótopo considerado, ou seja, quando um átomo apresenta número atômico ímpar, massa ímpar ou ambos, onde apenas núcleos atômicos com spin nuclear diferente de 0 é que são detetáveis nesta espectroscopia.^{34,35}

A ressonância magnética nuclear ocorre quando os núcleos alinhados com um campo aplicado são induzidos a absorver energia e a mudar a orientação do spin relativamente ao campo aplicado, sendo assim possível determinar as propriedades físicas e químicas dos átomos e moléculas, bem como, informação estrutural e eletrônica, com uma análise quantitativa.^{34,35}

Para a realização do RMN, quando a amostra estiver purificada e seca, é necessário escolher o solvente adequado, tendo em conta alguns fatores, tais como, a solubilidade, a interferência de sinais de solventes com o espectro da amostra, a temperatura, a viscosidade e o teor de água.

É uma técnica que serve para caracterização de MOFs e COFs.

1.3.5. Espectroscopia Ultravioleta-Visível

A espectroscopia UV-Vis é uma ferramenta analítica não destrutiva aplicada à caracterização de espécies químicas ou biológicas, que se baseia na transição eletrônica de moléculas que absorvem a luz e que excitam elétrons de uma orbital ocupada de menor energia, para uma orbital desocupada de maior energia.³⁶ Obtêm-se um espectro ultravioleta-visível, onde se relaciona o comprimento de onda com a absorvância, sendo a zona abrangida por esta espectroscopia bastante ampla, onde a região ultravioleta, abrange dos 10 aos 380 nm, e a região visível dos 380 aos 750 nm. Esta espectroscopia apresenta três unidades diferentes de medição, a absorvância, a refletância e a fotoluminescência.³¹ Assim, podemos afirmar que a absorvância é a capacidade que os

materiais têm em absorver as radiações numa frequência específica, que a refletância é a relação entre a radiação eletromagnética incidente na superfície e a radiação eletromagnética que é refletida e, por fim, que a fotoluminescência é a emissão da luz, derivada da energia de excitação proveniente da radiação absorvida.³⁷

É um método simples, barato, mas demorado, sendo uma análise qualitativa, que é essencial para se obter qual a quantidade absorvida ou transmitida de uma determinada amostra.³⁶

É uma técnica frequente na caracterização de COFs.

1.3.6. Microscopia Eletrônica de Varrimento

O SEM permite obter a imagem tridimensional da amostra, de alta resolução (até 300000x) e com uma grande profundidade de campo.³² A imagem produzida depende da aquisição dos sinais obtidos a partir do feixe de elétrons altamente focado (100-30000 eV), que percorre a superfície das amostras, ocorrendo dentro de um volume de excitação na superfície desta, sendo dependente da composição sólida da amostra, da energia do feixe e do ângulo incidente, podendo apresentar uma imagem mais detalhada e complexa.³⁸

Existem dois principais sinais de elétrons utilizados, os elétrons secundários e os elétrons retrodifundidos (Figura 1.8.).³⁸ Os elétrons secundários têm origem na interação inelástica entre os elétrons do feixe e os elétrons das camadas de valência dos átomos da espécie, possuindo energia mais baixa, produzindo imagens com zonas mais escuras e mais claras, dependentes do contraste topográfico elevado, enquanto que os elétrons retrodifundidos têm origem nas camadas mais profundas da amostra, possuindo energia mais elevada, sendo tanto maior quanto maior o número atômico da amostra, ou seja, quando aparecem zonas escuras, os números atômicos são mais baixos e quando aparecem zonas mais claras, os números atômicos são elevados.³⁹

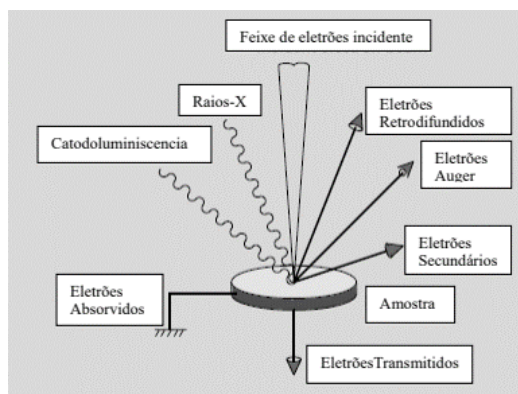


Figura 1.8. Elétrons e fótons detetados pela análise SEM.³⁹

Esta é uma técnica qualitativa, que permite a análise direta da morfologia, topografia e estrutura das amostras, servindo ainda para a caracterização de COFs.³⁹

1.4. Aplicação de MOFs e COFs em estudos de adsorção

A capacidade de os sólidos porosos adsorverem reversivelmente grandes quantidades de gases foi reconhecida no século XVIII, tendo sido as primeiras experiências realizadas por *Scheele* e *Fontana*, onde a aplicação prática desta aplicação é relativamente recente. Estes poluentes podem ser removidos de várias formas da remoção de poluentes, principalmente por métodos biológicos, químicos e físicos, verificando-se que o mais utilizado é a adsorção. Por esse motivo, esta é a principal aplicação nesta dissertação, ou seja, ocorre a adsorção de gases em MOFs e COFs, utilizando-se três gases para se proceder a este estudo, o metano (CH_4), o dióxido de carbono (CO_2) e o nitrogênio (N_2). Este tratamento apresenta ser bastante promissor, ecológico e rentável para a remoção e minimização de corantes orgânicos em águas e poluentes atmosféricos no ar.⁴⁰

Assim, a adsorção resulta da ligação de moléculas de gás ou líquido à superfície de um sólido, ou seja, quando a solução e o adsorvente entram em contacto, as moléculas do soluto são atraídas para a superfície do adsorvente através dos grupos funcionais existentes na sua superfície, sendo considerado um processo exotérmico e espontâneo (Figura 1.8).^{40,41} O sólido é denominado de adsorvente, enquanto que as moléculas adsorvidas são o adsorvato.⁴² A extensão da adsorção depende da natureza da adsorção e do adsorvente, da área de superfície do adsorvente, da ativação do adsorvente e das condições reacionais, como por exemplo a temperatura, a pressão, entre outros.⁴²

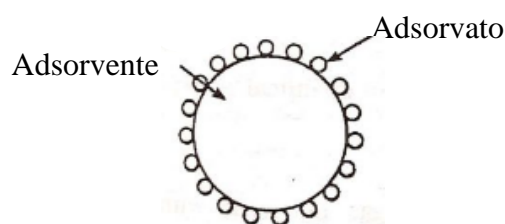


Figura 1.9. Esquema da adsorção.⁴³

Esta é uma técnica que apresenta um baixo custo, uma simplicidade de *design* e é de fácil operação, sendo uma técnica simples, eficaz e eficiente, apresentando assim, uma ampla gama de aplicações.⁴²

Anteriormente, já outros gases, nomeadamente o CH₄, CO₂ e N₂, foram adsorvidos nos MOFs e COFs. Exemplos para os MOFs temos o MOF-5 e o MOF-177, onde o estudo da capacidade de adsorção dos gases foi realizada até uma pressão de 107 kPa a 25°C, em que as isotérmicas obtidas apresentam o mesmo comportamento, sugerindo que o processo de adsorção é reversível e as moléculas adsorvidas podem ser regeneradas durante o processo de desadsorção, sendo dependentes das características físicas e químicas do material a ser estudado.⁴⁴ Para os COFs temos o COF-102, em que o estudo da capacidade de adsorção dos gases foi realizada até uma pressão de 3500 kPa a 25 °C, sendo que as isotérmicas obtidas apresentam também o mesmo comportamento, tendo-se a mesma conclusão que os MOFs anteriores.⁴⁵

1.4.1. Tipos de Adsorção

A adsorção pode ser dividida em dois tipos, a adsorção física e a adsorção química, que dependem da natureza das forças existentes entre as moléculas adsorvente e do adsorvato.⁴⁶

Na adsorção física, também chamada de fisissorção, as interações moleculares entre o adsorvente (todos os sólidos) e o adsorvato (todos os gases), ocorrem por forças *Van der Waals*, resultando numa interação fraca, onde a quantidade adsorvida é elevada, podendo ser um processo reversível através do aquecimento ou da diminuição da pressão.^{38,39} Enquanto na adsorção química ou quimissorção, as interações moleculares entre o adsorvente (alguns sólidos) e o adsorvato (alguns gases), ocorrem por ligações

covalentes, resultando numa interação forte, onde a quantidade adsorvida é baixa, não sendo um processo reversível.^{46,47}

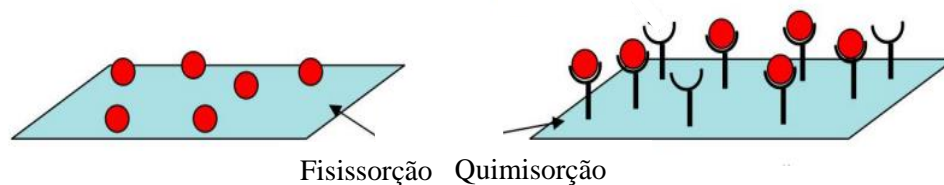


Figura 1.10. Esquema da Fisissorção e da Quimissorção.⁴⁷

Tabela 1.1. Resumo da Fisissorção e da Quimissorção.⁴⁶

Fisissorção	Quimissorção
Baixo calor de adsorção	Alto calor de adsorção
Forças de <i>Van der Waals</i>	Forças de ligação química
Baixas temperaturas	Altas temperaturas
É reversível	É irreversível
Relacionado com a facilidade de liquefação do gás	Não está relacionada com a facilidade de liquefação do gás
Não é específico	É específico
Forma camadas multimoleculares	Forma camadas monomoleculares
Não requer energia de ativação	Requer energia de ativação

1.4.2. Isotérmicas de Adsorção

O processo de adsorção é geralmente estudado através de gráficos conhecidos como isotérmicas de adsorção, referindo-se este à relação entre a quantidade de substância adsorvida por unidade de massa de sólidos e a pressão relativa (Figura 1.11.), a uma temperatura constante, onde a amostra a analisar necessita de sofrer um processo de desgaseificação, ou seja, ocorre o aquecimento a uma determinada temperatura por um período de tempo, levando à libertação lenta dos gases adsorvidos.^{48,49} Com estas isotérmicas é possível determinar o volume microporoso, a área específica, o tamanho dos poros e a abertura dos poros, podendo estes ser microporosos (< 2 nm), mesoporosos (2 – 50 nm) ou macroporosos (> 50 nm).

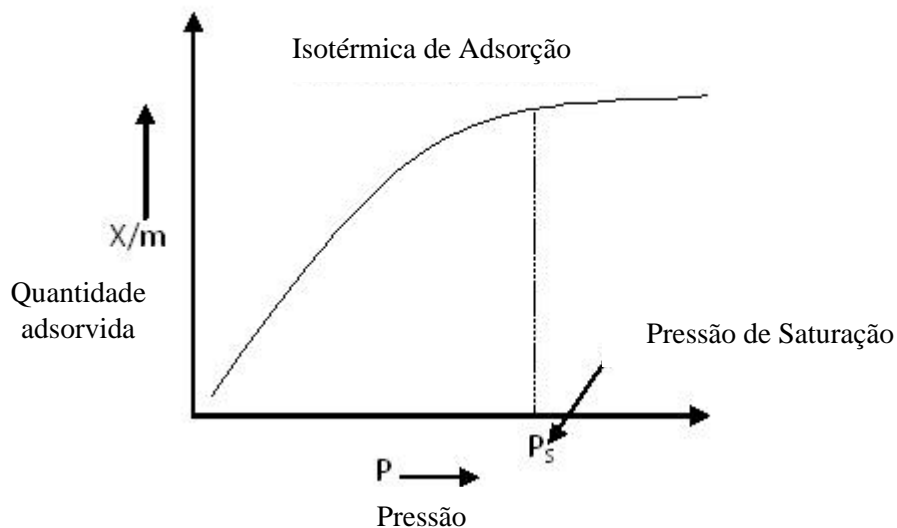


Figura 1.11. Exemplo de uma isotérmica de adsorção.⁴⁶

A União Internacional de Química Pura e Aplicada (IUPAC) recomendou no ano de 1985 que as isotérmicas fossem agrupadas em seis grupos diferentes, do tipo I ao tipo VI, sendo que cada isotérmica depende do volume microporoso, da área específica e do tamanho dos poros (Figura 1.12.).^{50,51}

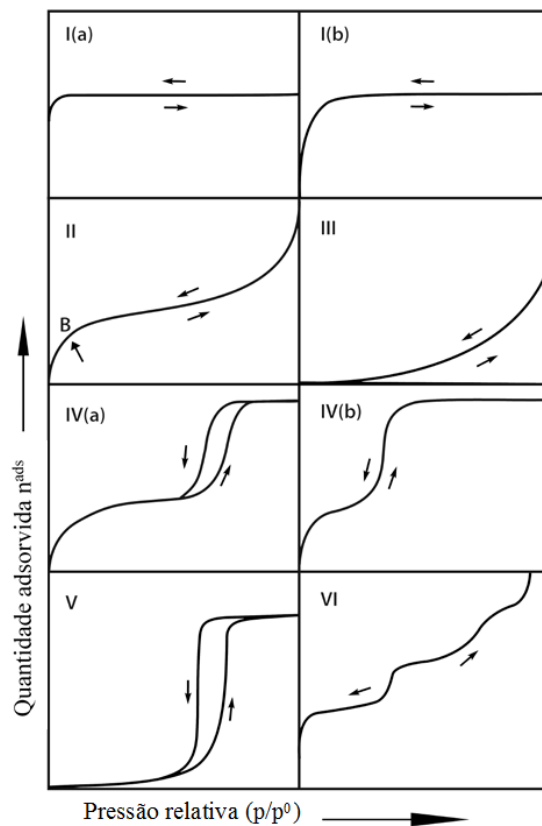


Figura 1.12. Tipos de isotérmicas de adsorção.⁵¹

As isotérmicas do tipo I, também chamada de isotérmica de *Langmuir*, correspondem à adsorção em monocamada e à adsorção química, estando limitada a algumas camadas moleculares, ou seja, a uma determinada pressão todos os locais da superfície do adsorvente vão estar ocupados, impedindo a passagem do adsorvato, sendo característico de materiais microporosos com superfícies externas relativamente pequenas.⁵¹ Esta isotérmica apresenta um patamar que se prolonga até à pressão de saturação.⁵¹ As isotérmicas do tipo I (a) correspondem a materiais com microporos muito pequenos, enquanto, que as do tipo I (b) correspondem a materiais com microporos mais largos e mesoporos mais estreitos.⁵¹

As isotérmicas do tipo II, correspondem à adsorção em multicamada e à adsorção física, características de materiais não porosos ou macroporosos.⁵¹ Nesta isotérmica verifica-se uma primeira parte linear, seguida de uma curva concava em relação ao eixo das abcissas, até à conclusão da adsorção da primeira monocamada.⁵¹ À medida que a adsorção continua, e depois de um troço linear a curva vai-se tornando convexa em relação ao eixo das abcissas.⁵¹

As isotérmicas do tipo III, correspondem à adsorção em multicamada e à adsorção física, características de materiais não porosos ou macroporosos, sendo pouco frequentes.⁵¹ Nesta isotérmica a curva é convexa em relação ao eixo das abcissas.⁵¹

As isotérmicas do tipo IV, correspondem à adsorção em multicamada e à adsorção física, características de materiais mesoporosos.⁵¹ Nesta isotérmica observamos uma primeira parte linear, seguida de uma curva concava em relação ao eixo das abcissas, até à conclusão da adsorção da primeira monocamada, no entanto, para um dado valor de pressão a quantidade adsorvida aumenta significativamente.⁵¹ Quando os mesoporos são pequenos, verificamos que as curvas ao aumentar ou ao diminuir a pressão pode coincidir, sendo esta isotérmica do tipo IV (a), enquanto que se não coincidir temos uma isotérmica do tipo IV (b).⁵¹

As isotérmicas do tipo V, correspondem à adsorção em multicamada e à adsorção física, característica de materiais mesoporosos.⁵¹ Nesta isotérmica a curva é convexa em relação ao eixo das abcissas, no entanto, a principal diferença existe quando os mesoporos são pequenos, pois as curvas ao aumentar ou ao diminuir a pressão podem coincidir e o facto de apresentarem diferenças para valores de pressão mais elevados, especialmente

no patamar que se prolonga até à pressão de saturação, mostra que o número possível de camadas adsorvidas é limitado.⁵¹

As isotérmicas do tipo VI, correspondem à adsorção em multicamada e à adsorção física, característica de materiais não porosos. Nesta isotérmica está representada uma adsorção camada por camada numa superfície uniforme.⁵¹

1.4.3. Modelos de Isotérmicas de Adsorção

Os modelos de adsorção mais conhecidos são o modelo de *Langmuir* e o modelo de *Brunauer, Emmett e Teller*, verificando-se que são estes os modelos característicos dos seis tipos de isotérmicas mais conhecidas.

O modelo de *Langmuir* é um dos métodos termodinâmicos mais simples e diretos para quantificar um processo de adsorção, sendo esta uma adsorção gás-sólido, que traduz a formação de uma monocamada (isotérmica tipo I) sobre uma superfície homogénea, sendo característica da adsorção química.⁴² É baseado em alguns pressupostos, tais como, todos os centros de adsorção são equivalentes, distinguíveis e independentes, onde cada centro pode ligar-se apenas a uma molécula de soluto, os solutos de adsorção não interagem uns com os outros de uma forma que influencie o seu comportamento de adsorção, o processo de adsorção deve representar um processo dinamicamente reversível e a energia de adsorção tem sempre o mesmo valor.⁵²

O modelo de *Brunauer, Emmett e Teller* é considerado um método mais complexo, no entanto, baseia-se no modelo de *Langmuir*, sendo uma adsorção gás-sólido que traduz a formação de multicamadas (isotérmica tipo II ao tipo VI) sobre uma superfície homogénea, sendo característica da adsorção física. Tal como a anterior é baseado em alguns pressupostos, tais como, a energia de adsorção na primeira camada difere das restantes camadas, e para cada uma das camadas a taxa de adsorção é igual à taxa de desadsorção.^{42,52}

1.4.4. Calor Isostérico e Seletividade

O calor isostérico de adsorção (q^{st}) é uma propriedade termodinâmica importante, utilizada essencialmente na caracterização e otimização dos processos de adsorção, pois fornece informações sobre as interações adsorvato-adsorvato e adsorvato-adsorvente.⁵³ Este, mostra a diferença entre a entalpia molar do gás e a entalpia molar parcial do gás

adsorvido, ocorrendo a sua variação significativa com as quantidades adsorvidas devido à heterogeneidade das superfícies e da interação entre as moléculas adsorvidas.⁵⁴

Pode ser medido de duas formas diferentes, medição direta, utilizando um calorímetro, ou medição indireta, pela adsorção experimental das isotérmicas a múltiplas temperaturas, sendo utilizada a equação de *Clausius-Claperyon*.⁵⁴

$$\ln \frac{P_2}{P_1} = \frac{q^{st}}{R} \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right) \quad (1)$$

onde P_1 e P_2 representam as pressões nas quais ambas as isotérmicas adsorvem a mesma quantidade, R representa a constante dos gases perfeitos e T_1 e T_2 representam as temperaturas a que a adsorção foi realizada, 0 e 25 °C respetivamente.

A seletividade (S_{ads}) quantifica a eficácia da separação do adsorvente na separação de misturas, ou seja, os sólidos têm a habilidade de adsorver na sua superfície componentes de uma mistura gasosa ou líquida, podendo ocorrer a separação um do outro ou da própria mistura. Normalmente, utiliza-se a teoria da solução adsorvida ideal (IAST), sendo esta uma estrutura termodinâmica amplamente utilizada para prever as isotérmicas de adsorção multicomponentes a partir de um conjunto de isotérmicas de adsorção de componentes puros à mesma temperatura.^{55,56}

Este método baseia-se essencialmente no pressuposto de que as espécies adsorvidas formam uma mistura ideal, não sendo imposto nenhum modelo específico de adsorção de componentes puros, uma vez que na prática temos dados experimentais ou simulados para caracterização das isotérmicas destes componentes puros.

1.4.5. Área Superficial Específica e Volume Microporoso

Os MOFs e COFs como já foi referido anteriormente são materiais porosos, sendo fundamental a sua caracterização textural para se compreender o comportamento do material e assim determinar-se parâmetros, como a área superficial específica (S_{BET}), o volume microporoso (V_{micro}) e a abertura dos poros (d_p), a partir das isotérmicas de adsorção, sendo assim necessário a utilização de vários métodos. A textura de um determinado material é definida pela geometria dos espaços vazios nos grãos do material.²⁵

A teoria desenvolvida por Brunauer, Emmett e Teller (BET) em 1938, é a mais utilizada para a determinação da S_{BET} , baseando-se assim num modelo que descreve a quantidade da adsorção física do gás sobre o sólido, existindo um equilíbrio dinâmico, com a possibilidade de formação de múltiplas camadas adsorvidas, ou seja, isotérmicas do tipo II a VI.^{56, 57}

Assim, após vários pressupostos, a equação BET na sua forma linearizada é a seguinte:^{25, 56}

$$\frac{\frac{p}{p_0}}{n^a(1 - \frac{p}{p_0})} = \frac{1}{n_m^a \times c} + \frac{c - 1}{n_m^a \times c} \left(\frac{p}{p_0}\right) \quad (2)$$

onde n^a representa a quantidade adsorvida à pressão p e à temperatura T , p_0 é a pressão de saturação do vapor, n_m^a é a quantidade adsorvida necessária para preencher a monocamada e c é a constante de BET.

Esta constante está relacionada com a energia molar de adsorção da primeira camada, sendo calculada por:²⁵

$$c = \exp\left(\frac{E_l - E_L}{RT}\right) \quad (3)$$

onde E_l é o calor relativo à primeira camada, E_L é o calor de condensação de vapor, R é a constante dos gases perfeitos e T é a temperatura.

Para o cálculo da quantidade adsorvida necessária para preencher a monocamada é necessário verificar-se se a relação $y = \frac{\frac{p}{p_0}}{n^a(1 - \frac{p}{p_0})}$ versus $x = \frac{p}{p_0}$ for linear, o valor é obtido a partir do declive da reta $a = \frac{c-1}{n_m^a \cdot c}$ e ordenada na origem $b = \frac{1}{n_m^a \cdot c}$, logo $n_m^a = \frac{1}{(a+b)}$.

Assim, a área superficial específica pode ser calculada por:²⁵

$$S_{BET} = n_m^a \times a_m \times N_A \quad (4)$$

onde, n_m^a é a quantidade adsorvida necessária para preencher a monocamada, a_m é a área média ocupada por uma molécula de adsorvato na monocamada e N_A é o número de Avogadro.

Para o cálculo da área superficial específica há que ter em atenção alguns aspetos, tais como, a maneira de se obter a quantidade adsorvida necessária para preencher a monocamada, a validade da área média ocupada por uma molécula de adsorvato na monocamada, uma vez que esta depende do gás que está a ser utilizado, e o valor da constante.⁵⁶

Na determinação do volume microporoso utiliza-se a curva de referência constituída por uma isotérmica utilizando-se o mesmo adsorvato, no entanto, obtida por um material não poroso e quimicamente semelhante ao material estudado.⁵⁸ Assim, existem dois métodos para este cálculo, o método t e o método α_s .⁵⁸

No método t, desenvolvido por Lippens e Boer, o volume microporoso é obtido a partir de uma comparação entre as isotérmicas das amostras em estudo e uma curva de referência, sendo a isotérmica experimental transformada numa curva t, representada pela razão $\frac{n^{ads}}{n_m^a}$ para um dado $\frac{p}{p^0}$ versus t, sendo estimado por: ⁵⁸

$$t = \frac{n^{ads}}{n_m^a} \times \sigma \quad (5)$$

onde, n^{ads} é a quantidade adsorvida a uma dada pressão relativa, n_m^a é a quantidade adsorvida correspondente à monocamada e σ é a espessura média de uma única camada adsorvida.

No método α_s , desenvolvido por Sing, o volume microporoso é obtido a partir de uma comparação entre as isotérmicas das amostras em estudo e uma curva de referência, sendo a isotérmica experimental transformada numa curva α_s , representada pela razão $\frac{n^{ads}}{n_s^a}$ para um dado $\frac{p}{p^0}$ versus α_s , sendo estimado por: ⁵⁸

$$\alpha_s = \frac{n^{ads}}{n_s^a} \quad (6)$$

onde, n^{ads} é a quantidade adsorvida a uma dada pressão relativa e n_s^a é a quantidade adsorvida necessário para preencher os poros do material de referência a uma dada $\frac{p}{p^0} = 0,4$.⁵⁸

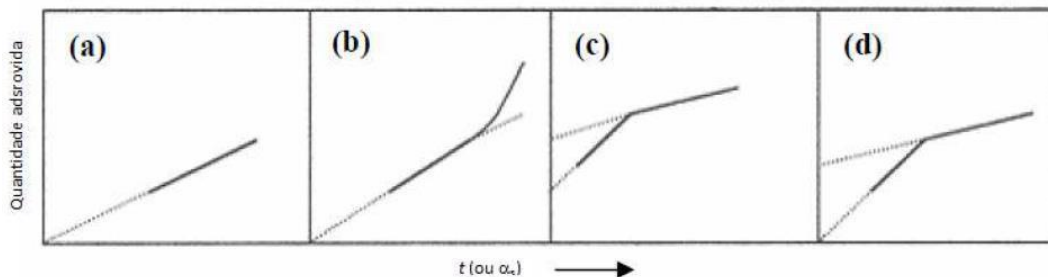


Figura 1.13. Representação das curvas t ou α_s .⁵⁸

Na figura anterior estão representados quatro tipos característicos das curvas t ou α_s , sendo obtidas representando os valores das quantidades adsorvidas obtidas na isotérmica experimental para um dado p/p_0 versus o valor de t ou α_s , como já foi referido anteriormente.⁵⁸ Assim, pela verifica-se que as curvas são diferentes consoante o tipo de adsorvente.⁵⁸

No caso (a), a curva representada é linear desde a origem, levando a concluir que existe a presença de um sólido com características idênticas à do sólido de referência, existindo ausência de porosidade, procedendo-se inicialmente a adsorção em monocamada passando depois a multicamada.⁵⁸ No caso (b), observa-se um desvio positivo para valores elevados de t e α_s , revelando efeitos de capilaridade, e a existência de mesoporos.⁵⁸ Por fim, no caso (c) e (d) os desvios negativos para valores baixos de t e α_s mostram a existência adsorvente de microporos, preenchidos com adsorvato a pressões muito reduzidas.⁵⁸



CAPÍTULO 2

2. Síntese e Caracterização	50
2.1. Síntese de novos MOFs e COFs	50
2.1.1. Síntese de novos ligandos	50
2.1.2. Síntese de MOFs.....	52
2.1.3. Síntese da <i>1,3,5-tris-(4-aminophenyl)triazine</i> (TAPT).....	54
2.1.4. Síntese de COFs	54
2.2. Caracterização de novos MOFs e COFs	56
2.2.1. Caracterização de MOFs.....	56
2.2.1.1. Difração de Raios-X	57
2.2.1.2. Termogravimetria	62
2.2.1.3. Espectroscopia de infravermelho com transformada de <i>Fourier</i>	66
2.2.1.4. Área Superficial Especifica e Volume Microporoso.....	69
2.2.2. Caracterização de COFs	70
2.2.2.1. Microscopia Eletrónica de Varrimento.....	71
2.2.2.2. Termogravimetria	73
2.2.2.3. Espectroscopia de infravermelho com transformada de <i>Fourier</i>	75
2.2.2.4. Método <i>Brunauer, Emmett e Teller</i>	77

2. Síntese e Caracterização

2.1. Síntese de novos MOFs e COFs

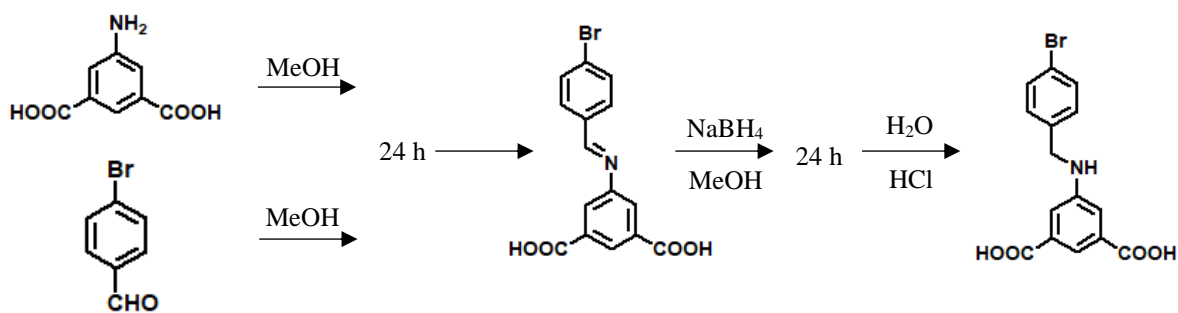
Neste capítulo será descrita a síntese dos novos MOFs e COFs e representados os respectivos esquemas reacionais. Será igualmente descrita a síntese dos compostos precursores, nomeadamente dos ligandos utilizados na síntese dos MOFs e da amina utilizada na síntese dos COFs,

2.1.1. Síntese de novos ligandos

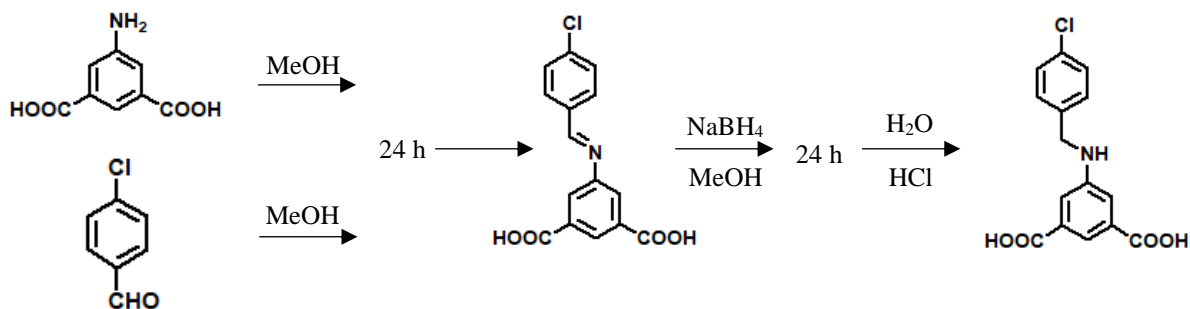
Para o desenvolvimento de novos ligandos, utilizou-se um composto comum a todos, ácido 5-amino isoftálico ($C_8H_7NO_4$), e um segundo composto que difere de ligando para ligando, nomeadamente o 4-bromobenzaldeído (BrC_6H_4CHO) (H_2L_1), 4-clorobenzaldeído (ClC_6H_4CHO) (H_2L_2), 4-fluorobenzaldeído (FC_6H_4CHO) (H_2L_3), 3-tiofenocarboxaldeído (C_5H_4OS) (H_2L_4) e 2-tiofenocarboxaldeído (C_5H_4OS) (H_2L_5). O solvente utilizado no primeiro e segundo passo da síntese destes ligandos foi o metanol (MeOH), e no terceiro passo recorreu-se à água (H_2O) para a diluição da mistura reacional. Para efeitos de controlo de pH da mistura reacional utilizou-se o borohidreto de sódio ($NaBH_4$) para tornar o pH mais básico e ácido clorídrico (HCl) de modo a tornar o pH ácido (Tabela 2.1., Esquemas 2.1. – 2.5.).

