



**instituto de química**  
Universidade Federal do Rio de Janeiro



Universidade Federal do Rio de Janeiro  
Centro de Ciências da Matemática e Natureza  
Instituto de Química

João Mario Brito Neto

Estudo da Avaliação do Ciclo de Vida da  
Produção dos Compostos Híbridos Metal-  
Orgânicos [MIL-101(Cr), MIL-53(Al) e UiO-  
66(Zr)]

Rio de Janeiro  
2022

# **Estudo da Avaliação do Ciclo de Vida na Produção dos Compostos Híbridos Metal-Orgânicos [MIL-101(Cr), MIL-53(Al) e UiO-66(Zr)]**

*João Mario Brito Neto*

Projeto Final de Curso submetido ao Corpo Docente do Instituto de Química, da Universidade Federal do Rio de Janeiro, como parte dos requisitos necessários à obtenção do título de Bacharel em Química, com Atribuições Tecnológicas.

Aprovado em 04 de agosto de 2022, por:

---

PQ. Dejair de Pontes Sousa, M.Sc.  
COPPE, Universidade Federal do Rio de Janeiro

---

Profa. Priscila Tamiasso Martinhon, Dra.  
Instituto de Química, Universidade Federal do Rio de Janeiro

---

PQ. Suzane de Sant'Ana Oliveira, Dra.  
Instituto de Química, Universidade Federal do Rio de Janeiro

Rio de Janeiro

2022

Neto, João Mario Brito.

Estudo da Avaliação do Ciclo de Vida da Produção dos Compostos Híbridos Metal-  
Orgânicos [MIL-101(Cr), MIL-53(Al) e UiO-66(Zr)]

João Mario Brito Neto. -- Rio de Janeiro: UFRJ/IQ, 2022.

88 f.

Projeto Final de Curso – Universidade Federal do Rio de Janeiro, Instituto de Química,  
Rio de Janeiro, 2022.

Orientador: Jussara Lopes de Miranda.

1- MOFs. 2- ACV. 3- Impacto Ambiental. 4-Projeto Final de Curso (Graduação – IQ/UFRJ).

Jussara Lopes de Miranda. I. Título.

Aos meus pais.

Ao Pedro.

À Camila.

## AGRADECIMENTOS

Um agradecimento especial aos meus pais, por todo incentivo, carinho, zelo e conselhos ao longo desta caminhada, sem vocês, esta conquista não seria possível.

Ao meu irmão pela compreensão e conselhos em todos os momentos.

A Camila, por todo amor, companheirismo e compreensão, em todos os momentos desta caminhada.

Aos integrantes do grupo LACQUA (Laboratório de Catálise e Química Ambiental), em especial à Suzane de Sant'Ana Oliveira.

A professora Luiza Cristina de Moura, pelo incentivo, dedicação e paciência em todos os momentos que precisei.

Em especial, a professora Jussara Lopes de Miranda, pelas oportunidades, conselhos, ensinamentos e incentivos.

Aos professores e alunos do laboratório de Sistemas Avançados de Gestão de Produção (SAGE - COPPE/UFRJ), especialmente o doutorando Dejair de Pontes Souza, pela instrução e colaboração no desenvolvimento deste projeto.

Ao Programa de Recursos Humanos - Químico do Petróleo e Biocombustíveis - PRH-20 pela concessão da bolsa.

Aos professores, funcionários e colegas do curso de Graduação de Química com Atribuições Tecnológicas do Instituto de Química, da UFRJ, que tenham contribuído direta ou indiretamente para o sucesso e conclusão do presente trabalho.

Muito Obrigado !!!

Resumo do Projeto Final apresentado ao Instituto de Química como parte dos requisitos necessários para conclusão do curso de Química, Química – Atribuições Tecnológicas

**Estudo da Avaliação do Ciclo de Vida na Produção dos Compostos Híbridos  
Metal-Orgânicos [MIL-101(Cr), MIL-53(Al) e UiO-66(Zr)]**

**João Mario Brito Neto**

**Agosto de 2022**

Profa. Jussara Lopes de Miranda, Dra., departamento de Química Inorgânica, Instituto de Química - IQ/UFRJ

Profa. Luiza Cristina de Moura, Dra., departamento de Química Inorgânica, Instituto de Química - IQ/UFRJ

A avaliação de ciclo de vida (ACV) é uma análise holística que abrange diversos setores da cadeia de produção acerca dos impactos ambientais. Este procedimento é bastante utilizado para comparar a viabilidade técnica de projetos, considerando os potenciais impactos ambientais, tais como: mudança climática, toxicidade humana, depleção metálica, depleção de água, depleção de ozônio, formação de material particulado e ecotoxicidade de água doce. Aplicado no desenvolvimento tecnológico, com o objetivo de reduzir de impactos econômicos e ambientais em processos industriais, é possível reduzir o elevado custo de síntese, alto impacto ambiental e consumo energético dos *MOFs* (*Metal Organics Frameworks*), uma nova classe de estruturas híbridas de alta porosidade e vasta aplicação, como: *drug delivery*, catálise, supercapacitores, eletrodos, *bioshield* e entre outros. A partir da ACV foi observado que os solventes da etapa de ativação, são as principais fontes de impacto ambiental na produção dos MOFs MIL-101(Cr) e MIL-53(Al) que empregam DMF (N,N Dimetilformamida). Assim, pode-se reduzir em torno de 45% do seu consumo melhorando seu desempenho ambiental. Além disso, é observado a influência da produção de solvente, mesmo por rota bioquímica, como o etanol, produzido a partir da cana de açúcar, que gerou alto impacto no Esgotamento de Água (96%) e Ocupação de Terra Agricultável (90,1%). Outra contribuição é observada com a redução do tempo de síntese, de 72 h para 24 h, reduz o consumo de energia elétrica em 66,67%, contribuindo não apenas com a redução de fatores de impacto como Formação de material particulado, mas também em 13,95% do custo associado à produção. Já o UiO-66(Zr) apresentou alto impacto associado ao beneficiamento do zircônio, devido a Contração Lantanídica, que torna o processo de separação mais custoso e ambientalmente impactante por causa da presença do Háfnio. Pode-se constatar através desses estudos de caso, que a ACV é uma ferramenta abrangente que facilita a compreensão da origem dos impactos e como mitigá-los em diferentes frentes de pesquisa em conjunto com a possibilidade de tornar o produto competitivo do ponto de vista do mercado.

## LISTA DE FIGURAS

Figura 1: Matriz Elétrica Brasileira (Soares <i>et al.</i> , 2020).....	1
Figura 2: Matriz Elétrica Mundial (IEA, 2021).....	3
Figura 3: Representação da cadeia produtiva, economia circular, como apresentada em uma Avaliação de Ciclo de Vida. Fonte: Autoria própria. ....	5
Figura 4. Representação esquemática da estrutura da ACV. Fonte: Adaptado da norma ABNT NBR <i>ISO</i> 14040.....	6
Figura 5: Representação esquemática das fronteiras segundo a <i>ISO</i> 14041.....	6
Figura 6. Representação esquemática dos principais produtos possíveis de alto valor agregado pela conversão de CO <sub>2</sub> . Fonte: Autoria própria.....	14
Figura 7: Principais metodologias de síntese dos <i>MOFs</i> .....	18
Figura 8: Unidade básica de construção e estrutura cristalina do MIL-101 (Cr) (Hong <i>et al.</i> , 2009).....	19
Figura 9: Representação das etapas de Ativação do MIL-53(Al). Adaptado de LOISEAU <i>et al.</i> , (2004). ....	21
Figura 10: Representação esquemática do cluster de Zr <sub>6</sub> O <sub>4</sub> (OH) <sub>4</sub> indicando as pontes com o ácido tereftálico a fim de formar a SBU do UiO-66. Adaptado de (Cavka <i>et al.</i> , 2008.....	22
Figura 11: Esquema das etapas experimentais desenvolvidas neste estudo.....	23
Figura 12: Esquema das etapas experimentais de uma síntese solvotérmica (Lee <i>et al.</i> , 2013).....	23
Figura 13: Diagrama do processo realizado no Método 2, considerando a redução de solventes de ativação, o reciclo do Al e do solvente. ....	27
Figura 14: Diagrama de processo simplificado adotado para o Método 2 do MIL-101(Cr).....	27
Figura 15: Diagrama de processo que foi empregado na síntese do UiO-66(Zr).....	28
Figura 16: Difratoograma do MIL-53(Al) apresentando os picos bem definidos e característicos da morfologia MIL-53(Al)lt. ....	33

Figura 17: Difrátogramas do MIL-53(Al) apresentando picos definidos e característicos à morfologia desta estrutura. (Adaptado de Abreu et al., 2016).....	33
Figura 18: Espectro de absorção no infravermelho das seguintes metodologias: 1A (72 h), 1B (24 h) e o 2(reciclo de solvente e de Al).....	34
Figura 19: Representação da ligação em ponte do grupo hidróxido do ácido tereftálico com o centro metálico de Alumínio. ....	35
Figura 20: Análise termogravimétrica do MIL-53(Al).....	36
Figura 21: Análise termogravimétrica da decomposição do MIL-53(Al).....	36
Figura 22: Análise de DRX confirmando a Cristalinidade do MIL-101(Cr). ....	37
Figura 23: Espectro de Absorção do Infravermelho do MIL-101(Cr). ....	38
Figura 24: Análise Termogravimétrica do MIL-101(Cr). ....	39
Figura 25: Difrátograma do Método 1 realizado em laboratório e indicando os mesmos picos observados por Cavka <i>et. al.</i> (2008) e Leite <i>et. al.</i> (2013).....	40
Figura 26: Espectro de absorção no infravermelho do UiO-66(Zr). ....	41
Figura 27: Análise Termogravimétrica demonstrando os resíduos retidos no MOF. ....	42
Figura 27:Gráfico que ilustra a baixa relação kgCO <sub>2</sub> /kWh do Brasil em comparação com outras economias ( <i>Our World in Data</i> , 2022).....	48
Figura 28: Resultado Normalizado para a ACV do MIL-53(Al) segundo o Método 1A e Método 1B.....	68
Figura 29: Gráfico que corresponde ao percentual de participação dos itens de inventário para a síntese do MIL-53(Al) Método 1A.....	70
Figura 30: Gráfico normalizado da ACV realizado comparando os Métodos 1B e 2.....	72
Figura 31: Resultados de participação dos itens de inventário associado a produção de MIL-101(Cr).....	73
Figura 32: Gráfico normalizado dos resultados da ACV para o UiO-66(Zr), comparando os Métodos 1 e 2.....	75
Figura 33: Gráficos do percentual de participação dos itens de inventário na síntese do UiO-66(Zr). ....	76



## LISTA DE TABELAS

Tabela 1: Relação dos fatores de impacto, suas funções e unidades.....	8
Tabela 2: Correlação entre sistemas, a matéria-prima, fatores de impacto e sua origem.....	12
Tabela 3: Inventário para a ACV do MIL-53(Al) relacionando os Métodos 1A, Método 1B e o Método 2, com os itens e a categoria que representam no sistema produtivo. ...	28
Tabela 4: Dados do inventário para a ACV do MIL-101(Cr) relacionando os itens segundo as metodologias consideradas e a categoria que representa. ....	29
Tabela 5: Dados do inventário para a ACV do UiO-66(Zr) relacionando os itens segundo as metodologias consideradas e sua categoria. ....	29
Tabela 6: Classe dos itens presente no inventário submetidos a análise de sensibilidade.....	30
Tabela 7: Dados de custo obtidos da Sigma Aldrich e ANEEL.....	31
Tabela 8: Resultados da AICV para o Método 1A e Método 1B.....	43
Tabela 9: Apresenta os resultados de AICV comparando o Método 1A com o Método 2.....	44
Tabela 10: Apresenta o resultado da AICV para o MIL-101(Cr) diferenciando os Métodos 1 e 2. ....	45
Tabela 11: Resultado da AICV para o UiO-66(Zr), correlacionando os Métodos 1 e 2.....	46
Tabela 12: Resultado da análise de sensibilidade para o MIL-53(Al). ....	52
Tabela 13: Resultado da análise de sensibilidade para o MIL-101(Cr). ....	53
Tabela 14: Resultado da análise de sensibilidade para o UiO-66(Zr). ....	54
Tabela 15: Avaliação de custos da produção de 1 kg do MIL-53(Al). ....	55
Tabela 16: Avaliação econômica da produção de 1 kg de MIL-101(Cr). ....	56
Tabela 17: Avaliação econômica da produção de 1 kg de UiO-66 (Zr).....	56

## LISTA DE SIGLAS

ABE – Acetona-Butanol-Etanol  
ACV – Avaliação de Ciclo de Vida  
ANEEL – Agência Nacional de Energia Elétrica  
BDC – Ácido benzeno 1,4-dicarboxílico  
CCS – *Carbon Capture and Storage*  
CCUS – *Carbon Capture, Use and Storage*  
CPO – *Coordination Polymer of Oslo*  
COP - Conferência das Partes  
DCB - Diclorobenzeno  
DMF – N,N-Dimetilformamida  
DRX – Difração de Raios X  
FT-IR – *Fourier-transform infrared spectroscopy*  
GEE – Gás do Efeito Estufa  
IPCC – *Intergovernmental Panel on Climate Change*  
IV – Infravermelho  
MDEA - Metildietanolamina  
MEA - Monoetanolamina  
MIL – *Matériel L'Institut Lavoisier*  
MIL-53HT – *MIL-53 high temperature*  
MIL-53LT – *MIL-53 low temperature*  
MMM – Membrana de Matriz Mista  
MOF – *Metal Organic Frameworks*  
PM10 – *Particulate Material 10*  
PM2.5 *Particulate Material 2,5*  
SBU – *Secondary Building Units*  
TGA – Termogravimétrica  
UiO – *University of Oslo*

## SUMÁRIO

CAPÍTULO 1 – INTRODUÇÃO .....	1
1.2 Objetivo Geral .....	4
1.3 Objetivos Específicos .....	4
CAPÍTULO 2 - REVISÃO TEÓRICA .....	5
2.2 Relevância da Avaliação do Ciclo de Vida no Contexto Ambiental para o Setor de Petróleo, Gás e Biocombustíveis .....	9
CAPÍTULO 3 – PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL .....	23
3.1 Obtenção de Estruturas Metal-Orgânicas – Síntese e Caracterização .....	23
3.1.1 Métodos de Síntese de MIL-53(Al): .....	23
3.1.2. Método de Síntese de MIL-101(Cr):.....	24
3.1.3 Método de Síntese de UiO-66(Zr):.....	24
3.1.4 Caracterização das Estruturas Metal-Orgânicas .....	25
3.2 Método de Avaliação de Ciclo de Vida .....	25
3.2.2 Fase 1: Definição de Objetivos e Escopo .....	26
3.2.3 Fase 2: Análise de Inventário do Ciclo de Vida .....	28
3.2.4 Fase 3: Avaliação do Impacto do Ciclo de Vida .....	30
3.2.5 Análise de Sensibilidade .....	30
3.2.6 Análise Preliminar de Custos dos Insumos .....	31
3.2.7. Fase 4: Interpretação .....	32
CAPÍTULO 4 - RESULTADOS E DISCUSSÕES.....	32
4.1 Obtenção dos MOFs e Caracterização.....	32
4.1.1 Síntese e Caracterização do MIL-53(Al).....	32
4.1.2 Síntese e Caracterização do MIL-101(Cr).....	37
4.1.3 Síntese e Caracterização do UiO-66(Zr).....	39
4.2 Análise do Ciclo de Vida dos MOFs.....	42
4.2.1 MIL-53(Al).....	42
4.2.2 MIL-101 (Cr).....	44
4.2.3 UiO-66(Zr).....	45
4.3 Análise Comparativa entre os MOFs .....	47
4.3.1 Impacto do Consumo Elétrico.....	47

