



## O EMPREGO DO UiO-66 (Zr) PARA A CAPTURA DE CH<sub>4</sub>

Suzane de S. Oliveira<sup>1</sup>Guilherme S. da Rocha<sup>2</sup>Hiasmin Christine K. P. Sodré<sup>3</sup>Stevan Matheus M. dos Santos<sup>4</sup>Luiza Cristina de Moura<sup>5</sup>Jussara Lopes de Miranda<sup>6</sup>

### Mudanças Climáticas

#### *Resumo*

As ações antropogênicas têm gerado marcas profundas no nosso “Oikos”, o planeta Terra, por meio do aumento exacerbado das emissões dos gases do efeito estufa (GEE). O metano (CH<sub>4</sub>) é um dos GEE que tem se mostrado mais potente que o CO<sub>2</sub>, com um maior potencial de aquecimento global. Dessa forma, a fim de reduzir ou modificar o quadro atual, pesquisadores do mundo inteiro buscam soluções para capturar, armazenar e selecionar esses gases, empregando a técnica de adsorção. Esta técnica utiliza materiais adsorvedores e, dentre eles, os materiais híbrido metal-orgânicos (do inglês, *metal-organic framework*) têm se destacado devido às suas excelentes propriedades, como: elevada área superficial, tamanho e volume de poros variados, estabilidade físico-química, além da alta capacidade de adsorção/armazenamento de gases, o que a torna propícia para a captura de metano e outros GEE. Existem diversas estruturas híbridas e neste trabalho dar-se-á destaque ao UiO-66(Zr), sintetizado pela primeira vez pela Universidade de Oslo. Sendo assim, o objetivo desta pesquisa é realizar uma revisão da literatura científica acerca da capacidade de adsorção de metano pelo UiO-66(Zr). Os trabalhos selecionados mostraram que há grande influência dos parâmetros de pressão e temperatura na captura de CH<sub>4</sub>. Além disso, as modificações realizadas na estrutura permitem melhorar a performance do MOF para a captura de metano.

**Palavras-chave:** Metal-organic frameworks; adsorção de metano; Gases do efeito estufa (GEE).

<sup>1</sup>Pós-doutoranda. Universidade Federal do Rio de Janeiro – Departamento de Química Inorgânica, susan.oliver@ufrj.br

<sup>2</sup>Aluno do Curso de mestrado em Química, Universidade Federal do Rio de Janeiro – Departamento de Química Inorgânica, guilhermesales@pos.iq.ufrj.br

<sup>3</sup>Aluna do Curso de graduação em Química, Universidade Federal do Rio de Janeiro – Departamento de Química Inorgânica, hiasminckps@gmail.com

<sup>4</sup>Aluno do Curso de graduação em Química, Universidade Federal do Rio de Janeiro – Departamento de Química Inorgânica, stevanmatheuscel@gmail.com

<sup>5</sup>Prof.<sup>a</sup> Dr.<sup>a</sup>. Universidade Federal do Rio de Janeiro – Departamento de Química Inorgânica, lcmoura@acd.ufrj.br

<sup>6</sup>Prof.<sup>a</sup> Dr.<sup>a</sup>. Universidade Federal do Rio de Janeiro – Departamento de Química Inorgânica, jussara@iq.ufrj.br

## INTRODUÇÃO

As ações antropogênicas relacionadas ao desmatamento, atividades agrícolas e intensificação no uso dos transportes, têm levado ao acréscimo dos gases do efeito estufa (GEE). O aumento desequilibrado desses gases tem como consequência o derretimento das calotas polares, o aumento do nível do mar, o aumento dos períodos de seca, escassez de água, bem como a elevação da temperatura do planeta. Dentre os GEE, podemos destacar o dióxido de carbono ( $\text{CO}_2$ ) e o metano ( $\text{CH}_4$ ) como os maiores contribuintes do efeito estufa, sendo 60% e 15% - 20%, respectivamente (PROCLIMA, 2021). A fim de diminuir as ações desses gases, os pesquisadores vêm utilizando tecnologias para a captura de  $\text{CO}_2$ , já que ele é considerado o maior responsável por este efeito. Contudo, as emissões de  $\text{CH}_4$ , objeto de estudo deste trabalho, têm crescido bastante desde a Revolução Industrial (Figura 01). Além disso, por contribuir 28 vezes mais para o aquecimento global, ele acaba sendo mais potente que o  $\text{CO}_2$  (GIODA *et al.*, 2018; BIMBO *et al.*, 2021). De acordo com o Painel Intergovernamental sobre Mudanças Climáticas (IPCC), os países precisam estabelecer metas para reduzir essas emissões de 40% a 70% até 2050 (IPCC, 2019).