Tabela 2.1. Procedimentos de síntese no desenvolvimento de novos ligandos.

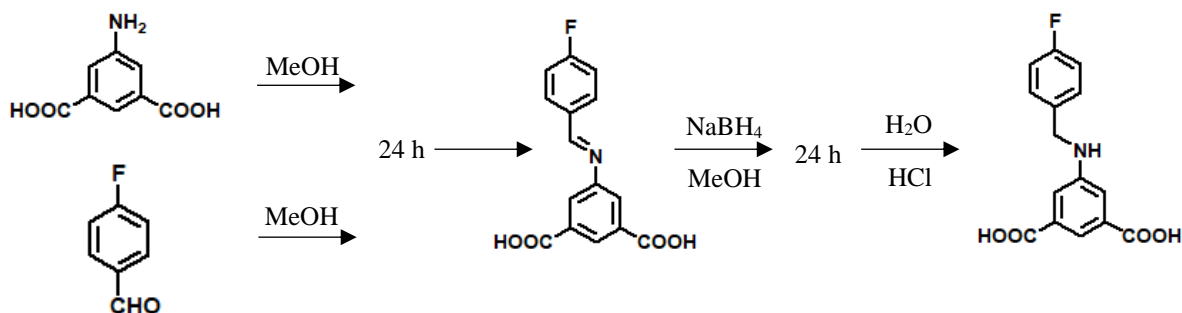
Ligando	Composto 1	Composto 2
H_2L_1	$C_8H_7NO_4$	BrC_6H_4CHO
H_2L_2	$C_8H_7NO_4$	ClC_6H_4CHO
H_2L_3	$C_8H_7NO_4$	FC_6H_4CHO
H_2L_4	$C_8H_7NO_4$	C_5H_4OS
H_2L_5	$C_8H_7NO_4$	C_5H_4OS



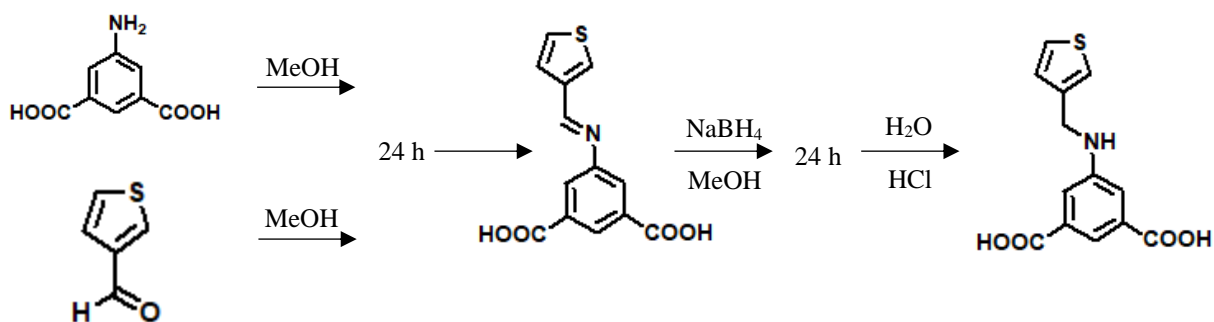
Esquema 2.1. Síntese do ligando de bromo (H_2L_1).



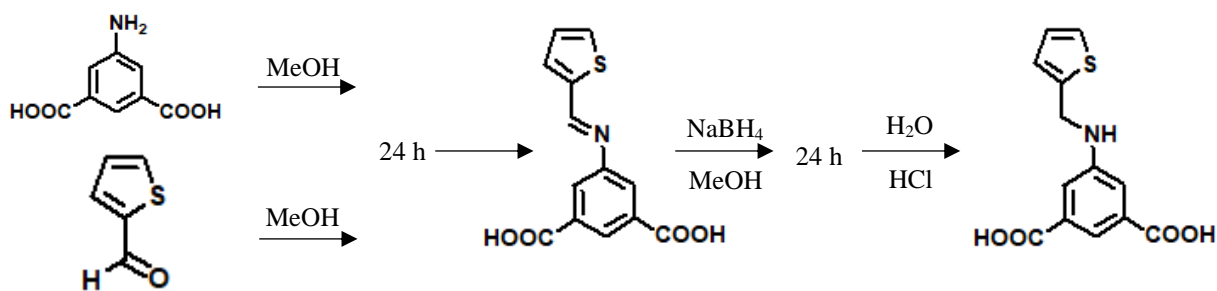
Esquema 2.2. Síntese do ligando de cloro (H_2L_2).



Esquema 2.3. Síntese do ligando de flúor (H_2L_3).



Esquema 2.4. Síntese do ligando de 3-tiofeno (H_2L_4).



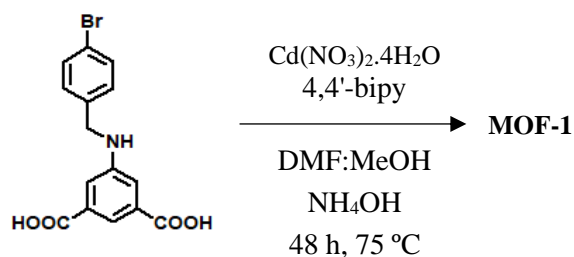
Esquema 2.5. Síntese do ligando de 2-tiofeno (H_2L_5).

2.1.2. Síntese de MOFs

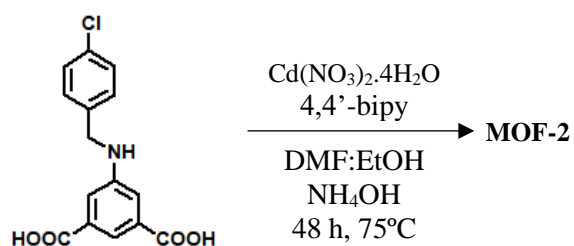
Foram realizadas várias tentativas de obtenção de novos MOFs, tendo sido possível obter a estrutura cristalina em alguns dos ensaios. Neste estudo, recorreu-se a diferentes combinações de centros metálicos e ligandos orgânicos, obtendo-se maioritariamente estruturas bidimensionais numa fase inicial e posteriormente, após a adição de 4,4'-bipiridina (4,4'-bipy), estruturas tridimensionais. Para além de solventes previamente selecionados, tais como, MeOH, etanol (EtOH), dioxano (Diox), tetrahidrofurano (THF), dimetilformamida (DMF) e H_2O , adicionou-se, na maioria dos casos, ácidos ou bases, tais como hidróxido de amónia (NH_4OH), HCl, cloreto de sódio (NaCl) e hidróxido de sódio (NaOH). Na síntese dos MOFs designados por **MOF-1**, **MOF-2**, **MOF-3**, **MOF-4** e **MOF-5**, foram utilizados os ligandos descritos na secção 2.1.1, nomeadamente o ligando de bromo (H_2L_1) (**MOF-1**), o ligando de cloro (H_2L_2), (**MOF-2**), o ligando de flúor, H_2L_3 , (**MOF-3**), o ligando de 3-tiofeno (H_2L_4) (**MOF-4**) e o ligando de 2-tiofeno (H_2L_5) (**MOF-5**), o sal de nitrato de cádmio ($Cd(NO_3)_2 \cdot 4H_2O$), como fonte metálica e a bipiridina (4,4'-bipy) (Tabela 2.2., Esquemas 2.6. – 2.10.).

Tabela 2.2. Procedimentos de síntese no desenvolvimento de novos MOFs.

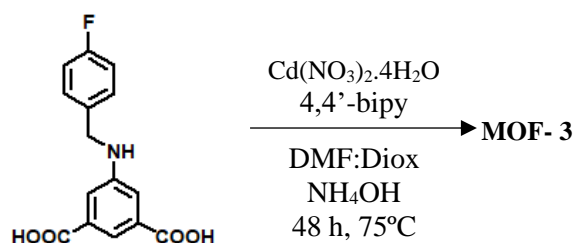
Reação	Ligando	Sal metálico	Solvente	Base
MOF-1	H_2L_1	$Cd(NO_3)_2 \cdot 4H_2O$	DMF:MeOH (1:1)	NH_4OH
MOF-2	H_2L_2	$Cd(NO_3)_2 \cdot 4H_2O$	DMF:EtOH (1:1)	NH_4OH
MOF-3	H_2L_3	$Cd(NO_3)_2 \cdot 4H_2O$	DMF:Diox (1:1)	NH_4OH
MOF-4	H_2L_4	$Cd(NO_3)_2 \cdot 4H_2O$	DMF:EtOH (1:1)	NH_4OH
MOF-5	H_2L_5	$Cd(NO_3)_2 \cdot 4H_2O$	DMF:MeOH (1:1)	NH_4OH



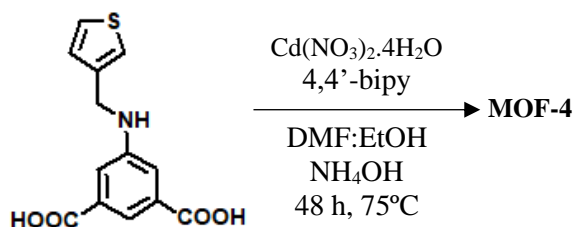
Esquema 2.6. Síntese do **MOF-1**.



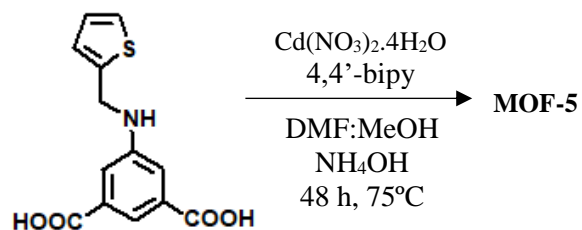
Esquema 2.7. Síntese do **MOF-2**.



Esquema 2.8. Síntese do **MOF-3**.



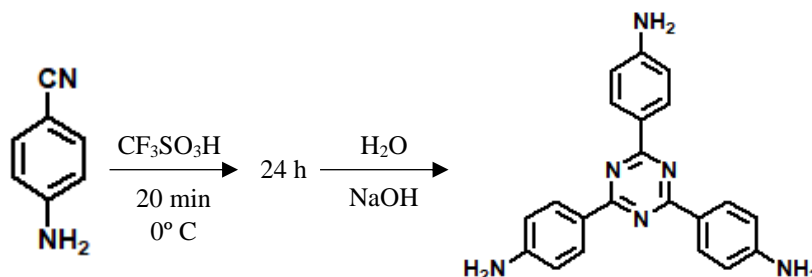
Esquema 2.9. Síntese do **MOF-4**.



Esquema 2.10. Síntese do **MOF-5**.

2.1.3. Síntese da 1,3,5-tris-(4-aminophenyl)triazine (TAPT)

Para a síntese da amina 1,3,5-tris-(4-aminophenyl)triazine (TAPT) fez-se reagir aminobenzonitrilo ($C_7H_6N_2$) com ácido trifílico (CF_3SO_3H) em meio aquoso, usando uma solução aquosa de NaOH (2 M) como base (Esquema 2.11.).



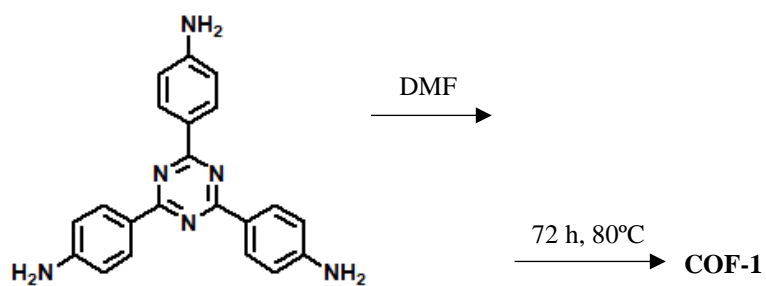
Esquema 2.11. Síntese da amina.

2.1.4. Síntese de COFs

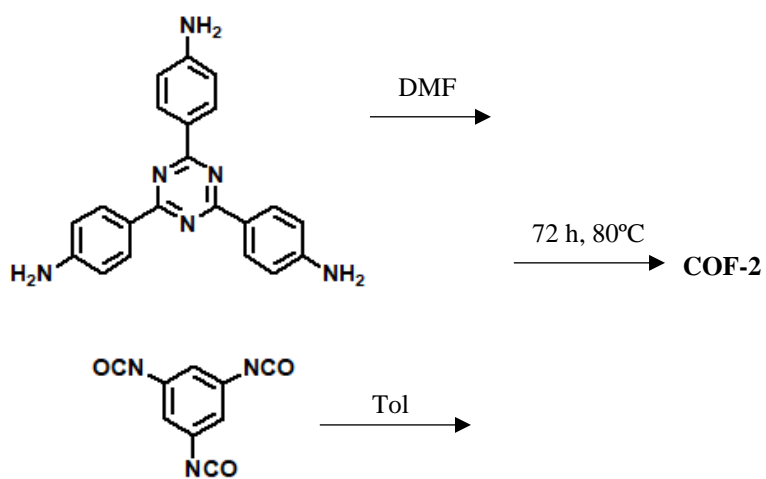
Foram realizados diversos estudos para a obtenção de novos COFs, onde em alguns casos se obteve a estrutura cristalina. Neste estudo, desenvolveram-se estruturas ordenadas formadas a partir de um material orgânico ligado por ligações covalentes reversíveis. Para solventes utilizou-se o DMF, THF e tolueno (Tol), e em alguns casos adicionou-se uma base, trietilamina (NEt_3). Na preparação das estruturas de **COF-1**, **COF-2**, **COF-3**, **COF-4**, foi utilizada a amina previamente preparada (TAPT) à qual foi adicionado um segundo composto: 1,4-diisocianato fenil ($C_8H_4N_2O_2$) (**COF-1**), 1,3,5-triisocianato fenil ($C_9H_3N_3O_3$) (**COF-2**), cloreto de tereftaloila ($C_8H_4Cl_2O_2$) (**COF-3**) e 1,3,5-tricloreto de benzenotricarbonil ($C_9H_3Cl_3O_3$) (**COF-4**) (Tabela 2.3., Esquemas 2.12. – 2.15).

Tabela 2.3. Procedimentos de síntese no desenvolvimento de novos COFs.

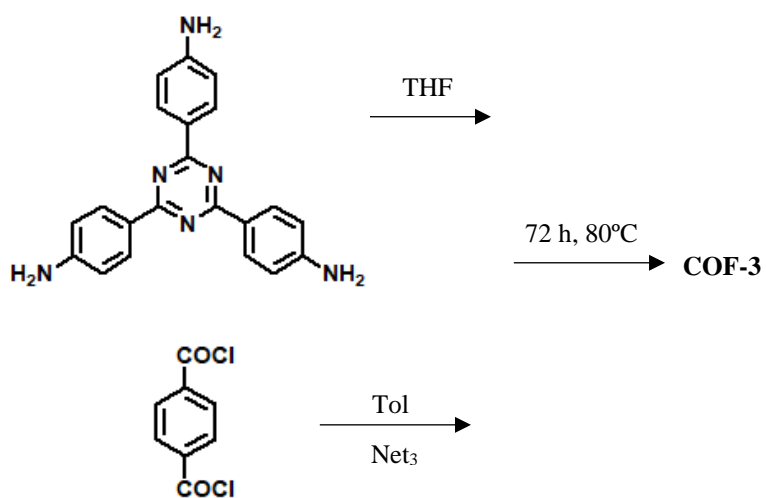
Reação	Composto 1	Composto 2	Solvente	Base
COF-1	Amina	$C_8H_4N_2O_2$	DMF:Tol (1:1,5)	
COF-2	Amina	$C_9H_3N_3O_3$	DMF:Tol (1:1)	
COF-3	Amina	$C_8H_4Cl_2O_2$	THF:Tol (1:1,5)	NEt_3
COF-4	Amina	$C_9H_3Cl_3O_3$	THF:Tol (1:1)	NEt_3



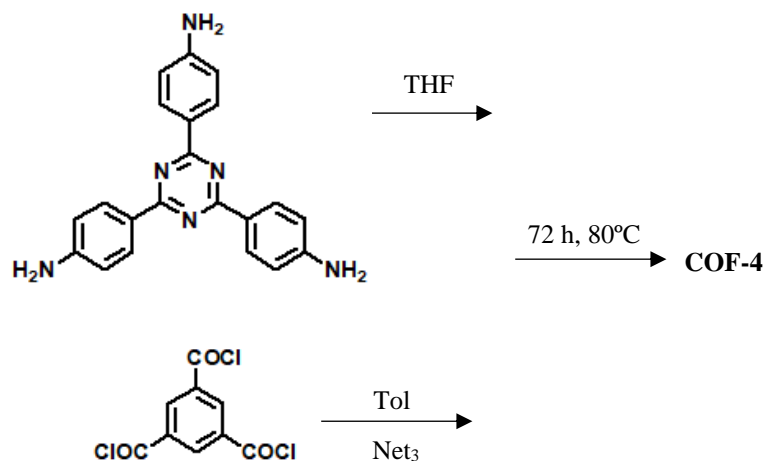
Esquema 2.12. Síntese do **COF-1**.



Esquema 2.13. Síntese do **COF-2**.



Esquema 2.14. Síntese do **COF-3**.



Esquema 2.15. Síntese do COF-4.

2.2. Caracterização de novos MOFs e COFs

Neste capítulo serão descritas as caracterizações estruturais dos MOFs e COFs sintetizados, recorrendo-se para tal a várias técnicas, tais como, análise por espectroscopia de infravermelho com transformada de *Fourier* (FTIR), termogravimetria (TGA), difração de raios-X, espectroscopia de ressonância magnética nuclear (RMN), espectroscopia ultravioleta-visível (UV-VIS), microscopia eletrônica de varrimento (SEM) e método *Brunauer, Emmett e Teller* (BET).

2.2.1. Caracterização de MOFs

A reação do ácido 5-{(4-bromobenzil)amino}isofáltico (H₂L₁), do ácido 5-{(4-clorobenzil)amino}isofáltico (H₂L₂) e do ácido 5-{(4-fluorobenzil)amino}isofáltico (H₂L₃) com nitrato de cádmio(II) tetrahidratado e 4,4'-bipiridina (4,4'-bipy) por método solvotérmico originou três MOFs tridimensionais isoestruturais formulados como [Cd₂(L1)₂(4,4'-bipy)₂]_n.2n(DMF) [L1 = 5-{(4-bromobenzil)amino}isofalato; bipy = 4,4'-bipiridina] (**MOF-1**) [Cd₂(L2)₂(4,4'-bipy)₂]_n.3n(DMF) [L2 = 5-{(4-clorobenzil)amino}isofalato; bipy = 4,4'-bipiridina] (**MOF-2**) e [Cd(L3)(4,4'-bipy)]_n.3n(DMF) [L3 = 5-{(4-fluorobenzil)amino}isofalato; bipy = 4,4'-bipiridina] (**MOF-3**), respetivamente.

Do mesmo modo, as reações solvotérmicas entre o ácido 5-{(tiofen-2-ilmetil)amino}isofáltico (H₂L₄) ou 5-{(tiofen-3-ilmetil)amino}isofáltico (H₂L₅) e o nitrato de cádmio (II) em presença de 4,4'-bipiridina (4,4'-bipy) levaram à formação de dois MOFs isoestruturais tridimensionais formulados como [Cd(L4)(4,4'-bipy)]_n.2n(DMF) [L4 = 5-{(tiofen-2-ilmetil)amino}isofalato; bipy = 4,4'-bipiridina]

(**MOF-4**) e $[\text{Cd}(\text{L5})(4,4'\text{-bipy})]_n \cdot 2n(\text{DMF})$ [$\text{L5} = 5\text{-}\{(\text{tiofen-3-ilmetil})\text{amino}\}$ isofalato] (**MOF-5**), respetivamente.

Estas estruturas foram caracterizadas por difração de raios-X de cristal único, FTIR-ATR, TGA e o método BET. A caracterização dos MOFs foi dividida em dois grupos, derivado aos diferentes ligandos utilizados, H_2L_1 , H_2L_2 , H_2L_3 , correspondentes aos **MOF-1**, **MOF-2** e **MOF-3**, respetivamente, por serem constituídos pelo benzaldeído e o H_2L_4 , H_2L_5 por serem constituídos pelo carboxaldeído, correspondentes aos **MOF-4** e **MOF-5**, respetivamente, sendo utilizado o mesmo sal metálico para a síntese de todos os MOFs, $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$.

2.2.1.1. Difração de Raios-X

A difração de raios-X fornece informações sobre o tipo de estrutura, a composição química e as propriedades físicas dos MOFs.

O estudo de difração de raios-X de cristal único revela que as estruturas $[\text{Cd}_2(\text{L1})_2(4,4'\text{-bipy})_2]_n \cdot 2n(\text{DMF})$ (**MOF-1**) e $[\text{Cd}_2(\text{L2})_2(4,4'\text{-bipy})_2]_n \cdot 3n(\text{DMF})$ (**MOF-2**) foram cristalizados no grupo espacial triclínico P-1, enquanto que a estrutura $[\text{Cd}(\text{L3})(4,4'\text{-bipy})]_n \cdot 2n(\text{DMF})$ (**MOF-3**) foi cristalizada no grupo espacial ortopédico $\text{P2}_1\text{2}_1\text{2}$. As unidades assimétricas de **MOF-1** e **MOF-2** contêm dois iões Cd^{2+} , dois ligandos resultantes da desprotonação de H_2L_1 e H_2L_2 , duas moléculas de 4,4'-bipy e duas (para o **MOF-1**) ou três (para o **MOF-2**) moléculas de DMF não coordenadas (Figura 2.1. e 2.2.). Contudo, a unidade assimétrica de **MOF-3** contêm apenas um ião Cd^{2+} , um ligando resultante da desprotonação de H_2L_3 , uma molécula de 4,4'-bipy e duas moléculas de DMF não coordenadas (Figura 2.3.). Todos os MOFs apresentam uma estrutura tridimensional semelhante à unidade binuclear $[\text{Cd}_2(\text{COO})_4]$ que atua como um bloco de construção secundário. Cada centro metálico de Cd(II) apresenta uma geometria hepta-coordenada sendo as posições equatoriais ocupadas por cinco átomos de oxigénio dos ligandos de carboxilato vizinhos de forma quelatada e quelato-branqueada e as restantes duas posições axiais são ocupadas por duas unidades de 4,4'-bipy. Cada ligando carboxilato encontra-se coordenado a três centros metálicos de Cd(II) equivalentes de simetria.

Além disso, na unidade binuclear $[\text{Cd}_2(\text{COO})_4]$ a distância entre dois centros Cd(II) é de 3,963 – 4,023 Å. Estas unidades $[\text{Cd}_2(\text{COO})_4]$ estão ligadas em ponte pelos ligandos (L_1^{2-} ou L_2^{2-} ou L_3^{2-}) para formar uma estrutura de duas camadas bidimensionais,

que está mais ligada entre si por 4,4'-bipy formando uma estrutura porosa 3D (Figuras 2.4. – 2.6.). Todas estas estruturas exibem redes altamente porosas e adequadas para estudos de adsorção e separação de gases. A análise estrutural também revela que os grupos N-H destes MOFs estão envolvidos em interações de N-H – O de ligação de hidrogénio com o átomo de oxigénio das moléculas de DMF não coordenadas.

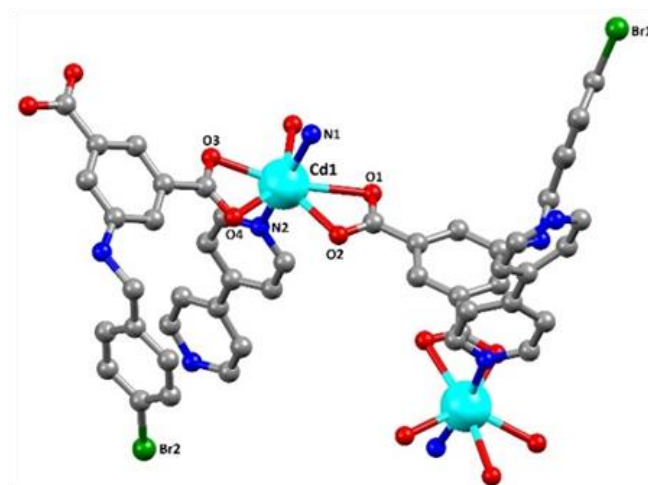


Figura 2.1. Unidade assimétrica do MOF-1.

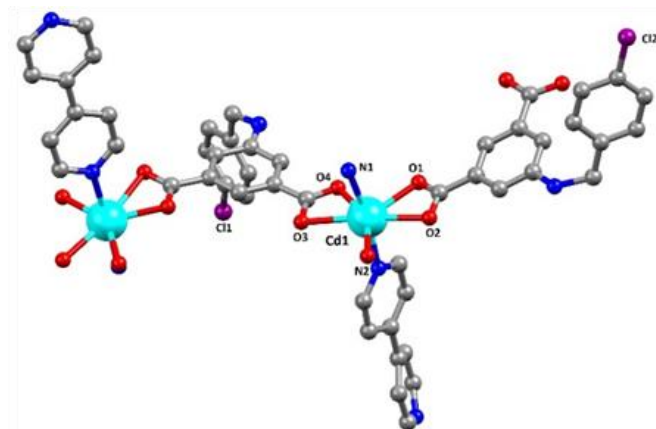


Figura 2.2. Unidade assimétrica do MOF-2.

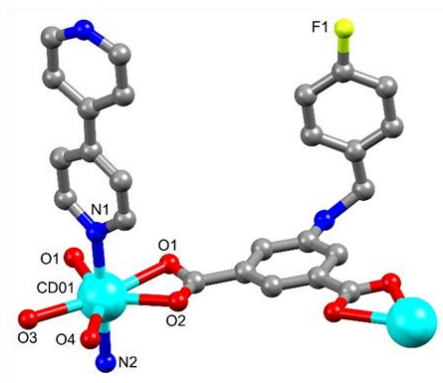


Figura 2.3. Unidade simétrica do MOF-3.

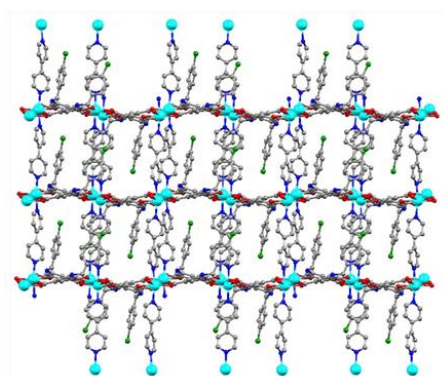


Figura 2.4. Estrutura polimérica tridimensional do MOF-1.

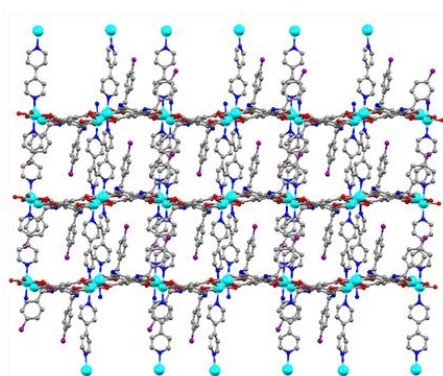


Figura 2.5. Estrutura polimérica tridimensional do MOF-2.

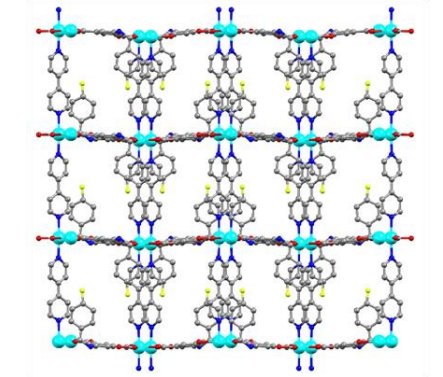


Figura 2.6. Estrutura polimérica tridimensional do MOF-3.

Tabela 2.4. Resumo da difração de raios-X para o **MOF-1**, **MOF-2** e **MOF-3**.

	Ião Cádmio	Ligando	Bipiridina	DMF
MOF-1	2	2	2	2
MOF-2	2	2	2	3
MOF-3	1	1	1	2

Adicionalmente, o estudo de difração de raios X de cristal único revelou ainda que as estruturas, $[\text{Cd}(\text{L4})(4,4'\text{-bipy})]_n \cdot 2n(\text{DMF})$ (**MOF-4**) e $[\text{Cd}(\text{L5})(4,4'\text{-bipy})]_n \cdot 2n(\text{DMF})$ (**MOF-5**) cristalizam no grupo espacial monoclinico $P_{21}C$ e ambos têm unidades assimétricas semelhantes que z não coordenadas (Figura 2.7. e 2.8.). Tal como os MOFs anteriores (MOF-1, MOF-2 e MOF-3), estes MOFs também mostram estruturas tridimensionais com unidades binucleares $[\text{Cd}_2(\text{COO})_4]$ atuam como um bloco de construção secundário, que estão unidos pelos ligandos (L4^{2-} ou L5^{2-}) para formar uma estrutura de camada bidimensional, que está mais unida entre si por 4,4'-bipy formando uma estrutura porosa 3D (Figura 2.9. e 2.10.). Cada centro metálico Cd(II) apresenta uma geometria heptacoordenada sendo as posições equatoriais são ocupadas por cinco átomos de oxigénio dos ligandos carboxilato vizinhos de forma quelatada e quelato-branqueada e as restantes duas posições axiais são ocupadas por duas unidades de 4,4'-bipy. Cada ligando carboxilato encontra-se coordenado a três centros Cd(II) equivalentes de simetria. A análise estrutural também revela que os grupos N-H destes MOFs estão envolvidos em interações de N-H – O de ligação de hidrogénio com o átomo de oxigénio das moléculas de DMF não coordenadas. Ambas as estruturas exibiram estruturas altamente porosas e apropriadas para a adsorção e análise de separação de gases.

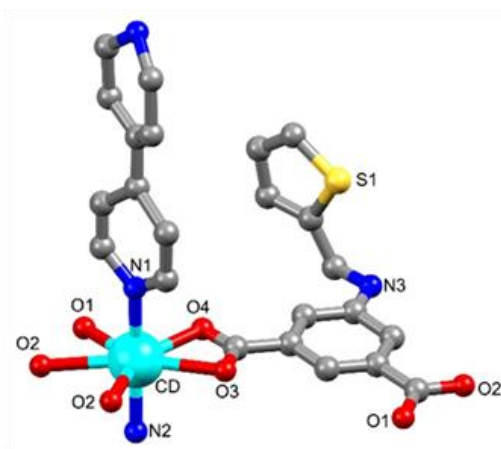


Figura 2.7. Unidade simétrica do **MOF-4**.

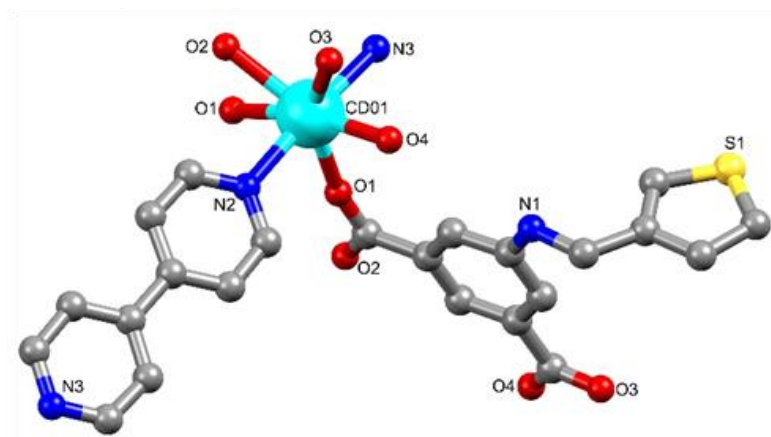


Figura 2.8. Unidade simétrica do MOF-5.