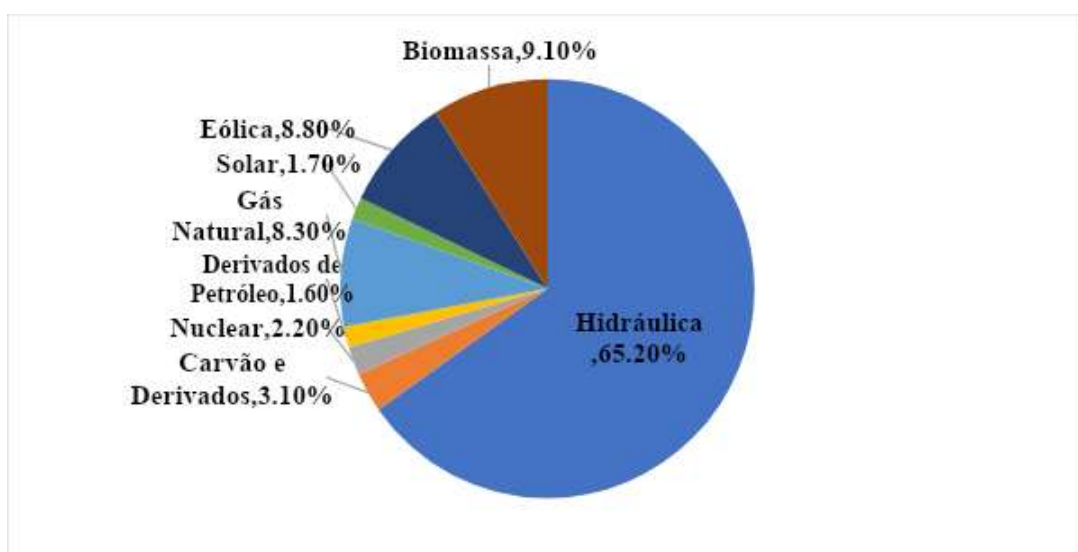
4.3.2 Impacto dos Reagentes.....	48
4.3.3 Impacto dos Solventes.....	49
4.4 Análise de Sensibilidade .....	51
4.5 Análise Preliminar de Custos dos Insumos .....	54
CAPÍTULO 5 – CONCLUSÃO .....	58
5.1 Conclusão.....	58
5.2 Perspectivas Futuras e Propostas .....	59
5.3 Referências Bibliográficas .....	60
ANEXO .....	67
MIL-53(Al).....	67
MIL-101(Cr).....	72
UiO-66(Zr) .....	74

## CAPÍTULO 1 – INTRODUÇÃO

A partir deste capítulo introdutório será exposta toda a contextualização fundamental ao desenvolvimento deste projeto. Iniciando pelas mudanças climáticas e as evidências ambientais de como os impactos ao meio ambiente gerados no Antropoceno. Além disso, o prelúdio do interesse deste trabalho de conclusão na Avaliação de Ciclo de Vida para a síntese de MOFs de baixo impacto, assim como a definição dos objetivos gerais e específicos.

### 1.1 Contexto Ambiental Atual

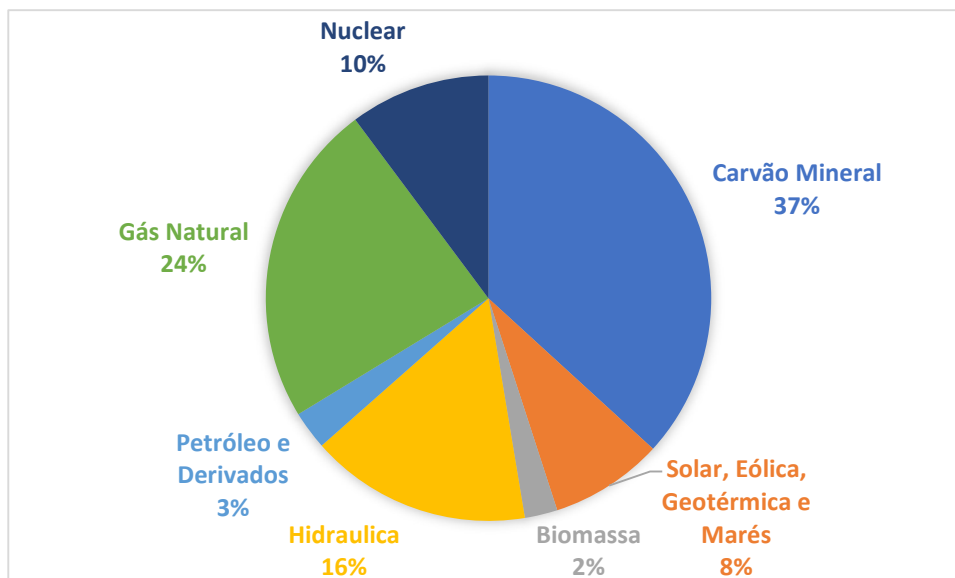
A estimativa do Painel Intergovernamental sobre Mudança Climática (do inglês: *Intergovernmental Panel on Climate Change - IPCC*) mostra que as emissões de CO<sub>2</sub> alcançaram a concentração atmosférica de 412,5 ppm, que é provavelmente a mesma concentração de CO<sub>2</sub> da Era do Plioceno, entre 2,6 e 5,3 milhões de anos atrás (*IPCC*, 2021). No Brasil, as alterações climáticas são perceptíveis pela alteração do regime de chuvas influenciando na produção de energia elétrica, onde 65,3% é oriunda de usinas hidráulicas, Figura 1. A redução do nível das barragens demanda a ativação de termelétricas a gás natural ou diesel, que são muito mais impactantes ao meio ambiente, uma vez que seu impacto ambiental não se resume a região em que se encontram, mas à nível global associado à emissão de Gases de Efeito Estufa - GEE (*Iyer et al.*, 2020).



**Figura 1:** Matriz Elétrica Brasileira (*Soares et al.*, 2020).

Assim, diversas estimativas acerca do aumento da temperatura média global nos próximos anos demandam uma política de emissão zero de carbono, também chamado de *net zero*. Em 2021, na Reunião das Nações Unidas sobre as Mudanças Climáticas, foi realizada a 26ª Conferência das Partes - COP 26, onde diversos países lançaram a meta de redução zero até 2060, através de políticas de incentivo fiscal, adaptação de termelétricas à carvão para gás natural e o desenvolvimento de outras energias renováveis, embora, segundo Höhne *et al.*, (2021), se as promessas anunciadas na reunião da COP 26 forem implementadas, as temperaturas ainda deverão subir 2,4°C até 2100, bem acima da meta de 1,5°C acordada na cúpula do clima de 2015 em Paris.

Segundo a *Our World in Data* (2016) o impacto global das emissões de GEE pode ser dividido em quatro grandes setores, onde a energia é de vital importância para o controle das emissões de carbono, uma vez que ele domina cerca de 73,2% das emissões globais, subdividido em 16,2% para queima de combustíveis em transporte, 17,5% energia consumida na construção e 24,2% consumida na indústria. Assim, ao se observar que a matriz energética mundial é predominantemente fóssil (Figura 2) a transição energética para fontes renováveis e de baixo impacto é um processo assimétrico e de longo prazo que depende das características climáticas de cada país, de sua biodiversidade e da matéria-prima disponível, da redução dos custos das tecnologias de geração e armazenamento, da definição de metas de descarbonização, associadas ao aumento de crédito e outros incentivos dos governos e do sistema financeiro global para mitigação de poluição e das mudanças climáticas por meio do fortalecimento das energias renováveis, ao mesmo tempo que a demanda global de energia, em função do aumento da população e do Produto Interno Bruto - PIB - acrescentam ainda mais empecilhos no processo (*Global Commission on the Geopolitics of Energy Transformation*, 2019).



**Figura 2:** Matriz Elétrica Mundial (IEA, 2021).

Os *trade offs* ambientais e econômicos presentes na transição energética e nos diversos processos industriais são analisados através de uma Avaliação do Ciclo de Vida (ACV), que é uma ferramenta holística de quantificação de impactos ambientais, com a função de facilitar a tomada de decisão, mitigar impactos ambientais, *marketing*, desenvolvimento tecnológico e entre outros (Guinée *et al.*, 2011). Projetos com o objetivo de reduzir o impacto ambiental são constantemente analisados pela ACV. Por exemplo, a diferença de impacto no cultivo de milho e cana de açúcar para produção de etanol, a diferença de impacto entre o biodiesel e óleo vegetal hidrotratado, processos de Captura, Uso e Estocagem de Carbono (do inglês: *Carbon Capture, Use and Storage - CCUS*) ou Captura e Estocagem de Carbono (do inglês: *Carbon Capture and Storage - CCS*), carro elétrico *versus* biocombustíveis, comparações que fornecem informações quanto ao impacto do resíduo gerado, das emissões, danos ambientais e a saúde humana, assim como o custo de produção podem ser desenvolvidos a fim de facilitar a tomada de decisão a baixo custo e impacto ambiental (Scadifi *et al.*, 2019).

Devido à ampla área de aplicação, a ACV foi empregada para as Estruturas Metal-Orgânicas (do inglês: *Metal-Organic Frameworks - MOFs*), que são estruturas híbridas orgânico-inorgânicas, que apresentam alta estabilidade térmica e em meio aquoso, alta área superficial e a possibilidade de racionalização do *design* poroso (Lee *et al.*, 2013). Assim, devido à variabilidade estrutural apresentam diversas aplicações com interesse de mercado, com destaque a capacidade de captura de gases, carreamento de fármacos e a catálise. Contudo, eles apresentam um alto impacto ambiental associado a sua produção. Assim, com o propósito de reconhecer as principais fontes de impacto e mitigá-los, além

da possibilidade de redução dos custos de produção, foi realizado a ACV Atribucional utilizando o ReCiPe Midpoint H/w para avaliação dos impactos ambientais e a base de dados da Ecoinvent v3.5, inseridos no software UMBERTO LCA+ para os MOFs MIL-53(Al), MIL-101(Cr) e UiO-66(Zr), já sintetizados pelo grupo LACQUA.

## **1.2 Objetivo Geral**

Este trabalho tem como objetivo principal o estudo da Avaliação do Ciclo de Vida para o processo de síntese solvotérmico dos MOFs: MIL-101(Cr), MIL-53(Al) e UiO-66(Zr), a fim de verificar os potenciais impactos ambientais e a redução de custos.

## **1.3 Objetivos Específicos**

1. Realizar uma Avaliação de Ciclo de Vida (ACV) Atribucional utilizando o método ReCiPe Midpoint H/w e a base de dados da EcoInvent v3.5<sup>®</sup> no programa UMBERTO LCA+, a fim de determinar os principais impactos ambientais do Ciclo de Vida da produção de MOFs;
2. Comparar os impactos ambientais entre diferentes metodologias para os MOFs selecionados;
3. Realizar uma Análise exploratória de custos de produção dos MOFs;
4. Realizar uma Análise de Sensibilidade Ambiental.
5. Verificar a viabilidade da produção em alta escala dos MOFs, com base nos resultados de ACV.

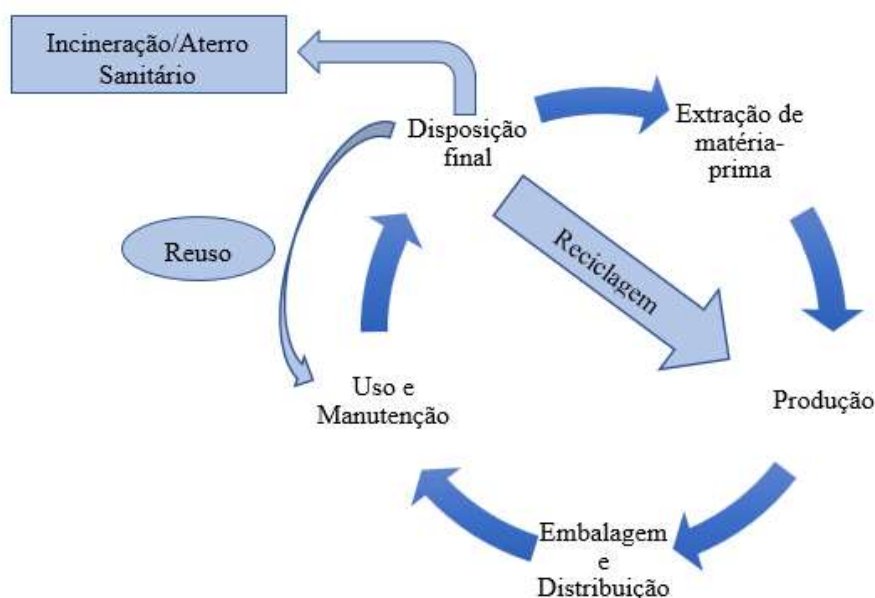


## CAPÍTULO 2 - REVISÃO TEÓRICA

Neste capítulo será evidenciado a base teórica da Avaliação de Ciclo de Vida, assim como suas principais aplicações, principalmente, para o desenvolvimento tecnológico e de produtos de baixo impacto ambiental. Em seguida, será correlacionado ao desenvolvimento teórico dos MOFs MIL-101(Cr), MIL-53(Al) e UiO-66(Zr) e a necessidade do desenvolvimento de suas sínteses com o potencial de mercado que apresentam.

### 2.1 Conceituação da Avaliação do Ciclo de Vida e sua Importância

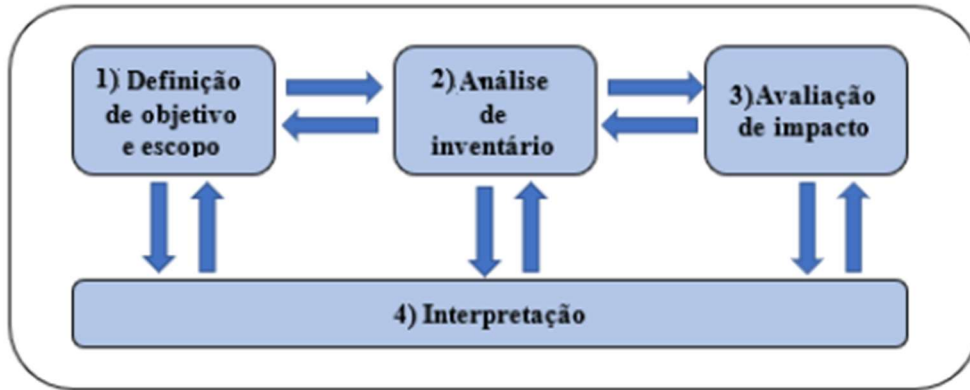
A ACV é uma metodologia de estudo padronizada para avaliar o impacto ambiental gerado por produtos e processos. A análise não consiste apenas em avaliar a cadeia produtiva, mas sim, realizar um estudo holístico sobre as diversas etapas e destinos de um produto, isto é, analisando desde a extração de matérias-primas, o processo de produção, a comercialização, o transporte envolvido em cada etapa e a destinação final (Guinée *et al.*, 2011), a qual visa formar uma economia circular, como indicado na Figura 3.



**Figura 3:** Representação da cadeia produtiva, economia circular, como apresentada em uma Avaliação de Ciclo de Vida. Fonte: Autoria própria.