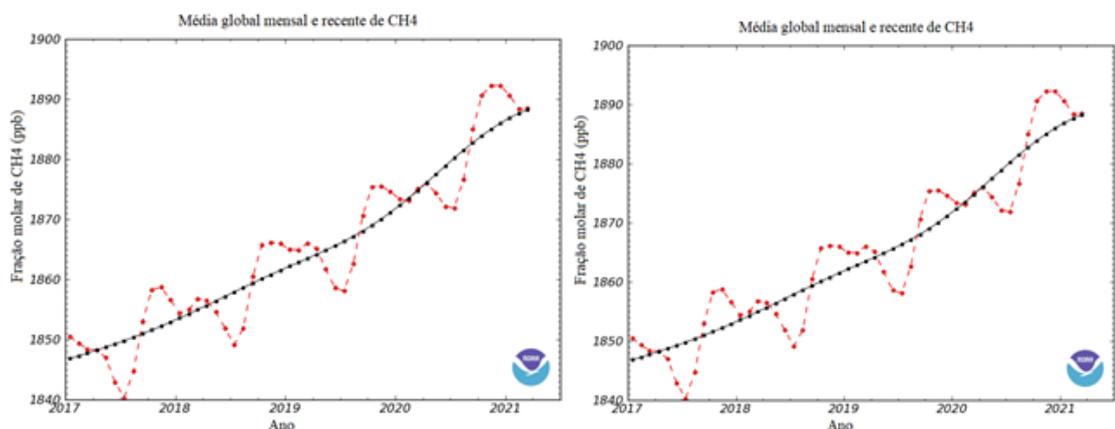


Figura 01: Média global mensal da abundância de metano atmosférico (Adaptado de NOAA, 2021).

O gás natural é constituído majoritariamente por hidrocarbonetos (> 90%) e uma alternativa de energia limpa, comparado ao diesel e ao petróleo, para aplicações em motores de combustão interna. Embora o uso de energias limpas promova a diminuição das emissões de CO<sub>2</sub> por unidade de energia (menos de 30%), isto não afeta diretamente nas emissões de CH<sub>4</sub> que têm aumentado (MIRANDA *et al.*, 2018; BIMBO *et al.*, 2021). Ele é proveniente da produção e consumo de energia (biomassa), aterros sanitários, águas residuais e atividades agrícolas. De acordo com Philippe e Nicks (2015), a ingestão de 300 g de resíduos digestivos está associada a uma produção entérica de 3,6 g CH<sub>4</sub> em porcos de engorda e 6,3 g CH<sub>4</sub> por porcas adultas. Assim, mais um fator que corrobora para um aumento significativo de CH<sub>4</sub> na atmosfera, que é provido do teor de fibra da dieta e a capacidade fermentativa do intestino grosso de suínos.

Nos últimos anos, diversas tecnologias de captura e armazenamento de gases, baseadas em adsorção industrial, foram projetadas e desenvolvidas conforme a necessidade do mercado. Dentre elas, a que iremos destacar se apresenta como uma nova classe de materiais altamente porosos e estáveis, denominados como MOF (*metal-organic framework*). Esses materiais possuem excelentes propriedades como: elevada área superficial (~ 5000 m<sup>2</sup> . g<sup>-1</sup>), alta capacidade de adsorção/dessorção, diâmetro de poros variados e ajustáveis, estabilidade físico-química e possibilidade de ser modificado durante ou após as sínteses (SAMOKHVALOV, 2017; MIRANDA; MOURA; OLIVEIRA, 2021).