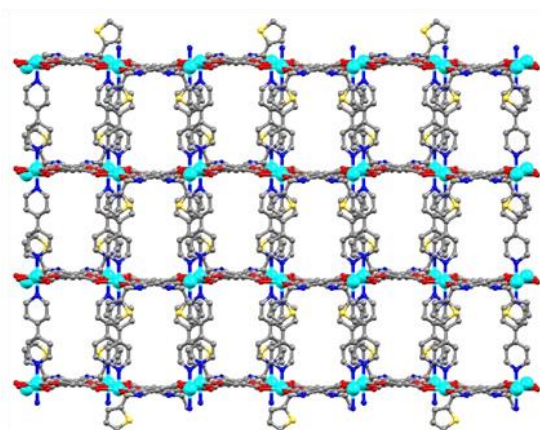


Figura 2.9. Estrutura polimérica tridimensional do MOF-4.

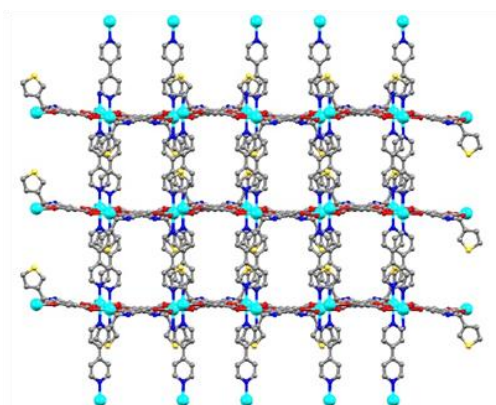


Figura 2.10. Estrutura polimérica tridimensional do MOF-5.

Tabela 2.5. Resumo da difração de raios-X para o **MOF-4** e **MOF-5**.

	Ião Cádmio	Ligando	Bipiridina	DMF
MOF-4	1	1	1	2
MOF-5	1	1	1	2

2.2.1.2. Termogravimetria

A análise por TGA tem como principal objetivo a determinação da estabilidade térmica dos novos MOFs e a sua composição, numa gama de temperaturas de 30 a 800 °C com uma taxa de aquecimento de 5 °C min⁻¹.

Os resultados termogravimétricos obtidos para os **MOF-1**, **MOF-2** e o **MOF-3** estão representados nas Figuras 2.11., 2.12. e 2.13.

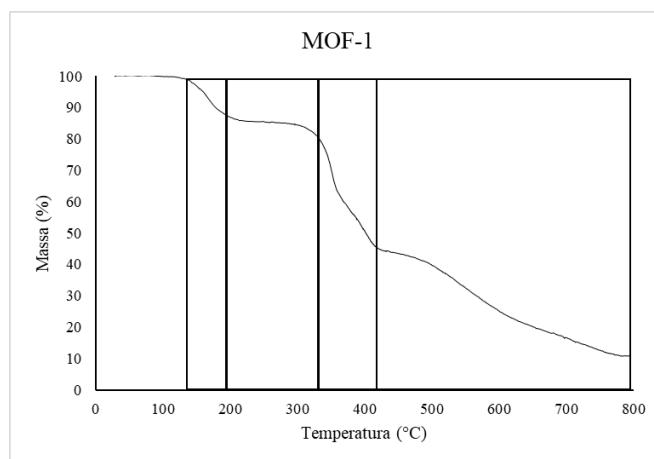


Figura 2.11. Termograma obtido da análise TGA para o **MOF-1**.

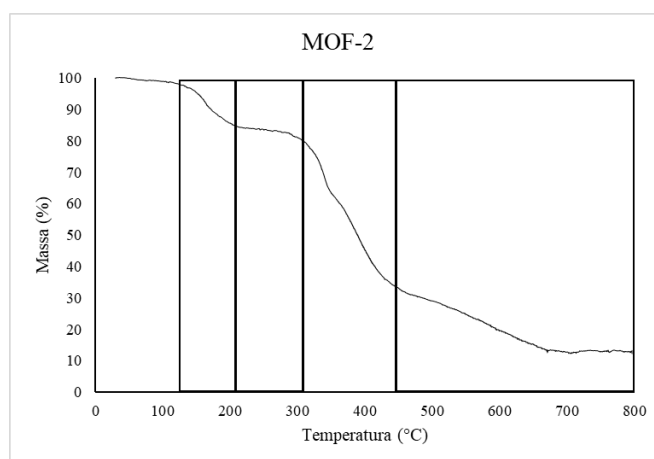


Figura 2.12. Termograma obtido da análise TGA para o **MOF-2**.

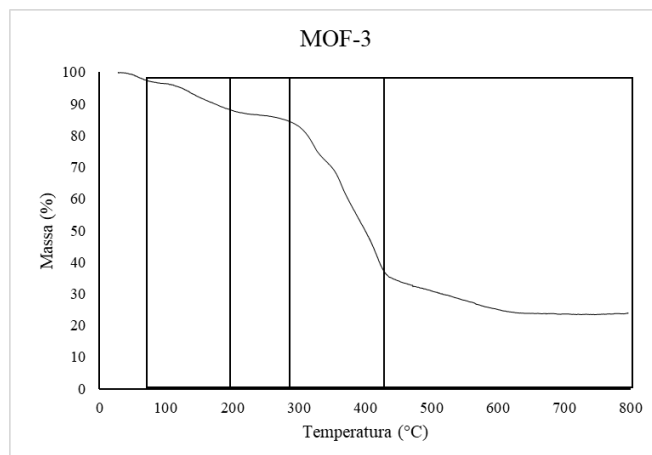


Figura 2.13. Termograma obtido da análise TGA para o **MOF-3**.

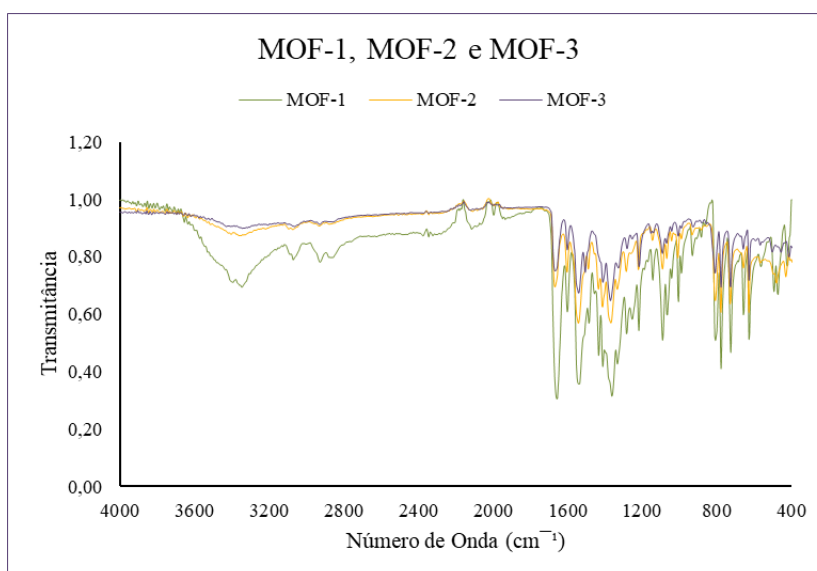


Figura 2.14. Comparação dos termogramas obtidos da análise TGA para os **MOF-1**, **MOF-2** e **MOF-3**.

Pela figura anterior é possível verificar que os termogramas obtidos da análise de TGA para os **MOF-1**, **MOF-2** e **MOF-3** revelam comportamentos semelhantes, uma vez que todos eles apresentam quatro zonas de temperatura.

Na primeira zona de temperatura, temos um decréscimo da massa, correspondente à perda de moléculas de solvente, ocorrendo uma perda de 14% da massa entre 117 e 220 °C para o **MOF-1**, uma perda de 14% da massa entre 117°C e 208 °C para o **MOF-2** e uma perda de 9% entre 75 e 204 °C para o **MOF-3**, respetivamente.

De seguida, temos a zona de estabilização, começando a decomposição a partir desta etapa, sendo que para o **MOF-1** ocorre entre 221 e 330 °C, no **MOF-2**, entre 209 e 309 °C e no **MOF-3** entre 205 e 284 °C.

Na terceira zona de temperatura, é possível observar nova perda acentuada de massa, correspondente à descoordenação dos ligandos em cada um dos MOF e ainda à descoordenação da 4,4'-bipy. No **MOF-1** ocorre entre 331 °C e 420 °C com um decréscimo de 35% da massa, no **MOF-2** entre 310 e 450 °C com um decréscimo de 46%, e por fim no **MOF-3** entre 285 e 434 °C com um decréscimo de 49%.

Por fim, na última gama de temperatura, ocorre a decomposição total, ou seja, a libertação do NO, NO₂ e O₂ do nitrato de cádmio.

No total, o **MOF-1**, perde 90% da sua massa, o **MOF-2** perde 87% e o **MOF-3** perde 76% até ocorrer a decomposição total das amostras (Figura 2.14., Tabela 2.4.).

Tabela 2.6. Resumo da análise termogravimétrica para os **MOF-1**, **MOF-2** e **MOF-3**.

	MOF-1		MOF-2		MOF-3	
	Temperatura (°C)	Massa (%)	Temperatura (°C)	Massa (%)	Temperatura (°C)	Massa (%)
Zona 1	117 – 220	14	117 – 208	14	75 – 204	9
Zona 2	221 – 330		209 – 309		205 – 284	
Zona 3	331 – 420	35	310 – 450	46	285 – 434	49
Zona 4	421 – 800	39	451 – 800	27	435 – 800	18

Os resultados termogravimétricos obtidos para os **MOF-4** e **MOF-5** estão representados nas Figuras 2.15 e 2.16.

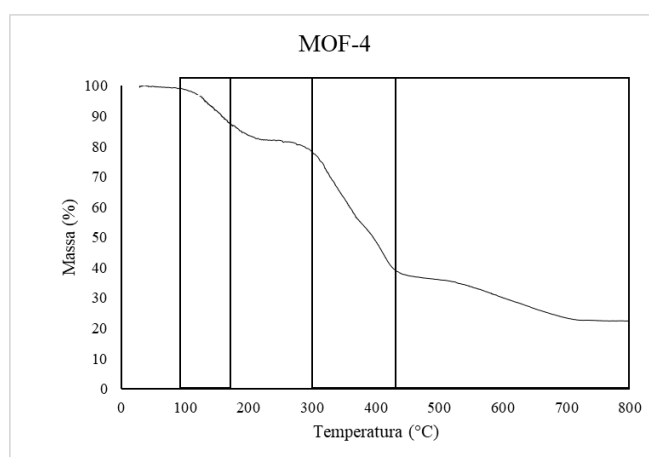


Figura 2.15 Termograma obtido da análise TGA para o **MOF-4**.

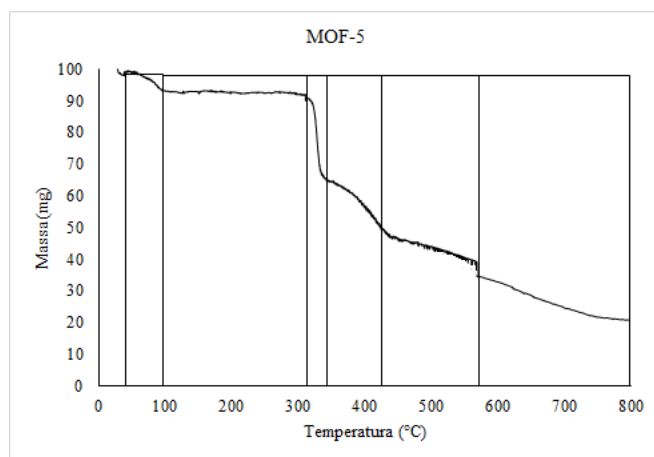


Figura 2.16. Termograma obtido da análise TGA para o **MOF-5**.

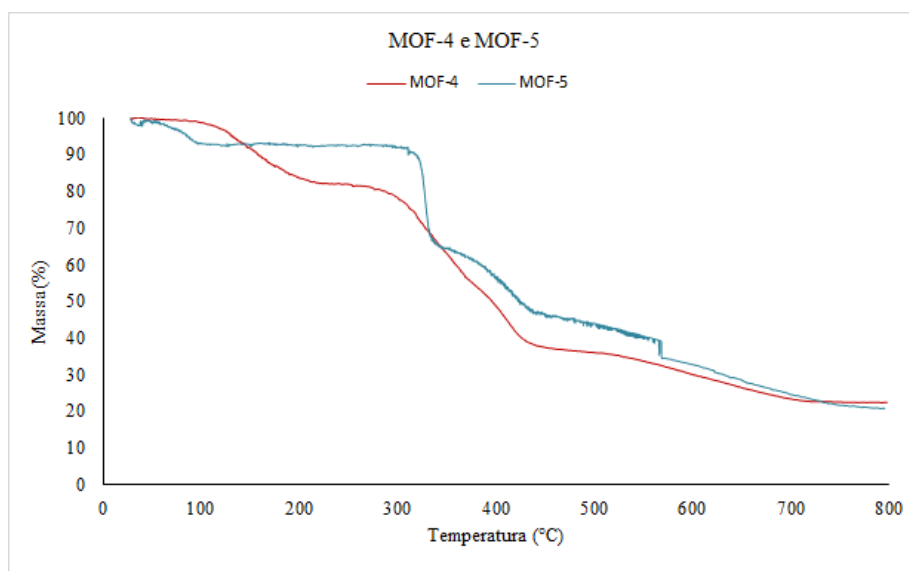


Figura 2.17. Resultados do TGA para os **MOF-4** e **MOF-5**.

Pela figura anterior é possível verificar que os resultados obtidos na termogravimetria para os **MOF-4** e **MOF-5** são ligeiramente diferentes, uma vez que o **MOF-4** apresenta quatro zonas de temperatura e o **MOF-5** apresenta seis zonas de temperatura.

Na primeira zona de temperatura, temos um decréscimo da massa, correspondente à perda de moléculas de solvente, ocorrendo uma perda de 13% da massa entre 118 e 198 °C para o **MOF-4** e uma perda de 5% da massa entre 35 e 105 °C para o **MOF-5**, respetivamente.

De seguida, temos a zona de estabilização, começando a decomposição a partir desta etapa, sendo que para o **MOF-4** ocorre esta ocorre entre 199 e 302 °C e para o **MOF-5** entre 36 e 305°C.

Na terceira zona do **MOF-4** temos outro decréscimo da massa, correspondente à libertação do ligando e da 4,4'-bipy, ocorrendo entre 303 e 432 °C, diminuindo 37% da massa. Enquanto, que no **MOF-5** esta libertação corresponde à terceira, quarta e quinta zona de temperatura, sendo estas entre 306 e 340 °C, 341 e 433 °C e 434 e 575 °C, respetivamente, com perdas de massa de 27%, 17% e 13%.

Por fim, na última gama de temperatura, ocorre a decomposição total, ou seja, a libertação do NO, NO₂ e O₂ do nitrato de cádmio.

No total, o **MOF-4**, perde 77% da sua massa e o **MOF-5** perde 79% até ocorrer a decomposição total das amostras (Figura 2.17., Tabela 2.5.).

Tabela 2.7. Resumo da análise termogravimétrica para os **MOF-4** e **MOF-5**.

	MOF-4		MOF-5	
	Temperatura (°C)	Massa (%)	Temperatura (°C)	Massa (%)
Zona 1	118 – 198	13	35 – 105	5
Zona 2	199 – 302		36 – 305	
Zona 3	303 – 432	37	306 – 340	27
Zona 4	433 – 800	27	341 – 433	17
Zona 5			434 – 575	13
Zona 6			576 – 800	17

2.2.1.3. Espectroscopia de infravermelho com transformada de *Fourier*

A análise do FTIR-ATR permite a identificação dos materiais orgânicos e inorgânicos presentes, e a monitorização dos reagentes e produtos de reação nos diferentes MOFs, sendo que todas as análises foram realizadas numa região de 400 a 4000 cm⁻¹.

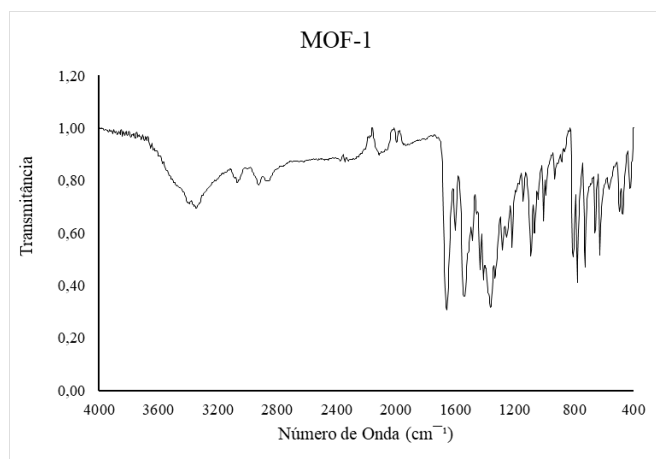


Figura 2.18. Espectro vibracional FTIR-ATR para o **MOF-1**.

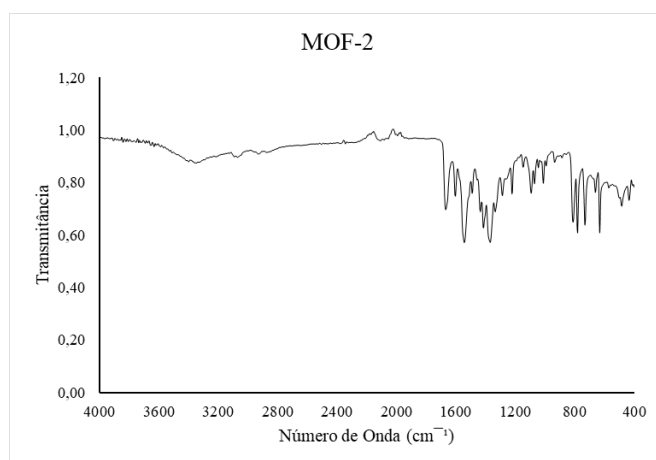


Figura 2.19. Espectro vibracional FTIR-ATR para o **MOF-2**.

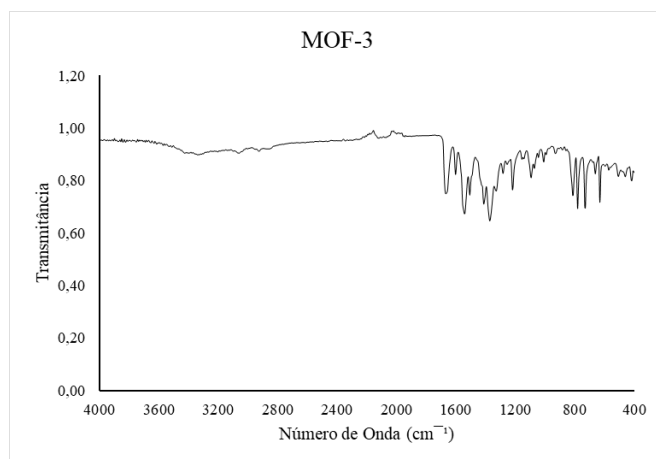


Figura 2.20. Espectro vibracional FTIR-ATR para o **MOF-3**.

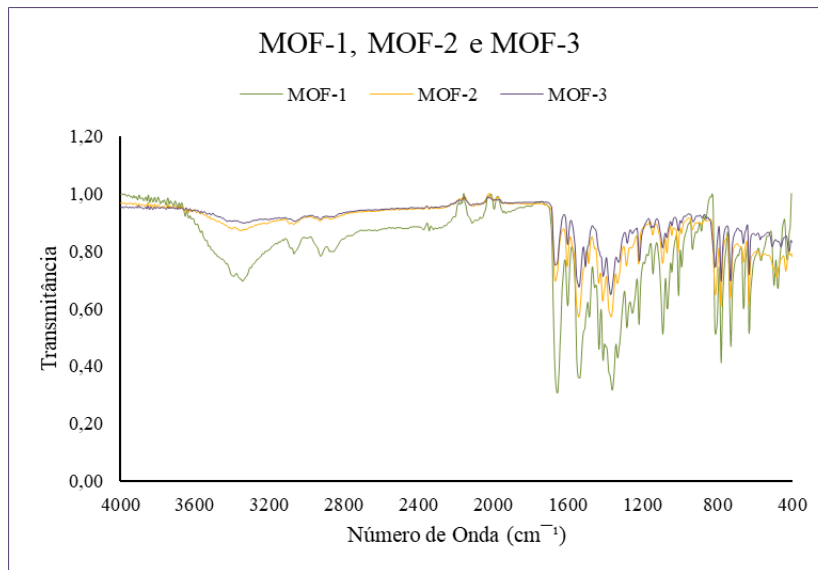


Figura 2.21. Comparação dos espectros FTIR-ATR para o **MOF-1**, **MOF-2** e **MOF-3**.

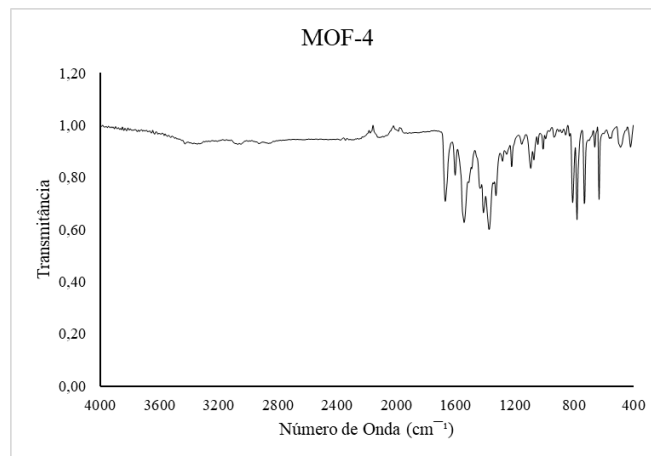


Figura 2.22. Espectro vibracional FTIR-ATR para o **MOF-4**.

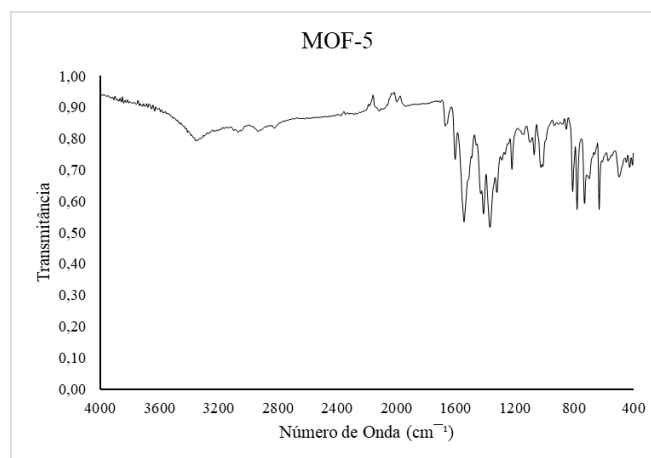


Figura 2.23. Espectro vibracional FTIR-ATR para o **MOF-5**.

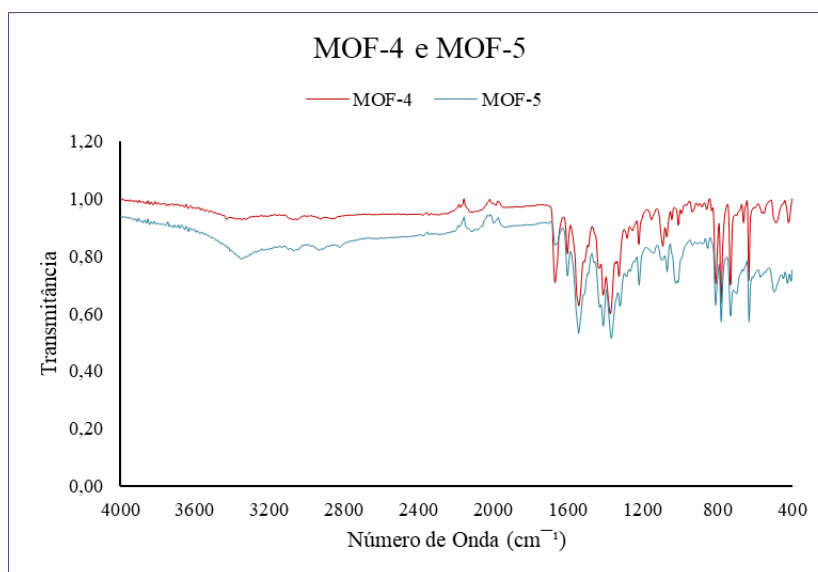


Figura 2.24. Comparação dos espectros FTIR-ATR para o **MOF-4** e **MOF-5**.

Após análise dos espectros de FTIR (Figuras 2.21 – 2.24) obtidos para os **MOF-1**, **MOF-2**, **MOF-3**, **MOF-4** e **MOF-5** é possível constatar que estes são bastante semelhantes, uma vez que a maioria dos picos são correspondentes, apenas com valores de número de onda mais elevados ou baixos, podendo-se fazer uma análise conjunta.

Assim, a valores de número de onda de 2000 cm^{-1} é possível observar uma banda que corresponde à vibração da ligações C-H dos grupos aromáticos, uma banda de forte intensidade a *ca.* 1680 cm^{-1} correspondente à vibração da ligação C=O e por fim a *ca.* 1600 cm^{-1} temos a banda correspondente à ligação C=C que apresenta uma intensidade mais fraca.

Tabela 2.8. Resumo da análise FTIR-ATR para os MOFs.

Número de onda (cm^{-1})	Banda
2000	Aromática
1680	C=O
1600	C=C

2.2.1.4. Área Superficial Específica e Volume Microporoso

O método *Brunauer, Emmett e Teller* descreve a adsorção física de moléculas de gás sobre uma superfície sólida, o adsorvente, que permite determinar a área superficial específica sendo possível realizar-se uma comparação entre os vários MOFs sintetizados. Os gases utilizados foram o dióxido de carbono (CO_2) a 0°C e o nitrogénio (N_2) a -196°C . O método *t* descreve a comparação entre isotérmicas das amostras em estudo e uma curva

de referência, onde a isotérmica experimental é transformada numa curva t, permitindo assim a determinação do volume microporoso.

Tabela 2.9. Resumo da área BET para os **MOF-1, MOF-2, MOF-3, MOF-4 e MOF-5.**

	MOF-1	MOF-2	MOF-3	MOF-4	MOF-5
Área BET N₂ (m²/g)	3,2	7,6	13,1	5,7	7,1
Área BET CO₂ (m²/g)	269	176	147	176	131

Tabela 2.10. Resumo do volume microporoso para os **MOF-1, MOF-2, MOF-3, MOF-4 e MOF-5.**

	MOF-1	MOF-2	MOF-3	MOF-4	MOF-5
Volume Microporoso (cm³/g)	0,087	0,055	0,058	0,064	0,051

As áreas superficiais específicas (Tabela 2.9.) são superiores quando se utiliza o CO₂, devendo-se ao facto deste se difundir com uma maior facilidade e rapidez, por apresentar um menor diâmetro cinético (3,30 Å) e pelo facto da interação carbono-oxigênio ser inferior.⁵⁹ Assim, o N₂ apresenta uma área superficial específica menor, devido ao facto deste se difundir com uma maior dificuldade e com uma maior lentidão, também pelo facto de apresentar um maior diâmetro cinético (3,64 Å) e consequentemente a interação carbono-nitrogénio é superior.⁵⁹ Os valores podem ser diferenciados, devido ao tamanho do poro, ao gás utilizado, ao tempo de desgaseificação, bem como à temperatura da desgaseificação.

Assim, verifica-se que o MOF que apresenta uma maior área superficial quando o gás utilizado é o N₂, é o **MOF-3**, e quando é utilizado o CO₂ é o **MOF-1**, sendo também o MOF que apresenta um maior volume microporoso. Assim, estes dois MOFs podem ser representativos de MOFs de tamanho inferior, uma vez que à medida que o valor da área superficial aumenta, o volume microporoso aumenta e o tamanho do poro diminui.

2.2.2. Caracterização de COFs

A reação do C₈H₄N₂O₂ (**COF-1**), C₉H₃N₃O₃ (**COF-2**), C₈H₄Cl₂O₂ (**COF-3**) e C₉H₃Cl₃O₃ (**COF-4**) com a amina leva à formação de quatro COFs, sendo em alguns adicionada a base NEt₃. A caracterização dos COFs foi dividida em dois grupos, porque

apesar de a amina estar presente na síntese dos mesmos, os grupos constituintes do outro material de partida são diferentes, ou seja, temos o grupo -NCO para o **COF-1** e **COF-2** e o grupo -COCl para o **COF-3** e **COF-4**, sendo por isso observada uma diferença nas estruturas obtidas.

2.2.2.1. Microscopia Eletrônica de Varrimento

A análise SEM permite a análise direta da morfologia, topografia e estrutura dos COFs, onde vão ser demonstradas as imagens tridimensionais dos **COF-1**, **COF-2**, **COF-3** e **COF-4**.

Os **COF-1** e o **COF-2** apresentam o grupo -NCO ($C_8H_4N_2O_2$ para o **COF-1** e $C_9H_3N_3O_3$ para o **COF-2**), com uma estrutura filamentosa, agregados finos e longos, e um tanto esponjosos, com dimensões na ordem dos micrómetros, sendo por isso considerados pequenos (Figura 2.25 e 2.26, Tabela 2.8.).

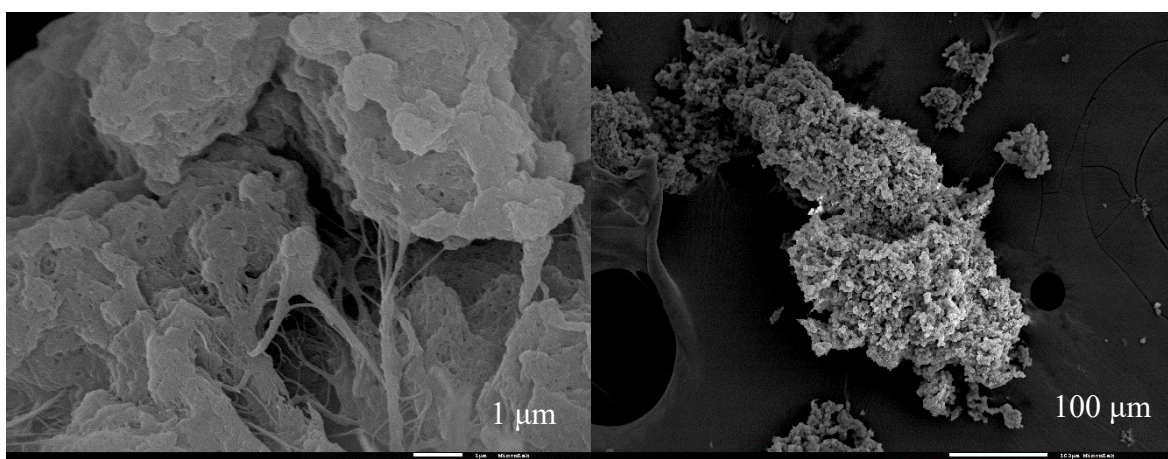


Figura 2.25. Micrografia captada por SEM para o **COF-1**.