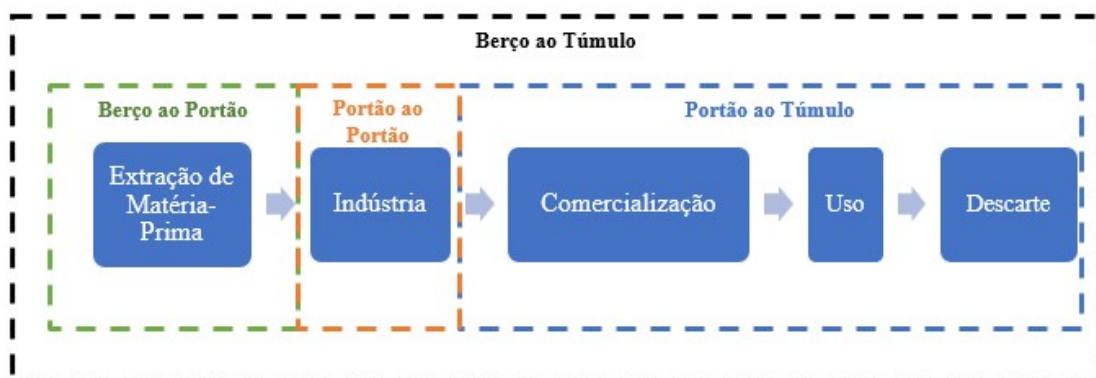
A avaliação de ciclo de vida é uma ferramenta capaz de descrever todo o processo cíclico de produção em um diagrama de inventários e processos, que se desenvolvem seguindo as quatro fases regulamentadas pela Norma Brasileira (NBR), da Organização

Internacional de Normatização (do inglês: *International Organization for Standardization – ISO*) 14040. A NBR ISO 14040 descreve como construir, produzir e apresentar os resultados de uma avaliação de ciclo de vida, como explicitado na Figura 4.



**Figura 4.** Representação esquemática da estrutura da ACV. Fonte: Adaptado da norma ABNT NBR ISO 14040.

A Figura 4 apresenta as fases da ACV, onde na etapa 1, objetivo e escopo, define-se os objetivos do projeto, como: proposta do estudo, público-alvo e unidade funcional. Nesta etapa definem-se as fronteiras do projeto, de acordo com a ISO 14041, como ilustrado na Figura 5. Além disso, também é definida a unidade funcional, que deve ser coerente com a função do produto definido de acordo com os objetivos, escopo. Assim, é possível comparar sistemas, por exemplo, comparação de 1 ton de etanol a partir do milho e da cana de açúcar (Donke *et al.*, 2017) ou produção de 1 kg de MOFs diferentes (Grande *et al.*, 2017).



**Figura 5:** Representação esquemática das fronteiras segundo a ISO 14041.

Em seguida, na fase 2, Análise de inventário, são inseridas todas as entradas e saídas de massa e energia dos processos que compõem a delimitação do projeto, como as

matérias-primas, o consumo elétrico, calor, o transporte, consumo de água, de combustível, custos e entre outras atividades que estão dentro do escopo definido na fase 1. Já na fase 3, Avaliação de impacto, é realizada a determinação dos potenciais de impacto ambiental e através seleção do método de cálculo. O método ReCiPe um dos mais utilizados em estudos de ACV possui 18 categorias de impacto midpoint listados na Tabela 1. A partir deles é possível determinar e comparar os impactos entre processos analisados na ACV, uma vez que cada função relativa ao fator de impacto gera uma informação quantitativa que deve ser organizada em tabelas ou gráficos segundo a ISO 14048.

Por fim, a fase 4, Interpretação, requer que os dados sejam demonstrados e organizados segundo a *ISO 14048*, que em resumo, especifica a forma como os dados devem ser apresentados no formato de gráfico e tabela, a fim de que seja possível comparar ambientalmente, os processos de geração do produto (Mendes *et al.*, 2013). Desta forma, os resultados expostos pela ACV podem ser empregados nos mais diversos objetivos, que podem ser: *marketing*, planejamento estratégico, decisão de políticas públicas, consequência ambiental de um produto/processo, licenciamento ambiental, avaliação econômica, oportunidade de desenvolvimento de um produto e entre outros, uma vez que pode ser submetido a projeções de mercado, análise econômica e financeira, prospecções futuras e modelagem de produtos, demonstrando praticidade no trabalho com um grande número de informações. Além disso, é possível implementar testes de sensibilidade a fim de determinar as incertezas quanto às emissões de processos produtivos, tratamentos de resíduos e deficiências futuras, que podem ser muito diferentes do processo real, no tempo presente, uma vez que processos de produção diferem dependendo da condição da planta específica. Assim, a análise de sensibilidade informa a diferença nos impactos quando o valor presumido é variado (Produto Ecologia Consultores, 2010).

<b>Fator de Impacto</b>	<b>Função</b>	<b>Unidade</b>
Ocupação de Área Agricultável	Quantifica a Área Ocupada para gerar os insumos do processo	m <sup>2</sup>
Mudança Climática	Converte as emissões gasosas em equivalentes de CO <sub>2</sub> . Medida quantitativa de GWP ( <i>global warming potential</i> )	kg CO <sub>2</sub> equivalente
Esgotamento Fóssil	Quantifica a extração de recursos fósseis e sua aplicação nas etapas consideradas no estudo	kg oil equivalente
Ecotoxicidade e de Água Doce	Toxicidade vinculada ao impacto gerado à biodiversidade de rios e corpos de água doce	kg 1,4-DCB equivalente
Eutrofização de Água Doce	Quantifica as emissões dos processos capazes de gerar nutrientes para autótrofos gerando perda de biodiversidade	kg P equivalente
Toxicidade Humana	Converte as emissões de compostos nocivos com potencial cancerígeno. Utilizado para medidas de impacto à saúde humana	kg 1,4-DCB equivalente
Radiação Ionizante	Impacto Ambiental devido a emissão de radionuclídeos	kg U <sup>235</sup> equivalente
Ecotoxicidade e Marinha	Toxicidade vinculada ao impacto gerado à biodiversidade marinha	kg 1,4-DCB equivalente
Eutrofização Marinha	Quantifica as emissões dos processos capazes de gerar nutrientes para autótrofos gerando perda de biodiversidade	kg N equivalente
Esgotamento Metálico	Exploração/Consumo de recurso natural oriundo de atividade mineradora	kg Fe equivalente
Transformação de Terra Natural	Quantifica a Área Ocupada para gerar os insumos do processo, degradando a biodiversidade local	m <sup>2</sup>
Esgotamento de Ozônio	Degradação do Ozônio estratosférico	kg CFC-11 equivalente
Formação de Material Particulado	Formação de Material Particulado PM <sub>2,5</sub> que é vinculado a doenças cardíacas, cancerígenas e respiratórias	kg PM <sub>10</sub> equivalente
Formação de Fotoquímico Oxidante	Quantifica a formação de <i>smog</i> gerado pela reação entre a luz solar e emissões da queima de combustíveis	kg NMVOC equivalente
Acidificação Terrestre	Observa a qualidade do ecossistema, quantificando a liberação de componentes ácidos (NO <sub>x</sub> , SO <sub>x</sub> , NH <sub>3</sub> etc.) ao solo, ocasionado por construções	kg SO <sub>2</sub> equivalente
Ecotoxicidade e Terrestre	Indica a distribuição e transformação de produtos químicos no meio ambiente e a Ecotoxicidade por unidade de massa química dissolvida no meio ambiente	kg 1,4-DCB equivalente
Ocupação de Área Urbana	Quantifica a Área Ocupada	m <sup>2</sup>
Esgotamento de Água	Exploração/Consumo de recurso natural	m <sup>3</sup>

**Tabela 1:** Relação dos fatores de impacto, suas funções e unidades

## 2.2 Relevância da Avaliação do Ciclo de Vida no Contexto Ambiental para o Setor de Petróleo, Gás e Biocombustíveis

O Brasil tem uma economia baseada na agro exportação de *commodities* resultando na produção de biomassa com alto potencial para geração de energia que já compõem 8,9% de nossa matriz (Soares *et al.*, 2020). Além disso, devido à necessidade de uma transição energética cada vez menos dependente de combustíveis fósseis, seu potencial agrícola tem se voltado para a capacidade de gerar energia, uma vez que o bagaço da cana de açúcar e o milho apresenta biomassa lignocelulósica ideal para a produção de etanol 2G, reduzindo os resíduos agrícolas que eram descartados ao meio ambiente, após a produção do etanol 1G, via fermentação alcoólica (Susmozas *et al.*, 2020).

Assim, o crescimento deste setor é constantemente analisado por meio da ACV, uma vez que a fim de incrementar os lucros foi observado que a produção de etanol via milho fornece resultados mais rápidos, visto que o ciclo de cultivo é de três meses, possibilitando o plantio de algodão e soja na entressafra do milho, gerando diversificação dos lucros e ocupando menos faixa de área agrícola (Donke *et al.*, 2017). Embora a cana de açúcar tenha um ciclo de 8 meses, o volume de etanol é superior ao do milho, fornecendo mais biomassa que pode gerar etanol 2G de igual qualidade. Análises desse tipo sobre como a diferença entre matérias primas impactam a ecotoxicidade de água doce, acidificação terrestre ou ocupação de áreas agricultáveis são realizadas através da ACV, fornecendo também o impacto de custos e facilitando a tomada de decisão segundo os objetivos do projeto.

De maneira semelhante, a produção de biodiesel apresenta questões similares, por exemplo, a geração empregando sebo bovino apresenta um impacto muito superior ao gerado pelo óleo de soja, uma vez que o gado apresenta uma alta emissão de metano, contribuindo fortemente com a emissão de kg CO<sub>2</sub> eq., segundo o fator Mudança Climática, proporciona em 20x mais impactos se comparado a emissão da mesma quantidade de em CO<sub>2</sub> (Donke *et al.*, 2017). Em contrapartida, o óleo de soja apresenta impactos ambientais devido à alta ocupação de terra, acidificação, degradação ambiental via uso de pesticidas que elevam a toxicidade humana (kg 1,4-DCB eq.), assim através do desenvolvimento tecnológico e da ACV foi possível implementar o Óleo Vegetal Hidrotatado (do inglês: *Hydrotreated Vegetable Oil - HVO*), oriundo da hidrogenação de óleos vegetais visando a redução de impactos e maior capacidade de produção através da diversificação de fontes de matéria-prima, além de gerar como resíduo, apenas o diesel

verde e água (Kalnes *et al.*, 2020-). Através da resolução da Agência Nacional de Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis – ANP, nº 842, de 14 de maio de 2021, foi implementado a especificação dos processos de produção e qualidade do diesel verde, mediante novos métodos, como: fermentação de álcool, hidrotermólise, gás de síntese da biomassa (por Fischer-Tropsch), entre outros, que apresentam baixo impacto ambiental e cuja implementação será mediante a ACV (ANP, 2021).

Ainda no campo de biocombustíveis, o processo de incentivo de produção destes pelo governo federal, depende da avaliação do ciclo de vida realizada no programa RENOVABIO, o qual tem por objetivo (Ministério de Minas e Energia, 2019) elevar a competitividade na produção, na comercialização e no uso de biocombustíveis, com estímulo à concorrência entre os próprios biocombustíveis e em relação aos combustíveis de origem fóssil. Essa meta é proposta através da inserção de métodos de descarbonização pelos produtores do biocombustível, que são quantificados pela ACV. Caso seja comprovado que a produção conseguiu reduzir a emissão de 1 ton de CO<sub>2</sub> (kg CO<sub>2</sub> eq.), que é equivalente a 7 árvores em termo de captura, é emitido um Crédito de Descarbonização - CBIO - que será avaliado na B3 (bolsa de valores) e comprado pelas distribuidoras como incentivo a esses produtores que conseguiram reduzir as emissões de carbono (Ministério de Minas e Energia, 2019).

O desenvolvimento de fontes energéticas alternativas como a energia solar, o hidrogênio, biomassa, maremotriz, eólica e biogás, estão sendo projetados em diferentes estados do país dependendo das capacidades regionais que ao serem avaliadas em um projeto de ACV, são produzidas informações capazes de auxiliar na decisão de qual fonte energética é mais apropriada dependendo da posição geográfica, logística, custo operacional, proximidade com as fontes de matéria-prima e menor impacto ambiental (Burgess *et al.*, 2001).

Ainda na questão de combustíveis, um intenso debate entre carros movidos a biocombustíveis versus motor elétrico vem se desenvolvendo uma vez que estudos de ACV indicaram que na União Europeia (UE), após a determinação da emissão zero até 2050, conclui que é improvável que a eletrificação em si reduza as emissões de gases de efeito estufa da frota de automóveis da UE em 90% até 2050 (Höhne *et al.*, 2021). Especificamente, descobriu-se que os veículos elétricos híbridos *plug-in*, em vez de serem vistos como transitórios, podem ser vistos como uma tecnologia capacitadora para atingir metas climáticas ambiciosas (Xia *et al.*, 2022). Isso ocorre porque suas baterias de tamanho moderado reduzem as emissões de gases de efeito estufa na fase de produção

em comparação com os veículos elétricos a bateria. Eles também permitem um suprimento limitado de minerais de bateria para eletrificar uma frota maior, reduzindo as preocupações de sustentabilidade em relação à extração de quantidades suficientes de minerais para uma grande frota de veículos elétricos a bateria (Nordelof *et al.*, 2014).

No contexto brasileiro, a questão do carro elétrico iria gerar uma necessidade de maior produção de energia elétrica que já é uma demanda atual devido ao crescimento populacional e ao PIB brasileiro, desta forma, além de representar uma sobrecarga ao sistema mix nacional seria um incentivo a mais para ativação de termelétricas movidas a Gás Natural – GN ou Diesel que iriam impactar o meio ambiente (Miranda *et al.*, 2018).

Na geração de energias por termelétricas, a estimativa do *IPCC* para as emissões de CO<sub>2</sub> poderiam ser reduzidas em 80-90% em uma planta industrial moderna que esteja equipada com as tecnologias adequadas de Captura e Estocagem de Carbono (do inglês: *Carbon Capture and Storage - CCS*) (Scadifi *et al.*, 2019; Lauder *et al.* 2013; *IPCC*, 2014). Assim, através da ACV, é possível analisar os principais impactos relacionados a esse setor, como ilustrado na Tabela 2. A partir desse resultado fornecer subsídios para alterações e melhorias nos processos de captura e até mesmo construção das unidades de *CCS*. Nos processos de captura são tradicionalmente empregadas monoetanolamina (MEA) e dietanolamina (DEA), em grandes quantidades em termelétricas, a fim de conter emissões e em seguida realizar o armazenamento geológico (Miranda *et al.*, 2018).

Além da tecnologia *CCS* outras variações como Captura e Uso de Carbono (do inglês: *Carbon Capture and Use - CCU*) e Captura, Uso e Estocagem de Carbono (do inglês: *Carbon Capture, Use and Storage - CCUS*) já foram analisados segundo a ACV e indicaram impactos relativos semelhantes ao *CCS* (Guska *et al.*, 2011). Contudo, as divergências derivam da infraestrutura para armazenamento geológico, que podem ocasionar acidificação terrestre e de lençóis freáticos, devido a emissões fugazes de CO<sub>2</sub> da tubulação, que altera o equilíbrio entre o ácido carbônico e as rochas carbonáticas. Aliais, para tecnologias que realizam a conversão de CO<sub>2</sub> em produtos de alto valor agregado os impactos oriundos de emissões e consumo de energia são destaques a depender da tecnologia empregada no processo de captura e conversão, taxa de reciclagem e turnover de catalisadores (Zakuciová *et al.*, 2016).