A nomenclatura desses materiais pode estar relacionada à instituição precursora de sua síntese, sendo a Universidade de Oslo a que deu origem ao UiO-n (do inglês, *University of Oslo*), estrutura que é o foco de nosso trabalho (BLAY *et al.*, 2018; MIRANDA; MOURA; OLIVEIRA, 2021). O MOF UiO-66, fórmula molecular [Zr<sub>6</sub>O<sub>4</sub>(OH)<sub>4</sub>(O<sub>2</sub>CC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>CO<sub>2</sub>)<sub>6</sub>], é composto por clusters de Zr<sub>6</sub>O<sub>4</sub>(OH)<sub>4</sub> conectados a 12 ligantes de ácido tereftálico, C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>(COOH)<sub>2</sub>. Assim, se constitui como uma rede metalorgânica em 3D com gaiolas octaédricas e tetraédricas em uma proporção de 1:2, que são interconectadas por janelas triangulares com um diâmetro com cerca de 6 Å (CAVKA *et al.*, 2008). Este material pode ser aplicado nos mais variados campos como: separação e armazenamento de gases, purificação, catálise, biossensores, aplicações

biomédicas, sistema de liberação controlada de fármacos e outros (BLAY *et al.*, 2018; YOUNAS *et al.*, 2020).

A fim de aumentar a capacidade de adsorção dos MOFs, às vezes é necessário que ele passe por modificações, que abrangem desde tipos de ativação (técnicas para a desobstrução dos poros) (WOODLIFFE *et al.*, 2021), funcionalizações (inserção de um grupo funcional no anel ou íon metálico) (KAZEMI, 2018) e até mesmo impregnação com outras substâncias, como o grafeno (SZCZEŚNIAK; CHOMA, 2020). Essas modificações podem ser realizadas durante ou após a síntese (SAMOKHVALOV, 2017; OLAJIRE, 2018; YANG *et al.*, 2020). Sendo assim, o objetivo deste trabalho é verificar, por meio da revisão da literatura, diferentes resultados da capacidade de adsorção de CH<sub>4</sub> pelo UiO-66(Zr), seja modificado ou não, mostrando a eficácia deste MOF para essa finalidade.

## METODOLOGIA

A metodologia aplicada para a realização deste trabalho tem por fundamento uma revisão da literatura pautada em artigos científicos obtidos em base de dados como *Science Direct*, *Scielo*, *Sci-Finder* e *Periódico Capes*. O tema dessa pesquisa é a captura de CH<sub>4</sub> por meio do UiO-66(Zr); dessa forma realizaram-se 5 buscas com o seguinte conjunto de palavras-chaves: *greenhouse gases*, *UiO-66 and CH<sub>4</sub>*, *CH<sub>4</sub> adsorption capacity by UiO-66*, *UiO-66(Zr)* e *Methane*. Posteriormente, foram selecionados apenas os artigos que apresentaram a capacidade de adsorção de CH<sub>4</sub>, bem como a área superficial, excluindo aqueles que não mencionam essas informações.

## RESULTADOS E DISCUSSÃO

Conforme citado anteriormente, a capacidade de adsorção de um MOF pode ser aprimorada por meio de modificações, como a funcionalização, por exemplo. Por isso, na Tabela 01, serão apresentados os resultados encontrados na literatura de algumas adsorções de CH<sub>4</sub> realizadas por meio do MOF UiO-66(Zr) nas condições com e sem

modificação.

Tabela 01: Capacidade de adsorção de CH<sub>4</sub> pelo MOF UiO-66.

MOF	Capacidade de Adsorção de CH <sub>4</sub> (mol . kg <sup>-1</sup> )	Área superficial (m <sup>2</sup> . g <sup>-1</sup> )	Pressão (bar)	Temp. (K)	REFERÊNCIAS
UiO-66	~ 3,5	1105	20	298	CMARIK <i>et al.</i> , 2012
UiO-66-NH <sub>2</sub>	~ 4	1123	20	298	CMARIK <i>et al.</i> , 2012
UiO-66-NO <sub>2</sub>	~ 3	792	20	298	CMARIK <i>et al.</i> , 2012
UiO-66- 1,4-Nafila	~ 2,5	757	20	298	CMARIK <i>et al.</i> , 2012
UiO-66-2,5-(OMe) <sub>2</sub>	~ 3	868	20	298	CMARIK <i>et al.</i> , 2012
UiO-66	~ 0,8	1136	20	303	JASUJA <i>et al.</i> , 2013
UiO-66-DM	~ 1,2	811	20	303	JASUJA <i>et al.</i> , 2013
UiO-66	~ 6	1013	80	298	CAVKA <i>et al.</i> , 2014
UiO-66	~ 5,5	1013	80	313	CAVKA <i>et al.</i> , 2014
UiO-66	~ 4	1012	80	343	CAVKA <i>et al.</i> , 2014
UiO-66-(OH) <sub>2</sub>	~ 1	397	8	298	RADA <i>et al.</i> , 2016
UiO-66-(OH) <sub>2</sub>	~ 1,5	397	8	273	RADA <i>et al.</i> , 2016
UiO-66-(OH) <sub>2</sub> -NO <sub>2</sub>	~ 1,25	778	8	298	RADA <i>et al.</i> , 2016
UiO-66-(OH) <sub>2</sub> -NO <sub>2</sub>	~ 1,75	778	8	273	RADA <i>et al.</i> , 2016
UiO-66-NO <sub>2</sub>	~ 1,5	771	8	298	RADA <i>et al.</i> , 2016
UiO-66-NO <sub>2</sub>	~ 2,25	771	8	273	RADA <i>et al.</i> , 2016
UiO-66-NO <sub>2</sub> -(OH) <sub>2</sub>	~ 2,2	732	8	298	RADA <i>et al.</i> , 2016
UiO-66-NO <sub>2</sub> -	~ 3,2	732	8	273	RADA <i>et al.</i> , 2016