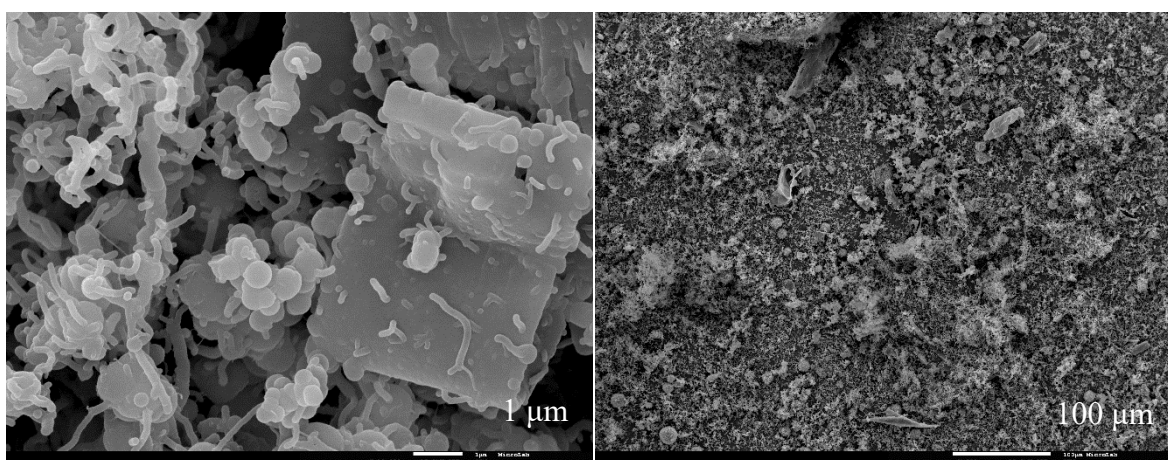


Figura 2.26. Micrografia captada por SEM para o **COF-2**.

Enquanto o **COF-3** e o **COF-4** apresentam o grupo **-COCl** ($C_8H_4Cl_2O_2$ para o **COF-3**, e $C_9H_3Cl_3O_3$ para o **COF-4**), com uma estrutura esférica, agregados mais compactos, e dimensões na ordem dos nanómetros, sendo considerado maiores. (Figura 2.27. e 2.28, Tabela 2.9.).

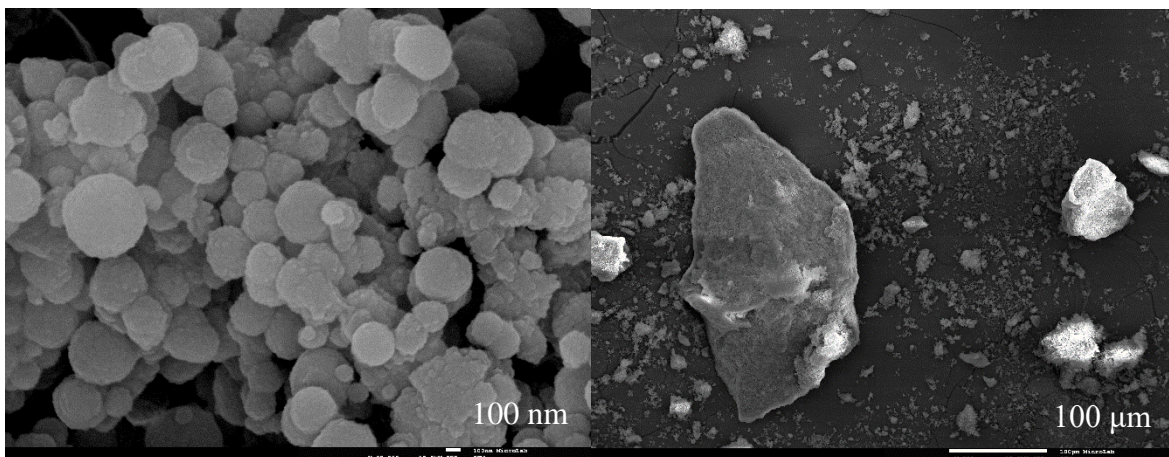


Figura 2.27. Micrografia captada por SEM para o **COF-3**.

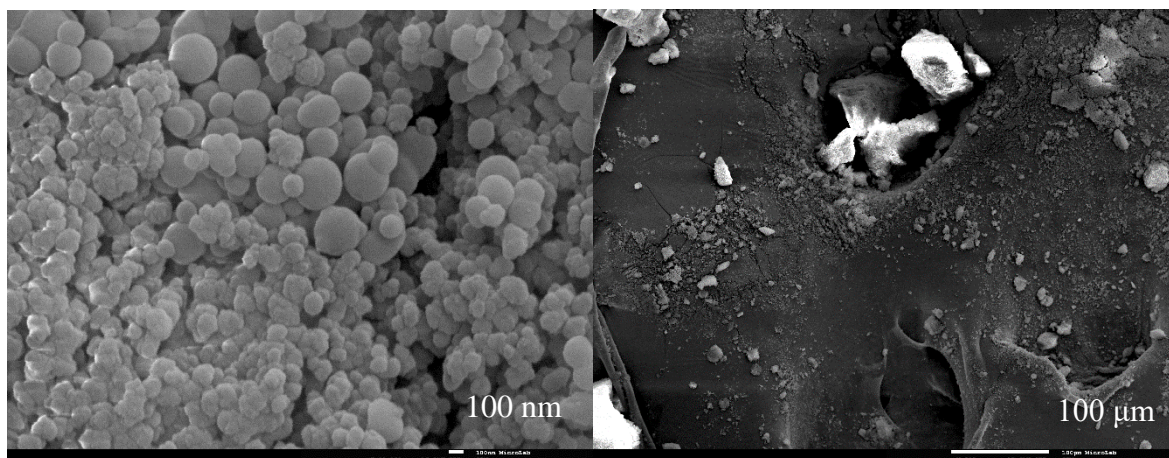


Figura 2.28. Micrografia captada por SEM para o **COF-4**.

Tabela 2.11. Resumo da análise SEM para os COFs.

	Grupo	Estrutura	Dimensão
COF-1	-NCO	Filamentosa	Micrómetros
COF-2	-NCO	Filamentosa	Micrómetros
COF-3	-COCl	Esférica	Nanómetros
COF-4	-COCl	Esférica	Nanómetros

2.2.2.2. Termogravimetria

O TGA tem como principal objetivo a determinação da estabilidade térmica dos novos MOFs e a sua composição, numa gama de temperaturas de 30 a 800 ° C com uma taxa de aquecimento de 5 ° C min⁻¹.

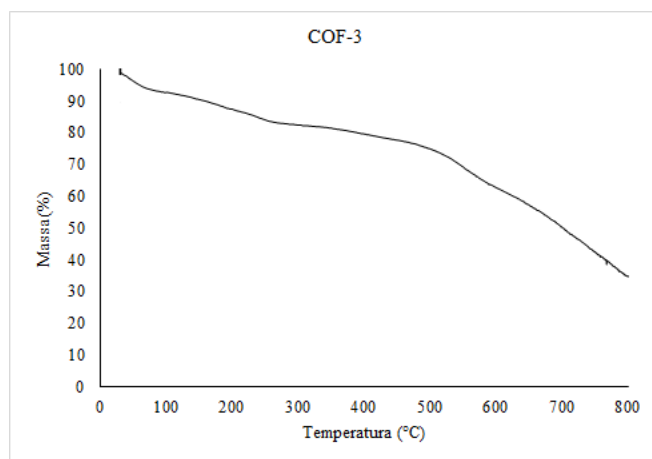


Figura 2.29. Termograma obtido da análise TGA para o **COF-3**.

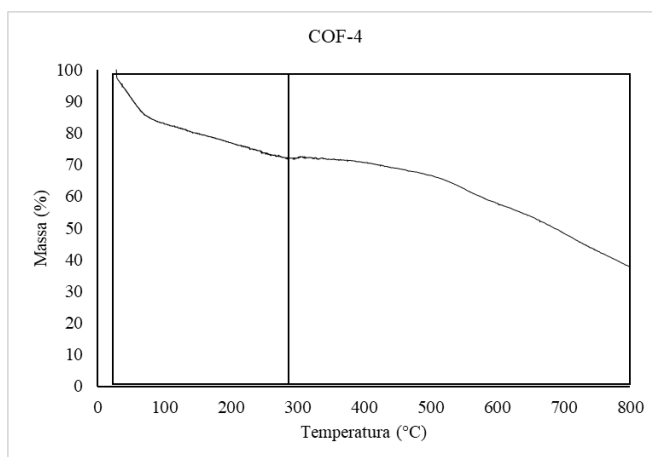


Figura 2.30. Termograma obtido da análise TGA para o **COF-4**.

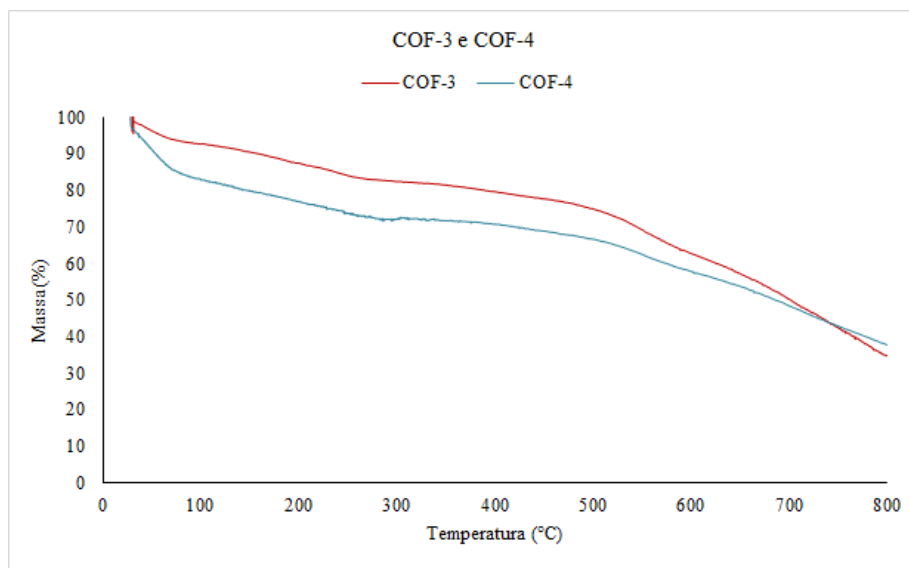


Figura 2.31. Comparação termogramas obtidos da análise TGA para os **COF-3** e **COF-4**.

Analisando agora os resultados obtidos do TGA para o **COF-3** e o **COF-4**, podemos observar na figura anterior a comparação entre os dois **COFs**, verificando-se que o **COF-3** expõe menor estabilidade do que o **COF-4**, por apresentar apenas uma zona de temperatura, pois está sempre a decrescer o valor da massa, verificando-se que, no final tinha apenas 30%, enquanto o **COF-4** apresenta duas. Em ambas as zonas ocorrem um decréscimo da massa, sendo na primeira zona, entre 30 e 284°C, correspondentes à libertação do solvente, levando a um decréscimo da massa de cerca de 28% e na segunda zona, entre 285 e 800°C, ocorre um decréscimo superior da massa, cerca de 37%, levando à quebra da estrutura.

No total, o **COF-3**, perde 70% da sua massa e o **COF-4** perde 65% até ocorrer a decomposição total das amostras (Figura 2.31., Tabela 2.9.).

Tabela 2.12. Resumo da análise termogravimétrica para os **COF-3** e **COF-4**.

	COF-3		COF-4	
	Temperatura (°C)	Massa (%)	Temperatura (°C)	Massa (%)
Zona 1	30 – 800	70		
Zona 2	30 – 284	28	285 – 800	37

2.2.2.3. Espectroscopia de infravermelho com transformada de *Fourier*

A análise do FTIR-ATR permite a identificação dos materiais orgânicos e inorgânicos presentes, e a monitorização dos reagentes e produtos de reação nos diferentes COFs, sendo que todas as análises foram realizadas numa região de 400 a 4000 cm^{-1} .

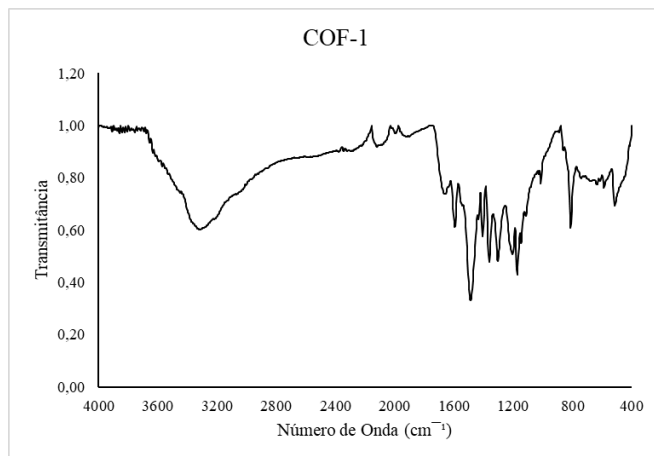


Figura 2.32. Espectro vibracional FTIR-ATR para o COF-1.

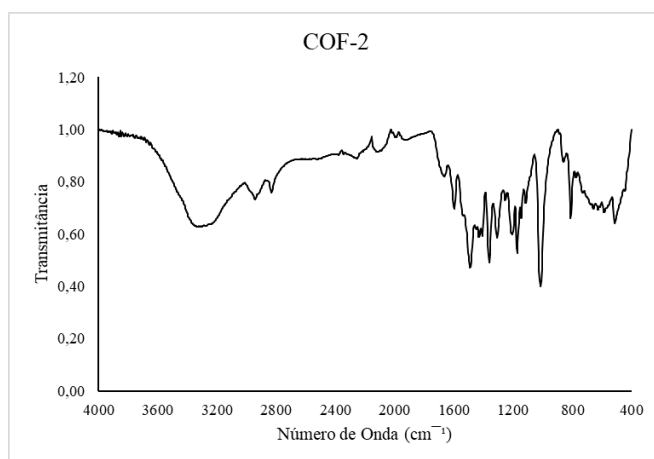


Figura 2.33. Espectro vibracional FTIR-ATR para o COF-2.

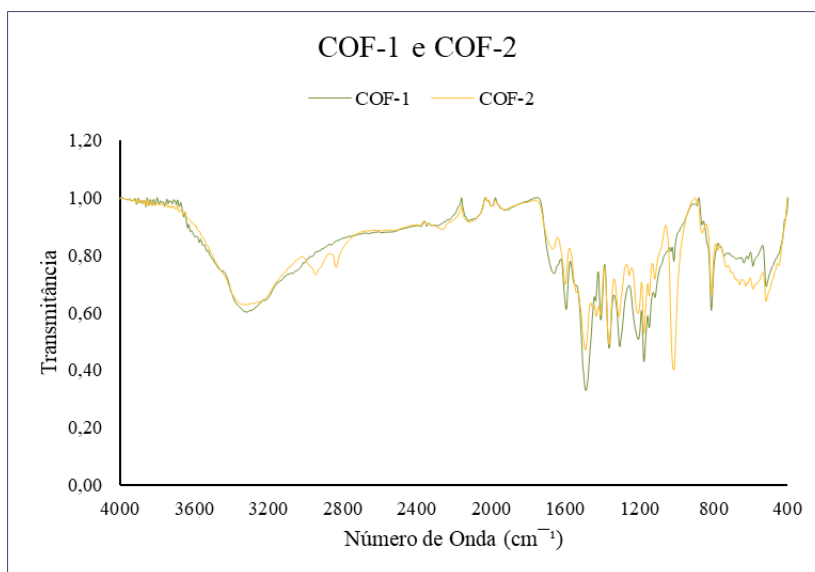


Figura 2.34. Espectro vibracional FTIR-ATR para o COF-1 e COF-2.

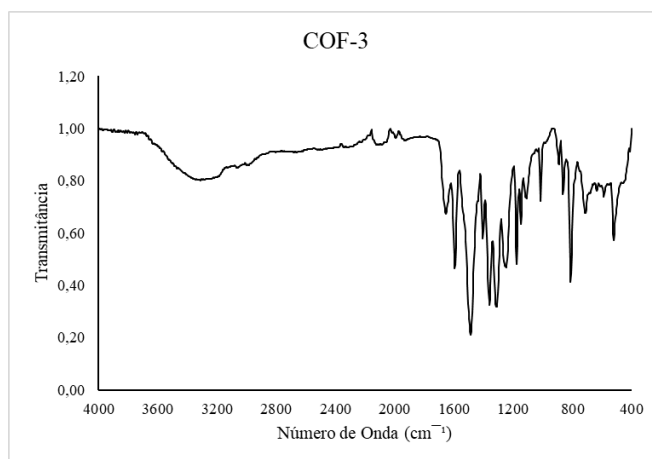


Figura 2.35. Espectro vibracional FTIR-ATR para o COF-3.

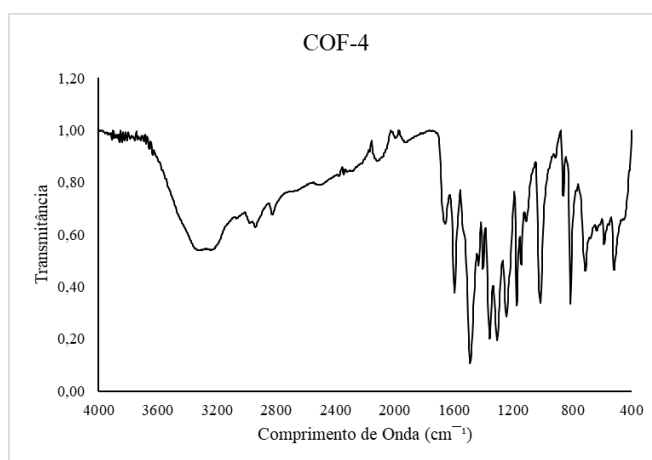


Figura 2.36. Espectro vibracional FTIR-ATR para o COF-4.

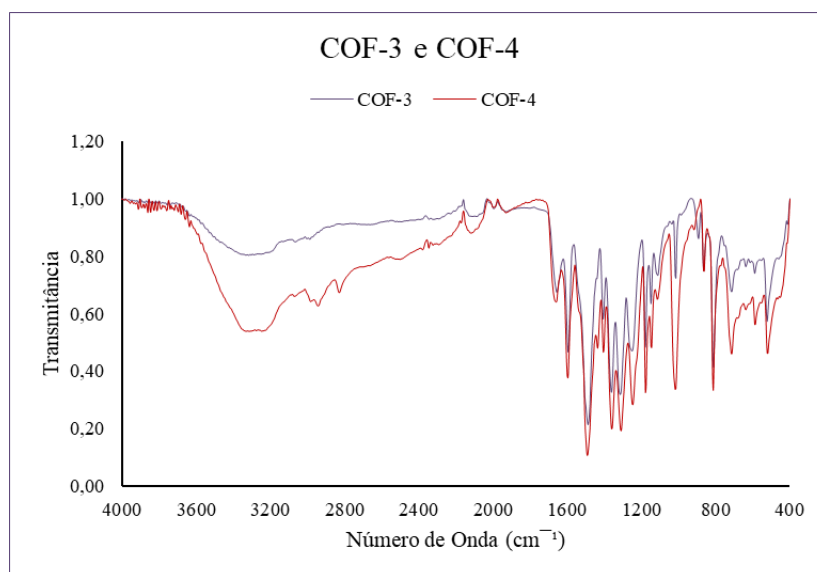


Figura 2.37. Espectro vibracional FTIR-ATR para o **COF-3** e **COF-4**.

Ao analisar as figuras (Figura 2.34. e 2.37) acima, pode-se verificar que os resultados do FTIR obtidos para os **COF-1**, **COF-2**, **COF-3** e **COF-4**, são bastante semelhantes, uma vez que a maioria dos picos são correspondentes, apenas com valores de número de onda mais elevados ou baixos. É possível observar-se a banda característica da vibração aromática na ordem dos 1600 cm^{-1} e na ordem dos 1200 cm^{-1} temos uma banda forte e intensa correspondente à vibração da ligação C=C.

Tabela 2.13. Resumo da análise FTIR-ATR para os COFs.

Número de onda (cm^{-1})	Banda
1600	Aromática
1200	C=C

2.2.2.4. Método *Brunauer, Emmett e Teller*

O método *Brunauer, Emmett e Teller* descreve a adsorção física de moléculas de gás sobre uma superfície sólida, o adsorvente, que permite determinar a área superficial específica sendo possível realizar-se uma comparação entre os vários MOFs sintetizados. Os gases utilizados foram o dióxido de carbono (CO_2) a 0°C e o nitrogénio (N_2) a -196°C . O método t descreve a comparação entre isotérmicas das amostras em estudo e uma curva de referência, onde a isotérmica experimental é transformada numa curva t, permitindo assim a determinação do volume microporoso.

Tabela 2.14. Resumo da área BET para os **COF-1**, **COF-2**, **COF-3** e **COF-4**.

	COF-1	COF-2	COF-3	COF-4
Área BET N₂ (m²/g)	78,0	15,7	32,5	38,5
Área BET CO₂ (m²/g)	288,3	160,0	164,1	190,1

Tabela 2.15. Resumo do volume microporoso para os **COF-1**, **COF-2**, **COF-3** e **COF-4**.

	COF-1	COF-2	COF-3	COF-4
Volume Microporoso (cm³/g)	0,029	0,044	0,047	0,048

As áreas superficiais específicas (Tabela 2.14.) são superiores quando se utiliza o CO₂, devendo-se ao facto deste se difundir com uma maior facilidade e rapidez, por apresentar um menor diâmetro cinético (3,30 Å) e pelo facto da interação carbono-oxigênio ser inferior.⁵⁹ Assim, o N₂ apresenta uma área superficial específica menor, devido ao facto deste se difundir com uma maior dificuldade e com uma maior lentidão, também pelo facto de apresentar um maior diâmetro cinético (3,64 Å) e consequentemente a interação carbono-nitrogénio é superior.⁵⁹ Os valores podem ser diferenciados, devido ao tamanho do poro, ao gás utilizado, ao tempo de desgaseificação, bem como à temperatura da desgaseificação.

Assim, verifica-se que o COF que apresenta **COF-1** apresenta uma maior área superficial específica para ambos os gases, N₂ e CO₂, sendo por isso representativos de COFs com uma dimensão de poro inferior, uma vez que à medida que o valor da área superficial aumenta, o tamanho do poro diminui, no entanto, o COF que apresenta maior volume microporoso é o **COF-4**.



CAPÍTULO 3

3. Adsorção nos MOFs e COFs	81
3.1. Estudos de adsorção de gases em MOFs e COFs	81
3.1.1. Adsorção de gases em MOFs	81
3.1.1.1. Adsorção de gases por MOF-1, MOF-2 e MOF-3	81
3.1.1.2. Adsorção de gases por MOF-4 e MOF-5.....	84
3.1.2. Adsorção de gases por COFs	86
3.1.2.1. Adsorção de gases por COF-1 e COF-2	86
3.1.2.2. Adsorção de gases por COF-3 e COF-4	88
3.2. Calor Isostérico nos MOFs e nos COFs	91
3.3. Seletividade nos MOFs e COFs.....	93
3.4. Estudos de adsorção de corantes em COFs	99

3. Adsorção nos MOFs e COFs

3.1. Estudos de adsorção de gases em MOFs e COFs

Existem várias formas de remoção de poluentes atmosféricos e aquáticos, entre as quais métodos biológicos, químicos e físicos, sendo a adsorção o processo mais utilizado. Nesse sentido, nesta dissertação foram realizados estudos de adsorção de gases, nomeadamente metano (CH_4), dióxido de carbono (CO_2) e nitrogénio (N_2), recorrendo às redes metalo-orgânicas (MOFs) e estruturas orgânicas covalentes (COFs) descritas no capítulo 2. Neste capítulo serão apresentadas as isotérmicas obtidas para cada um destes gases na presença dos vários MOFs e COFs sintetizados. No geral, estes materiais apresentaram elevada capacidade de adsorção, observando-se através das isotérmicas obtidas, a forma como o adsorvente e o adsorvato, interagem um com o outro.

3.1.1. Adsorção de gases em MOFs

O estudo da capacidade de adsorção dos gases pelos MOFs sintetizados foi realizado até uma pressão de 320 kPa, a 25 e a 0 °C para o CH_4 e o CO_2 e até uma pressão de 100 kPa a -196°C para o N_2 . A adsorção dos MOFs foi dividida em dois grupos, grupo 1 constituído por **MOF-1**, **MOF-2** e **MOF-3** e o grupo 2 por **MOF-4** e **MOF-5**.

3.1.1.1. Adsorção de gases por MOF-1, MOF-2 e MOF-3

De seguida apresentam-se as isotérmicas de adsorção bem como os máximos de adsorção dos gases CH_4 , CO_2 (a 25 e a 0 °C) e N_2 (a -196 °C) em **MOF-1**, **MOF-2** e **MOF-3**.

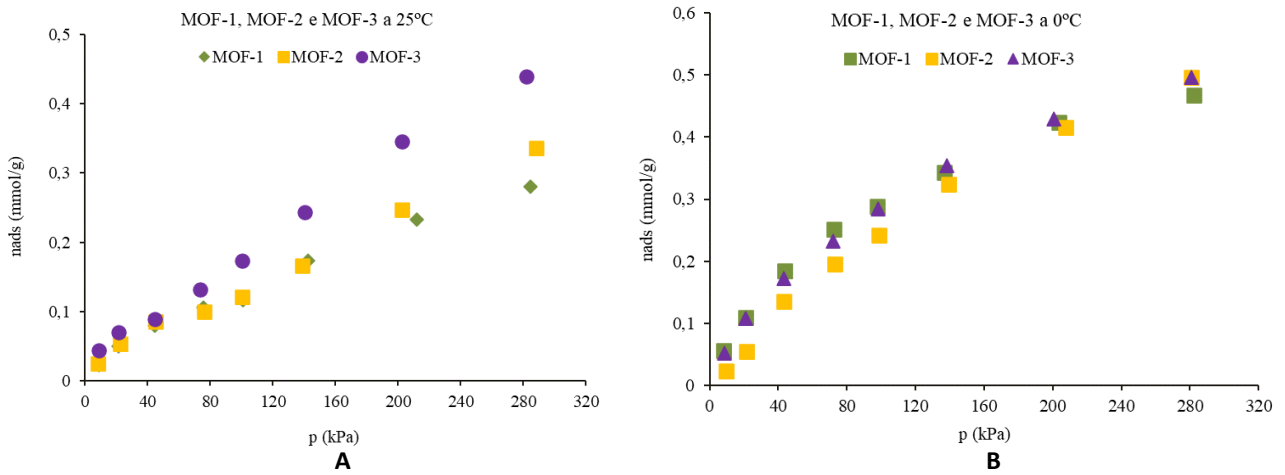


Figura 3.1. Isotérmicas de adsorção do CH₄ por MOF-1, MOF-2 e MOF-3 (A: 25°C; B:0°C).

Tabela 3.1. Valores máximos de adsorção de CH₄ em MOF-1, MOF-2 e MOF-3

Temperatura (°C)	Quantidade adsorvida (mmol/g)		
	MOF-1	MOF-2	MOF-3
25	0,28	0,34	0,44
0	0,47	0,50	0,50

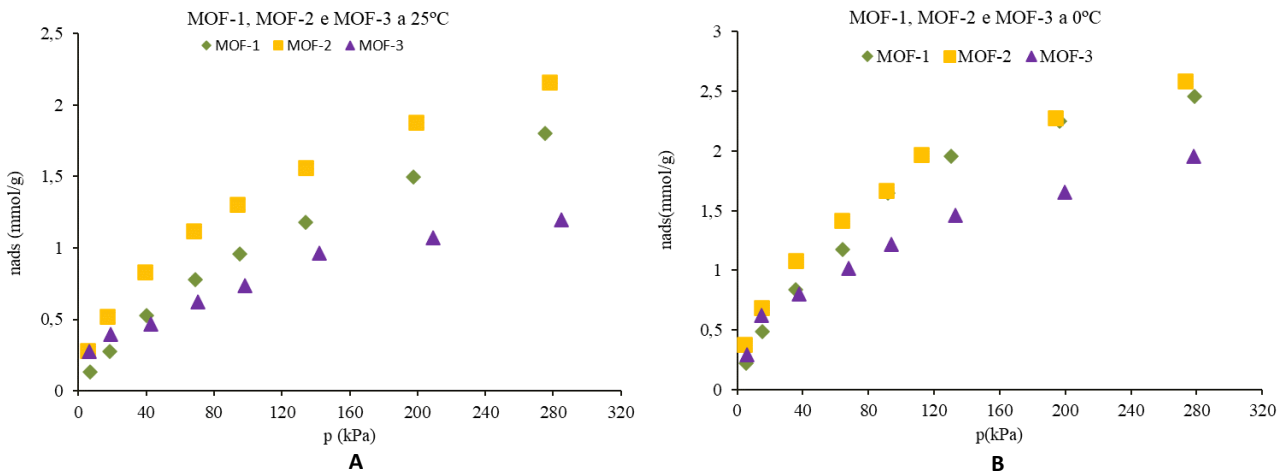


Figura 3.2. Isotérmicas de adsorção CO₂ em MOF-1, MOF-2 e MOF-3 (A: 25°C; B:0°C).

Tabela 3.2. Valores máximos de adsorção de CO₂ em MOF-1, MOF-2 e MOF-3

Temperatura (°C)	Quantidade adsorvida (mmol/g)		
	MOF-1	MOF-2	MOF-3
25	1,80	2,16	1,19
0	2,46	2,59	1,95

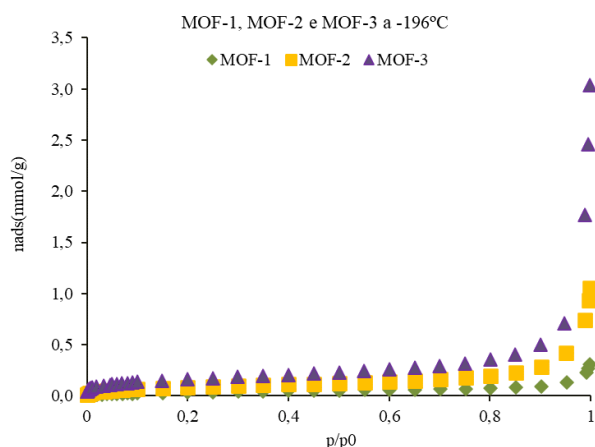


Figura 3.3. Isotérmicas de adsorção do N₂ no MOF-1, MOF-2 e MOF-3 a -196°C.

Tabela 3.3. Valores máximos de adsorção de N₂ em MOF-1, MOF-2 e MOF-3

Temperatura (°C)	Quantidade adsorvida (mmol/g)		
	MOF-1	MOF-2	MOF-3
-196	0,31	1,06	3,04

Pela figura 3.3. é possível verificar que as isotérmicas obtidas quando o gás utilizado é o N₂ a -196°C, são do tipo misto (tipo I e tipo II), correspondente, a zonas de adsorção em monocamada característica de materiais microporosos, e a zonas de adsorção em multicamada, característica de materiais não porosos ou macroporosos.

Comparando as figuras obtidas (Figura 3.1. – 3.3.) e as tabelas (Tabela 3.1. – 3.3.) verifica-se que o **MOF-3** apresenta maior capacidade de adsorção para CH₄ e N₂, podendo esta dever-se à maior área superficial específica (13,1 m²/g) e num volume microporoso médio de 0,058 cm³/g, apresentados por este MOF. Relativamente ao CO₂, o MOF que apresenta uma maior quantidade adsorvida é o **MOF-2**, o que não seria de esperar, pelo facto de apresentar o volume microporoso menor (0,055 cm³/g) e uma área superficial específica média (176 m²/g) podendo estes valores dever-se a problemas no doseamento da linha de adsorção, bem como na desgaseificação da amostra.