Sistema CCS	Redução de GWP por captura		Fatores de impacto característicos	Origem do impacto
	Carvão (%)	GN (%)		
Pós-combustão	74	68	Incremento na eutrofização em cerca de 136% para carvão e 200% para GN. Contudo, apresenta excelente redução em processos de acidificação em 13%.	Emissões orgânicas para água e ar, devido à produção de MEA.
Pré-combustão	78	64	Incremento na eutrofização de água doce (1% para carvão e 99% para GN) e em todas as toxicidades se comparado às usinas sem CCS.	Desenvolvimento de infraestruturas para a cadeia de produção de combustíveis, aço, sistemas de transporte e armazenamento que geram resíduos.
Oxi-combustão	76	73	Elevação do impacto em Ecotoxicidade de água doce, em 100% para GN e 60% para carvão. Elevação da toxicidade humana.	Não há redução da emissão de PM2.5 e SO <sub>2</sub> .

**Tabela 2:** Correlação entre sistemas, a matéria-prima, fatores de impacto e sua origem.

A transição energética a longo prazo desestimula a produção de petróleo, devido à redução do consumo de derivados fósseis, o que ocasionará uma ampla formação de um verdadeiro cemitério de plataformas de produção (Omar *et al.*, 2015). Desta forma, além da questão do desenvolvimento de outras fontes viáveis, a ACV é uma ferramenta fundamental para o chamado Descomissionamento das Plataformas de Petróleo, um projeto que tem por objetivo remover essas estruturas, sobretudo a *offshore*, a fim de reduzir impactos ambientais remanescentes assim como possíveis vazamentos de óleo retidos no interior da tubulação ou mesmo o escapamento dos poços. O plano de negócios da Petrobras para o próximo quinquênio (2022-26) prevê custos de descomissionamento da ordem de US\$1 bilhão ao ano. Desta forma, além de reduzir os impactos ambientais, grande parte dessas estruturas pode ser reaproveitada para outros projetos, gerando uma economia de bilhões de dólares ao mesmo tempo em que se alinha com os principais tópicos de Governança Ambiental, Social e Corporativa (do inglês: *Environmental, Social and Governance - ESG*), além de demonstrar a amplitude de atuação da ACV.



### 2.3 Estado da Arte do Emprego da Avaliação de Ciclo de Vida para a Obtenção de Novos Materiais

A transição energética não representa apenas a necessidade de alterar as fontes de energia, mas o desenvolvimento de novos processos industriais de forma eficiente. Assim, ao projetar um processo químico sustentável, o ponto de partida mais natural é o projeto do processo em si, ou seja, a engenharia da planta química, no entanto, uma única planta envolve a tomada de decisões em várias escalas (Smetana *et al.*, 2020). Na escala do processo, os tipos de equipamentos e as condições de operação são determinados para o desempenho ideal do processo, que se estendem ao *design* da cadeia de suprimentos, como a seleção de uma rede de reação ou sequências de separação. O design de processos pode considerar aspectos ambientais, ao projetar um produto, a fim de encontrar um produto que satisfaça as necessidades, com propriedades relevantes e função conhecida. Por outro lado, as propriedades relacionadas ao meio ambiente devem ser consideradas para garantir uma aplicação ambientalmente benigna (Kleinekorte *et al.*, 2020).

A partir deste preceito inicial, diversos modelos de novos produtos e processos são desenvolvidos baseados no estudo de toda a cadeia produtiva assim como do impacto em si que o produto carrega. Por exemplo, a produção de biogás por biomassa a partir de processos fermentativos ou de gaseificação, cuja produção gera diferentes impactos ambientais e econômicos a depender da metodologia (Fusi *et al.*, 2016). Uma vez que na fermentação é observado um menor impacto ambiental, devido à baixa emissão de resíduos, mas um alto custo atrelado aos equipamentos e microrganismos empregados, se comparado a gaseificação que apresenta um maior impacto ambiental, devido aos resíduos, mas o um custo operacional menor (Banti *et al.*, 2020).

Considerando o desenvolvimento das tecnologias para aumento de performance, as membranas poliméricas de matriz mista nanoestruturada, estão sendo constantemente aprimoradas com a ACV, uma vez que o seu potencial aplicação e diversidade de produção podem ser correlacionadas com uma abrangente redução de impacto ambiental, em alguns processos alcançando reduções de 65 % nas emissões de CO<sub>2</sub> eq. na separação do CO<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub> seletivamente, a baixo custo (Teh *et al.*, 2018). Além disso, seu emprego reduz a área logística em plataformas de petróleo, além da carga, consumo de combustíveis, e entre outros equipamentos, contribuindo para a redução de outros fatores de impacto.



## 2.4 Avaliação de Ciclo de Vida para Materiais Híbridos Metal-Orgânicos

Através da capacidade holística da ACV uma série de estudos ambientais vem sendo produzidos para os MOFs, considerando diversos métodos de produção e possíveis aplicações (Burgess *et al.*, 2001). Embora cada estudo apresente estruturas de MOFs diferentes, o objetivo é o mesmo, compreender a origem dos impactos segundo a metodologia considerada e como mitigá-lo, a fim de promover sua aplicação.

Devido a tal fato, alguns trabalhos apresentam destaque, como o de Grande *et al.*, (2017), que analisou os impactos ambientais ocasionados por quatro metodologias diferentes na síntese do Polímero de coordenação de Oslo-27 (do inglês: *Coordination Polymer of Oslo - CPO*), acerca dos de diferentes solventes orgânicos e a metodologia livre de solvente. Na qual, o impacto em mudança climática de cerca de 1136,2 kg de CO<sub>2</sub> eq., foi reduzido a 12,3 kg de CO<sub>2</sub> eq., indicando os solventes como a principal fonte de impacto segundo a metodologia ReCiPe.

Em outro estudo, diferentes estruturas *MOFs* foram analisadas e comparadas com tecnologias convencionais de captura de CO<sub>2</sub>, como o *MEA*, em uma usina termelétrica à carvão, a fim de implementar a tecnologia *CCS* (Gu *et al.*, 2018). Contudo, mediante a ACV foi obtido o resultado que implica que alguns dos MOFs abrangem potenciais a serem implantados na atual usina a carvão, por exemplo, MOF-74-Mg. Entretanto, no caso dos *MOFs* ZIF-81 e HKUST-1, o resultado do impacto parece não ser atrativo, uma vez que estes MOFs apresentam impactos maiores do que as tecnologias convencionais, mas ainda maiores do que o caso base. O caso base representa as emissões de uma usina de energia a carvão sem implantar a tecnologia de captura de carbono. Isso implica que esses materiais podem não ser alternativas ideais para MEA em relação à sustentabilidade com base nos protocolos de síntese atuais.

Além disso, assim como no estudo de Grande *et al.*, (2017), pode-se facilmente observar o impacto da eutrofização, a ecotoxicidade terrestre e a destruição do ozônio estratosférico, devido aos insumos orgânicos, como: N,N-dimetilformamida - DMF, etanol, metanol, que também se aplica a outros tipos de *MOFs*. No entanto, as demais pegadas apresentam pequenas diferenças em comparação com o MEA. Isso implica que eles ainda têm enormes potenciais se as vias de reação puderem ser otimizadas, sobretudo através de metodologias hidrotérmicas ou isenta de solventes.

Já no trabalho de Severino *et al.*, (2021) foi abordado uma avaliação econômica acerca da produção de MOFs a nível industrial condicionada a uma produção anual de 1

kton. Considerando investimentos, empréstimos bancários, taxas de juros, valorização cambial, royalties, patentes, inflação monetária, a validade operacional de máquinas e entre outras estimativas, com o prazo de 10 anos de produção como meta de lucro. Como resultado foi observado que a produção de MOFs é viável dependendo do custo dos insumos que é relativo à proximidade entre os diversos fornecedores da cadeia produtiva e o custo do consumo energético. Além disso, foi possível produzir dados de produção para diferentes metodologias que indicam o alto potencial de métodos hidrotérmicos, isentos de solventes, eletroquímicos e solvotérmicos com recuperação de solventes, assim, ao aumentar a escala do processo, novos estudos sobre a necessidade de recirculação de materiais, bem como a recuperação de solventes devido ao seu papel na viabilidade econômica do processo. A recuperação poderia gerar um produto de baixo impacto ambiental e que fosse competitivo comercialmente, indicando custos de produção tais como, UiO-66-NH<sub>2</sub> (15,5 \$/kg), Mg<sub>2</sub>(dobdc) (17,94 \$/kg), Ni<sub>2</sub>(dobdc) (19,41\$/kg), HKUST-1 (H<sub>3</sub>BTC) (32,93 \$/kg) e MOF-5 (H<sub>2</sub>BDC) (13,85 \$/kg) na escala de 2,5 kton, para rotas sintéticas aquosas. Além disso, segundo o modelo base adotado para a síntese do MIL-160, é esperado que com a redução dos custos da matéria-prima, *MOFs* desta estrutura poderiam ser produzidos a 10\$/kg em reatores de 30 L, considerando a produção anual 1 kton, bem abaixo dos valores atuais que ficam em torno de 50\$/kg (Severino *et al.*, 2021).

Ademais, mediante aos projetos apresentados é conclusivo que as espécies *MOFs* podem ser viáveis economicamente, mediante aumento de escala de produção e condicionamento da metodologia de síntese para hidrotérmicos, com reciclo de solvente ou isento dos mesmos. Além disso, devido a sua versatilidade de aplicações e a capacidade de reciclo, a longo prazo apresenta ampla oportunidade de desenvolvimento, principalmente no setor de captura de GEE, carreamento de fármacos e catálise heterogênea, com destaque para as espécies da família UiO, MIL e HKUST (Albuquerque *et al.*, 2015).

### 2.4.1 Materiais Híbridos Metal-Orgânicos

Através da variação do centro metálico e ligante orgânico, os MOFs, podem apresentar uma ampla variedade de estruturas com uma grande área superficial e volume poroso, além de alta estabilidade térmica. Desta forma, mediante a capacidade de sua estrutura ser alterada, os MOFs apresentam uma vasta área de pesquisa, cujas atividades de maior destaque são: captura/adsorção de gases, catálise, carreamento de fármacos, supercapacitores, eletrodos e entre outros (Lee *et al.*, 2013).

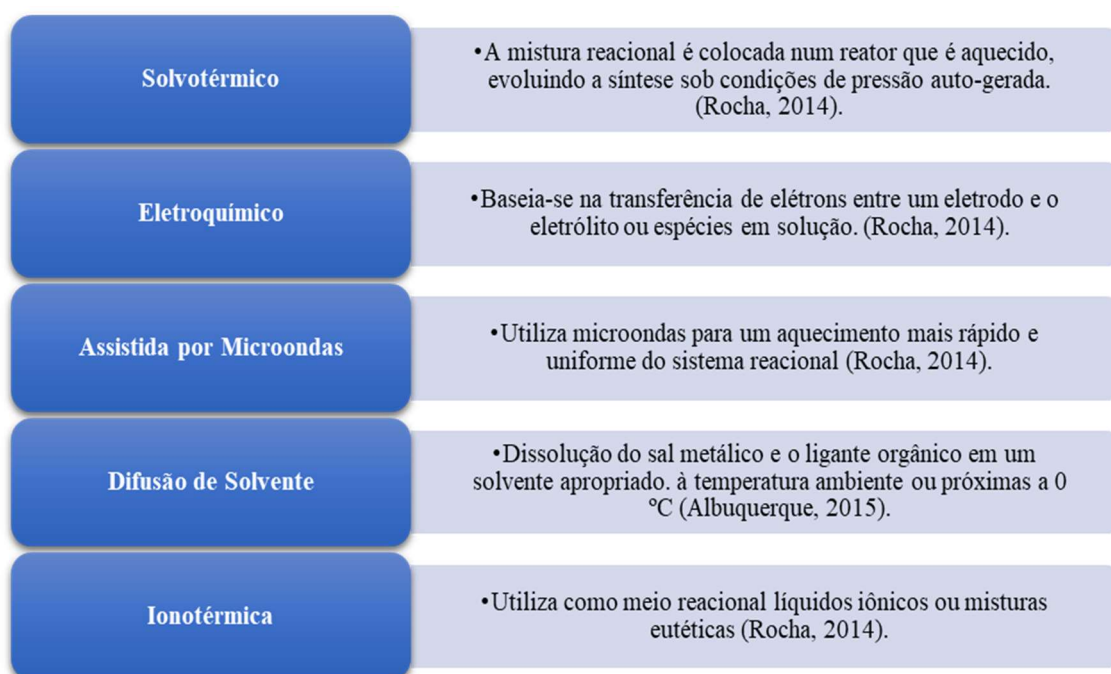
A principal metodologia de síntese é a solvotérmica, na qual, os reagentes são imersos em um solvente orgânico adequado que proporcione as condições adequadas no meio reacional para a coordenação do ligante orgânico pelo centro metálico. Este processo é realizado em um reator de aço revestido de teflon que após a adição da solução, é aquecido (150 °C - 220 °C) por um período que varia de 12 h – 72 h, a depender da estrutura. Nesta primeira etapa é formada a Unidade Construção Secundária (do inglês: *Secondary Building Unit* - SBU), a partir da coordenação do centro metálico pelo ligante aromático bicarboxilado. Em seguida, as SBUs se conectam em “pontes” formando uma estrutura supramolecular fechada, definindo a propriedade porosa do MOF. Finalizado a etapa de síntese, o MOF é filtrado e lavado, e, em seguida, se inicia a etapa de ativação, que consiste em eliminar resíduos de solvente ou ligante não coordenado de seus poros, que ficaram retidos ao longo do processo de síntese. Esta etapa é realizada em imersão de solvente, novamente, com aquecimento e à vácuo (Rocha *et al.*, 2014).

Assim, é evidenciado que ao longo do processo de síntese solvotérmico o consumo elétrico através de operações de aquecimento sequenciais e adição de grandes volumes de solvente são os principais limitantes do aumento de escala da produção dessas estruturas (Grande *et al.*, 2017). Por isso, modificações metodológicas também são observadas como a solvotérmica com auxílio de microondas, que alcançou o tempo de síntese mais rápido registrado na literatura para a produção de uma espécie MOF, cerca de 4 min (Rocha *et al.*, 2014). Devido, a capacidade de moléculas de água absorverem a microonda, o aquecimento ocorre diretamente no seio da solução, e, portanto, a eficiência de produção é máxima, sem perda de calor para as paredes do recipiente ou para a vizinhança do sistema (Rocha *et al.*, 2014).

Além desta, a síntese eletroquímica, caracterizada pelos sais metálicos, liberados dos eletrodos imersos na solução de um sal condutor, reagem com as moléculas de ligante dissolvidas no meio reacional, gerando H<sub>2</sub> como subproduto, através da passagem de

corrente (Albuquerque *et al.*, 2015). Nesta abordagem, a produção de MOFs ocorre em tempo reduzido, e, assim, o consumo elétrico e a possibilidade de recuperação dos solventes reduzem os custos de produção e os impactos ambientais. Outras metodologias como sonoquímica, que rapidamente produz a nucleação por meio de um sonificador ou a mecanoquímica, cuja reação é livre de solvente são destaques na literatura (Rocha *et al.*, 2014). Entretanto, mesmo diante dos baixos impactos ambientais e de custo reduzido o rendimento produzido por estas metodologias ainda é baixo e apresentam muitas limitações que impedem de serem empregadas em estudos de aumento de escala para o nível industrial, devido a isso a solvotérmica ainda é a mais pesquisada (Albuquerque *et al.*, 2015).