(OH)<sub>2</sub>

UiO-66-NH <sub>2</sub>	~ 4,6	1258	20	273	MOLAVI; JOUKANI; SHOJAEI, 2018
UiO-66-NH <sub>2</sub>	~ 3,5	1258	20	298	MOLAVI; JOUKANI; SHOJAEI, 2018
GMA-UiO-66	~ 5,3	965	20	273	MOLAVI; JOUKANI; SHOJAEI, 2018
GMA-UiO-66	~ 4,2	965	20	298	MOLAVI; JOUKANI; SHOJAEI, 2018
EDA-UiO-66	~ 4,3	618	20	273	MOLAVI; JOUKANI; SHOJAEI, 2018
EDA-UiO-66	~ 4	618	20	298	MOLAVI; JOUKANI; SHOJAEI, 2018
<sup>1</sup> U-1	~ 4,5	1276	30	298	AHMADIJOKANI <i>et al.</i> , 2020
<sup>1</sup> U-2	~ 3,5	879	30	298	AHMADIJOKANI <i>et al.</i> , 2020
<sup>1</sup> U-3	~ 3,3	820	30	298	AHMADIJOKANI <i>et al.</i> , 2020
<sup>2</sup> U-4	~ 3	715	30	298	AHMADIJOKANI <i>et al.</i> , 2020
<sup>3</sup> U-5	~ 3,3	788	30	298	AHMADIJOKANI <i>et al.</i> , 2020
<sup>4</sup> AU-1	~ 4,1	1145	30	298	AHMADIJOKANI <i>et al.</i> , 2020
<sup>5</sup> WU-1	~ 3,5	996	30	298	AHMADIJOKANI <i>et al.</i> , 2020
<sup>6</sup> CU-1	~ 3,8	1095	30	298	AHMADIJOKANI <i>et al.</i> , 2020
<sup>7</sup> DU-1	~ 3,1	886	30	298	AHMADIJOKANI <i>et al.</i> , 2020
UiO-66	~ 9,5	1171	100	283	YANG <i>et al.</i> , 2020

UiO-66	~ 6	1171	100	322	YANG <i>et al.</i> , 2020
UiO-66	~ 5	1171	100	359	YANG <i>et al.</i> , 2020

<sup>1</sup>U: Ativado com clorofórmio (1, 2 e 3: diferentes proporções de  $ZrCl_4$ , BDC e DMF na síntese); <sup>2</sup>Ativado com metanol; <sup>3</sup>Ativado com etanol; <sup>4</sup>Ativado com clorofórmio e exposto ao ar; <sup>5</sup>Ativado com clorofórmio e exposto a água; <sup>6</sup>Ativado com clorofórmio e exposto a clorofórmio; <sup>7</sup>Ativado com clorofórmio e exposto a DMF. GMA: Glicidil metacrilato; EDA: Etilenodiamina

Cmarick e seus colaboradores (2012) realizaram o processo de captura de metano pelo UiO-66(Zr) sintetizado com diferentes tipos de funcionalizações, conforme apresentado na Tabela 01. O UiO-66 na condição pós-síntese, após ativação por 24 h, apresentou uma área superficial BET  $1105 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$  e adsorveu  $3,5 \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1}$  de  $\text{CH}_4$ . Porém, quando submetido ao processo de funcionalização com o grupo amino ( $\text{NH}_2$ ), houve um aumento na sua área superficial, bem como na sua capacidade de adsorção,  $\sim 4 \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1}$ . Normalmente na síntese do UiO-66 utiliza-se o ácido tereftálico (BDC) como ligante (Cavka *et al.*, 2008; Cavka *et al.*, 2014), porém Jasuja e seus colaboradores (2013) utilizaram, além do BDC, o ácido 2,5-dimetil-1,4 benzenodicarboxílico (DMBDC). Os autores sintetizaram com os dois ligantes e observaram um aumento na capacidade de adsorção quando utilizaram o DMBDC, destacando a importância na escolha do ligante.