3.1.1.2. Adsorção de gases por MOF-4 e MOF-5

De seguida apresentam-se as isotérmicas de adsorção bem como os máximos de adsorção dos gases CH₄, CO₂ (a 25 e a 0 °C) e N₂ (a -196 °C) em MOF-4 e MOF-5.

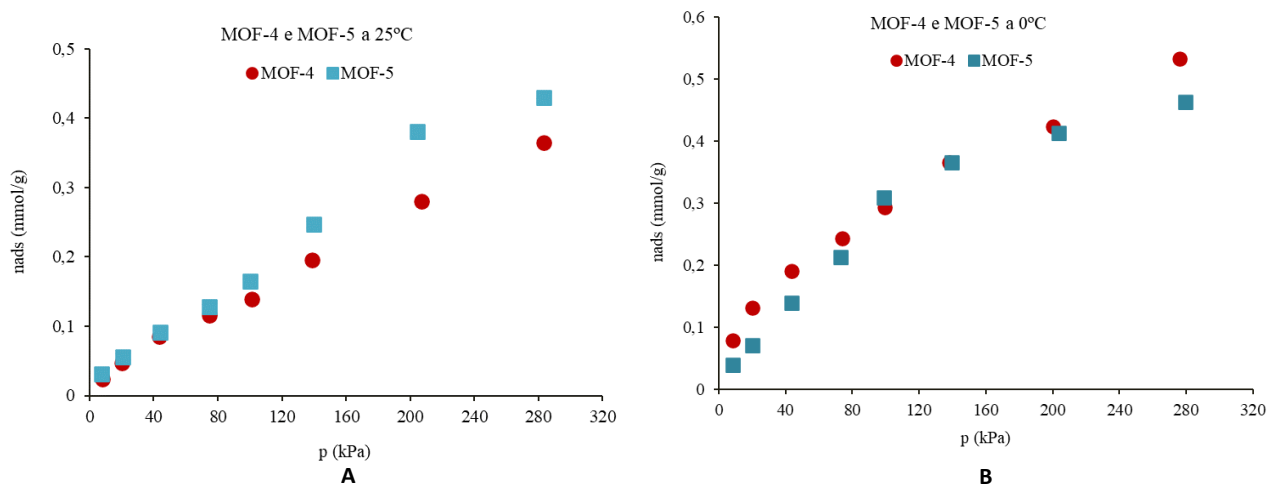


Figura 3.4. Isotérmicas de adsorção do CH₄ no MOF-4 e MOF-5 (A: 25°C; B:0°C).

Tabela 3.4. Valores máximos de adsorção de CH₄ em MOF-4 e MOF-5.

Temperatura (°C)	Quantidade adsorvida (mmol/g)	
	MOF-4	MOF-5
25	0,36	0,43
0	0,53	0,46

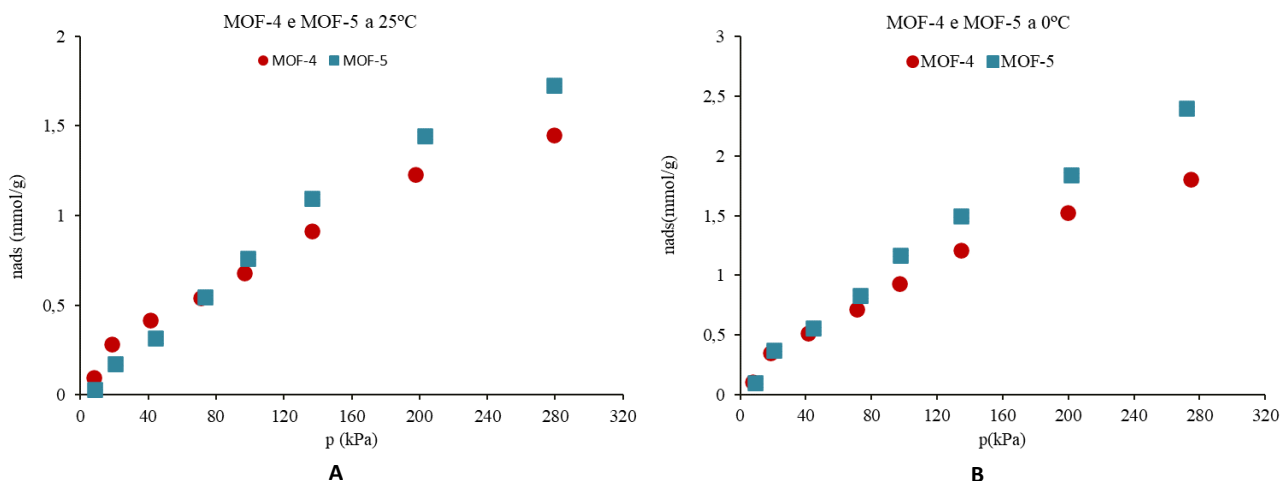


Figura 3.5. Isotérmicas de adsorção do CO₂ no MOF-4 e MOF-5 (A: 25°C; B:0°C).

Tabela 3.5. Valores máximos de adsorção de CO₂ em MOF-4 e MOF-5.

Temperatura (°C)	Quantidade adsorvida (mmol/g)	
	MOF-4	MOF-5
25	1,45	1,73
0	1,80	2,40

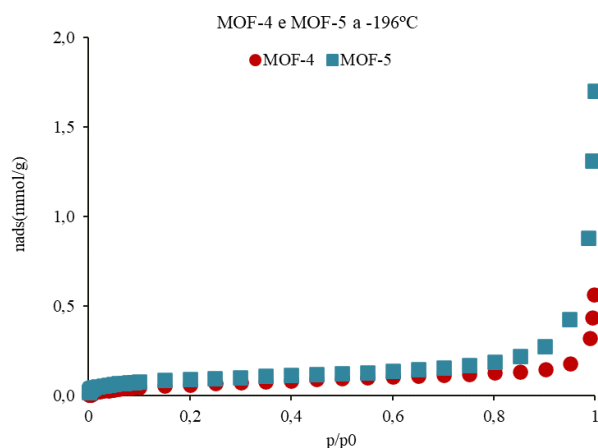


Figura 3.6. Isotérmicas de adsorção do N₂ no MOF-4 e MOF-5 (-196°C).

Tabela 3.6. Valores máximos de adsorção de N₂ em MOF-4 e MOF-5

Temperatura (°C)	Quantidade adsorvida (mmol/g)	
	MOF-4	MOF-5
-196	0,56	1,70

Pela figura 3.6. é possível verificar que as isotérmicas obtidas quando o gás utilizado é o N₂ a -196°C, são do tipo misto (tipo I e tipo II), correspondente, a zonas de adsorção em monocamada característica de materiais microporosos, e a zonas de adsorção em multicamada, característica de materiais não porosos ou macroporosos.

Comparando as figuras obtidas (Figura 3.4. e 3.5.) e as tabelas (Tabela 3.4. e 3.5.) verifica-se que o MOF-5 apresenta maior capacidade de adsorção quer para o CH₄ quer para o N₂, podendo este facto ser atribuído a uma maior área superficial específica (7,6 m²/g). Relativamente ao CO₂, o MOF que apresenta uma maior quantidade adsorvida também é o MOF-5, podendo dever-se a problemas com a linha de adsorção e com a desgaseificação da amostra, isto porque, apresenta uma área superficial específica menor (131 m²/g) e um volume microporoso menor (0,051 cm³/g) relativamente ao MOF-4.

3.1.2. Adsorção de gases por COFs

As medidas de adsorção dos gases para as quatro amostras de COFs sintetizadas foram feitas até uma pressão de 320 kPa, a 25 e 0 °C para o metano e o dióxido de carbono e até uma pressão de 100 kPa a -196 °C para o nitrogénio, de modo a estudar-se a capacidade de adsorção destes gases para as amostras sintetizadas. A adsorção dos COFs foi dividida em dois grupos, **COF-1** e **COF-2** como um primeiro grupo e o **COF-3** e **COF-4** como um segundo grupo.

3.1.2.1. Adsorção de gases por COF-1 e COF-2

De seguida apresentam-se as isotérmicas de adsorção bem como os máximos de adsorção dos gases CH₄, CO₂ (a 25 e a 0 °C) e N₂ (a -196 °C) em **COF-1** e **COF-2**.

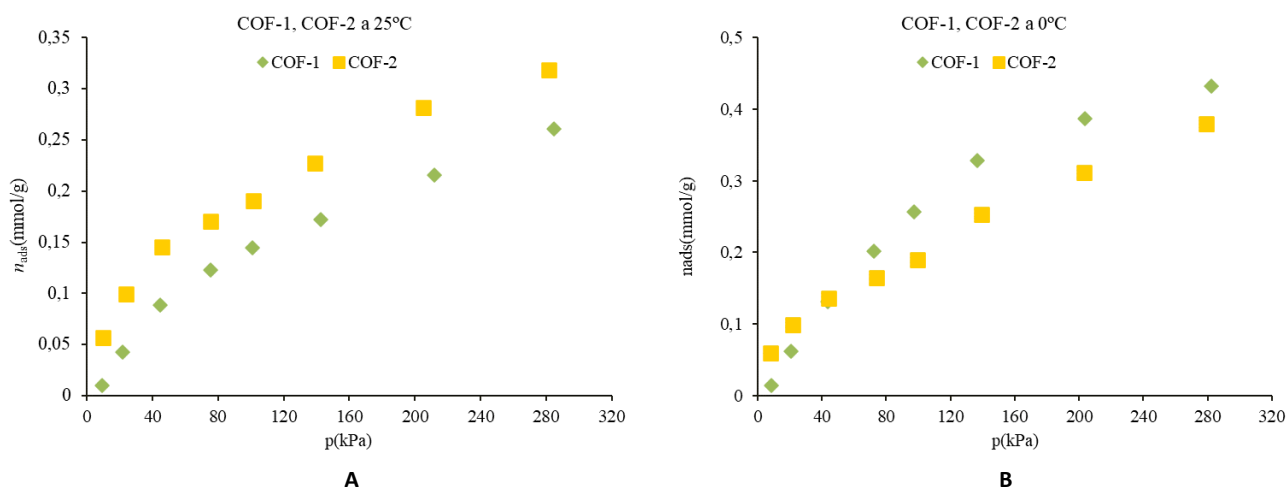


Figura 3.7. Isotérmicas de adsorção do metano no **COF-1** e **COF-2** (A: 25°C; B:0°C).

Tabela 3.7. Valores máximos de adsorção de CH₄ nos **COF-1** e **COF-2** (25 e 0 °C).

Temperatura (°C)	Quantidade adsorvida (mmol/g)	
	COF-1	COF-2
25	0,26	0,32
0	0,43	0,38

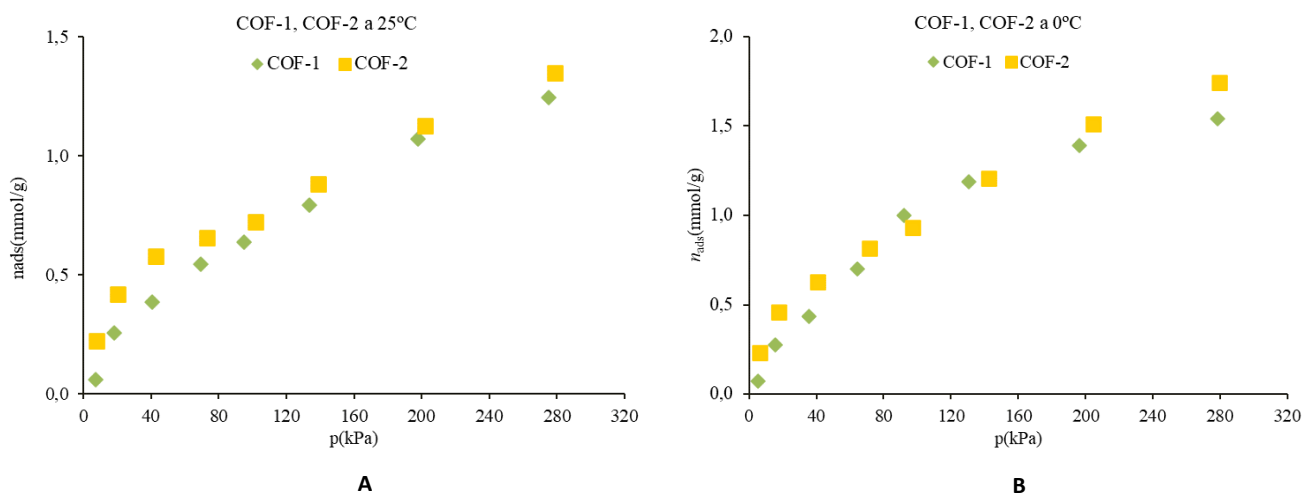


Figura 3.8. Isotérmicas de adsorção de CO₂ nos **COF-1** e **COF-2** (A: 25°C; B:0°C).

Tabela 3.8. Valores máximos de adsorção de CO₂ nos **COF-1** e **COF-2** (25 e 0°C).

Temperatura (°C)	Quantidade adsorvida (mmol/g)	
	COF-1	COF-2
25	1,25	1.35
0	1,54	1,74

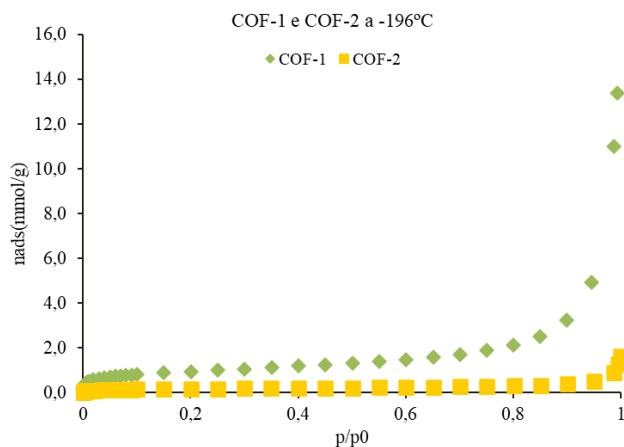


Figura 3.9. Isotérmicas de adsorção do N₂ no **COF-1** e **COF-2** a -196°C.

Tabela 3.9. Valores máximos de adsorção de N₂ nos **COF-1** e **COF-2** a -196°C.

Temperatura (°C)	Quantidade adsorvida (mmol/g)	
	COF-1	COF-2
-196	15,16	1,65

Pela figura 3.9. é possível verificar que as isotérmicas obtidas quando o gás utilizado é o N₂ a -196°C, são do tipo misto (tipo I e tipo II), correspondente, a zonas de adsorção em monocamada característica de materiais microporosos, e a zonas de adsorção em multicamada, característica de materiais não porosos ou macroporosos.

Comparando as figuras obtidas (Figura 3.7. – 3.9.) e as tabelas (Tabela 3.1. – 3.3.) verifica-se que o **COF-1** apresenta maior capacidade de adsorção para CH₄ e N₂, podendo esta dever-se à maior área superficial específica (78 m²/g). Relativamente ao CO₂, o **COF-2** apresenta uma maior quantidade adsorvida e um volume microporoso superior (0.044 m³/g).

3.1.2.2. Adsorção de gases por COF-3 e COF-4

De seguida apresentam-se as isotérmicas de adsorção bem como os máximos de adsorção dos gases CH₄, CO₂ (a 25 e a 0 °C) e N₂ (a -196 °C) em **COF-3** e **COF-4**.

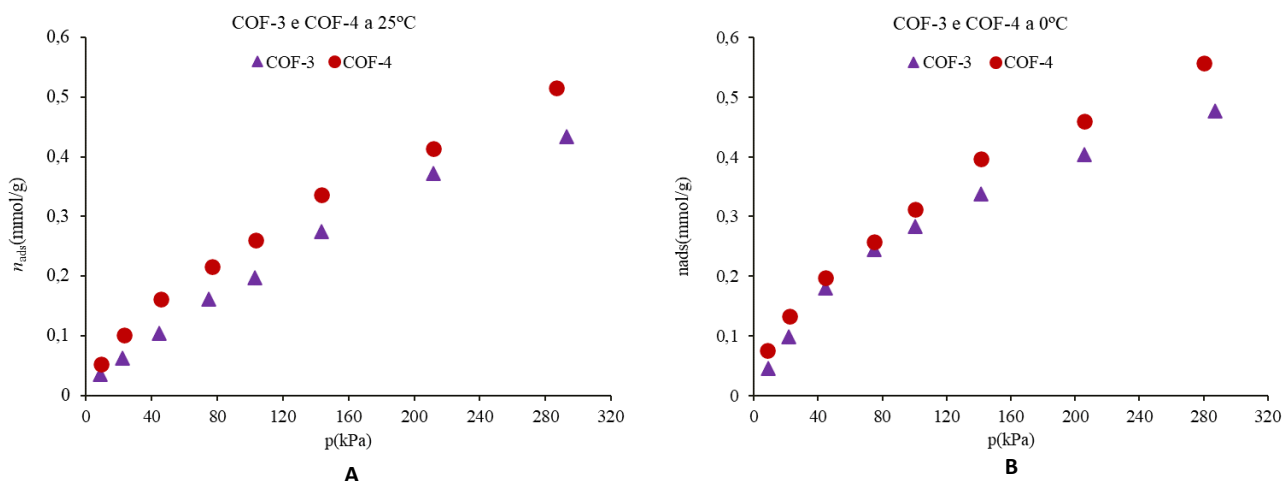


Figura 3.10. Isotérmicas de adsorção do CH₄ no **COF-3** e **COF-4** (A: 25°C; B:0°C).

Tabela 3.10. Valores máximos de adsorção de CH₄ nos **COF-3**, **COF-4** (25 e 0 °C).

Temperatura (°C)	Quantidade adsorvida (mmol/g)	
	COF-3	COF-4
25	0,43	0,52
0	0,48	0,56

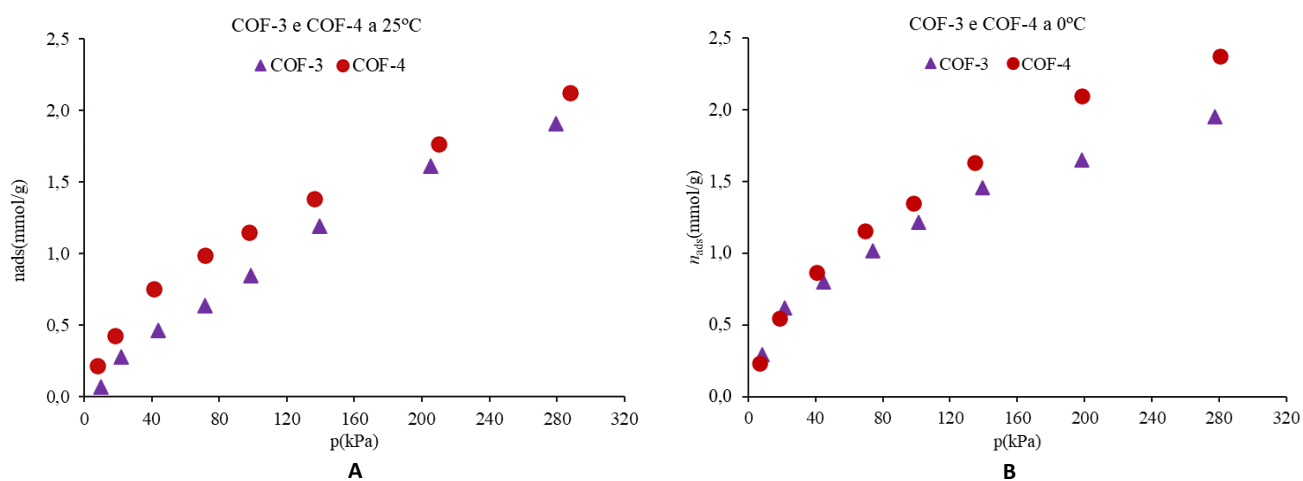


Figura 3.11. Isotérmicas de adsorção de CO₂ no COF-1 e COF-2 (A: 25°C; B:0°C).

Tabela 3.11. Valores máximos de adsorção de CO₂ no COF-3 e COF-4 (25 e 0 °C).

Temperatura (°C)	Quantidade adsorvida (mmol/g)	
	COF-3	COF-4
25	1,91	2,12
0	1,95	2,38

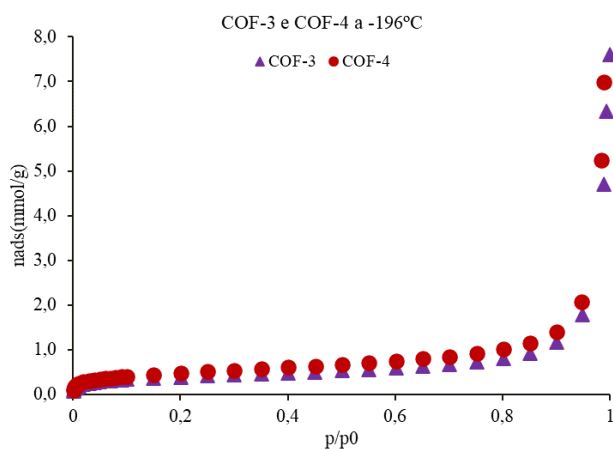


Figura 3.12: Isotérmicas de adsorção de N₂ nos COF-3 e COF-4 a -196°C.

Tabela 3.12. Valores máximos de adsorção de N₂ nos **COF-3** e **COF-4** (-196 °C).

Temperatura (°C)	Quantidade adsorvida (mmol/g)	
	COF-3	COF-4
-196	7,60	8,56

Pela figura 3.12. é possível verificar que as isotérmicas obtidas quando o gás utilizado é o N₂ a -196°C, são do tipo misto (tipo I e tipo II), correspondente, a zonas de adsorção em monocamada característica de materiais microporosos, e a zonas de adsorção em multicamada, característica de materiais não porosos ou macroporosos.

Comparando as figuras obtidas (Figura 3.10. – 3.12.) e as tabelas (Tabela 3.1. – 3.3.) verifica-se que o **COF-4** apresenta maior capacidade de adsorção para CH₄, N₂ e CO₂, podendo esta dever-se à maior área superficial específica (38,5 m²/g para o N₂ e 190 m²/g para o CO₂) bem como um maior volume microporoso (0,048 cm³/g).

Assim, ao se verificar as figuras (Figuras 3.1. – 3.12.) e as tabelas (Tabelas 3.1. – 3.12.), verifica-se que a adsorção foi realizada com três gases com propriedades químicas e físicas, bem como os materiais de partida para a síntese dos MOFs e COFs também são diferentes, esperando-se assim resultados diferentes para os vários estudos realizados com estas amostras. Alguns dos principais parâmetros que influenciam a quantidade de gás adsorvida de um determinado material são a temperatura, a pressão, a abertura dos poros e o tamanho das partículas, a área superficial específica, o volume microporoso e o gás de adsorção.

Relativamente à temperatura, esta agita as moléculas do sistema, interferindo nas forças de atração e repulsão entre o adsorvato e o adsorvente, afetando diretamente a solubilidade do adsorvato, ou seja, a temperatura e a solubilidade apresentam o mesmo comportamento, à medida que a primeira aumenta, a segunda sofre o mesmo efeito, levando a uma menor quantidade adsorvida. O dióxido de carbono é o gás que apresenta uma maior adsorção, devendo-se ao facto de apresentar uma área superficial específica superior ocorrendo uma maior facilidade e rapidez na difusão nos poros, por apresentar um menor diâmetro cinético (3,30 Å) e um momento quadrupolar superior e pela interação carbono-oxigênio ser inferior.⁵⁹ Este gás é característico de uma adsorção de materiais microporosos, sendo os materiais que apresentam menor diâmetro (< 2 nm),

que estão diretamente relacionados com áreas superficiais específicas, logo, conclui-se que à medida que o diâmetro da partícula diminui, o volume microporoso aumenta, a área superficial aumenta e a quantidade adsorvida também aumenta. Por fim, à medida que a pressão aumenta, a quantidade adsorvida também aumenta.

3.2. Calor Isostérico nos MOFs e nos COFs

O calor isostérico caracteriza os processos de adsorção, indicando a interação gás-adsorvente tendo sido calculado para o metano e o dióxido de carbono para as amostras dos MOFs e dos COFs.

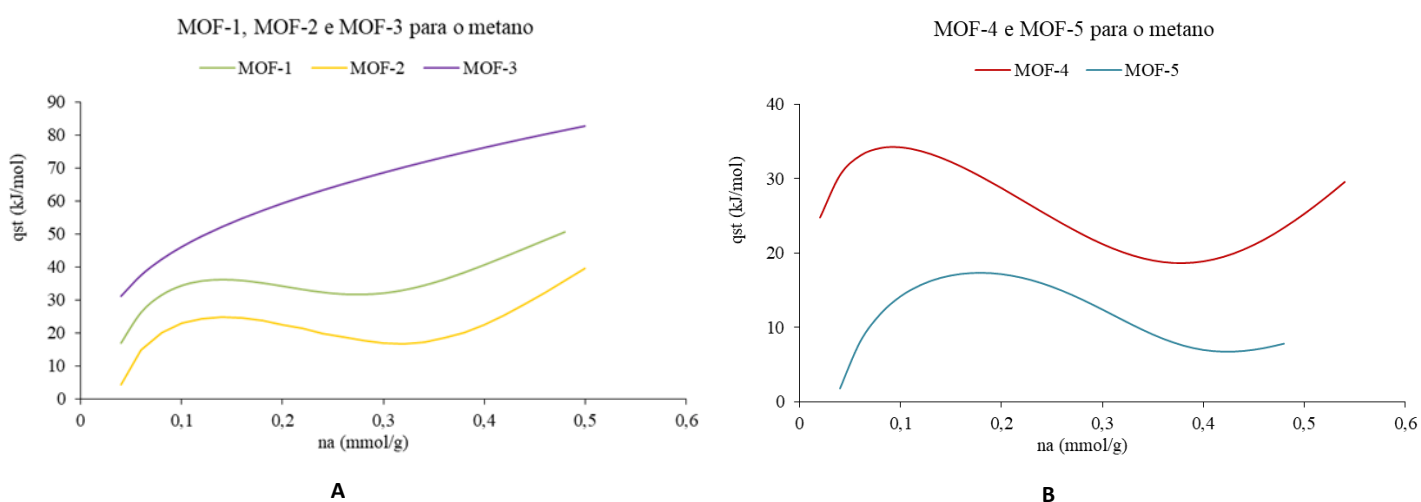


Figura 3.13. Calor isostérico para o CH_4 nos MOF-1, MOF-2 e MOF-3 (A) e MOF-4 e MOF-5 (B).

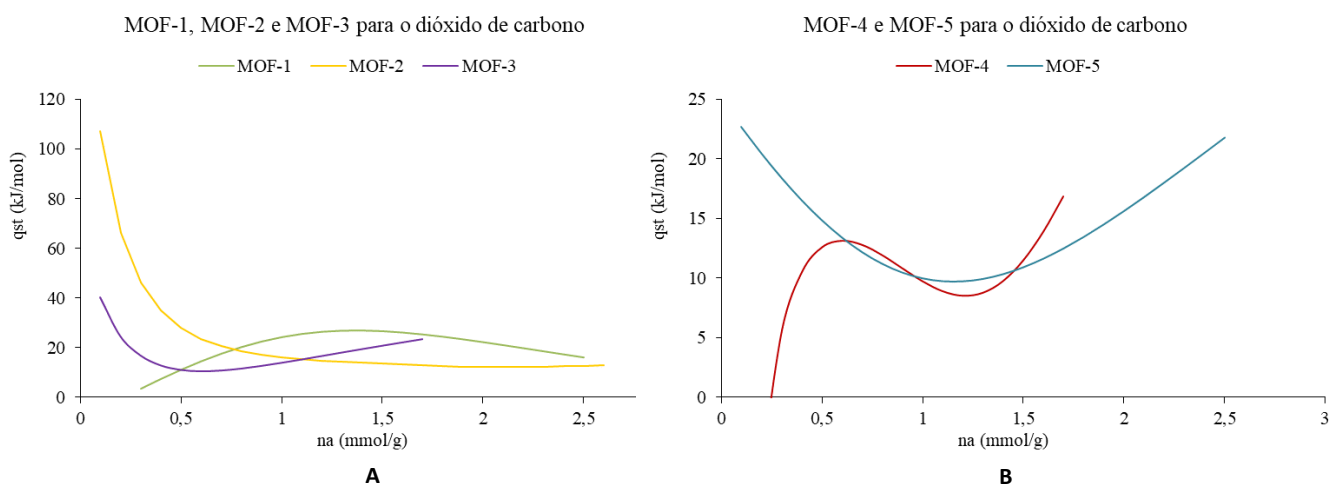


Figura 3.14. Calor isostérico para o CH_4 nos MOF-1, MOF-2 e MOF-3 (A) e MOF-4 e MOF-5 (B).

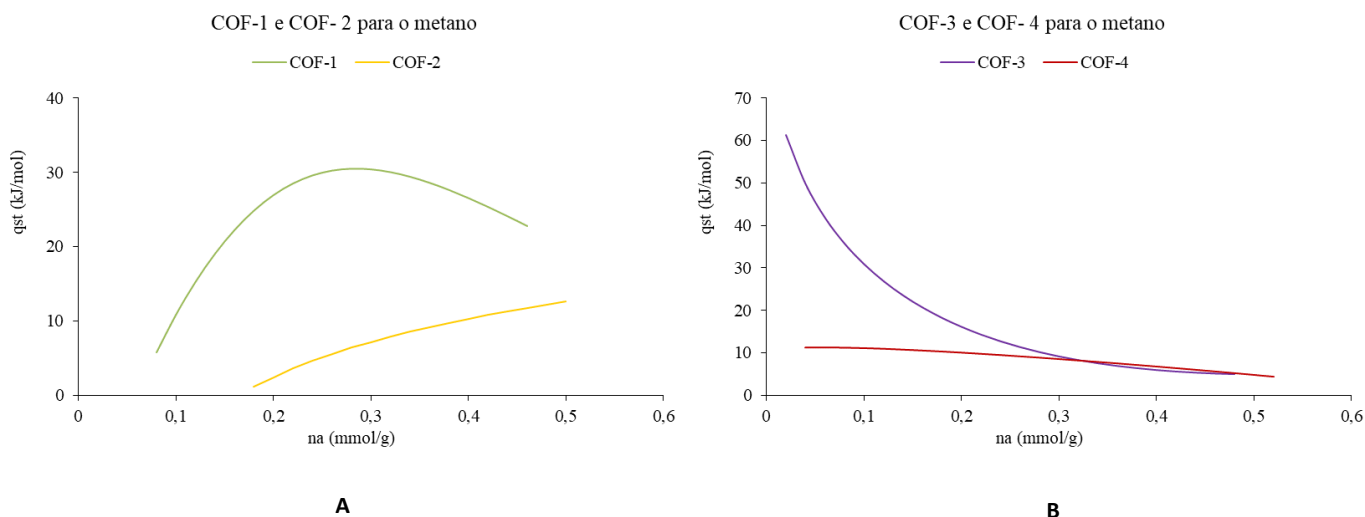


Figura 3.15. Calor isostérico para o CH₄ nos **COF-1** e **COF-2** (A) e **COF-3** e **COF-4** (B).