A alteração da metodologia de síntese não altera apenas os impactos ambientais ou custos de produção, mas algumas propriedades estruturais dos MOFs são modificadas. Devido às diferentes metodologias que podem ser adotadas, Figura 7, alterações no solvente, no tempo de síntese ou temperatura, modificam a dimensão dos poros, a estabilidade estrutural e a eficiência da aplicação almejada (Mazaj *et al.*, 2016). Desta forma, o estudo da metodologia não proporciona apenas informações sobre os potenciais impactos ambientais e de custos a serem mitigados, mas também as propriedades intrínsecas que podem ser desenvolvidas pelo operador a depender da aplicação.

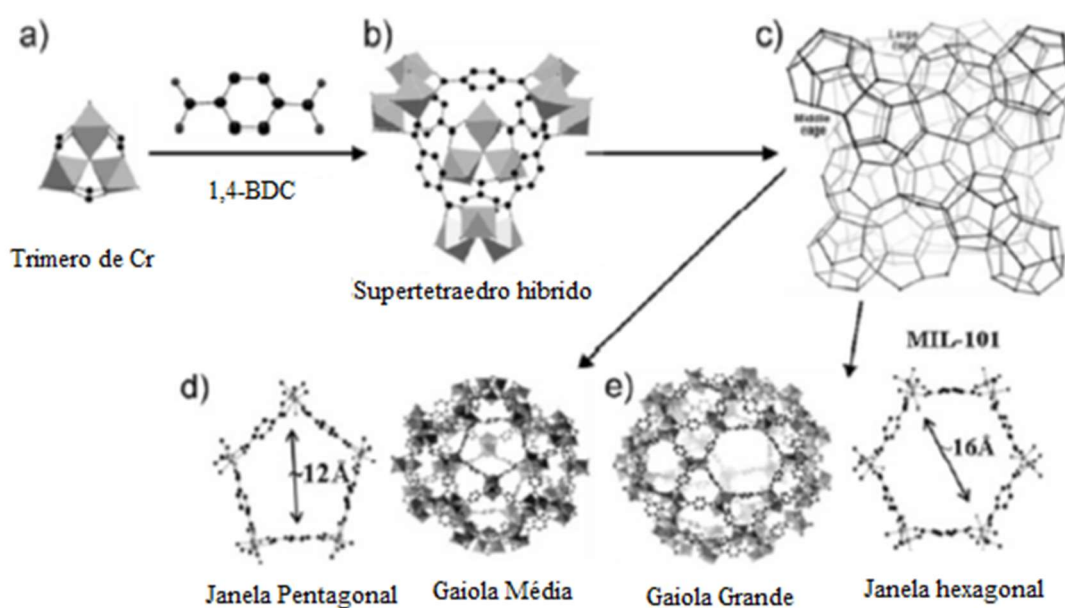


**Figura 7:** Principais metodologias de síntese dos *MOFs*.

## 2.4.2 MIL-101(Cr) e MIL-53(Al)

Os MOFs do tipo MIL (do francês: *Matériaux de l'Institut Lavoisier*) são pesquisados em diversas áreas de conhecimento, devido à sua estabilidade térmica e hídrica, suas arquiteturas 3D bem definidas e porosidade permanente. Embora o processo de síntese entre elas seja semelhante, as estruturas variam segundo as propriedades desenvolvidas, com base nos estados de oxidação, centro metálico (V, Cr, Al, Fe, Co, Ga, Mn, Sc e Ni) e ligantes orgânico escolhido. Dentro do grupo de MOFs do tipo MIL, dois deles, o MIL-101(Cr) e o MIL-53(Al), apresentam grande destaque pelas propriedades intrínsecas (Lee *et al.*, 2013).

O MIL-101(Cr) possui estrutura cúbica, cujo processo de formação é ilustrado na Figura 8. A partir da coordenação do ligante orgânico (H<sub>2</sub>BDC) e o centro metálico (íon Cr<sup>3+</sup>), se inicia com a formação do *SBU*, etapa a, constituído por um trímero de cromo octaédrico quelatado por duas funções carboxílicas do ligante orgânico. Em seguida, etapa b, supertetraedro híbrido formado pelo uso de ácido tereftálico, que ocupa as bordas do supertetraedro formando pontes entre os diversos *SBU*s. Na etapa c, observa-se uma representação poliédrica da arquitetura em 3D do MIL-101 compreendendo duas “gaiolas”, presentes em uma proporção 2:1 de gaiolas médias e grandes, onde nas etapas d e e, mostram gaiolas médias com janelas pentagonais e gaiolas grandes com 12 janelas pentagonais e 4 hexagonais, respectivamente.



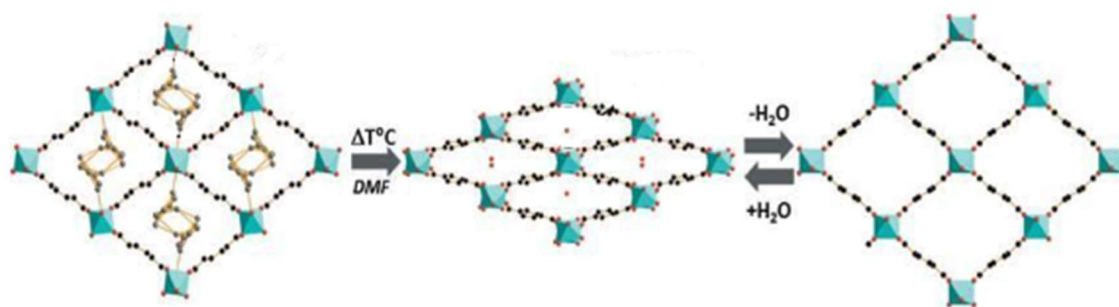
**Figura 8:** Unidade básica de construção e estrutura cristalina do MIL-101 (Cr) (Hong *et al.*, 2009)

Assim, temos o MIL-101(Cr) como um MOF que perdurou como uma das estruturas de maior volume poroso e área superficial, conferindo resultados bastante promissores acerca da capacidade de capturar gases, elevar a permeabilidade seletiva de membranas, catálise oxidativa e atuação na superfície de eletrodos (Gao *et al.*, 2022). Segundo Hong *et al.*, (2009), estas aplicações estão correlacionadas ao fato do MIL-101(Cr) apresentar sítios ácidos-base de Lewis produzidos pela remoção das duas moléculas de água coordenadas pelo Cr octaédrico e ânions através da ativação à vácuo. Através destas propriedades o MIL-101(Cr) é bem destacado na literatura pela sua alta seletividade em processos de catálise heterogênea em condensação aldólica e oxidação do metano a metanol (Gao *et al.*, 2022) e processos de conversão por *Fischer Tropsch* (Santos *et al.*, 2015)

Já o MIL-53, é formado por conexões de  $MO_4(OH)_2$  octaedros de compartilhamento de canto (M = metais) ligados por ácidos 1,4-benzenodicarboxílicos (BDC). Como os materiais MIL-53(Al) são sintetizados hidrotérmicamente (MIL-53(Al)as-syn), os canais são preenchidos com moléculas BDC e  $H_2O$  desordenadas (estruturas de poros estreitos) (Serre *et al.*, 2002; Loiseau *et al.*, 2004). O poro estreito é formado por ligações de hidrogênio entre a molécula de água e os grupos carboxílicos e hidroxila das moléculas hospedeiras. Após desidratação em alta temperatura (do inglês: *High Temperature*- HT), o MIL-53(Al)HT dá origem a uma grande estrutura de poros devido à ausência de interações de ligação de hidrogênio. Após exposição adicional ao ar, à temperatura ambiente, MIL-53(Al)HT adsorve água e torna-se a forma hidratada à baixa temperatura (do inglês: *Low Temperature* – LT), MIL-53(Al)LT, como é ilustrado na Figura 9.

O que é notável sobre a arquitetura MIL-53 é que ela é suficientemente flexível que pode adaptar sua estrutura para acomodar sorbatos de tamanhos diferentes por meio do chamado "efeito de respiração", destacando-o sobretudo em aplicações para captura gasosa de  $CO_2$ , assim como a alta seletividade em processos de separação  $CO_2/CH_4$  (Dechnik *et al.*, 2017). Além disso, processos de catálise heterogênea envolvendo acilação de Friedel Crafts (Yan *et al.*, 2015).





**Figura 9:** Representação das etapas de Ativação do MIL-53(Al). Adaptado de LOISEAU *et al.*, (2004).

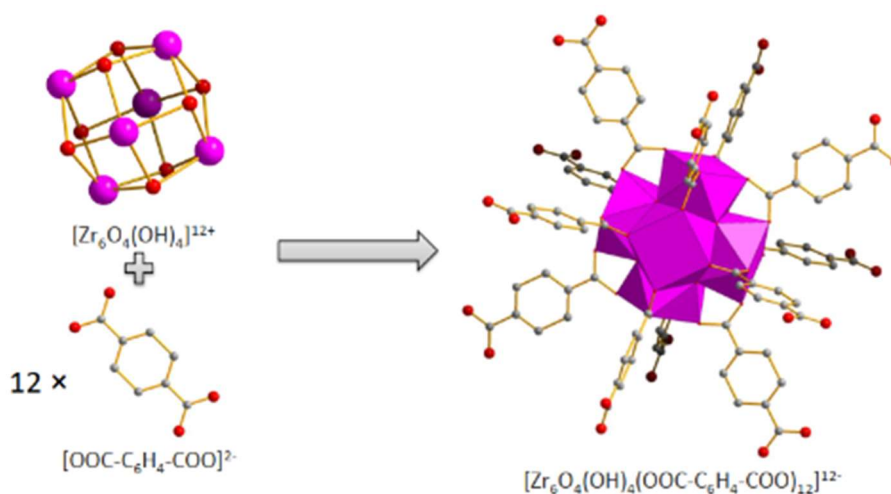
Assim, devido às diferentes estruturas é possível também conceber atuações semelhantes, por exemplo, a alta capacidade de captura gasosa e carreamento de fármacos. Além da versatilidade quanto ao design das estruturas, uma vez que podem ser facilmente funcionalizados em procedimentos pós-síntese, garantindo o aumento da eficiência catalítica ou da captura através da incorporam de halogênios, grupos aminados ou carboxilados ao ligante, assim como a construção de *MOFs* com metais híbridos, como MIL-101(Cr/Fe) ou MIL-53(Cr/Al), que já foram reportados em diferentes literaturas (García *et al.*, 2021).

### 2.4.3 UiO-66(Zr)

O primeiro MOF à base de zircônio, o UiO-66(Zr), (do inglês: *University of Oslo* - UiO), apresenta uma superfície com uma estabilidade térmica sem precedentes. Este material resulta da união de íons hexanucleares de zircônio com o ligante em ponte 1,4-benzenodicarboxilato (BDC), Figura 10, fornecendo uma estrutura porosa tridimensional robusta. A sua estabilidade a altas temperaturas têm sido atribuída as fortes ligações Zr-O e na capacidade do cluster  $Zr_6O_4(OH)_4$  interno se rearranjar reversivelmente após desidroxilação ou reidratação de grupos  $\mu_3$ -OH, sem desestabilizar as pontes de dicarboxilato de conexão. O UiO-66 apresenta temperatura de decomposição acima de 500 °C e é bastante resistente a muitos produtos químicos, permanecendo cristalino mesmo após exposição a altas pressões externas.

A estrutura do UiO-66 apresenta dois tipos de interstício característico, um octaédrico de 9 angstrom de diâmetro e outro tetraédrico de 7 angstrom de diâmetro, estes, podem ser modificados com a adição de grupamentos funcionalizantes, que assim como nos *MOFs* MIL, podem elevar a eficiência dependendo da aplicação, como por exemplo, o  $NH_2$ -UiO-66(Zr) é capaz de absorver luz visível devido à transição de elétrons  $p$

conjugados do cromóforos contendo amina para os centros Zr e torna o material capaz de gerar pares elétron-buraco que podem ser explorados para fins catalíticos (Cavka *et al.*, 2008).



**Figura 10:** Representação esquemática do cluster de  $Zr_6O_4(OH)_4$  indicando as pontes com o ácido tereftálico a fim de formar a SBU do UiO-66. Adaptado de (Cavka *et al.*, 2008)

Uma diferença peculiar entre o UiO-66 os MOFs tipo MIL é sua capacidade progenitora de uma família de *MOFs* contendo zircônio. Os mesmos clusters de  $Zr_6O_4(OH)_4$  encontrados no UiO-66 servem como *SBU*s para a formação de uma classe de materiais que exibem uma ampla variedade de topologias acessíveis como o NU-1101, MOF-808 e MOF-812, e apresentam aplicações para tratamento de água, separação gasosa, adsorção de gases e *drug delivery*, possibilitando o desenvolvimento e a eficiência em diversos setores (Tan *et al.*, 2021).

## CAPÍTULO 3 – PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

A metodologia utilizada neste trabalho, é descrita na Figura 11, iniciando com a reprodução dos MOFs utilizados pelo grupo LACQUA, compreendendo as etapas de síntese e caracterização. Em seguida, é realizado a ACV baseado na ISO 14040/44 e análise exploratória de custos.



Figura 11: Esquema das etapas experimentais desenvolvidas neste estudo.

### 3.1 Obtenção de Estruturas Metal-Orgânicas – Síntese e Caracterização

A produção de MOFs foi realizada segundo a metodologia solvotérmica (Lee et al., 2013). Esta é baseada na imersão dos reagentes em um solvente adequado, que propicie a formação da estrutura de coordenação primária entre o centro metálico e ligante, que será aquecido em autoclave para a formação do produto. A escolha desta metodologia foi motivada pelo alto rendimento e por apresentar alta reprodutibilidade (Albuquerque *et al.*, 2015). A seguir, a Figura 12, ilustrando a ordem de etapas empregadas.



Figura 12: Esquema das etapas experimentais de uma síntese solvotérmica (Lee *et al.*, 2013).

#### 3.1.1 Métodos de Síntese de MIL-53(Al):

Para a síntese do MIL-53(Al), foram empregados métodos que divergiam pelo tempo de síntese, 72 h e 24 h, relatados por Abreu *et al.*, (2016), que neste trabalho serão chamados de Método 1A e Método 1B, respectivamente. Ambos, utilizam o nitrato de alumínio nonahidratado, o ácido tereftálico e água deionizada, na proporção molar de 1  $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$  : 0,5 BDC : 80  $\text{H}_2\text{O}$ , cuja massa pesada foi de 7 gramas (18,4 mmol) de  $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ , 1,5 gramas (9,2 mmol) de ácido tereftálico 36 mL ( $1,47 \times 10^3$  mol) de  $\text{H}_2\text{O}$  deionizada. Em seguida, foram agitados por 1 h em 3 rpm e introduzidos na no reator

com capsula de teflon, à 220°C no forno, por 72 h, para o Método 1A e 24 h para o Método 1B. O pó branco resultante foi separado por filtração a vácuo, lavado com 30 mL de dimetilformamida (DMF) à quente e 40 mL de etanol P.A., seco à temperatura ambiente, na capela, por 24 h. Depois de seco, o produto foi submetido ao processo de ativação, utilizando 30 mL de DMF e 30 mL de etanol em autoclave a 180°C por 24 h com vácuo, apresentando, segundo Abreu *et al.*, (2016), um rendimento de 60% e 57,5%, respectivamente.