Cavka e seus colaboradores (2014) evidenciaram que além da funcionalização, a alteração da temperatura de trabalho e aumento da pressão (80 bar) podem modificar a capacidade adsorptiva do UiO-66. Os autores mostraram que, mesmo com uma área superficial BET próxima, quando a pressão de 80 bar é analisada em diferentes temperaturas, a saber, 298, 313 e 343 K, tem-se a diminuição da capacidade de adsorção de metano para a maior temperatura. Geralmente o aumento da pressão leva ao aumento da capacidade de adsorção, conforme observado na comparação entre os trabalhos de Cavka e seus colaboradores (2014) com o de Cmarick e seus colaboradores (2012), onde tem-se  $6 \text{ mmol} \cdot \text{g}^{-1}$  a 80 bar (298 K) e  $3,5 \text{ mmol} \cdot \text{g}^{-1}$  a 20 bar (298 K), respectivamente. Rada e seus colaboradores (2016), diferente de Cavka e seus colaboradores (2014), trabalharam com uma pressão muito inferior a 80 bar (8 bar), 2 temperaturas distintas 273 K e 298 K e funcionalização com um grupo funcional ( $\text{NO}_2$  ou  $(\text{OH})_2$ ) ou dois. Os resultados apresentados pelos autores mostram que a funcionalização com dois grupos, a saber,  $\text{NO}_2$  seguida por  $(\text{OH})_2$ , embora apresentem as menores áreas específicas, foram os

que mais se destacaram em relação à capacidade de adsorção de  $\text{CH}_4$ , para a menor temperatura de trabalho, 273 K (Tabela 01).

Molavi, Joukani e Shojaei (2018) avaliaram não somente a influência do processo de funcionalização sobre a capacidade de adsorção, mas também da temperatura, tal como Rada e seus colaboradores (2016). Os autores funcionalizaram o MOF com glicidil metacrilato (GMA), etilenodiamina (EDA) e  $\text{NH}_2$ . Além disso, utilizaram as temperaturas de 273 e 289 K, a uma pressão superior à utilizada por Rada e seus colaboradores (2016), 20 bar. Analisando a Tabela 01 é possível identificar que o maior resultado de adsorção de  $\text{CH}_4$  está atribuído ao UiO-66 funcionalizado com GMA, analisado a 273 K.

Diferente dos autores anteriores, Ahmadijokani e seus colaboradores (2020) realizaram envelhecimentos variados com o UiO-66(Zr) pelo período de 1 ano. O objetivo deste estudo foi verificar a estabilidade das estruturas, mas eles também mostraram a influência do processo de envelhecimento na capacidade de adsorção do material (Tabela 01). Dentre as ativações realizadas, o UiO-66 ativado com clorofórmio, razão 1:1:1 de  $\text{ZrCl}_4$ , BDC e DMF, foi o que apresentou a maior área superficial BET e melhor capacidade de adsorção,  $\sim 4,5 \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1}$ .

Yang e seus colaboradores (2020), tal como Cavka e seus colaboradores (2014), trabalharam com o UiO-66 na condição pós-síntese, sem modificação, com uma elevada pressão (100 bar) e diferentes temperaturas de trabalho. As estruturas apresentaram a mesma área superficial, mas o diferencial que auxiliou na maior captação de  $\text{CH}_4$  pelo UiO-66 foi a menor temperatura de trabalho (273 K).

Os parâmetros de temperatura e pressão são muito importantes para as análises de adsorção. Todavia, os trabalhos apresentados indicam que a diminuição da temperatura promove o aumento da capacidade de adsorção, como observado pelos autores que avaliaram a influência da temperatura. Já o decréscimo da pressão de trabalho leva a uma menor capacidade de adsorção, que pode ser melhorada por meio de modificações, como a funcionalização. Dentre os resultados apresentados na Tabela 01, a maior capacidade de adsorção está atribuída ao trabalho de Yang e seus colaboradores (2020),  $\sim 9,5 \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1}$ , porém a uma pressão elevadíssima. Essa estrutura poderia ser aplicada para a captação de metano existente nos poços de petróleo, dada a elevada pressão de trabalho suportada

(KANG *et al.*, 2019).