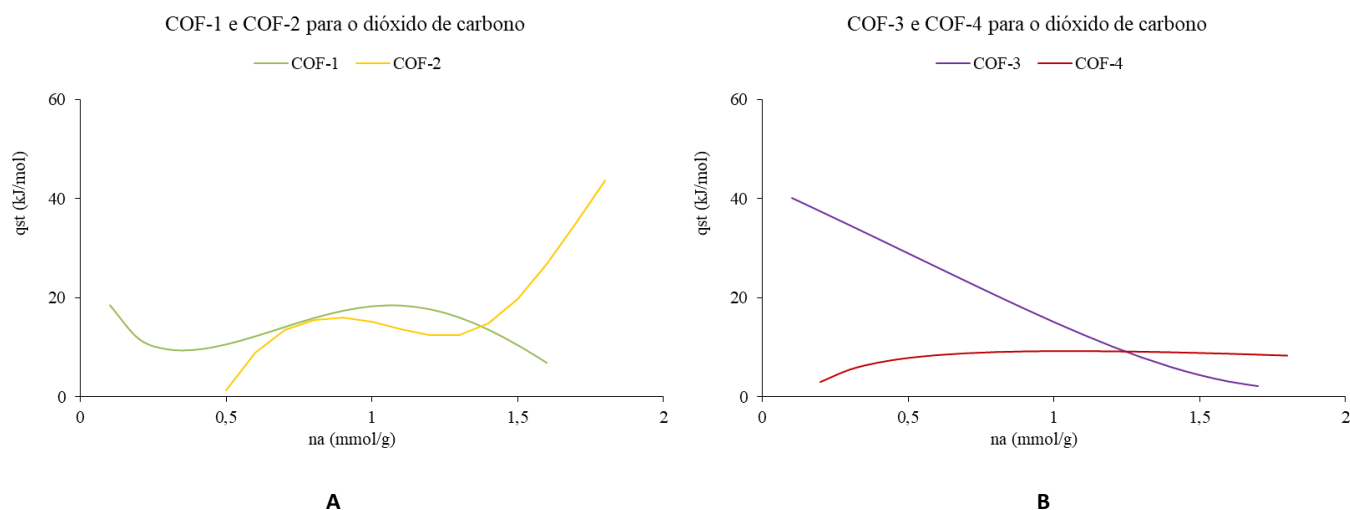


Figura 3.16. Calor isostérico para o CO₂ nos **COF-1** e **COF-2** (A) e **COF-3** e **COF-4** (B)

Teoricamente, o calor isostérico diminui com a quantidade adsorvida, devido à ocupação dos espaços de adsorção que estão presentes na superfície dos poros e ao preenchimento do volume de poros do material pelas moléculas de adsorvato, com possível formação de multicamada, levando a uma diminuição do contacto gás-espaço. Também teoricamente, com os dois gases utilizados, o metano e o dióxido de carbono, este último deveria apresentar valores de calor isostérico superiores, devido às ligações que são criadas.

Verificando-se os gráficos anteriores (Gráficos 3.13. – 3.16.) na maioria dos casos estes fatores não se verificam, podendo dever-se a problemas no doseamento na linha de

adsorção quando se realizou a mesma, à degaseificação da amostra, ao solvente presente na amostra, bem como algum material de partida para a síntese destes MOFs e COFs.

3.3. Seletividade nos MOFs e COFs

O cálculo da seletividade é relevante, de modo a determinar e comparar a eficácia da separação nos MOFs e COFs preparados, de separar dois gases, neste caso o CH₄/CO₂.

Para se perceber melhor as propriedades de separação do gás, foi utilizado o Método da Teoria da Solução Adsorvida Ideal (IAST) para calcular as seletividades a partir de um conjunto de isotermas de adsorção de componentes puros à mesma temperatura, uma vez que relaciona as composições da fase adsorvida e da fase de gás, para um sistema binário.

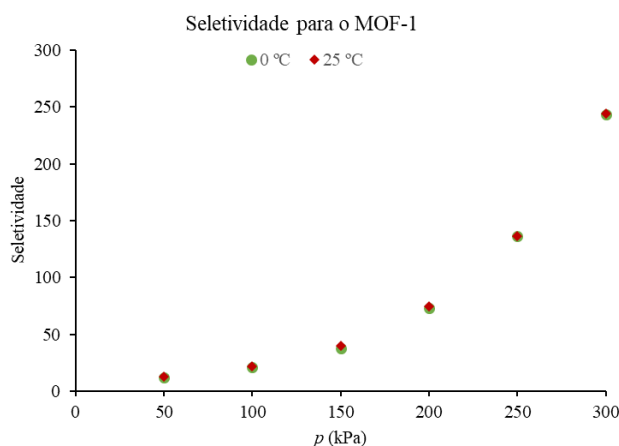


Figura 3.17. Seletividade para o MOF-1.

Tabela 3.13. Valores da Seletividade para o MOF-1.

Pressão (kPa)	50	100	150	200	250	300
Seletividade (0 °C)	12,1	21,0	38,0	72,9	136,3	243,9
Seletividade (25 °C)	12,9	21,6	40,0	74,6	136,4	244,5

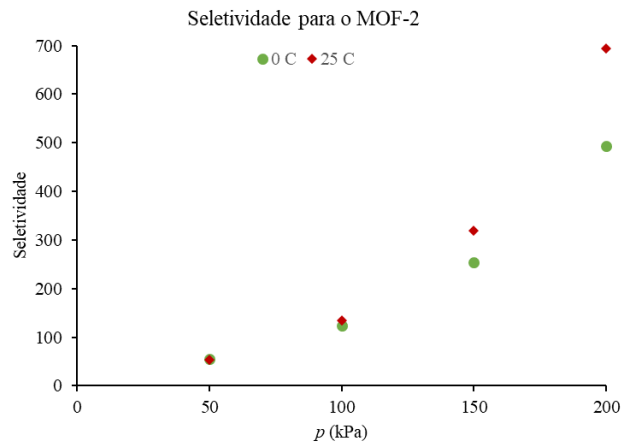


Figura 3.18. Seletividade para o MOF-2.

Tabela 3.14. Valores da Seletividade para o MOF-2.

Pressão (kPa)	50	100	150	200
Seletividade (0 °C)	55,5	123,3	254,8	493,7
Seletividade (25 °C)	53,9	134,8	318,4	694,7

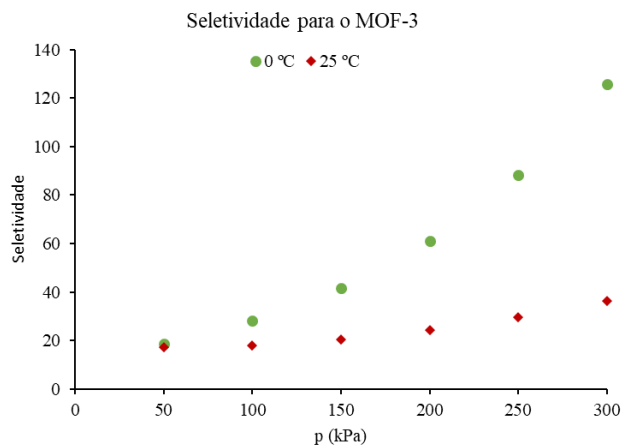


Figura 3.19. Seletividade para o MOF-3.

Tabela 3.15. Valores da Seletividade para o MOF-3.

Pressão (kPa)	50	100	150	200	250	300
Seletividade (0 °C)	18,6	28,2	41,6	61,1	88,4	125,6
Seletividade (25 °C)	17,4	17,9	20,5	24,3	29,5	36,2

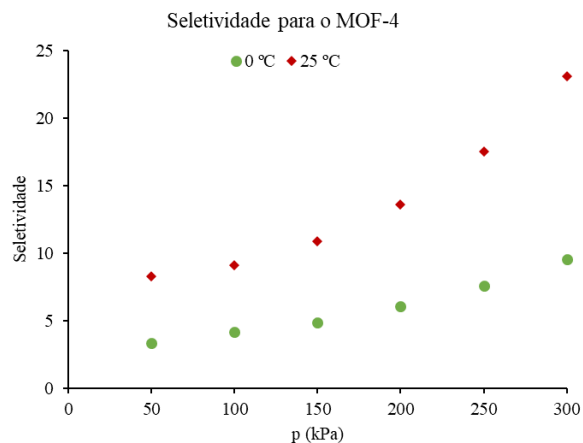


Figura 3.20. Seletividade para o MOF-4.

Tabela 3.16. Valores da Seletividade para o MOF-4.

Pressão (kPa)	50	100	150	200	250	300
Seletividade (0 °C)	3,3	4,2	4,9	6,0	7,6	9,5
Seletividade (25 °C)	8,3	9,1	10,9	13,6	17,6	23,1

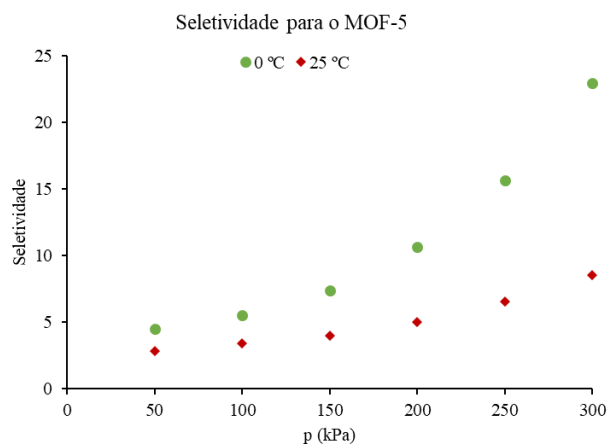


Figura 3.21. Seletividade para o MOF-5.

Tabela 3.17. Valores da Seletividade para o **MOF-5**.

Pressão (kPa)	50	100	150	200	250	300
Seletividade (0 °C)	4,5	5,6	7,4	10,7	15,7	23,0
Seletividade (25 °C)	2,9	3,4	4,0	5,0	6,6	8,6

À medida que a pressão aumenta, o valor da seletividade também aumenta, verificando-se na maioria dos casos que quando a temperatura diminui, o valor da seletividade também aumenta. Neste caso o **MOF-2** é o que apresenta uma maior seletividade, devendo-se também ao facto de ser o MOF que adsorve maior quantidade de dióxido de carbono.

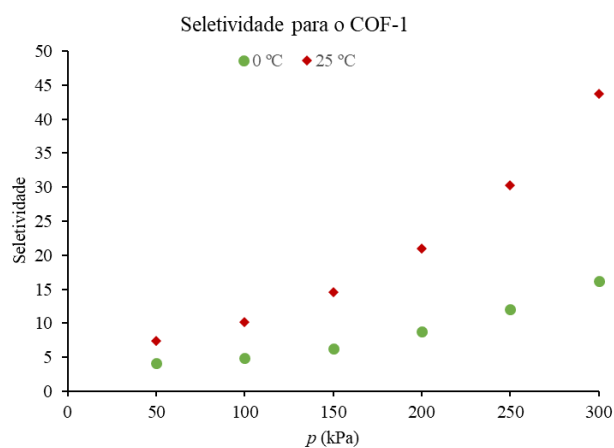


Figura 3.22. Seletividade para o **COF-1**.

Tabela 3.18. Valores da Seletividade para o **COF-1**.

Pressão (kPa)	50	100	150	200	250	300
Seletividade (0 °C)	4,2	4,9	6,3	8,8	12,0	16,2
Seletividade (25 °C)	7,4	10,1	14,6	21,0	30,3	43,7

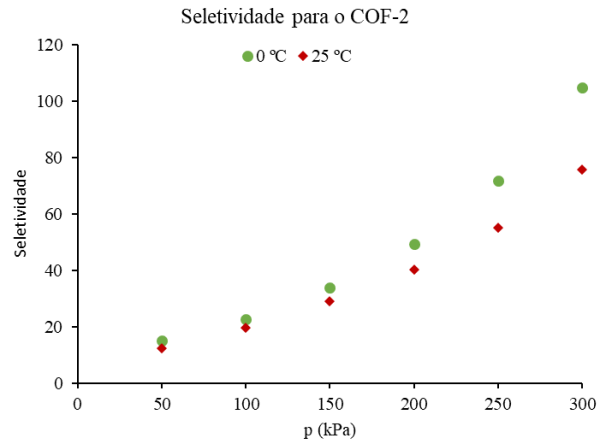


Figura 3.23. Seletividade para o COF-2.

Tabela 3.19. Valores da Seletividade para o COF-2.

Pressão (kPa)	50	100	150	200	250	300
Seletividade (0 °C)	4,2	4,9	6,3	8,8	12,0	16,2
Seletividade (25 °C)	7,4	10,1	14,6	21,0	30,3	43,7

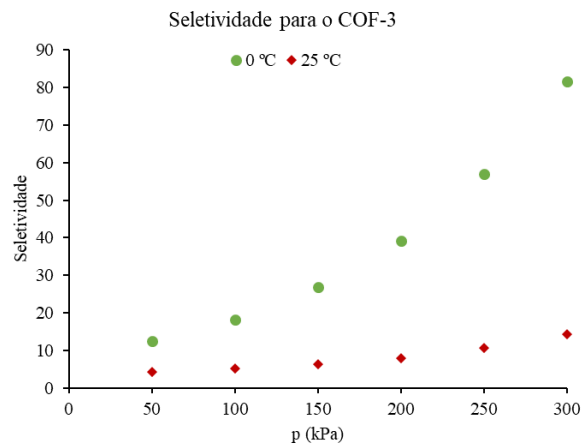


Figura 3.24. Seletividade para o COF-3.

Tabela 3.20. Valores da Seletividade para o COF-3.

Pressão (kPa)	50	100	150	200	250	300
Seletividade (0 °C)	12,4	18,2	26,8	39,2	56,9	81,7
Seletividade (25 °C)	4,3	5,2	6,3	8,0	10,6	14,4

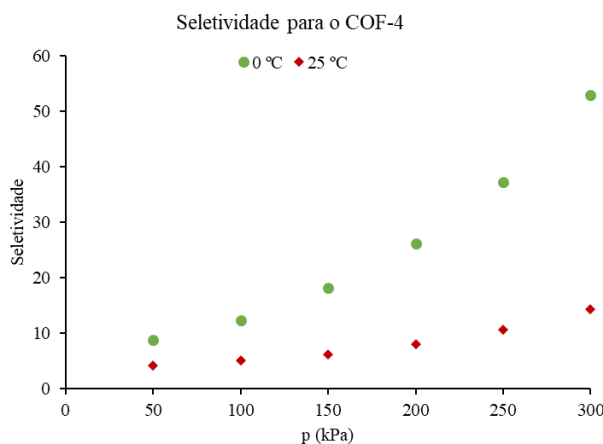


Figura 3.25. Seletividade para o COF-4.

Tabela 3.21. Valores da Seletividade para o COF-4.

Pressão (kPa)	50	100	150	200	250	300
Seletividade (0 °C)	8,8	12,4	18,2	26,2	37,3	52,9
Seletividade (25 °C)	4,3	5,2	6,3	8,0	10,6	14,4

À medida que a pressão aumenta, o valor da seletividade também aumenta, verificando-se na maioria dos casos que quando a temperatura diminui, o valor da seletividade também aumenta. Neste caso o **COF-3** é o que apresenta uma maior seletividade.

Os materiais estudados para a separação da mistura CO₂/CH₄ apresentam os resultados das suas seletividades nas tabelas anteriores (Tabela 3.13. – 3.21.), onde a quantidade adsorvida, a temperatura e a pressão vão ser os principais fatores para a diferença de seletividades observada.

As moléculas de CH₄ apresentam uma maior dificuldade e lentidão a difundirem-se pelos poros, devido ao tamanho das suas partículas e à interação entre as moléculas do metano, logo as moléculas de CO₂ apresentam uma maior facilidade e rapidez na difusão pelos poros, devido ao tamanho das partículas e à interação entre as moléculas do dióxido de carbono, e devido a isto este gás apresenta uma seletividade superior.

3.4. Estudos de adsorção de corantes em COFs

Para se avaliar a capacidade de adsorção das estruturas sintetizadas no capítulo 2, nomeadamente os COFs, foram realizados ensaios com seis corantes diferentes, azul de metileno (MB), vermelho do congo (CG), violeta de metilo (MV), rodamina B (Rh B), rodamina 6G (Rh 6G) e fluoresceína (NF), onde cada um apresenta propriedades físicas e químicas diferentes, sendo os resultados desta adsorção avaliada por UV-VIS.

Os fatores controlados para esta adsorção foram a concentração do corante, a quantidade de produto analisada, a temperatura, o tempo de ensaio e a rotação, tendo sido mantidas ao longo dos ensaios, para que se verificasse a veracidade dos mesmos.

A escolha dos corantes foi realizada de maneira a apresentarem características químicas e físicas diferentes entre eles, assim, o azul de metileno pertence à família das triazinas, sendo um corante catiónico, o vermelho do congo é um corante tipo azo, o violeta de metilo também pertence à família das triazinas, no entanto, é um corante aniónico, ambas as rodaminas, a rodamina B e a rodamina 6G pertence à família da fluoronas e por fim, a fluoresceína pertence à família dos xantenos.

Assim, os vários ensaios com o **COF-1** e o **COF-3** foram realizados à temperatura ambiente, com uma duração de 15, 30, 45 e 60 minutos e uma rotação de 600 RPM sendo utilizado 5 mg do composto a analisar, 100 µL do corante (0,001 M) e 2900 µL de água destilada, sendo avaliados os seis corantes.

Tabela 3.22. Resumos dos corantes utilizados.

Corante	MM (mg/mmol)	C (M)	Cor	Família
MB	319,9	0,001	Azul	Triazinas
CR	696,7	0,001	Vermelho	Azo
MV	393,9	0,001	Violeta	Triazinas
Rh B	479,0	0,001	Rosa	Fluoronas
Rh 6G	479,0	0,001	Laranja	Fluoronas
NF	332,3	0,001	Amarelo	Xantenos



Figura 3.26. Ensaio de Adsorção com azul de metileno, vermelho do congo, violeta de metilo, rodamina B, rodamina 6G e fluoresceína, respectivamente aos 0 minutos.

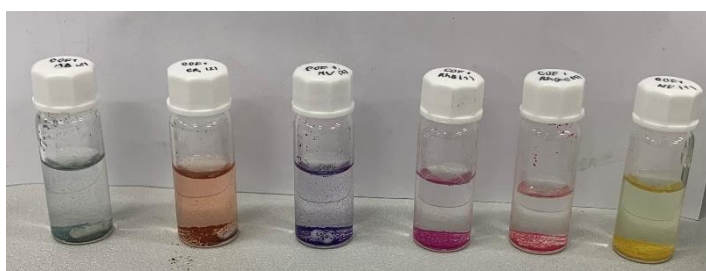


Figura 3.27. Ensaio de Adsorção com azul de metileno, vermelho do congo, violeta de metilo, rodamina B, rodamina 6G e fluoresceína, respectivamente aos 60 minutos para o **COF-1**.

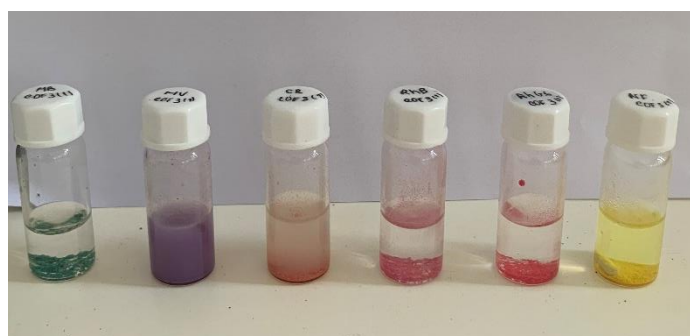


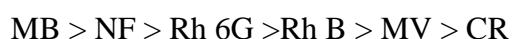
Figura 3.28. Ensaio de Adsorção com azul de metileno, violeta de metilo, vermelho do congo, rodamina B, rodamina 6G e fluoresceína, respectivamente aos 60 minutos para o **COF-3**.

Tabela 3.23. Quadro resumo da percentagem de adsorção obtidas para os **COF-1** e **COF-3**.

Corante	% Adsorção de Corante	
	COF-1	COF-3
MB	97,6	92,3
CR	78,2	51,7
MV	86,3	31,2
Rh B	90,2	84,5
Rh 6G	91,7	88,5
NF	92,8	79,8

Pela tabela 3.23. verifica-se que os resultados obtidos são diferentes para os dois COFs estudados, isto deriva essencialmente das propriedades físicas e químicas diferentes de cada COF, tais como, na sua síntese e caracterização.

Relativamente ao **COF-1**, este apresenta resultados promissores relativamente à adsorção de corantes, podendo dever-se ao facto de apresentar na sua constituição o grupo -NCO, sendo a maior percentagem de adsorção correspondente ao azul de metileno, mostrando que este COF apresenta uma elevada afinidade a compostos pertencentes à família das triazinas catiónicas.



O **COF-3**, apresenta piores resultados que os obtidos para o **COF-1**, nomeadamente no vermelho do congo e no violeta de metilo, não ocorrendo a adsorção destes corantes. A maior percentagem de adsorção correspondente ao azul de metileno, mostrando que este COF apresenta uma elevada afinidade a compostos pertencentes à família das triazinas catiónicas.





CAPÍTULO 4

4. Procedimentos Experimentais.....	104
4.1. Síntese de novos MOFs e COFs	104
4.1.1. Desenvolvimento de novos Ligandos	104
4.1.1.1. Ligando de bromo (H_2L_1)	104
4.1.1.2. Ligando de cloro (H_2L_2).....	105
4.1.1.3. Ligando de flúor (H_2L_3)	105
4.1.1.4. Ligando de 3-Thio (H_2L_4)	106
4.1.1.5. Ligando de 2-Thio (H_2L_5)	107
4.1.2. Desenvolvimento de novos MOFs.....	108
4.1.2.1. Síntese do MOF-1.....	108
4.1.2.2. Síntese do MOF-2.....	108
4.1.2.3. Síntese do MOF-3.....	109
4.1.2.4. Síntese do MOF-4.....	109
4.1.2.5. Síntese do MOF-5.....	110
4.1.3. Desenvolvimento da Amina.....	110
4.1.4. Desenvolvimento de novos COFs.....	111
4.1.4.1. Síntese do COF-1.....	111
4.1.4.2. Síntese do COF-2.....	111
4.1.4.3. Síntese do COF-3.....	112
4.1.4.4. Síntese do COF-4.....	112
4.2. Técnicas de caracterização	113
4.2.1. Difração de Raio-X	113
4.2.2. TGA	114
4.2.3. FTIR-ATR	115
4.2.4. SEM.....	115
4.2.5. RMN	116
4.3. Adsorção de gases com MOFs e COFs.....	117
4.3.1. Adsorção do CH_4 e do CO_2	117
4.3.2. Adsorção do N_2	117
4.4. Adsorção de corantes	118

4. Procedimentos Experimentais

Neste capítulo serão descritos os detalhes experimentais referentes à síntese dos novos MOFs e COFs, bem como dos respectivos ligandos e amina. Serão ainda descritas as técnicas de caracterização utilizadas na confirmação da estrutura destes compostos e ainda detalhes experimentais relativos aos estudos de adsorção de gases e de corantes.

4.1. Síntese de novos MOFs e COFs

4.1.1. Desenvolvimento de novos Ligandos

4.1.1.1. Ligando de bromo (H_2L_1)

Dissolveu-se 362,3 mg de ácido 5-amino isoftálico, $C_8H_7NO_4$, (2 mmol, 185 mg/mmol, Sigma Aldrich) em 50 mL de metanol, MeOH, num balão de fundo redondo, tendo de seguida sido adicionada uma solução contendo 773,0 mg de 4-bromobenzaldeído, BrC_6H_4CHO , (2,2 mmol, 185 mg/mmol, Acros Organics) dissolvido em 20 mL de metanol, MeOH, mantendo-se a mistura reacional sob agitação durante a noite à temperatura ambiente.

Posteriormente, e após filtração, o produto foi lavado com metanol, MeOH, e deixou-se secar ao ar durante algum tempo, sendo posteriormente transferido para um balão de fundo redondo com metanol, MeOH, onde se procedeu à sua dissolução, sob agitação. De seguida, adicionou-se borohidreto de sódio, $NaBH_4$ (37,83 mg/mmol, Sigma Aldrich) até obter pH fortemente básico e a solução ficar translúcida. Manteve-se novamente a solução sob agitação durante a noite.

Evaporou-se todo o solvente num evaporador rotativo (Heidolph Hei-VAP Advantage motorlift Rotary Evaporator), adicionando-se algumas gotas de água, H_2O , até à dissolução total do produto, sendo posteriormente adicionado ácido clorídrico, HCl, de forma a obter-se uma mistura não homogénea com pH ligeiramente ácido. Por fim, filtrou-se o produto obtido, lavando-se o mesmo com água destilada.

1H -RMN: 4.32, 6.90, 7.31 – 7.85, 12.94; FT-IR: 1675, 1601, 1506, 1484, 1424, 1342, 1312, 1298, 1257, 1136, 1115, 1092, 1066, 1010, 985, 929, 879, 837, 806, 755, 706, 688, 666, 612, 573, 509, 447.

4.1.1.2. Ligando de cloro (H₂L₂)

Dissolveu-se 362,3 mg de ácido 5-amino isoftálico, C₈H₇NO₄, (2 mmol, 185 mg/mmol, Sigma Aldrich) em 50 mL de metanol, MeOH, num balão de fundo redondo, tendo de seguida sido adicionada uma solução contendo 613,5 mg de 4-clorobenzaldeído, ClC₆H₄CHO, (2,2 mmol, 141 mg/mmol, Sigma Aldrich) dissolvido em 20 mL de metanol, MeOH, mantendo-se a mistura reacional sob agitação durante a noite à temperatura ambiente.

Posteriormente, e após filtração, o produto foi lavado com metanol, MeOH, e deixou-se secar ao ar durante algum tempo, sendo posteriormente transferido para um balão de fundo redondo com metanol, MeOH, onde se procedeu à sua dissolução, sob agitação. De seguida, adicionou-se borohidreto de sódio, NaBH₄ (37,83 mg/mmol, Sigma Aldrich) até obter pH fortemente básico e a solução ficar translúcida. Manteve-se novamente a solução sob agitação durante a noite.

Evaporou-se todo o solvente num evaporador rotativo (Heidolph Hei-VAP Advantage motorlift Rotary Evaporator), adicionando-se algumas gotas de água, H₂O, até à dissolução total do produto, sendo posteriormente adicionado ácido clorídrico, HCl, de forma a obter-se uma mistura não homogénea com pH ligeiramente ácido. Por fim, filtrou-se o produto obtido, lavando-se o mesmo com água destilada.

¹H-RMN: 3.90, 7.38, 8.08 – 9.12; FT-IR: 3417, 2507, 2143, 1909, 1684, 1605, 1509, 1490, 1429, 1407, 1346, 1314, 1300, 1279, 1139, 1118, 1093, 1015, 987, 933, 881, 841, 813, 757, 711, 690, 670, 620, 587, 517, 453, 413.

4.1.1.3. Ligando de flúor (H₂L₃)

Dissolveu-se 362,3 mg de ácido 5-amino isoftálico, C₈H₇NO₄, (2 mmol, 185 mg/mmol, Sigma Aldrich) em 50 mL de metanol, MeOH, num balão de fundo redondo, tendo de seguida sido adicionada uma solução contendo 273,0 g de 4-fluorbenzalaldeído, FC₆H₄CHO, (2,2 mmol, 124 mg/mmol, Sigma Aldrich) dissolvido em 20 mL de metanol, MeOH, mantendo-se a mistura reacional sob agitação durante a noite à temperatura ambiente.

Posteriormente, e após filtração, o produto foi lavado com metanol, MeOH, e deixou-se secar ao ar durante algum tempo, sendo posteriormente transferido para um

balão de fundo redondo com metanol, MeOH, onde se procedeu à sua dissolução, sob agitação. De seguida, adicionou-se borohidreto de sódio, NaBH₄, (37,83 mg/mmol, Sigma Aldrich) até obter pH fortemente básico e a solução ficar translúcida. Manteve-se novamente a solução sob agitação durante a noite.

Evaporou-se todo o solvente num evaporador rotativo (Heidolph Hei-VAP Advantage motorlift Rotary Evaporator), adicionando-se algumas gotas de água, H₂O, até à dissolução total do produto, sendo posteriormente adicionado ácido clorídrico, HCl, de forma a obter-se uma mistura não homogénea com pH ligeiramente ácido. Por fim, filtrou-se o produto obtido, lavando-se o mesmo com água destilada.

¹H-RMN: 4.32, 5.62, 6.85-7.68, 12.85; FT-IR: 3436, 2827, 2605, 2136, 1904, 1685, 1597, 1503, 1468, 1413, 1314, 1260, 1218, 1155, 1138, 1113, 1088, 1015, 989, 919, 876, 845, 820, 757, 690, 666, 568, 499, 462, 412.

4.1.1.4. Ligando de 3-Thio (H₂L₄)

Dissolveu-se 362,3 mg de ácido 5-amino isoftálico, C₈H₇NO₄ (2 mmol, 185 mg/mmol, Sigma Aldrich) em 50 mL de metanol, MeOH, num balão de fundo redondo, tendo de seguida sido adicionada uma solução contendo 552,0 mg de 3-tiofenocarboxaldeído, C₅H₄OS (2,2 mmol, 276 mg/mmol, Sigma Aldrich) dissolvido em 20 mL de metanol, MeOH, mantendo-se a mistura reacional sob agitação durante a noite à temperatura ambiente.

Posteriormente, e após filtração, o produto foi lavado com metanol, MeOH, e deixou-se secar ao ar durante algum tempo, sendo posteriormente transferido para um balão de fundo redondo com metanol, onde se procedeu à sua dissolução, sob agitação. De seguida, adicionou-se borohidreto de sódio, NaBH₄, (37,83 mg/mmol, Sigma Aldrich) até obter pH fortemente básico e a solução ficar translúcida. Manteve-se novamente a solução sob agitação durante a noite.

Evaporou-se todo o solvente num evaporador rotativo (Heidolph Hei-VAP Advantage motorlift Rotary Evaporator), adicionando-se algumas gotas de água, H₂O, até à dissolução total do produto, sendo posteriormente adicionado ácido clorídrico, HCl, de forma a obter-se uma mistura não homogénea com pH ligeiramente ácido. Por fim, filtrou-se o produto obtido, lavando-se o mesmo com água destilada.

¹H-RMN: 4.33, 7.11-7.73; FT-IR: 3753, 3653, 3360, 2519, 2124, 1872, 1686, 1598, 1569, 1519, 1404, 1280, 1259, 1134, 1108, 936, 890, 834, 777, 752, 690, 663, 633, 589, 559, 528, 510, 462, 436.

4.1.1.5. Ligando de 2-Thio (H₂L₅)

Dissolveu-se 362,3 mg de ácido 5-amino isoftálico, C₈H₇NO₄ (2 mmol, 185 mg/mmol, Sigma Aldrich) em 50 mL de metanol, MeOH, num balão de fundo redondo, tendo de seguida sido adicionada uma solução contendo 552,0 mg de 2-tiofenocarboxaldeído, C₅H₄OS (2,2 mmol, 276 mg/mmol, Sigma Aldrich) dissolvido em 20 mL de metanol, mantendo-se a mistura reacional sob agitação durante a noite à temperatura ambiente.