Em seguida, foi realizado o Método 2, que foi adaptado a partir do Método 1B. Porém, foi inserido o reciclo de solventes da Ativação e o reciclo do Al, onde cerca de 0,1184 g de MIL-53(Al) foi calcinado num cadinho de porcelana por 2 h a cerca de 1000 °C na mufla. Após resfriar em dessecador, o pó branco de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> foi pesado indicando uma massa de 0,0244 g, 97,3%.

### **3.1.2. Método de Síntese de MIL-101(Cr):**

A síntese do MIL-101(Cr) foi baseada no método realizado por Fèrey *et al.*, (2005), e realizada por Santos *et al.*, (2019), que neste trabalho será chamado de Método 1, apresentando a seguinte proporção molar: 1,6 mmol de ácido tereftálico, 0,4 mL de ácido fluorídrico (HF) e 2 mmol de nitrato de cromo (Cr(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>.9H<sub>2</sub>O), em 12,5 mL de DMF. O método solvotérmico é realizado a 200 °C, por 10 h, em um reator revestido de teflon. Após a filtração e lavagem, é realizado o processo de ativação, na qual o MOF é imerso em 30 mL de DMF e aquecido em autoclave à vácuo, por 12 h. Em seguida, repete-se o procedimento em etanol. Por fim, o MOF é desidratado em alto vácuo a uma temperatura de 130°C por 24 h, apresentando um rendimento de cerca de 55% (Santos *et al.*, 2019). Já o Método 2, também baseado em Fèrey *et al.*, (2005), se diferencia do Método 1 pela redução em 50 % do volume de solvente empregado na etapa de ativação.

### **3.1.3 Método de Síntese de UiO-66(Zr):**

O Método 1 de síntese do UiO-66(Zr) é baseado no Cavka *et al.*, (2008) e produzida na seguinte proporção molar: 1 mmol ZrCl<sub>4</sub> (0,23304 g), 2 mmol de ácido tereftálico (0,3323 g) e 0,16mL de HCl. Em seguida, é adicionado 10 mL de dimetilformamida que permanece em agitação durante 30 minutos. Depois, a mistura é adicionada a uma autoclave revestida de teflon, o qual é aquecido em autoclave a 180°C por 24 h. Após esse tempo é realizado o resfriamento à temperatura ambiente, seguido pela filtração à vácuo e lavagem com acetona. O processo de ativação ocorre em autoclave

a 180 °C com 25 mL de acetona durante 24 h. Após esse prazo o MOF é adicionado a uma cápsula e aquecido a 180 °C à vácuo por 24 h.

Já no Método 2, baseado na metodologia de Leite *et al.*, (2013), a etapa de ativação é realizada com 50 mL de acetona, à temperatura ambiente, no período de 120 h e agitação constante. Além disso, a cada período de 24 h, o solvente é renovado em 50 mL, totalizando 250 mL de acetona ao final do procedimento.

### 3.1.4 Caracterização das Estruturas Metal-Orgânicas

A Difração de Raios X em pó foi realizada em um difratômetro de raios X, a Difusor de Raios X Miniflex II da Rigaku e a análise foi realizada na faixa de 5°- 40 ° para o MIL-53(Al), 2° - 50° para o MIL-101(Cr) e de 5° a 40°, em ângulos 2 $\theta$ , com velocidade de varredura de 2° min<sup>-1</sup>. Em seguida, a análise de Espectroscopia de Absorção no Infravermelho com Transformada de Fourier (do inglês: *Fourier-transform infrared spectroscopy* - FTIR) foi realizada em pastilha de KBr, com o número de onda na faixa de 4000-400 cm<sup>-1</sup> para todos os MOFs considerados neste estudo. As análises termogravimétricas foram realizadas em um analisador térmico termogravimétrico Shimadzu TGA-50. As amostras foram analisadas até 700°C para o MIL-53(Al), até 1000 °C para o MIL-101(Cr) e até 600 °C para o UiO-66(Zr), com taxa de 10 °C min<sup>-1</sup>.

## 3.2 Método de Avaliação de Ciclo de Vida

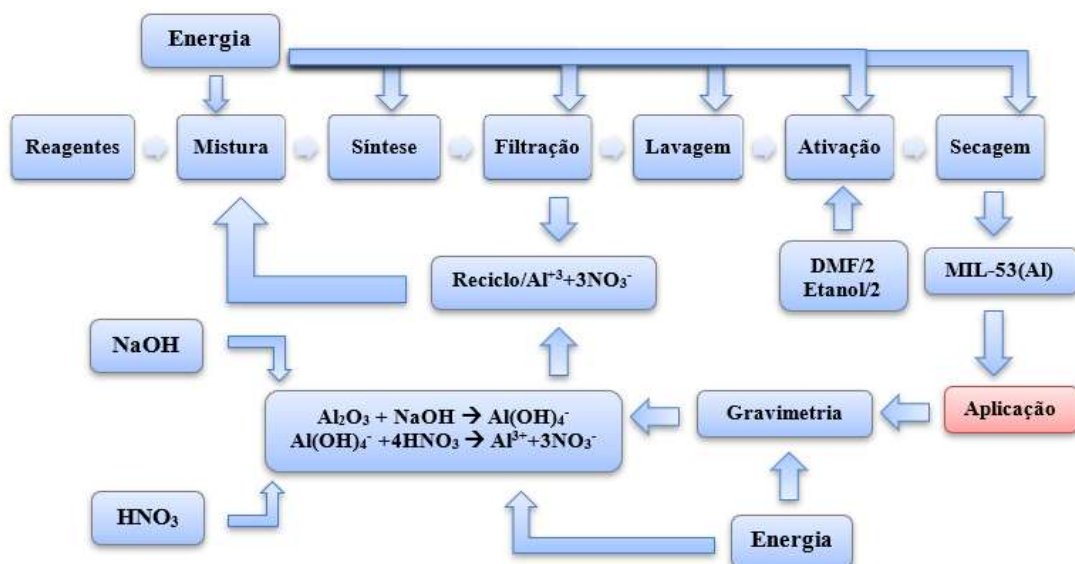
Utilizou-se o software LCA+<sup>®</sup> para modelagem de processos que apresenta revisor automático para balanço de massa, modelagem da cadeia produtiva e quantificação dos impactos ambientais por diferentes metodologias (*IPCC*, *ReCiPe*, *CML 99*, etc), gerando resultados seguros e reprodutíveis. Os dados dos balanços de massa da síntese dos MOFs foram obtidos de experimentos realizados no laboratório já os dados relativos as produções dos insumos (reagentes) utilizados na síntese foram obtidos da base de dados da Ecoinvent v 3.5<sup>®</sup>.

A avaliação de ciclo de vida foi realizada segundo o método de Grande *et al.*, (2017) com base na ISO 14040/44, que detalha as quatro fases a serem realizadas na ACV, que são: 1) Definição dos Objetivos e Escopo, 2) Análise de Inventário do Ciclo de Vida (ICV), 3) Avaliação de Impacto do Ciclo de Vida (AICV) e 4) Interpretação. A seguir, a descrição das metodologias aplicadas às fases.

### 3.2.2 Fase 1: Definição de Objetivos e Escopo

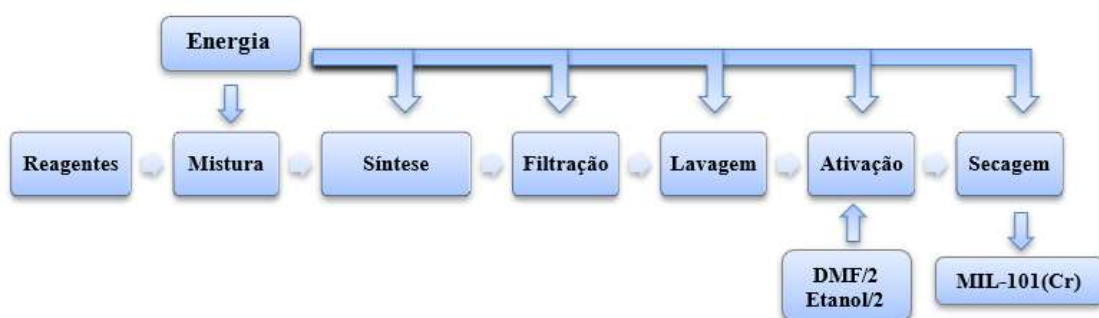
O ACV será realizado para comparar a produção (síntese) de três estruturas MOF diferentes. A Unidade Funcional adotado foi a produção de 1 kg de pó MOF (MIL-101(Cr), MIL-53(Al) e UiO-66(Zr)). O estudo foi limitado em “berço ao portão”, no qual, é considerado todo o impacto gerado desde a extração de matérias-primas até a produção, e o transporte realizado entre essas etapas da cadeia produtiva. Contudo, não é considerado o processamento de embalagens, distribuição de produtos, comércio e descarte, exceto para o MIL-53(Al). Além disso, foi assumido que as condições de operação, como energia e insumos, independem do aumento de escala para a produção de 1kg de MOF, seguindo a mesma metodologia adotada por Grande *et al.*, (2017). Por fim, foram inseridas variações na metodologia de síntese para cada MOF. Os cenários avaliados foram:

**1. MIL-53(Al):** comparação das metodologias de síntese com tempo de reação de 72 h e 24 h (Método 1A e Método 1B). Em seguida, para o Método 2, foi considerado o reciclo do solvente e a redução, em 50 %, do volume empregado na ativação. Além disso, uma etapa teórica e de carácter exploratório, a reciclagem do alumínio do MOF, empregando o produto da calcinação, o  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , realizou uma reação de fusão alcalina, com NaOH. Em seguida, foi adicionado 10 mL de  $\text{HNO}_3$  concentrado e mantido sob agitação constante, a fim de que seja produzido uma solução de  $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$  que será inserida no processo, como ilustrado na Figura 13.



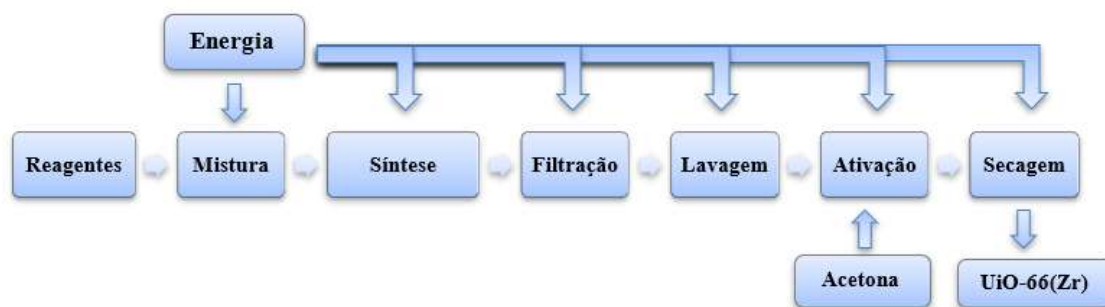
**Figura 13:** Diagrama do processo realizado no Método 2, considerando a redução de solventes de ativação, o reciclo do Al e do solvente.

**2. MIL-101(Cr):** comparação dos Métodos 1 e 2, que divergem na Ativação, com redução em 50% e reciclo dos solventes para o Método 2, como ilustrado na Figura 14.



**Figura 14:** Diagrama de processo simplificado adotado para o Método 2 do MIL-101(Cr).

**3. UiO-66(Zr):** comparação dos Métodos 1 e 2 que diferem quanto ao método empregado na ativação. O Método 1 emprega imersão em solvente acompanhado com aquecimento e o Método 2 a imersão com agitação à temperatura ambiente por 5 dias (120 h), acompanhada da troca diária de solvente, como ilustrado na Figura 15.



**Figura 15:** Diagrama de processo que foi empregado na síntese do UiO-66(Zr).

Desta forma, o procedimento de análise é configurado como atribucional, desenvolvido para a comparação entre produtos, a fim de identificar de forma holística os principais fatores de impacto na cadeia produtiva sob a mesma unidade funcional.

### 3.2.3 Fase 2: Análise de Inventário do Ciclo de Vida

Após a descrição da Fase 1, se inicia a produção do Inventário de Ciclo de Vida (ICV), que consiste na coleta de dados para a produção dos MOFs. A seguir, tem-se as Tabelas 3, 4 e 5 que relacionam os *inputs* e *outputs* das metodologias empregadas em laboratório.

Itens	Método 1A	Método 1B	Categoria	Método 2	Categoria
Ácido Tereftálico	1,6056 g	1,6056 g	Reagente	1,6056 g	Reagente
Etanol	30 mL	30 mL	Solvente	15 mL	Solvente
N,Ndimetilformamida	30 mL	30 mL	Solvente	15 mL	Solvente
Nitrato de Alumínio	7,1155 g	7,1155 g	Reagente	7,1155 g	Reagente
Água	36 mL	36 mL	Reagente	36 mL	Reagente
Eletricidade	108 kWh	36 kWh	Energia	48 kWh	Energia
Solução de síntese	36 mL	36 ml	Resíduo	36 mL	Reciclo
NaOH	-	-	-	10 mL	Reagente
HNO <sub>3</sub>	-	-	-	10 mL	Reagente
MIL-53(Al)	1,64 g*	-	Produto	1,54 g	Produto

**Tabela 3:** Inventário para a ACV do MIL-53(Al) relacionando os Métodos 1A, Método 1B e o Método 2, com os itens e a categoria que representam no sistema produtivo.



Itens	Método 1	Método 2	Categoria
Ácido Tereftálico	0,5312 g	0,5312 g	Reagente
Etanol	40 mL	20 mL	Solvente
N,N-dimetilformamida	40 mL	20 mL	Solvente
Nitrato de Cromo	1,6 g	1,6 g	Reagente
Água	19,2 mL	19,2 mL	Reagente
Eletricidade	152,67 kWh	152,67 kWh	Energia
Ácido Fluorídrico	0,8 mL	0,8 mL	Aditivo
MIL-101(Cr)	0,4242 g*	-	Produto

**Tabela 4:** Dados do inventário para a ACV do MIL-101(Cr) relacionando os itens segundo as metodologias consideradas e a categoria que representa.

Itens	Método 1	Método 2	Categoria
Ácido Tereftálico	0,6646 g	0,6646 g	Reagente
Acetona	40 mL	220 mL	Solvente
N,N-dimetilformamida	10 mL	10 mL	Solvente
Cloreto de Zircônio	0,46608 g	0,46608 g	Reagente
Eletricidade	108 kWh	73,75 kWh	Energia
Ácido Clorídrico	0,16 mL	0,16 mL	Aditivo
UiO-66(Zr)	0,4102 g*	-	Produto

**Tabela 5:** Dados do inventário para a ACV do UiO-66(Zr) relacionando os itens segundo as metodologias consideradas e sua categoria.