Já dentre as funcionalizações, pode se dizer que a realizada por Molavi, Joukani e Shojaei (2018), com glicidil metacrilato (GMA), foi a que mais se destacou, promovendo  $\sim 5,3 \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1}$  de capacidade de adsorção de  $\text{CH}_4$  pelo MOF. Avaliando de uma forma geral, as pressões mais baixas, apresentadas no trabalho de Rada e seus colaboradores (2016), são um pouco mais próximas de nossa realidade. Neste trabalho pode-se perceber a eficiência da funcionalização com os grupos funcionais  $\text{NO}_2$  e  $(\text{OH})_2$  em baixa temperatura, provendo uma capacidade de adsorção de  $\sim 3,2 \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1}$ .

## CONSIDERAÇÕES FINAIS

Como demonstrado neste artigo, essa nova classe de materiais híbridos vem ganhando um grande destaque na captura de gases nocivos presentes no meio ambiente, tal como o metano. Por meio da análise de referências, pode-se inferir as seguintes observações: 1) a faixa de pressão encontrada para a adsorção com o UiO-66 foi de 20 a 80 bar (298 K), apresentando aumento de até 171,4%; 2) a faixa de temperatura encontrada para a adsorção foi de 298 a 343 K (80 bar), com a diminuição média de 33,4 % com o aumento da temperatura; e 3) a funcionalização com os grupos  $\text{NO}_2$  e  $(\text{OH})_2$  aumentaram a adsorção. Além disso, devido majoritariamente à elevada área superficial, esses materiais híbridos conseguem adsorver grandes quantidades do gás desejado em suas camadas porosas e assim mitigar as ações antropogênicas no meio ambiente.

## AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem à Instituição de ensino (UFRJ), às agências de fomento (CNPq, Capes e Faperj) e aos bancos de dados disponíveis na rede.

## REFERÊNCIAS

- AHMADIJOKANI, F.; AHMADIPOUYA, S.; MOLAVI, H.; REZAKAZEMI, M.; AMINABHAVI, T.M.; ARJMAND, M. Impact of scale, activation solvents, and aged conditions on gas adsorption properties of UiO-66. **Journal Of Environmental Management**, v. 274, p. 111155, 2020.
- BIMBO, N.; SMITH, J.P.; AGGARWAL, H.; PHYSICK, A.J.; PUGSLEY, A.; BARBOUR, L.J.; TING, V.P.; MAYS, T.J. Kinetics and enthalpies of methane adsorption in microporous materials AX-21, MIL-101 (Cr) and TE7. **Chemical Engineering Research And Design**, v. 169, p. 153-164, 2021.
- BLAY, V; BOBADILLA, L.F.; GARCÍA, A.C. **Zeolites and Metal-Organic Frameworks: from lab to industry**. Amsterdã: Amsterdam University Press, 2018. 360 p.
- CAVKA, J.H.; GRANDE, C.A.; MONDINO, G.; BLOM, R. High Pressure Adsorption of CO<sub>2</sub> and CH<sub>4</sub> on Zr-MOFs. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, v. 53, n. 40, p. 15500-15507, 2014.
- CAVKA, J. H.; JAKOBSEN, S.; OLSBYE, U.; GUILLOU, N.; LAMBERTI, C.; BORDIGA, S.; LILLERUD, K.P. A New Zirconium Inorganic Building Brick Forming Metal Organic Frameworks with Exceptional Stability. **Journal Of The American Chemical Society**, v. 130, n. 42, p. 13850-13851, 2008.
- CMARIK, G.E.; KIM, M.; COHEN, S.M.; WALTON, K.S. Tuning the Adsorption Properties of UiO-66 via Ligand Functionalization. **Langmuir**, v. 28, n. 44, p. 15606-15613, 2012.
- DAMASIO, K. **Emissões de gases estufa aumentam no Brasil – atividades rurais lideram**. Disponível em: <https://www.nationalgeographicbrasil.com/meio-ambiente/2020/11/emissoes-de-gases-estufa-aumenta-no-brasil-atividades-rurais-lideram>. Acesso em: 25 maio 2021.
- FEARNSIDE, P. M. As hidrelétricas de Belo Monte e Altamira (Babaquara) como fontes de gases de efeito estufa. **Novos Cadernos Naea**, v. 12, n. 2, p. 5-56, 2009.
- GIODA, A. Comparação dos níveis de poluentes emitidos pelos diferentes combustíveis utilizados para cocção e sua influência no aquecimento global. **Química Nova**, v. 41, p. 839-848, 2018.
- GLOBAL MONITORING LABORATORY, NOAA. Global CH<sub>4</sub> Monthly Means. Acesso em: 23 jul 2021. Disponível em: [https://gml.noaa.gov/ccgg/trends\\_ch4/](https://gml.noaa.gov/ccgg/trends_ch4/)
- MIRANDA, J.L.; MOURA, L.C.; OLIVEIRA, S.S.A. Síntese e caracterização estrutural de redes metal-orgânica (mofs). In: AZEVEDO, Érica de Melo (ed.). **Química de Coordenação**. Curitiba: Bagai, 2021, p. 93-104.
- KANG, M.; MAUZERALL, D.L.; MA, D.Z.; CELIA, Michael A.. Reducing methane emissions from abandoned oil and gas wells: strategies and costs. **Energy Policy**, v. 132, p. 594-601, 2019.
- KAZEMI, S.; SAFARIFARD, V. Carbon dioxide capture in MOFs: the effect of ligand