Posteriormente, e após filtração, o produto foi lavado com metanol, MeOH, e deixou-se secar ao ar durante algum tempo, sendo posteriormente transferido para um balão de fundo redondo com metanol, MeOH, onde se procedeu à sua dissolução, sob agitação. De seguida, adicionou-se borohidreto de sódio, NaBH₄, (37,83 mg/mmol, Sigma Aldrich) até obter pH fortemente básico e a solução ficar translúcida. Manteve-se novamente a solução sob agitação durante a noite.

Evaporou-se todo o solvente num evaporador rotativo (Heidolph Hei-VAP Advantage motorlift Rotary Evaporator), adicionando-se algumas gotas de água, H₂O, até à dissolução total do produto, sendo posteriormente adicionado ácido clorídrico, de forma a obter-se uma mistura não homogénea com pH ligeiramente ácido. Por fim, filtrou-se o produto obtido, lavando-se o mesmo com água destilada.

$^1\text{H-RMN}$: 4.53, 6.88-7.70, 12.89; FT-IR : 3399, 2502, 2123, 1928, 1676, 1596, 1506, 1423, 1343, 1305, 1259, 1134, 1110, 1083, 1036, 994, 926, 876, 841, 756, 710, 691, 666, 612, 560, 502.



Figura 4.1. Ligandos (H_2L_1 - H_2L_5) para o desenvolvimento de MOFs (MOF-1-MOF-5).

4.1.2. Desenvolvimento de novos MOFs

4.1.2.1. Síntese do MOF-1

Na síntese da rede metalorgânica **MOF-1** utilizou-se 10 mg de ligando de bromo (H_2L_1), 8,80 mg de nitrato de cádmio, $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, (308 mg/mmol, Sigma Aldrich) e 4,45 mg de 4,4'-bipiridina (156 mg/mmol, Acros Organics). Como solventes utilizou-se uma mistura de 0,5 mL de metanol, MeOH, e 0,5 mL de dimetilformamida, DMF, dissolvendo-se de uma só vez, adicionando-se ainda algumas gotas de hidróxido de amônia, NaOH_4 , até que ocorresse a dissolução total. A mistura reacional foi mantida no reator (Labnet AccuBlock Digital Dry Baths) em repouso durante 48 h a 75 °C. Após este tempo deixou-se a solução obtida em repouso e ao ar de modo a promover a formação de cristais. De seguida, filtrou-se e lavou-se o produto final obtido com metanol, MeOH.

FT-IR : 3345, 3070, 2926, 2114, 1996, 1934, 1657, 1602, 1538, 1486, 1434, 1412, 1363, 1334, 1284, 1254, 1219, 1145, 1092, 1068, 1043, 1008, 991, 933, 810, 779, 727, 658, 628, 565, 495, 475, 424.

4.1.2.2. Síntese do MOF-2

Na síntese da rede metalorgânica **MOF-2** utilizou-se 10 mg de ligando de cloro (H_2L_2), 10,11 mg de nitrato de cádmio, $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, (308 mg/mmol, Sigma Aldrich) e 5,12 mg de 4,4'-bipiridina (156 mg/mmol, Acros Organics). Como solventes utilizou-se uma mistura de 0,5 mL de etanol, EtOH, e 0,5 mL de dimetilformamida, DMF,

dissolvendo-se de uma só vez, adicionando-se ainda algumas gotas de hidróxido de amônia, NaOH₄, até que ocorresse a dissolução total. A mistura reacional foi mantida no reator (Labnet AccuBlock Digital Dry Baths) em repouso durante 48 h a 75 °C. Após este tempo deixou-se a solução obtida em repouso e ao ar de modo a promover a formação de cristais. De seguida, filtrou-se e lavou-se o produto final obtido com metanol, MeOH.

FT-IR: 3349, 3072, 2107, 1669, 1604, 1543, 1490, 1436, 1414, 1369, 1335, 1287, 1221, 1146, 1093, 1070, 1044, 1011, 991, 934, 810, 780, 729, 659, 630, 569, 482, 432.

4.1.2.3. Síntese do MOF-3

Na síntese da rede metalorgânica **MOF-3** utilizou-se 10 mg de ligando de flúor (H₂L₃), 10,6 mg de nitrato de cádmio, Cd(NO₃)₂.4H₂O, (308 mg/mmol, Sigma Aldrich) e 5,4 mg de 4,4'-bipiridina (156 mg/mmol, Acros Organics). Como solventes utilizou-se uma mistura de 0,5 mL de dioxano, Diox, e 0,5 mL de dimetilformamida, DMF, dissolvendo-se de uma só vez, adicionando-se ainda algumas gotas de hidróxido de amônia, NaOH₄, até que ocorresse a dissolução total. A mistura reacional foi mantida no reator (Labnet AccuBlock Digital Dry Baths) em repouso durante 48 h a 75 °C. Após este tempo deixou-se a solução obtida em repouso e ao ar de modo a promover a formação de cristais. De seguida, filtrou-se e lavou-se o produto final obtido com metanol, MeOH.

FT-IR: 3342, 2119, 1668, 1602, 1541, 1506, 1412, 1371, 1328, 1282, 1218, 1154, 1093, 1071, 1008, 929, 811, 779, 729, 660, 629, 569, 505, 458, 415.

4.1.2.4. Síntese do MOF-4

Na síntese da rede metalorgânica **MOF-4** utilizou-se 10 mg de ligando de 3-thio (H₂L₄), 11 mg de nitrato de cádmio, Cd(NO₃)₂.4H₂O, (308 mg/mmol, Sigma Aldrich) e 5,5 mg de 4,4'-bipiridina (156 mg/mmol, Acros Organics). Como solventes utilizou-se uma mistura de 0,5 mL de etanol, EtOH, e 0,5 mL de dimetilformamida, DMF, dissolvendo-se de uma só vez, adicionando-se ainda algumas gotas de hidróxido de amônia, NaOH₄, até que ocorresse a dissolução total. A mistura reacional foi mantida no reator (Labnet AccuBlock Digital Dry Baths) em repouso durante 48 h a 75 °C. Após este tempo deixou-se a solução obtida em repouso e ao ar de modo a promover a formação de cristais. De seguida, filtrou-se e lavou-se o produto final obtido com metanol, MeOH.

FT-IR: 3072, 2117, 1670, 1603, 1542, 1412, 1374, 1327, 1283, 1221, 1153, 1092, 1071, 1044, 1008, 934, 856, 809, 779, 729, 659, 630, 560, 485, 417.

4.1.2.5. Síntese do MOF-5

Na síntese da rede metalorgânica **MOF-5** utilizou-se 10 mg de ligando de 2-thio (H_2L_5), 11 mg de nitrato de cádmio, $Cd(NO_3)_2 \cdot 4H_2O$, (308 mg/mmol, Sigma Aldrich) e 5,5 mg de 4,4'-bipiridina (156 mg/mmol, Acros Organics). Como solventes utilizou-se uma mistura de 0,5 mL de metanol, MeOH, e 0,5 mL de dimetilformamida, DMF, dissolvendo-se de uma só vez, adicionando-se ainda algumas gotas de hidróxido de amônia, $NaOH_4$, até que ocorresse a dissolução total. A mistura reacional foi mantida no reator (Labnet AccuBlock Digital Dry Baths) em repouso durante 48 h a 75 °C. Após este tempo deixou-se a solução obtida em repouso e ao ar de modo a promover a formação de cristais. De seguida, filtrou-se e lavou-se o produto final obtido com metanol, MeOH.

FT-IR: 3349, 2114, 1670, 1603, 1543, 1411, 1368, 1321, 1219, 1069, 1022, 852, 809, 779, 728, 629, 569, 495, 423.



Figura 4.2. MOFs sintetizados (MOF-1 – MOF-5).

4.1.3. Desenvolvimento da Amina

Na síntese da amina, utilizou-se 1544 mg de 4-aminobenzenonitrilo, $C_7H_6N_2$, (118 mg/mmol, Sigma Aldrich) num balão de fundo redondo a 0 °C, sendo adicionado ácido trifílico, CF_3SO_3H , (150 mg/mmol, Sigma Aldrich) durante 20 minutos mantendo a temperatura a 0 °C, deixando-se em agitação durante a noite.

Depois, adicionou-se 20 mL de água destilada, sendo neutralizada pela adição de 4000 mg de hidróxido de sódio, NaOH, dissolvido em água destilada, de forma a obter-se uma solução homogênea com pH neutro. Com o aumento do pH o precipitado laranja dissolve-se dando origem a um precipitado laranja brilhante, onde posteriormente se torna amarelo com o aumento contínuo do pH. O produto final foi filtrado e lavado várias vezes com água destilada.

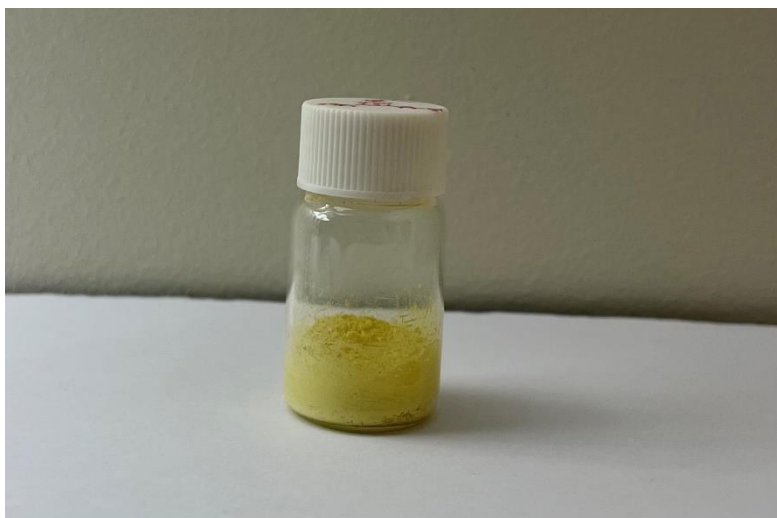


Figura 4.3. Produto final da amina, para o desenvolvimento de COFs (COF-1 – COF-4).

4.1.4. Desenvolvimento de novos COFs

4.1.4.1. Síntese do COF-1

Na síntese do **COF-1** utilizou-se 35 mg da amina dissolvida em 5 mL de dioxano, Diox, sendo adicionado lentamente 26 mg de 1,4-diisocianato fenil, $C_8H_4N_2O_2$, (160 mg/mmol, Sigma Aldrich) diluído em 5 mL de tolueno, Tol. A reação foi mantida no reator (Labnet AccuBlock Digital Dry Baths) em repouso por 72 h e a 80 °C. Após este tempo deixou-se a solução obtida em repouso e ao ar de modo a promover a formação de cristais. De seguida, filtrou-se e lavou-se o produto obtido com dioxano, Diox, e uma lavagem final com metanol, MeOH.

FT-IR: 3859, 3314, 2120, 1922, 1657, 1594, 1488, 1407, 1363, 1306, 1205, 1175, 1147, 1014, 812, 637, 588, 516.

4.1.4.2. Síntese do COF-2

Na síntese do **COF-2** utilizou-se 35 mg da amina dissolvida em 5 mL de dioxano, Diox, sendo adicionado lentamente 22 mg de 1,3,5-triisocianato fenil, $C_9H_3N_3O_3$, (210

mg/mmol, Sigma Aldrich) diluído em 5 mL de tolueno, Tol. A reação foi mantida no reator (Labnet AccuBlock Digital Dry Baths) em repouso por 72 h e a 80 °C. Após este tempo deixou-se a solução obtida em repouso e ao ar de modo a promover a formação de cristais. De seguida, filtrou-se e lavou-se o produto obtido com dioxano, Diox, e uma lavagem final com metanol, MeOH.

FT-IR: 3316, 2944, 2833, 2256, 2111, 1918, 1667, 1599, 1490, 1433, 1409, 1362, 1310, 1208, 1175, 1147, 1117, 1015, 861, 812, 628, 588, 516.

4.1.4.3. Síntese do COF-3

Na síntese do **COF-3** utilizou-se 35 mg da amina dissolvida em 5 mL de tetrahidrofurano, THF, sendo adicionado lentamente 30 mg de cloreto de tereftaloila, $C_8H_4Cl_2O_2$, (203 mg/mmol, Tokyo Chemical Industry Co., LTD) diluído em 5 mL de tolueno. A reação foi mantida no reator (Labnet AccuBlock Digital Dry Baths) em repouso por 72 h e a 80 °C. Após este tempo deixou-se a solução obtida em repouso e ao ar de modo a promover a formação de cristais. De seguida, filtrou-se e lavou-se o produto obtido com tetrahidrofurano, THF, e uma lavagem final com metanol, MeOH.

FT-IR: 3314, 2107, 1655, 1594, 1487, 1405, 1361, 1314, 1250, 1178, 1148, 1112, 1015, 892, 864, 812, 714, 589, 522.

4.1.4.4. Síntese do COF-4

Na síntese do **COF-4** utilizou-se 35 mg da amina dissolvida em 5 mL de tetrahidrofurano, THF, sendo adicionado lentamente 26 mg de 1,3,5-tricloreto de benzenotricarbonil, $C_9H_3Cl_3O_3$ (265 mg/mmol, Tokyo Chemical Industry Co., LTD.) diluído em 5 mL de tolueno, Tol. A reação foi mantida no reator (Labnet AccuBlock Digital Dry Baths) em repouso por 72 h e a 80 °C. Após este tempo deixou-se a solução obtida em repouso e ao ar de modo a promover a formação de cristais. De seguida, filtrou-se e lavou-se o produto obtido com tetrahidrofurano, THF, e uma lavagem final com metanol, MeOH.

FT-IR: 3859, 3312, 2941, 2827, 2118, 1928, 1658, 1597, 1490, 1436, 1404, 1359, 1310, 1247, 1177, 1146, 1016, 863, 813, 714, 587, 520.



Figura 4.4. Produto final dos COFs sintetizados (COF-1 – COF-4).

4.2. Técnicas de caracterização

4.2.1. Difração de Raios-X

O equipamento da difração de raios-X é essencialmente constituído por três elementos, um tubo de raios-X, um suporte de amostras e um detetor de raios-X.

Este método é realizado dirigindo um feixe de raios-X numa amostra, medindo a intensidade em função da direção do feixe, sendo os cristais individuais de raios-X dos compostos imersos num laço de Nylon e medidos à temperatura ambiente, com os dados da intensidade recolhidos utilizando um difractorómetro Bruker APEX-II PHOTON 100 com radiação Mo-K α monocromatizada de grafite ($\lambda = 0,71069$). Os dados foram recolhidos utilizando scans de Φ e Ω de 0.5° por estrutura, sendo obtida uma esfera de dados completa.



Figura 4.5. Equipamento de análise raios-X.⁶⁰

4.2.2. TGA

O equipamento da análise termogravimétrica é constituído por uma balança de precisão, forno, sistema de controlo de atmosfera, cadinhos, termopares, sistema de controlo de temperatura e sistema de recolha de dados.

Coloca-se 5 a 8 mg da amostra a analisar num cadinho de material inerte, estando acoplado a uma microbalança que possui um forno associado, sendo realizada a realizada numa gama de temperaturas de 30 a 800 °C com uma taxa de aquecimento de 5 °C min⁻¹ sob uma atmosfera de nitrogénio como gás inerte com um sistema PerkinElmer Instrument (STA6000).



Figura 4.6.: Equipamento de análise TGA.²⁹

4.2.3. FTIR-ATR

O equipamento da análise de infravermelho é constituído pela fonte de radiação, o interferômetro de Michelson, formado por dois espelhos, um fixo e outro móvel, um divisor de feixe composto por um cristal e um sistema de recolha de dados.

Começou-se por lavar o cristal com acetona (C_3H_6O) e água, onde de seguida se colocou uma quantidade pequena da amostra a analisar, sendo a mesma pressionada, sendo os espectros registados num espectrómetro Agilent Cary 630 ATFT-IR sendo as análises realizadas numa região entre os 4000 e 400 cm^{-1} .



Figura 4.7. Equipamento de análise FTIR-ATR.⁶¹

4.2.4. SEM

O equipamento da microscopia eletrónica de varrimento é constituído por uma pistola de eletrões de modo a gerar eletrões de alta energia, uma coluna para percorrer eletrões através de duas ou mais lentes eletromagnéticas, uma bobina de varrimento, um detetor de eletrões para os eletrões retrodifundidos e eletrões secundários, uma câmara para a amostra e um sistema de recolha de dados.

As amostras sólidas do catalisador foram analisadas utilizando o equipamento de mesa SEM Phenom ProgX G6 da ThermoScientific, equipado com wZ para análise elementar. Antes da análise, as amostras foram revestidas com Au/Pd, utilizando uma sputter coater Q150T ES da Quorum Technologies.



Figura 4.8. Equipamento de análise SEM.³⁸

4.2.5. RMN

O equipamento da ressonância magnética nuclear é constituído pelo tubo com a amostra, o magneto e um sistema de recolha de dados.

Os espectros de ^1H NMR foram registados à temperatura ambiente num espectrómetro Bruker Avance II + 300 (UltraShieldTMMagnet) a funcionar a 300,130 MHz. As amostras foram dissolvidas em DMSO- d_6 , sendo efetuadas as medições, com os resultados (desvios químicos) relatados em ppm utilizando tetrametilsilano como referência interna.



Figura 4.9. Equipamento de análise RMN.⁶²

4.3. Adsorção de gases com MOFs e COFs

4.3.1. Adsorção do CH₄ e do CO₂

Para a adsorção do CH₄ e do CO₂ foi utilizada uma linha volumétrica em aço inox, equipada com um sensor de pressão (pressões até 1000 kPa), uma bomba rotatória e uma bomba difusora, sendo o sistema de vácuo.

Inicialmente, pesou-se aproximadamente 50 mg de amostra, sendo desgaseificadas numa célula sob vácuo ($<10^{-6}$ kPa), ficando esta controlada a partir de um sensor de pressão com uma temperatura de 100 °C para os MOFs e 110 °C para os COFs utilizando a bomba difusora durante 4 horas. Após o término das 4 horas, foi determinado o fator de célula com hélio, à temperatura de 25 °C e 0 °C, tendo sido estas temperaturas controladas através de um banho termostático. Por fim, as isotérmicas de adsorção foram realizadas a ambas as temperaturas até 400 kPa.



Figura 4.10. Linha utilizada nos estudos de adsorção de gases (FCUL/ULisboa)

4.3.2. Adsorção do N₂

Para a adsorção do N₂ foi utilizada uma sorção de gás (Micromeritics ASAP 2060) instrumento a -196 °C, constituída essencialmente por uma bomba difusora, um sensor de pressão, uma célula de vidro e um bastão de vidro.

Primeiramente, a amostra sofreu desgaseificação à temperatura de 100 °C para os MOFs e 110 °C para os COFs utilizando a bomba difusora durante toda a noite. No dia seguinte, a amostra foi movida para o equipamento utilizando-se nitrogénio para o resfriamento e manutenção da temperatura baixa na amostra, sob pressões até 2 atm e pressões relativas inferiores a 0,3, onde foram determinadas as isotérmicas de adsorção.



Figura 4.11. Equipamento de medição de isotérmicas de adsorção (IST/ULisboa).

4.4 Adsorção de corantes

Para a adsorção dos corantes, em cada ensaio foram utilizados 5 mg do composto sólido poroso (**COF-1** e **COF-3**) aos quais se adicionou 100 µL de corante (da solução de 0,001 M) e 2900 µL de água destilada. De seguida, colocou-se a solução no escuro, sob agitação a 600 RPM, durante períodos de 15, 30, 45 e 60 minutos. No fim de cada ensaio, retirou-se uma parte da mistura para um *ependorf*, para se centrifugar, sendo retirado apenas o líquido para análise de UV-VIS.

No final, analisaram-se os resultados obtidos a partir dos espectros de UV-VIS traçados para os vários ensaios, determinando-se de seguida a quantidade de corante adsorvida em cada ensaio pela seguinte expressão.

$$\% \text{ Adsorção} = \frac{\text{Absorvância}_{0 \text{ min}} - \text{Absorvância}_{x \text{ min}}}{\text{Absorvância}_{0 \text{ min}}} \times 100 \quad (7)$$



Conclusões e Perspetivas Futuras

Os desafios ambientais e a sustentabilidade continuam a ser uma das grandes preocupações que o mundo enfrenta, contribuindo essencialmente, para isso, a poluição ambiental. Em busca da minimização e da eliminação destes poluentes, desenvolveram-se materiais mais sustentáveis, com propriedades físicas e químicas promissoras para esse efeito, tais como o carvão ativado, os zeólitos, os minerais, bem como as redes metalo-orgânicas (MOFs) e os materiais orgânico-covalentes (COFs), estes dois últimos, como foco essencial desta dissertação.

Assim, esta dissertação teve como principal objetivo a síntese e a caracterização de novos MOFs e COFs de modo a proceder-se como aplicações a adsorção de gases e a adsorção de corantes, com o objetivo de minimizar e eliminar alguns dos mais importantes poluentes ambientais.

O trabalho experimental iniciou com a síntese dos ligandos orgânicos e da amida, que posteriormente serviriam de um dos dois materiais de partida na síntese dos MOFs e COFs, respetivamente. De seguida, desenvolveram-se novos MOFs e COFs, tendo a dos MOFs decorrido por métodos hidrotérmicas, combinando vários ligandos orgânicos com sais metálicos, obtendo-se no fim cinco novos MOFs, denominados nesta dissertação por **MOF-1**, **MOF-2**, **MOF-3**, **MOF-4** e **MOF-5**. Foram igualmente desenvolvidos novos COFs formados a partir de um material orgânico ligado por ligações covalentes, obtendo-se quatro novos COFs, denominados por **COF-1**, **COF-2**, **COF-3** e **COF-4**.

As estruturas sintetizadas foram caracterizadas por diversas técnicas de caracterização. As técnicas utilizadas foram a difração de raios-X para a determinação da estrutura dos MOFs, a análise termogravimétrica (TGA) para a determinação da estabilidade térmica, a espectroscopia de infravermelho com transformada de *Fourier* (FTIR-ATR) para a identificação de materiais orgânicos e inorgânicos, a monitorização dos produtos de reação e dos reagentes consumidos e não consumidos, a microscopia eletrónica de varrimento (SEM) para a análise morfológica dos COFs, a espectroscopia de ressonância magnética nuclear (RMN) que permite a caracterização do reagente, do produto e do intermediário, bem como informação estrutural e eletrónica espectroscopia ultravioleta-visível (UV-VIS) onde se calcula qual a quantidade absorvida ou transmitida

de uma determinada amostra e o método *Brunauer, Emmett e Teller* (BET) para a determinação da área superficial específica e o volume microporoso.

Com os novos materiais porosos sintetizados, procedeu-se ao estudo da sua capacidade de adsorção de três gases que apresentam características químicas e físicas diferentes, o metano (estudos realizados a 25 e 0 °C), o dióxido de carbono (estudos realizados a 25 e 0 °C) e o nitrogénio (estudos realizados a -196 °C). Comparando os MOFs e os COFs verifica-se que os primeiros apresentam uma maior capacidade de adsorção, podendo dever-se às condições de síntese associadas (materiais de partida, condições reacionais e solventes), bem como às próprias características físicas e químicas.

No entanto, separadamente, ao comparar as isotérmicas obtidas, o **MOF-2** e o **COF-4**, são os que exibem melhores resultados de adsorção, a uma temperatura de 0 °C quando o gás utilizado é o dióxido de carbono.

Também se realizou uma segunda aplicação com os compostos sintetizados, tendo-se determinado a capacidade de adsorção de seis corantes, com propriedades físicas e químicas diferentes, pertencentes a famílias de compostos diferentes, sendo estes, azul de metileno (MB), vermelho do congo (CG), violeta de metilo (MV), rodamina B (Rh B), rodamina 6G (Rh 6G) e fluoresceína (NF), onde os estudos foram realizados a 0, 15, 30, 45 e 60 minutos. Assim, comparando os resultados obtidos para os **COF-1** e **COF-3**, verifica-se que o corante com maior capacidade de adsorção é o azul de metileno, podendo dever-se ao facto de estes compostos apresentarem uma elevada afinidade a compostos pertencentes à família das triazinas catiónicas, sendo o vermelho do congo o corante que apresenta menor capacidade de adsorção, mostrando que este composto não tem muita afinidade a compostos Azo.

O desenvolvimento do presente trabalho, nomeadamente a síntese de novos MOFs e COFs e a sua caracterização com vista ao conhecimento das suas propriedades físicas e químicas, bem como a sua aplicação na adsorção de gases e corantes, permitiu elencar algumas perspetivas futuras, tais como:

- Desenvolvimento de novos MOFs e COFs com os ligandos e amina sintetizada, respetivamente;

-
- Otimização das condições de adsorção dos gases estudados;
 - Desenvolvimento de novos MOFs e COFs com a possibilidade de adsorção de moléculas gasosas de maior tamanho, nomeadamente compostos orgânicos voláteis (COVs);
 - Aprofundar o conhecimento da relação estrutura/capacidade de adsorção com um maior número de MOFs e COFs;
 - Desenvolvimento de novos métodos de adsorção com os MOFs e COFs utilizados.



Referências

- [1] Ali, H. (2010). Biodegradation of synthetic dyes - A review. *Water, Air, and Soil Pollution*, 213(1–4), 251–273. <https://doi.org/10.1007/s11270-010-0382-4>;
- [2] Khan, N. A., Hasan, Z., & Jung, S. H. (2013). Adsorptive removal of hazardous materials using metal-organic frameworks (MOFs): A review. *Journal of Hazardous Materials*, 244–245, 444–456. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2012.11.011>;
- [3] Chakraborty, G., Das, P., & Mandal, S. K. (2021). Efficient and Highly Selective CO₂ Capture, Separation, and Chemical Conversion under Ambient Conditions by a Polar-Group-Appended Copper(II) Metal-Organic Framework. *Inorganic Chemistry*, 60(7), 5071–5080. <https://doi.org/10.1021/acs.inorgchem.1c00101>;
- [4] Yagub, M. T., Sen, T. K., Afroze, S., & Ang, H. M. (2014). Dye and its removal from aqueous solution by adsorption: A review. *Advances in Colloid and Interface Science*, 209, 172–184. <https://doi.org/10.1016/j.cis.2014.04.002>;
- [5] <https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/source/hsdb/1405>, consultado a 20 de agosto de 2022;
- [6] <https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/11313>, consultado a 20 de agosto de 2022;
- [7] <https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/Methyl-violet>, consultado a 20 de agosto de 2022;
- [8] <https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/Rhodamine-B>, consultado a 20 de agosto de 2022;
- [9] <https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/Rhodamine-6G>, consultado a 20 de agosto de 2022;
- [10] <https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/16850>, consultado a 20 de agosto de 2022;

-
- [11] Gao, X., Dong, Y., Li, S., Zhou, J., Wang, L., & Wang, B. (2020). MOFs and COFs for Batteries and Supercapacitors, *Electrochemical Energy Reviews* (Vol. 3, Número 1). Springer Singapore. <https://doi.org/10.1007/s41918-019-00055-1>;
- [12] Freund, R., Zaremba, O., Arnauts, G., Ameloot, R., Skorupskii, G., Dincă, M., Bavykina, A., Gascon, J., Ejsmont, A., Goscianska, J., Kalmutzki, M., Lächelt, U., Ploetz, E., Diercks, C. S., & Wuttke, S. (2021). The Current Status of MOF and COF Applications. *Angewandte Chemie - International Edition*, 60(45), 23975–24001. <https://doi.org/10.1002/anie.202106259>;
- [13] Janiak, C., & Vieth, J. K. (2010). MOFs, MILs and more: Concepts, properties and applications for porous coordination networks (PCNs). *New Journal of Chemistry*, 34(11), 2366–2388. <https://doi.org/10.1039/c0nj00275e>;
- [14] Zhang, X., Chen, Z., Liu, X., Hanna, S., Wang, X., Taheri-Ledari, R., Maleki, A., Li, P., Farha, O. (2020) A historical overview of the activation and porosity of metal–organic frameworks. *Chemical Society Reviews*, 49, 7406
- [15] Zu, K., Qin, M., Cui, S. (2020) Progress and Potential of Metal-Organic Frameworks (MOFs) as Novel Desiccants for Built Environment Control: A Review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 133, 110246. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2020.110246>
- [16] Rowsell, J. L. C., & Yaghi, O. M. (2004). Metal-organic frameworks: A new class of porous materials. *Microporous and Mesoporous Materials*, 73(1–2), 3–14. <https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2004.03.034>;
- [17] James, S. L. (2003). Metal-Organic Frameworks. *Chemical Society Reviews*, 32, 276-288. [10.1039/B200393G](https://doi.org/10.1039/B200393G);
- [18] Férey, G. (2007). Hybrid Porous Solids. In *Introduction to Zeolite Science and Practice, Studies in Surface Science and Catalysis*. 3rd Revised ed., Elsevier Inc., 168, 327-374;
- [19] Liu, J., Chen, L., Cui, H., Zhang, J., Zhang, L., & Su, C. Y. (2014). Applications of metal-organic frameworks in heterogeneous supramolecular catalysis. *Chemical Society Reviews*, 43(16), 6011–6061. <https://doi.org/10.1039/c4cs00094c>;

-
- [20] Safaei, M., Foroughi, M. M., Ebrahimpoor, N., Jahani, S., Omidi, A., & Khatami, M. (2019). A review on metal-organic frameworks: Synthesis and applications. *TrAC - Trends in Analytical Chemistry*, 118, 401–425. <https://doi.org/10.1016/j.trac.2019.06.007>;
- [21] Corma, A., Garcia, H., Liabrés i Xamena, F. X. (2009). Engineering Metal Organic Frameworks for Heterogeneous Catalysis. Instituto de Tecnología Química, Universidad Politécnica de Valencia.
- [22] Xiao, J., Chen, J., Liu, J., Ihara, H., Qiu, H. (2022). Synthesis strategies of covalent organic frameworks: An overview from nonconventional heating methods and reaction media. *Green Energy and Environmet* <https://doi.org/10.1016/j.gee.2022.05.003>
- [23] Côté, A. P. et al. *Science* 310 pp. 1166–1171 (2005).
- [24] Wan, S., Guo, J., Kim, J., Ihee, H., & Jiang, D. (2008). A belt-shaped, blue luminescent, and semiconducting covalent organic framework. *Angewandte Chemie - International Edition*, 47(46), 8826–8830. <https://doi.org/10.1002/anie.200803826>;
- [25] Figueiredo, J.L., Ribeiro, F.R. (2007), *Catálise Heterogénea*, Fundação Calouste Gulbenkian, 2ª Edição, Lisboa;
- [26] Greener, J., Abbasi, B., & Kumacheva, E. (2010). Attenuated total reflection Fourier transform infrared spectroscopy for on-chip monitoring of solute concentrations. *Lab on a Chip*, 10(12), 1561–1566. <https://doi.org/10.1039/c001889a>;
- [27] Jozanikohan, G., & Abarghooei, M. N. (2022). The Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR) analysis for the clay mineralogy studies in a clastic reservoir. *Journal of Petroleum Exploration and Production Technology*, 12(8), 2093–2106;
- [28] Bottom, R. (2008). *Thermogravimetric Analysis. Principles and Applications of Thermal Analysis*, 87–118. <https://doi.org/10.1002/9780470697702.ch3>;
- [29] Farivar, F., Yap, P. L., Karunagaran, R. U., & Losic, D. (2021). Effect of Particle Size of Graphene , Graphene Oxide and Graphite on Thermal Parameters. *Journal of Carbon Research*, 7, 41;