### 3.2.4 Fase 3: Avaliação do Impacto do Ciclo de Vida

Utilizou-se para avaliação dos impactos de ciclo de vida ReCiPe midpoint (H) w/o LT. Os detalhes dos fatores de impacto considerados no estudo foram apresentados na Tabela 1 (Capítulo 1 – tópico 1.2). Além disso, seguindo a ISO 14048 serão anexados gráficos de normalização (equação 1) entre as metodologias de síntese, considerando a metodologia de maior impacto como valor base, de forma a evidenciar a redução dos impactos ambientais, conforme equação 1:

$$\text{Normalização} = (R_{\text{Método1/Método2}} / R_{\text{Método1}}) \times 100 \text{ (equação 1)}$$

### 3.2.5 Análise de Sensibilidade

A análise de sensibilidade é realizada ao final da fase 3, uma vez que os resultados obtidos estão sujeitos às incertezas do banco de dados aplicado, divergências entre a eficiência teórica e real de produção ou da própria unidade funcional, pois está condicionada a limitação dos dados. Portanto, a análise de sensibilidade fornece a diferença de impactos quando o valor presumido ou determinado é variado, gerando resultados comparáveis que podem fornecer um outro ponto de vista do processo (DeSantis *et al.*, 2017). Assim, foi aplicado aos resultados de ACV variações de 50% nas massas e volumes de cada item, de acordo com as classes relacionadas na Tabela 6. O resultado indicará se as alterações nas massas de cada insumo afetam muito ou pouco o resultado da ACV.

Classe	Itens
Reagentes	Al(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> .9H <sub>2</sub> O, Cr(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> .9H <sub>2</sub> O, H <sub>2</sub> BDC, ZrCl <sub>4</sub> .6H <sub>2</sub> O
Solventes	N,N-Dimetilformamida, Etanol e Acetona
Energia	Eletricidade

**Tabela 6:** Classe dos itens presente no inventário submetidos a análise de sensibilidade.

### 3.2.6 Análise Preliminar de Custos dos Insumos

Neste projeto, a análise preliminar de custos foi realizada de forma exploratória com base no trabalho de Severino *et al.*, (2021). Contudo, a amplitude do estudo da literatura de referência está além do escopo deste trabalho, uma vez que se aprofunda em valores de investimento, impostos, patentes, mão de obra, royalties e entre outros, que interferem no valor do produto. Desta forma, neste trabalho, foi assumido que a matéria-prima e a energia, são os parâmetros mais críticos para produção em escala, e, portanto, serão os únicos fatores de custo determinados. Além disso, com o aumento da demanda de insumos, um percentual de desconto é esperado, segundo Severino *et al.*, (2021), para a produção de 1kton/ ano de MOF desconto corrigido seria 33,4% sobre os valores dos insumos que foram obtidos da SigmaAldrich (reagentes) e da Aneel (eletricidade), que estão relacionados na Tabela 7.

Função	Itens	Sigmaldrich	Custo
Centro Metálico	Cloreto de Zircônio	R\$3848/kg	R\$2308,8
	Nitrato de Cromo	R\$1366/kg	R\$819,6
	Nitrato de Alumínio	R\$1282/kg	R\$769,2
Ligante	Ácido Tereftálico	R\$554/kg	R\$332,4
Solvente	N,N-dimetilformamida	R\$575/L	R\$345
	Acetona	R\$177/L	R\$106,2
	Etanol	R\$500/L	R\$300
	Água	R\$3,17/m <sup>3</sup>	R\$1,90
Energia	Eletricidade	R\$0,6/kWh	R\$0,6
Outros	Ácido Clorídrico	R\$678/L	R\$406,8
	Ácido Fluorídrico	R\$590/kg	R\$354
	Ácido Nítrico	R\$3030/L	R\$1818

**Tabela 7:** Dados de custo obtidos da Sigma Aldrich e ANEEL.

### **3.2.7 Fase 4: Interpretação**

Realizou-se uma análise das implicações que cada método de produção ocasiona ao meio ambiente, considerando principalmente as emissões de CO<sub>2</sub>, material particulado, acidificação terrestre e padrões de ecotoxicidade e eutrofização dos sistemas ambientais. Assim, a partir dos gráficos (ANEXO) e tabelas de correlação produzidos de acordo com a ISO 14048, observou-se o percentual de participação dos itens de inventário, a sensibilidade do método empregado e custos associados à produção dos MOFs, assim como suas implicações ambientais e possíveis formas de mitigação.

## **CAPÍTULO 4 - RESULTADOS E DISCUSSÕES**

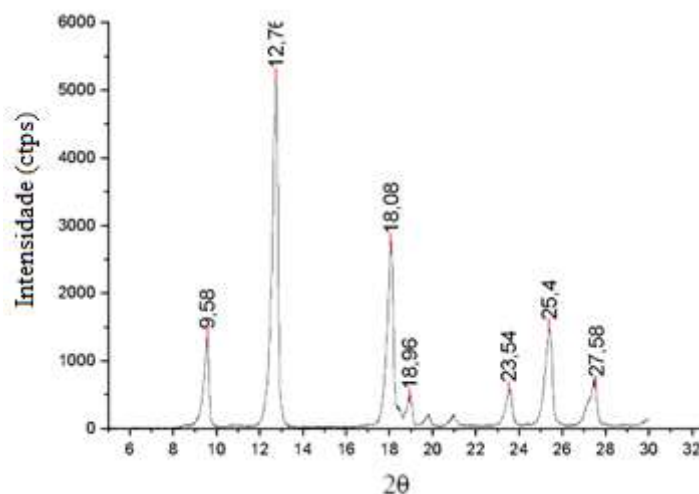
Os resultados são apresentados seguindo a ordem metodológica apresentada, onde a discussão das técnicas de caracterização confirma que as estruturas foram produzidas com sucesso. Em seguida, os resultados da ACV são apresentados nas Tabelas 9, 10, 11 e 12, e, em anexo, nas Figuras 27-33, cujos impactos determinados são discutidos com relação às implicações ao meio ambiente. Em seguida, a análise de sensibilidade demonstrará a concordância da variação aplicada com o grau de participação de cada item de inventário determinado nos resultados da ACV. Por fim, é inserido uma discussão exploratória sobre os custos da produção de 1kg dos MOFs, considerando a possibilidade de aumento de escala e suas implicações no contexto brasileiro.

### **4.1 Obtenção dos MOFs e Caracterização**

#### **4.1.1 Síntese e Caracterização do MIL-53(Al)**

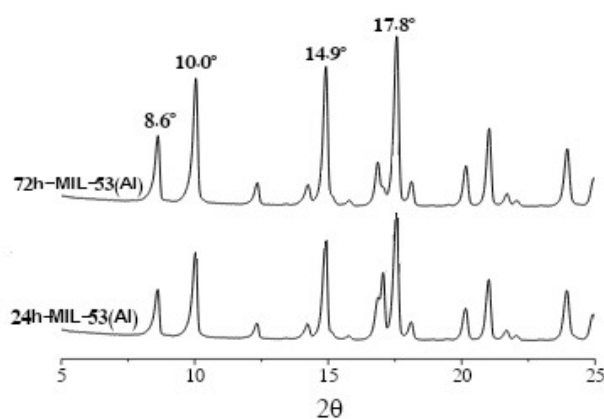
Os Métodos 1A e 1B, de Abreu *et al.*, (2016), apresentaram rendimentos de 64,2% e 56,3%, respectivamente. Já para o Método 2 foi obtido cerca de 54,97% de rendimento, que é concordante com o valor determinado pela literatura do Método 1B. Além disso, a partir da massa de 0,1184 g de MOF, foi gerado 0,0244 g de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

A fim de determinar os planos cristalográficos característicos do MOF, foi produzido o difratograma do MIL-53(Al), mostrando que se trata de um material cristalino, devido a formação de picos bem definidos (Figura 16).



**Figura 16:** Difratograma do MIL-53(Al) apresentando os picos bem definidos e característicos da morfologia MIL-53(Al)lt.

O difratograma apresenta os seguintes picos: 9,58°; 12,76°; 18,08°; 18,96°; 23,54°; 25,4° e 27,58°, identificados pelo programa Origin que definiu uma cristalinidade de 95,39%, determinado a partir da área gerada do pico com relação a linha de base. Além disso, observa-se divergências entre os planos cristalinos do resultado obtido neste trabalho e os da Abreu *et al.*, (2016), (Figura 17).



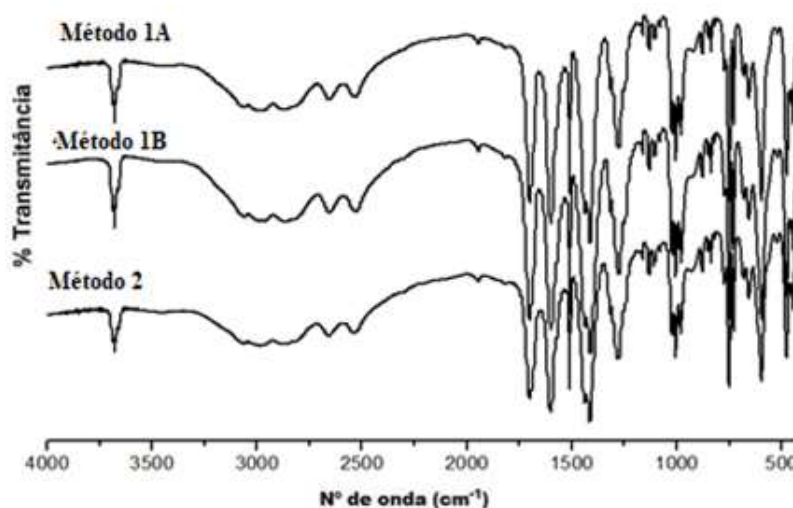
**Figura 17:** Difratogramas do MIL-53(Al) apresentando picos definidos e característicos à morfologia desta estrutura. (Adaptado de Abreu *et al.*, 2016)

A diferença entre o posicionamento dos picos se deve ao fato do MIL-53(Al) realizar o efeito chamado *breathing porous*, o qual, dependendo das condições de temperatura e pressão, sofre alterações estruturais, como o aumento dos planos cristalinos, que é evidenciado pela variação dos ângulos. Neste caso, segundo Wong-NG

et. al. (2019), o difratograma realizado neste trabalho, Figura 16, é característico ao MIL-53(Al)<sub>HT</sub>. Já o realizado por Abreu *et al.*, (2016) coincide com o MIL-53(Al)<sub>LT</sub>, assim, mesmo que os ângulos apresentam diferenças quanto ao deslocamento angular de seus planos cristalinos, estes representam a mesma estrutura, o MIL-53(Al).

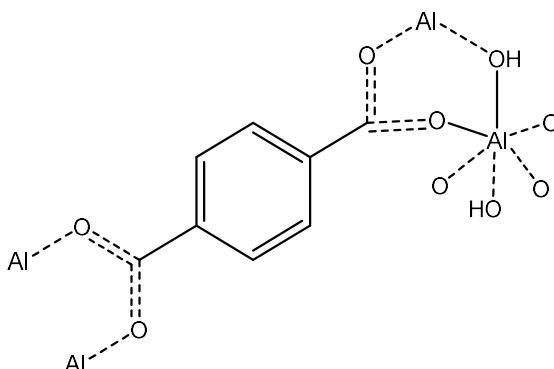
Através do programa CellREF foi possível realizar o refinamento, isto é, identificação de outras possíveis fases de estado sólido nos picos, identificando apenas uma única fase no material analisado, devido à presença dos índices de Miller característicos do material. Através da comparação entre a amostra e o arquivo de referência CIF ICSD4108536 foi identificado como sendo o MIL-53(Al)<sub>lt</sub> do tipo monoclinico que se apresenta com poros estreitos, por absorver água a temperatura ambiente, segundo Loiseau *et al.*, (2004). Assim, o Método 1A e 1B, realizado por Abreu *et al.*, (2016), apresenta grupo espacial Cc, monoclinico, os quais, todos os difratogramas de raios X, estão de acordo com a literatura (Loiseau *et al.*, 2004). Já o material sintetizado pelo Método 2 apresenta estrutura cristalina do MIL-53<sub>HT</sub> com grupo espacial Imma, ortorrômbico, confirmado pelo arquivo CIF ICSD7000343.

Em seguida, foi produzido o espectro de absorção no infravermelho, Figura 18, onde é possível identificar na banda em 1703 cm<sup>-1</sup> o estiramento do grupo carboxílico -COOH do ligante ácido tereftálico, o que confirma a ativação do material. Já as bandas em 1597 cm<sup>-1</sup> e 1508 cm<sup>-1</sup>; 1414 cm<sup>-1</sup> e 1444 cm<sup>-1</sup> presentes nos espectros, são atribuídas aos estiramentos assimétrico e simétrico,  $\nu_{as}(\text{COO})$  e  $\nu_s(\text{COO})$ , respectivamente, do carboxilatos (Nakamoto *et al.*, 1986).



**Figura 18:** Espectro de absorção no infravermelho das seguintes metodologias: 1A (72 h), 1B (24 h) e o 2(reciclo de solvente e de Al).

A banda estreita localizada em  $3621\text{ cm}^{-1}$ , corresponde ao estiramento O-H, referente ao grupo hidroxila em ponte, retratado na estrutura do MIL-53(Al) na Figura 19, caracterizando os octaedros  $\text{MO}_4(\text{OH})_2$  conectados por ligantes tereftalatos.

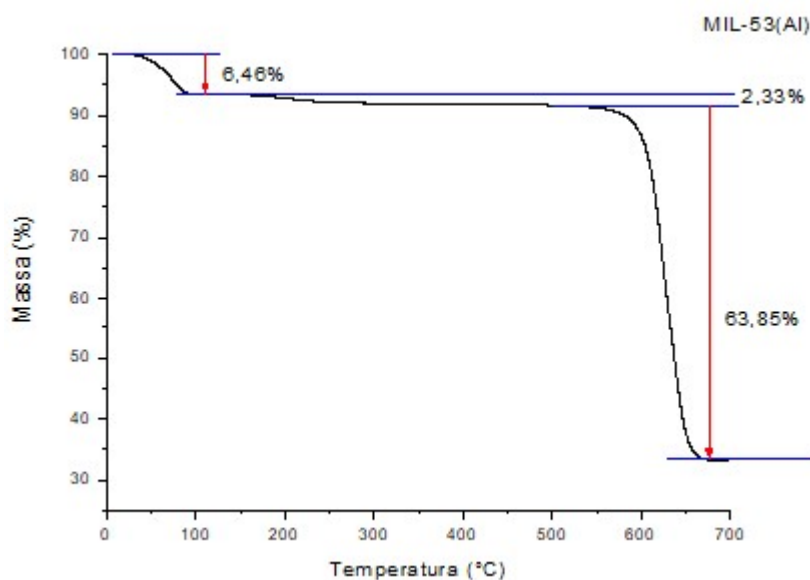


**Figura 19:** Representação da ligação em ponte do grupo hidróxido do ácido tereftálico com o centro metálico de Alumínio.