functionalization. **Polyhedron**, v. 154, p. 236-251, 2018. Elsevier BV.

MOLAVI, H.; JOUKANI, F.A.; SHOJAEI, A. Ethylenediamine Grafting to Functionalized NH<sub>2</sub>-UiO-66 Using Green Aza-Michael Addition Reaction to Improve CO<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub> Adsorption Selectivity. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, v. 57, n. 20, p. 7030-7039, 2018.

OLAJIRE, A.A. Synthesis chemistry of metal-organic frameworks for CO<sub>2</sub> capture and conversion for sustainable energy future. **Renew. Sustain. Energy Rev.**, v. 92, p. 570-607, 2018.

PAINEL INTERGOVERNAMENTAL SOBRE mudanças climáticas. Aquecimento global de 1,5 °C, **Relatório especial do IPCC**, 2019. Disponível em: <https://www.ipcc.ch/site/assets/uploads/2019/07/SPM-Portuguese-version.pdf>. Acesso em: 22 maio 2021.

PHILIPPE, F.-X.; NICKS, B. Review on greenhouse gas emissions from pig houses: production of carbon dioxide, methane and nitrous oxide by animals and manure. **Agriculture, Ecosystems & Environment**, v. 199, p. 10-25, 2015.

PROCLIMA. **Gases do Efeito Estufa**: gases do efeito estufa e fontes de emissão. Gases do Efeito Estufa e Fontes de Emissão. Disponível em: <https://cetesb.sp.gov.br/proclima/gases-do-efeito-estufa/>. Acesso em: 20 maio 2021.

RADA, Z.H.; ABID, H.R.; SHANG, J.; SUN, H.; HE, Y.; WEBLEY, P.; LIU, S.; WANG, S. Functionalized UiO-66 by Single and Binary (OH)<sub>2</sub> and NO<sub>2</sub> Groups for Uptake of CO<sub>2</sub> and CH<sub>4</sub>. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, v. 55, n. 29, p. 7924-7932, 2016.

SZCZĘŚNIAK, B.; CHOMA, J. Graphene-containing microporous composites for selective CO<sub>2</sub> adsorption. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 292, p. 109761, 2020

SAMOKHVALOV, A. **Adsorption on Mesoporous Metal-Organic Frameworks in Solution for Clean Energy**. Estados Unidos: Crc Press, 2017. p. 244.

WOODLIFFE, J.L.; FERRARI, R.S.; AHMED, I.; LAYBOURN, A. Evaluating the purification and activation of metal-organic frameworks from a technical and circular economy perspective. **Coord. Chem. Rev.**, v. 428, p. 213578, 2021.

YANG, X.; ARAMI-NIYA, A.; LYU, J.; GUO, Xi. Net, Excess, and Absolute Adsorption of N<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub>, and CO<sub>2</sub> on Metal-Organic Frameworks of ZIF-8, MIL-101(Cr), and UiO-66 at 282–361 K and up to 12 MPa. **Journal Of Chemical & Engineering Data**, v. 66, n. 1, p. 404-414, 2020.