-
- [30] Fonseca, D. (2011). Análise Térmica de Materiais de Carbono para Aplicação em Adsorção. 84. <http://hdl.handle.net/10174/14073>;
- [31] Bunaciu, A. A., Udriștioiu, E. gabriela, & Aboul-Enein, H. Y. (2015). X-Ray Diffraction: Instrumentation and Applications. *Critical Reviews in Analytical Chemistry*, 45(4), 289–299. <https://doi.org/10.1080/10408347.2014.949616>;
- [32] Aleixo, R. A. B. da S. (2015). Aplicação de zeólitos hierárquicos a reacções de acilação de Friedel-Crafts;
- [33] Santos, V. Dos, Carvalho, P., Doutora, J. :, Pereira, A. M., Nunes, M., Ana, D., Baptista De Carvalho, P., João, D., Alves, M., Doutor, S., Fernando, J., & Gomes, P. (2008). Caracterização da porosidade e da acidez por técnicas de adsorção e catálise.
- [34] Héctor Zamora Carreras. (2021). *NMR Spectroscopy Principles, Interpreting an NMR Spectrum and Common Problems*. Technology Networks.
- [35] Rocha, F. S., Gomes, A. J., Lunardi, C. N., Kaliaguine, S., & Patience, G. S. (2018). Experimental methods in chemical engineering: Ultraviolet visible spectroscopy—UV-Vis. *Canadian Journal of Chemical Engineering*, 96(12), 2512–2517. <https://doi.org/10.1002/cjce.23344>;
- [36] Picollo, M., Aceto, M., & Vitorino, T. (2019). UV-Vis spectroscopy. *Physical Sciences Reviews*, 4(4), 1–14. <https://doi.org/10.1515/psr-2018-0008>;
- [37] Mohammed, A., & Abdullah, A. (2018). Scanning Electron Microscopy (Sem): a Review. *Proceedings of 2018 Internacional Conference on Hydraulics and Pneumatics - HERVEX*, January, 77–85;
- [38] Silva, H. (2013). Caracterização Morfológica, Mecânica e Tribológica de Filmes Diamond-like Carbon.
- [39] Kaykhaii, M., Sasani, M., & Marghzari, S. (2018). Removal of Dyes from the Environment by Adsorption Process. *Chemical and Materials Engineering*, 6(2), 31–35. <https://doi.org/10.13189/cme.2018.060201>;
- [40] El-Baz, A., Hendy, I., Dohdoh, A., & Srour, M. (2020). Adsorption technique for pollutants removal; current new trends and future challenges – A Review. *Egyptian*

Journal for Engineering Sciences and Technology, 32(1), 1–24.
<https://doi.org/10.21608/eijest.2020.45536.1015>;

[41] Wang, J., & Guo, X. (2020). Adsorption isotherm models: Classification, physical meaning, application and solving method. *Chemosphere*, 258, 127279.
<https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2020.127279>;

[42] <https://chemistnotes.com/physical/adsorption-mechanism-types-of-adsorption-and-applications/> , consultado a 1 de setembro de 2022;

[43] <https://vlab.amrita.edu/index.php?sub=2&brch=190&sim=606&cnt=1>, consultado a 10 de setembro de 2022;

[44] Saha, D., Bao, Z., Jia, F., Deng, S. (2010) Adsorption of CO₂, CH₄, N₂O, and N₂ on MOF-5, MOF-177, and Zeolite 5A. *Environmental Science & Technology*, 44, 5, 1820-1826. <https://doi.org/10.1021/es9032309>;

[45] Ozdemir, J., Mosleh, I., Abolhassani, M., Greenlee, L. F., Beitle Jr, R. R., Beyzavi, M. H. (2019). Covalent Organic Frameworks for the Capture, Fixation, or Reduction of CO₂. *Frontiers in Energy Research*. <https://doi.org/10.3389/fenrg.2019.00077>;

[46] Agboola, O. D., & Benson, N. U. (2021). Physisorption and Chemisorption Mechanisms Influencing Micro (Nano) Plastics-Organic Chemical Contaminants Interactions: A Review. *Frontiers in Environmental Science*, 9(May), 1–27.
<https://doi.org/10.3389/fenvs.2021.678574>;

[47] Berger, A. H., & Bhowan, A. S. (2011). Comparing physisorption and chemisorption solid sorbents for use separating CO₂ from flue gas using temperature swing adsorption. *Energy Procedia*, 4, 562–567. <https://doi.org/10.1016/j.egypro.2011.01.089>;

[48] Ertl, G., Knözinger, H., Weitkamp, J. (2007), *Handbook of Heterogenous Catalysis*, Volume 2, Wiley-VCH;

[49] Figueiredo, J. L., Ramôa Ribeiro, F. (2007), *Catálise Heterogénea*, 2^a Ed., Fundação Calouste Gulbenkian, Lisboa;

[50] Latour, R. A. (2015). The Langmuir isotherm: A commonly applied but misleading approach for the analysis of protein adsorption behavior. *Journal of Biomedical Materials Research - Part A*, 103(3), 949–958. <https://doi.org/10.1002/jbm.a.35235>;

[51] Donohue, M. D., Aranovich, G. L. (1998). Classification of Gibbs adsorption isotherms. Department of Chemical Engineering, The Johns Hopkins University, Baltimore, MD 21218, 76–77, 137–152. [https://doi.org/10.1016/S0001-8686\(98\)00044-X](https://doi.org/10.1016/S0001-8686(98)00044-X);

[52] Siperstein, F. R., Avendaño, C., Ortiz, J. J., & Gil-Villegas, A. (2021). Analytic expressions for the isosteric heat of adsorption from adsorption isotherm models and two-dimensional SAFT-VR equation of state. *AIChE Journal*, 67(3), 1–12. <https://doi.org/10.1002/aic.17186>;

[53] Tun, H., & Chen, C. C. (2021). Isosteric heat of adsorption from thermodynamic Langmuir isotherm. *Adsorption*, 27(6), 979–989. <https://doi.org/10.1007/s10450-020-00296-3>;

[54] Krishna, R., & Van Baten, J. M. (2020). Elucidation of Selectivity Reversals for Binary Mixture Adsorption in Microporous Adsorbents. *ACS Omega*, 5(15), 9031–9040. <https://doi.org/10.1021/acsomega.0c01051>;

[55] Simon, C. M., Smit, B., & Haranczyk, M. (2016). PyIAST: Ideal adsorbed solution theory (IAST) Python package. *Computer Physics Communications*, 200, 364–380. <https://doi.org/10.1016/j.cpc.2015.11.016>;

[56] Figueiredo, J.L., Pereira, M.M., Faria, J. (2008). *Catalysis from Theory to Application*. Imprensa da Universidade de Coimbra, Coimbra;

[57] Ertl, G., Knözinger, H., Weitkamp, J. (1997). *Handbook of Heterogenous Catalysis*. Wiley-VCH, Volume 2;

[58] Rouquérol, F., Rouquérol, J., Sing, K.S.W. (1999). *Adsorption by Powders and Porous Solids. Principles, Methodology and Applications*, Academic Press, London;

[59] Mehio, N., Dai, S., Jiang, D. (2014). Quantum Mechanical Basics for Kinetic Diameters of Small Gaseous Molecules. *The Journal of Physical Chemistry A*, 118, 6, 1150-1154. <https://doi.org/10.1021/jp412588f>;

[60] <https://www.news-medical.net/news/20170809/Hungarian-wine-model-to-be-developed-by-Bruker-and-Diagnosticum-using-NMR-FoodScreener-technology.aspx>, consultado a 25 de agosto de 2022;

[61] <https://www.labcompare.com/Spectroscopy/178-X-Ray-Diffractometer-XRD-Instruments/>, consultado a 25 de agosto de 2022;

[62] <https://www.ktssci.com/item.php?id=138>, consultado a 25 de agosto de 2022;



Anexos

Anexo I. Adsorção nos MOFs

- Adsorção do **MOF-1**

Tabelas de adsorção do **MOF-1**.

CH ₄ (25°C)			CH ₄ (0°C)		
p(bar)	nadsor	p(kPa)	p(bar)	nadsor	p(kPa)
0,0907891	0,0223001	9,07891	0,0834810	0,0552736	8,3481
0,2167126	0,0504570	21,67126	0,2100038	0,1093904	21,00038
0,4449366	0,0802014	44,49366	0,4374244	0,1850025	43,74244
0,7539398	0,1055677	75,39398	0,7221006	0,2509293	72,21006
1,0079891	0,1162825	100,79831	0,9753464	0,2882392	97,53464
1,4270002	0,1729537	142,70002	1,3659253	0,3431224	136,59253
2,1175778	0,2326802	211,75778	2,0359755	0,4242750	203,59755
2,8463930	0,2808454	284,63930	2,8227389	0,4676463	282,27389

CO ₂ (25°C)			CO ₂ (0°C)		
p(bar)	nadsor	p(kPa)	p(bar)	nadsor	p(kPa)
0,0718707	0,1329231	7,18707	0,0548531	0,2235785	5,48531
0,1833803	0,2789317	18,33803	0,1543495	0,4887720	15,43495
0,4040973	0,5279577	40,40973	0,3560447	0,8362784	35,60447
0,6916801	0,7786166	69,16801	0,6420217	1,1729630	64,20217
0,9503344	0,9603881	95,03344	0,9204969	1,6487030	92,04969
1,3383159	1,1769441	133,8316	1,3040627	1,9540952	130,40627
1,9771441	1,4983451	197,7144	1,9656032	2,2526528	196,56032
2,7542081	1,7980146	275,4208	2,7867984	2,4593342	278,67984

N ₂ (-196°C)		
p(bar)	nadsor	p(kPa)
0,00231	0,0039643	0,231
0,15068	0,0289643	15,068
0,30153	0,0423080	30,153
0,45278	0,0507768	45,278
0,60372	0,0592768	60,372
0,75465	0,0692679	75,465
0,90557	0,0944955	90,557
1,00182	0,3051205	100,182

- Adsorção do **MOF-2**

Tabelas de adsorção do **MOF-2**.

CH ₄ (25°C)			CH ₄ (0°C)		
p(bar)	nadsor	p(kPa)	p(bar)	nadsor	p(kPa)
0,0854843	0,0256456	8,54843	0,0943921	0,0224931	9,43921
0,2243212	0,0531055	22,43212	0,2156104	0,0541964	21,56104
0,4522459	0,0860648	45,22459	0,4341236	0,1352729	43,41236
0,7593486	0,1004621	75,93486	0,7287110	0,1953516	72,87110
1,0038897	0,1214459	100,38897	0,9892652	0,2423839	98,92652
1,3858663	0,1659554	138,58663	1,3918580	0,3243106	139,18580
2,0227943	0,2472371	202,27943	2,0736232	0,4155766	207,36232
2,8794389	0,3359814	287,94389	2,8065383	0,4957823	280,65383

CO ₂ (25°C)			CO ₂ (0°C)		
p(bar)	nadsor	p(kPa)	p(bar)	nadsor	p(kPa)
0,0552544	0,2814374	5,52544	0,0413403	0,3820694	4,13403
0,1728701	0,5222591	17,28701	0,1472434	0,6865375	14,72434
0,3908846	0,8330410	39,08846	0,3560467	1,0822454	35,60467
0,6808699	1,1183804	68,08699	0,6386218	1,4204410	63,86218
0,9389238	1,3012516	93,89238	0,9062824	1,6675718	90,62824
1,3380164	1,5600783	133,8016	1,1227880	1,9675712	112,2788
1,9891571	1,8761992	198,9157	1,9395885	2,2763834	193,95885
2,7781333	2,1585126	277,8133	2,7330611	2,5869149	273,30611

N ₂ (-196°C)		
p(bar)	nadsor	p(kPa)
0,00225	0,0182902	0,225
0,15033	0,0789241	15,033
0,30092	0,1008973	30,092
0,45198	0,1190714	45,198
0,60269	0,1416295	60,269
0,75332	0,1762277	75,332
0,90375	0,2847857	90,375
1,00130	1,0579196	100,13

- Adsorção do **MOF-3**

Tabelas de adsorção do **MOF-3**.

CH ₄ (25°C)			CH ₄ (0°C)		
p(bar)	nadsor	p(kPa)	p(bar)	nadsor	p(kPa)
0,0867857	0,0437713	8,67857	0,0848825	0,0515019	8,48825
0,2152125	0,0708170	21,52125	0,2119060	0,1079228	21,19060
0,4459404	0,0887593	44,59404	0,4316195	0,1724391	43,16195
0,7345253	0,1314278	73,45253	0,7184983	0,2319903	71,84983
1,0050925	0,1730401	100,50925	0,9836561	0,2840478	98,36561
1,4056881	0,2438662	140,56881	1,3810423	0,3547251	138,10423
2,0267013	0,3462425	202,67013	2,0062500	0,4299368	200,62500
2,8181829	0,4390027	281,81829	2,8058271	0,4963066	280,58271

CO ₂ (25°C)			CO ₂ (0°C)		
p(bar)	nadsor	p(kPa)	p(bar)	nadsor	p(kPa)
0,0623609	0,2753750	6,23609	0,0577561	0,2954807	5,77561
0,1891848	0,3966384	18,91848	0,1483442	0,6216271	14,83442
0,4275177	0,4661582	42,75177	0,3770665	0,8034762	37,70665
0,7064903	0,6214892	70,64903	0,6785595	1,0195440	67,85595
0,9803578	0,7382355	98,03578	0,9413149	1,2170459	94,13149
1,4198873	0,9633724	141,9887	1,3322949	1,4589749	133,22949
2,0895416	1,0724197	208,9542	1,9971411	1,6535704	199,71411
2,8454881	1,1946878	284,5488	2,7750972	1,9567934	277,50972

N ₂ (-196°C)		
p(bar)	nadsor	p(kPa)
0,00208	0,0545670	0,208
0,15195	0,1511563	15,195
0,30471	0,1855580	30,471
0,45759	0,2173348	45,759
0,61080	0,2564955	61,08
0,76351	0,3191830	76,351
0,91566	0,5008080	91,566
1,01635	3,0358080	101,635

- Adsorção do **MOF-4**

Tabelas de adsorção do **MOF-4**.

CH ₄ (25°C)			CH ₄ (0°C)		
p(bar)	nadsor	p(kPa)	p(bar)	nadsor	p(kPa)
0,0826822	0,0244524	8,26822	0,0820806	0,0794229	8,20806
0,2045033	0,0477394	20,45033	0,2034998	0,1315424	20,34998
0,4359334	0,0852253	43,59334	0,4344265	0,1912475	43,44265
0,7470428	0,1157001	74,70428	0,7390256	0,2440543	73,90256
1,0116058	0,1389270	101,16058	0,9947767	0,2941597	99,47767
1,3898819	0,1949549	138,98819	1,3830580	0,3660759	138,30580
2,0725607	0,2806421	207,25607	2,0032669	0,4241402	200,32669
2,8308146	0,3642545	283,08146	2,7583083	0,5335050	275,83083

CO ₂ (25°C)			CO ₂ (0°C)		
p(bar)	nadsor	p(kPa)	p(bar)	nadsor	p(kPa)
0,0782778	0,0975172	7,82778	0,0773760	0,1033452	7,7376
0,1873863	0,2818295	18,73863	0,1857828	0,3510180	18,57828
0,4137113	0,4187667	41,37113	0,4152085	0,5163499	41,52085
0,7102061	0,5395025	71,02061	0,7113999	0,7151046	71,13999
0,9680625	0,6815733	96,80625	0,9681526	0,9305801	96,81526
1,3658581	0,9164457	136,5858	1,3435219	1,2080610	134,35219
1,9742630	1,2313026	197,4263	1,9969648	1,5228241	199,69648
2,7913754	1,4511380	279,1375	2,7483040	1,8044692	274,8304

N ₂ (-196°C)		
p(bar)	nadsor	p(kPa)
0,00208	0,0545670	0,208
0,15195	0,1511563	15,195
0,30471	0,1855580	30,471
0,45759	0,2173348	45,759
0,61080	0,2564955	61,08
0,76351	0,3191830	76,351
0,91566	0,5008080	91,566
1,01635	3,0358080	101,635

- Adsorção do **MOF-5**

Tabelas de adsorção do **MOF-5**.

CH ₄ (25°C)			CH ₄ (0°C)		
p(bar)	nadsor	p(kPa)	p(bar)	nadsor	p(kPa)
0,0773777	0,0307879	7,73777	0,0844821	0,0389724	8,44821
0,2083092	0,0560939	20,83092	0,2039983	0,0711727	20,39983
0,4399417	0,0916859	43,99417	0,4360237	0,1399242	43,60237
0,7458489	0,1286442	74,58489	0,7317111	0,2128954	73,17111
0,9989030	0,1644449	99,89030	0,9875598	0,3098983	98,75598
1,3978035	0,2474840	139,78035	1,3966573	0,3662112	139,66573
2,0456542	0,3805777	204,56542	2,0343771	0,4135505	203,43771
2,8312427	0,4299590	283,12427	2,7969182	0,4627859	279,69182

CO ₂ (25°C)			CO ₂ (0°C)		
p(bar)	nadsor	p(kPa)	p(bar)	nadsor	p(kPa)
0,0839843	0,0315687	8,39843	0,0884860	0,0957017	8,8486
0,2040048	0,1734257	20,40048	0,2035979	0,3744084	20,35979
0,4433451	0,3184420	44,33451	0,4441325	0,5553651	44,41325
0,7329359	0,5437783	73,29359	0,7333133	0,8321619	73,331325
0,9848889	0,7628065	98,48889	0,9776521	1,1641061	97,76521
1,3661717	1,0970285	136,6172	1,3447096	1,4978863	134,47096
2,0331414	1,4460824	203,3141	2,0157631	1,8445569	201,57631
2,7914027	1,7270555	279,1403	2,7190480	2,4015829	271,9048

N ₂ (-196°C)		
p(bar)	nadsor	p(kPa)
0,002326	0,0059330	0,232571
0,151927	0,0553884	15,19269
0,304150	0,0745714	30,41496
0,456691	0,0906116	45,66913
0,608942	0,1047857	60,89424
0,761174	0,1200268	76,11744
0,913406	0,1481518	91,34062
1,011767	0,5643125	101,1767

Anexo II. Adsorção nos COFs

- Adsorção do **COF-1**

Tabelas de adsorção do **COF-1**.

CH ₄ (25°C)			CH ₄ (0°C)		
p(bar)	nadsor	p(kPa)	p(bar)	nadsor	p(kPa)
0,0931904	0,0101885	9,07891	0,0949916	0,0135876	8,3481
0,2182118	0,0427578	21,67126	0,2227148	0,0624085	21,00038
0,4382253	0,0883215	44,49366	0,4559398	0,1308628	43,74244
0,7435215	0,1227114	75,39398	0,7413151	0,2011669	72,21006
1,0068771	0,1444164	100,79831	0,9932582	0,2562025	97,53464
1,4043628	0,1718072	142,70002	1,4291787	0,3282847	136,59253
2,0701089	0,2156586	211,75778	2,0187474	0,3873945	203,59755
2,8217383	0,2608087	284,63930	2,7946960	0,4322927	282,27389

CO ₂ (25°C)			CO ₂ (0°C)		
p(bar)	nadsor	p(kPa)	p(bar)	nadsor	p(kPa)
0,0796775	0,0612225	7,18707	0,0926894	0,0717286	5,48531
0,1877826	0,2554518	18,33803	0,2021951	0,2769860	15,43495
0,4220104	0,3845837	40,40973	0,4199051	0,4353593	35,60447
0,7259059	0,5457695	69,16801	0,7091841	0,7023857	64,20217
0,9750482	0,6374632	95,03344	0,9389057	0,9979825	92,04969
1,3571197	0,7920111	133,8316	1,3379907	1,1874800	130,40627
1,9762218	1,0709254	197,7144	1,9891189	1,3923447	196,56032
2,9728910	1,2463563	275,4208	2,7780800	1,5412344	278,67984

N ₂ (-196°C)		
p(bar)	nadsor	p(kPa)
0,00214	0,3267054	0,213638
0,15074	0,8869018	15,07406
0,30269	1,0689196	30,26932
0,45432	1,2569732	45,4323
0,60577	1,4867098	60,57664
0,75699	1,8854420	75,69927
0,90657	3,2430402	90,65749
1,00898	15,1596563	100,8983

- Adsorção do **COF-2**

Tabelas de adsorção do **COF-2**.

CH ₄ (25°C)			CH ₄ (0°C)		
p(bar)	nadsor	p(kPa)	p(bar)	nadsor	p(kPa)
0,0964949	0,0569756	9,64949	0,0802787	0,0592383	8,02787
0,2379341	0,0995708	23,79341	0,2182138	0,0993572	21,82138
0,4556483	0,1457304	45,56483	0,4430341	0,1355964	44,30341
0,7534413	0,1706414	75,34413	0,7388239	0,1650862	73,88239
1,0120957	0,1908975	101,20957	0,9926726	0,1897606	99,26726
1,3919694	0,2276330	139,19694	1,3929648	0,2533596	139,29648
2,0526194	0,2818966	205,26194	2,0310901	0,3112379	203,10901
2,8134679	0,3182859	281,34679	2,7929365	0,3793961	279,29365

CO ₂ (25°C)			CO ₂ (0°C)		
p(bar)	nadsor	p(kPa)	p(bar)	nadsor	p(kPa)
0,0769756	0,2238020	7,69756	0,0615603	0,2319056	6,15603
0,2012976	0,4209993	20,12976	0,1774739	0,4592885	17,74739
0,4277199	0,5782037	42,77199	0,4072991	0,6259166	40,72991
0,7320187	0,6562870	73,20187	0,7146002	0,8165339	71,46002
1,0163979	0,7238951	101,6398	0,9718522	0,9318811	97,18522
1,3899646	0,8823642	138,9965	1,4219933	1,2080886	142,19933
2,0188821	1,1262407	201,8882	2,0439026	1,5132564	204,39026
2,7881374	1,3479661	278,8137	2,7953389	1,7432193	279,53389

N ₂ (-196°C)		
p(bar)	nadsor	p(kPa)
0,00212	0,0550759	0,212484
0,15066	0,1681964	15,06598
0,30181	0,1944241	30,18148
0,45314	0,2185938	45,31409
0,60427	0,2447232	60,42671
0,75536	0,2872054	75,53637
0,90615	0,3915089	90,61495
1,00497	1,6454598	100,4973

- Adsorção do **COF-3**

Tabelas de adsorção do **COF-3**.

CH ₄ (25°C)			CH ₄ (0°C)		
p(bar)	nadsor	p(kPa)	p(bar)	nadsor	p(kPa)
0,0869871	0,0349048	8,69871	0,0909881	0,0455528	9,09881
0,2222226	0,0629823	22,22226	0,2150081	0,0985072	21,50081
0,4465473	0,1041927	44,65473	0,4437295	0,1803022	44,37295
0,7490503	0,1620217	74,90503	0,7499259	0,2439926	74,99259
1,0310327	0,1973356	103,10327	1,0020700	0,2837640	100,20700
1,4376400	0,2745755	143,76400	1,4153701	0,3379274	141,53701
2,1159193	0,3718576	211,59193	2,0570913	0,4041214	205,70913
2,9302350	0,4337886	293,02350	2,8732814	0,4765718	287,32814

CO ₂ (25°C)			CO ₂ (0°C)		
p(bar)	nadsor	p(kPa)	p(bar)	nadsor	p(kPa)
0,0973974	0,0710220	9,73974	0,0826800	0,2954807	8,268
0,2157156	0,2817020	21,57156	0,2196126	0,6216271	21,96126
0,4351349	0,4664679	43,51349	0,4470327	0,8034762	44,70327
0,7160157	0,6351952	71,60157	0,7387151	1,0195440	73,87151
0,9881878	0,8461364	98,81878	1,0112789	1,2170459	101,12789
1,3921916	1,1905371	139,2192	1,3923478	1,4589749	139,23478
2,0507499	1,6144670	205,075	1,9853218	1,6535704	198,53218
2,7918907	1,9084320	279,1891	2,7748862	1,9530517	277,48862

N ₂ (-196°C)		
p(bar)	nadsor	p(kPa)
0,00197	0,1176830	0,196947
0,15112	0,3687768	15,11211
0,30298	0,4397723	30,29803
0,45479	0,5085759	45,4792
0,60650	0,5922679	60,64976
0,75779	0,7218973	75,77911
0,90827	1,1684821	90,8266
1,00694	7,5996830	100,6937

- Adsorção do **COF-4**

Tabelas de adsorção do **COF-4**.

CH ₄ (25°C)			CH ₄ (0°C)		
p(bar)	nadsor	p(kPa)	p(bar)	nadsor	p(kPa)
0,0943944	0,0526028	9,43944	0,0861852	0,0760695	8,61852
0,2328328	0,1011834	23,28328	0,2222193	0,1330231	22,22193
0,4545544	0,1611926	45,45544	0,4483424	0,1980208	44,83424
0,7697696	0,2161167	76,97696	0,7476378	0,2575120	74,76378
1,0350348	0,2602743	103,50348	1,0051920	0,3121015	100,51920
1,4372369	0,3364765	143,72369	1,4125940	0,3972858	141,25940
2,1190185	0,4137420	211,90185	2,0599328	0,4597348	205,99328
2,8640634	0,5155390	286,40634	2,8041672	0,5567628	280,41672

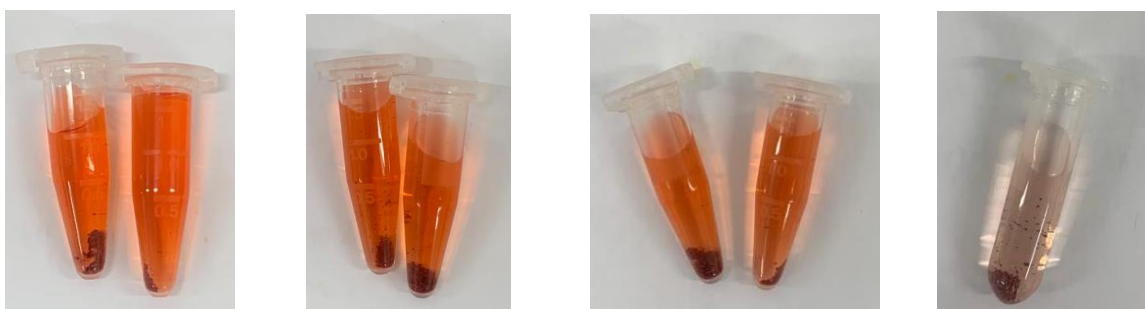
CO ₂ (25°C)			CO ₂ (0°C)		
p(bar)	nadsor	p(kPa)	p(bar)	nadsor	p(kPa)
0,0757758	0,2163128	7,57758	0,0685677	0,2364811	6,85677
0,1813813	0,4269569	18,13813	0,1843820	0,5451607	18,4382
0,4108107	0,7565015	41,08107	0,4054001	0,8665060	40,54001
0,7151149	0,9869595	71,51149	0,6946855	1,1561171	69,46855
0,9780778	1,1474161	97,80778	0,9806678	1,3519445	98,06678
1,3612609	1,3826828	136,1261	1,3468291	1,6343717	134,68291
2,0967963	1,7659714	209,6796	1,9838577	2,0977662	198,38577
2,8758752	2,1232316	287,5875	2,8043674	2,3788557	280,43674

N ₂ (-196°C)		
p(bar)	nadsor	p(kPa)
0,00220	0,1508973	0,21968
0,15052	0,4433214	15,05193
0,30211	0,5415804	30,21061
0,45353	0,6408080	45,35259
0,60477	0,7549598	60,4775
0,75533	0,9211830	75,53308
0,90527	1,4060268	90,5268
0,99690	8,5571205	99,69012

Anexo III. Adsorção de corantes



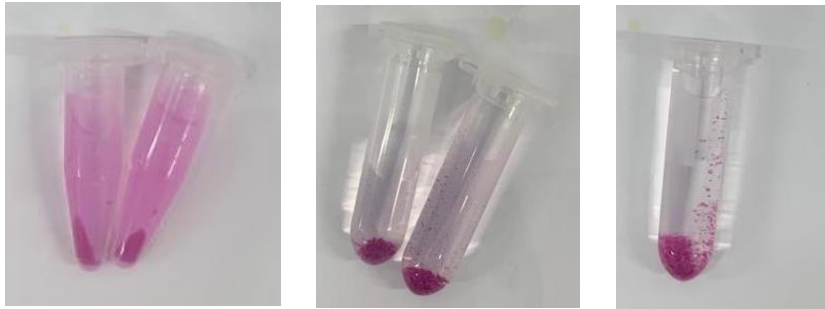
Resultados pós centrifugação do ensaio de adsorção com MB aos 15, 30, 45 e 60 minutos, respectivamente.



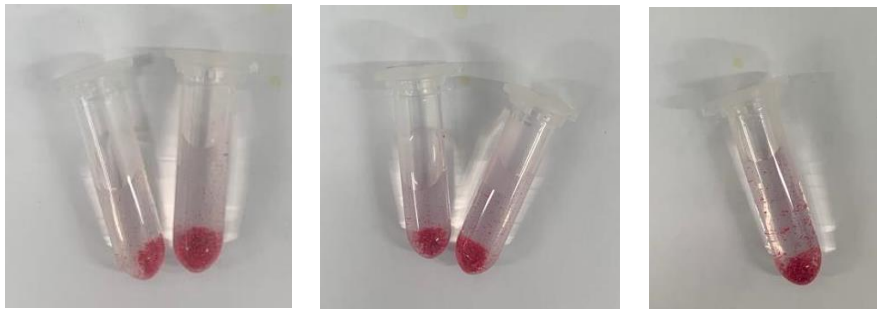
Resultados pós centrifugação do ensaio de adsorção com CR aos 15, 30, 45 e 60 minutos, respectivamente.



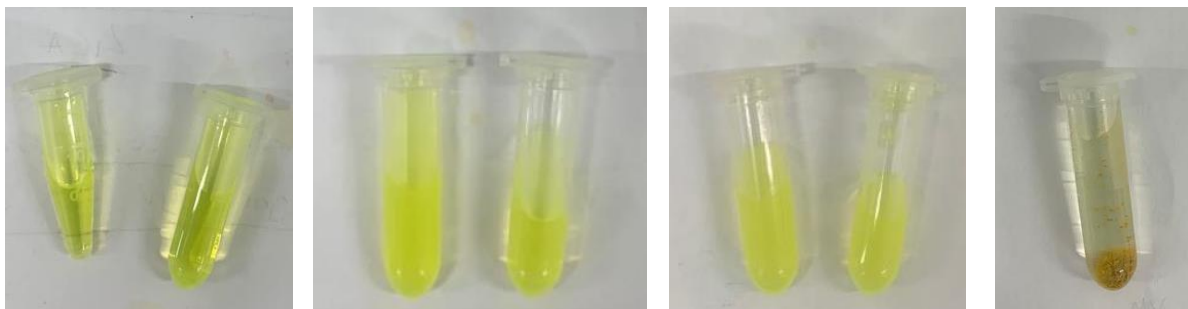
Resultados pós centrifugação do ensaio de adsorção com MV aos 15, 30, 45 e 60 minutos, respectivamente.



Resultados pós centrifugação do ensaio de adsorção com Rh B aos 15, 30 e 60 minutos, respectivamente.



Resultados pós centrifugação do ensaio de adsorção com Rh 6G aos 15, 30 e 60 minutos, respectivamente



Resultados pós centrifugação do ensaio de adsorção com NF aos 15, 30, 45 e 60 minutos, respectivamente.