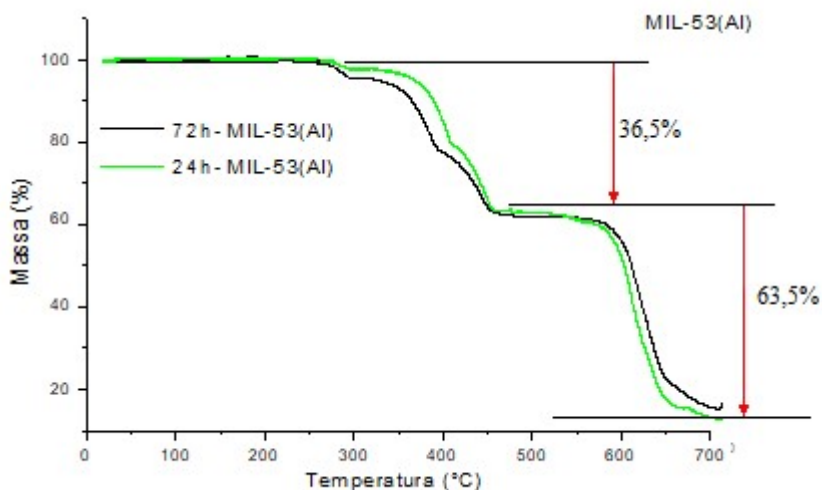
As bandas da ligação C-O-M em complexos de ácidos carboxílicos são encontradas em  $1000\text{ cm}^{-1}$ , correspondendo ao estiramento CO,  $\nu(\text{CO})$ , e na faixa de  $600\text{-}300\text{ cm}^{-1}$  correspondendo a  $\nu(\text{MO})$  (Nakamoto *et al.*, 1986). Nos espectros pode-se observar estas bandas em  $990\text{ cm}^{-1}$  e em  $599\text{ cm}^{-1}$ , correspondendo ao estiramento C-O e Al-O, respectivamente. Estas bandas, portanto, comprovam a coordenação do ligante ao metal. Além destas, observa-se em  $758\text{ cm}^{-1}$  uma banda de forte intensidade que é atribuída à deformação angular CH,  $\delta\text{C-H}$ , de anéis aromáticos fora do plano, que é uma banda característica do ligante ácido benzeno -1,4-dicarboxílico (BDC) (Silverstein *et al.*, 2005). Assim, a partir do infravermelho do Método 2 é possível confirmar a presença dos principais grupos funcionais característicos da estrutura do MIL-53(Al) (Salazar *et al.*, 2015).

Já a análise termogravimétrica é capaz de indicar quaisquer resíduos presentes no interior dos poros, assim como o rendimento por perda de massa (Loiseau *et al.*, 2004). Assim, é comum ao TGA de MOF apresentar três faixas de decaimento de massa, que são geralmente em torno de  $90^\circ\text{-}150^\circ$  que representa o solvente livre ou umidade da superfície da estrutura, depois, por volta de  $150^\circ\text{-}250^\circ$  que corresponde a resíduos de solvente ou ligante no interior dos poros, e por fim uma terceira faixa que corresponde a degradação da estrutura em si, que a depender varia entre  $400\text{ }^\circ\text{C} - 600\text{ }^\circ\text{C}$ , geralmente (Loiseau *et al.*, 2004). Desta forma, ao se analisar as Figuras 20 e 21, do MOF produzido pelo Método 2, é possível identificar algumas destas faixas, como a perda de massa (6,79%) na faixa de  $46\text{ }^\circ\text{C} - 123\text{ }^\circ\text{C}$ , referente ao etanol, utilizado no processo de ativação,

e à água, naturalmente absorvida pelo material. Já em 550°C – 665°C ocorreu uma redução 62,87% da massa, proveniente da degradação do MOF e conversão em óxido de alumínio (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>). Não foi observado uma terceira faixa característico aos resíduos no interior do poro, assim, mediante as demais análises, é possível constatar que a estrutura foi ativada corretamente, diferente da Figura 21, que apresentou essa faixa demonstrando a presença de resíduos em seu interior ou pela umidade.



**Figura 20:** Análise termogravimétrica do MIL-53(Al).



**Figura 21:** Análise termogravimétrica da decomposição do MIL-53(Al).

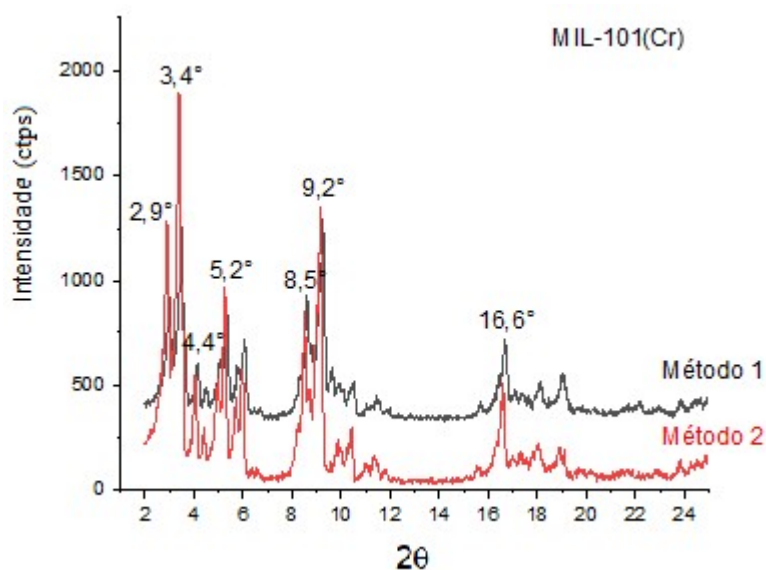
As análises termogravimétricas contribuem para confirmar, além da eficácia da ativação, a alta estabilidade térmica do material, pois, de acordo com a 1ª derivada, tem-se que a temperatura de decomposição do MIL-53<sub>lt</sub> é 600°C. As perdas de massa



observadas estão concordantes com o que é observado no trabalho de Loiseau *et al.*, (2004), indicando assim, junto com as outras análises, que o MIL-53(Al) foi obtido com 63,5% de rendimento, acima do que foi relatado por Abreu *et al.*, (2016).

#### 4.1.2 Síntese e Caracterização do MIL-101(Cr)

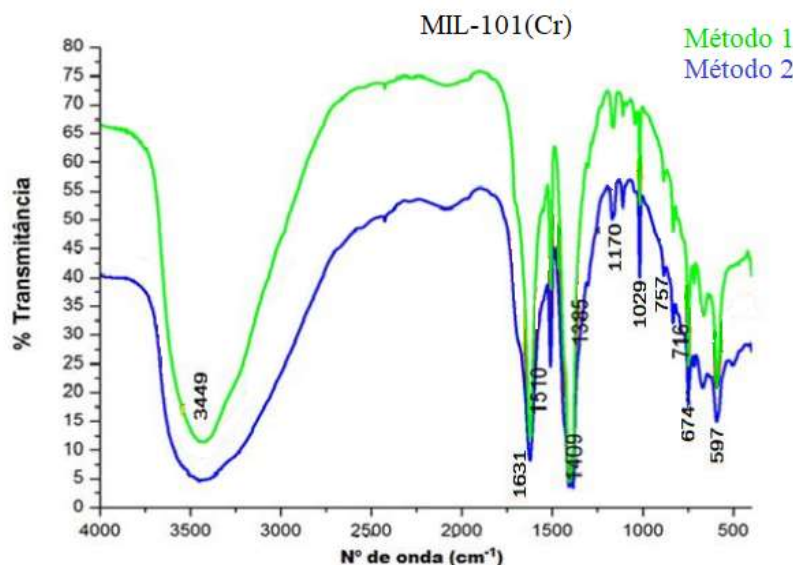
Na síntese do Método 1 para o MIL-101(Cr), foi obtido 58% de rendimento, já o para o Método 2, foi obtido 47,63%. Através do difratograma de raios X da Figura 22, foram observados para ambos os métodos, os picos característicos, de acordo com a literatura (Férey *et al.*, 2005), com os planos característicos do MIL-101(Cr), principalmente, com relação aos ângulos em torno de 8,5° e 9,2°. Utilizando o programa CELLREF foi possível realizar o refinamento do difratograma, identificando apenas uma única fase sólida. Além disso, foi possível identificar o grupo espacial Fd3m, com estrutura cúbica do MIL-101(Cr), segundo a base de dados ICSD4000663.



**Figura 22:** Análise de DRX confirmando a Cristalinidade do MIL-101(Cr).

Em seguida, no espectro de absorção do infravermelho do MIL-101 (Cr), Figura 23, observa-se a banda na região de  $3500\text{ cm}^{-1}$ , referente à sobreposição do estiramento da ligação OH da água e do estiramento da ligação OH em ponte com o íon cromo (III). Enquanto as bandas no intervalo de  $\sim 3100\text{ cm}^{-1}$  a  $\sim 2800\text{ cm}^{-1}$  são referentes às vibrações aromáticas e alifáticas do  $\nu(\text{C-H})$  do ácido tereftálico. Além disso, foram observadas bandas vibracionais de estiramentos simétricos e assimétricos do  $\nu(\text{COO})$  na região entre  $1550$  e  $1400\text{ cm}^{-1}$ , respectivamente, comprovando a presença de dicarboxilatos

coordenados na estrutura do MIL-101(Cr) em ambos os métodos realizados (Liu et al., 2012). Tem-se localizado em  $757\text{ cm}^{-1}$ ,  $716\text{ cm}^{-1}$ ,  $674\text{ cm}^{-1}$  e  $597\text{ cm}^{-1}$  os estiramentos característicos ao trímico de Cr em ligação com o oxigênio (Nakamoto *et al.*, 1986).



**Figura 23:** Espectro de Absorção do Infravermelho do MIL-101(Cr).

Por fim, diferente do caso MIL-53(Al), a análise termogravimétrica de MIL-101(Cr), Figura 24, foi caracterizada por quatro perdas de massas, com uma temperatura de decomposição em  $350\text{ }^{\circ}\text{C}$ . A primeira perda ocorreu entre  $30\text{ }^{\circ}\text{C}$  a  $100\text{ }^{\circ}\text{C}$ , atribuída à desidratação do material, calculado em 12,1%. A segunda perda significativa de massa foi devido à perda de DMF livre (5,5%) entre  $150\text{ }^{\circ}\text{C}$  e  $350\text{ }^{\circ}\text{C}$ . Seguida pela fase de degradação em aproximadamente  $400\text{ }^{\circ}\text{C}$  –  $450\text{ }^{\circ}\text{C}$ . A última perda de massa ocorre a  $500\text{ }^{\circ}\text{C}$ , podendo ser correlacionada à decomposição do grupo OH/F e do ligante orgânico da estrutura do MIL-101(Cr). Então, a partir de  $550\text{ }^{\circ}\text{C}$ , há a formação de óxido de cromo III. Destacando o rendimento de 47,63% do MIL-101(Cr), esse percentual seguiu o mesmo indicado no trabalho Férey *et al.*, (2005).

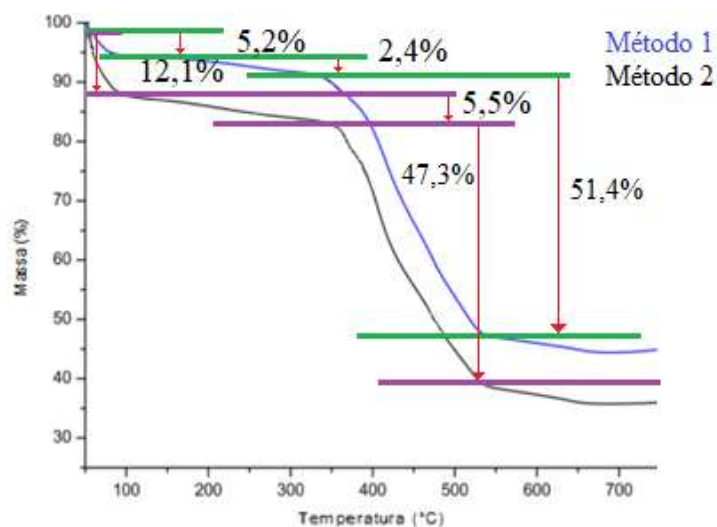
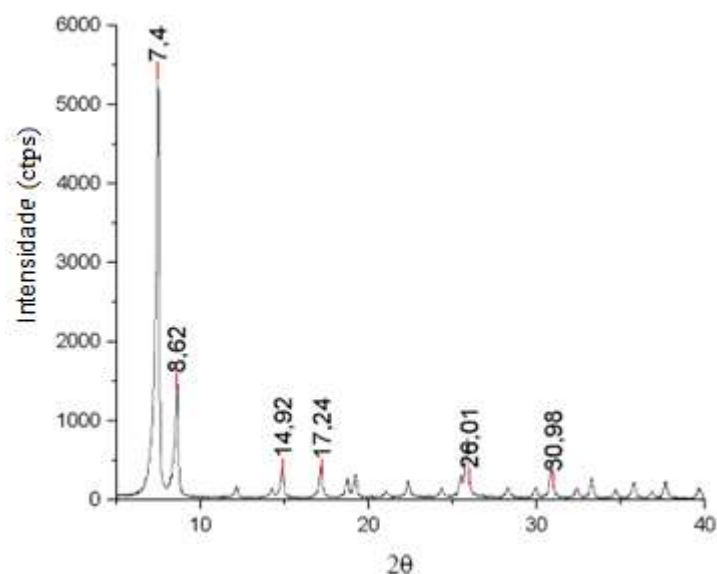


Figura 24: Análise Termogravimétrica do MIL-101(Cr).

#### 4.1.3 Síntese e Caracterização do UiO-66(Zr)

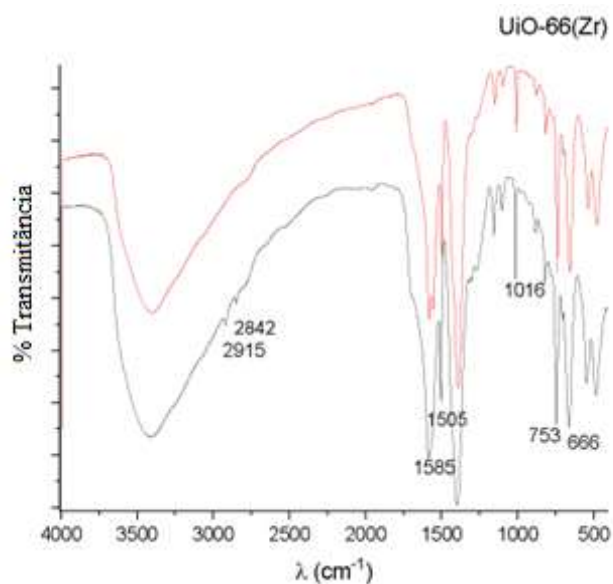
Através do Método 1 de síntese para o UiO-66(Zr), baseado na metodologia de Cavka *et al.*, (2008), foi possível obter um rendimento de síntese de cerca de 52,4%. Já para o Método 2 baseado na síntese realizada por Leite *et al.*, (2013) foi obtido um rendimento de cerca de 47,98 %. A seguir o difratograma, Figura 25, construído para o Método 1, utilizando o programa Origin, é possível identificar os principais picos característico da estrutura do UiO-66(Zr), segundo Cavka *et al.*, (2008), que identifica os seguintes ângulos para o  $2\Theta$ :  $7,4^\circ$ ;  $8,62^\circ$ ;  $14,92^\circ$ ,  $17,24^\circ$  e  $26^\circ$ , principalmente. Já no trabalho de Leite *et al.*, (2013), o Método 2, apresenta os seguintes ângulos:  $7,5^\circ$ ;  $8,7^\circ$ ;  $12,1^\circ$ ;  $14,2^\circ$ ;  $17,1^\circ$  e  $26,7^\circ$ , que indicam pequenos desvios gerados pelos resíduos nos poros, mas que coincidem com o Método 1.



**Figura 25:** Difratoograma do Método 1 realizado em laboratório e indicando os mesmos picos observados por Cavka *et. al.* (2008) e Leite *et. al.* (2013).

Além disso, utilizando o programa CELLREF foi possível determinar que a estrutura apresenta apenas uma única fase cristalina e confirmar os principais picos, de acordo com a base de dados ICSD4512072. Assim é possível identificar sua estrutura cúbica de face centrada, definida com grupo espacial  $Fm\bar{3}m(225)$ , confirmando os planos cristalinos e estrutura do UiO-66(Zr), concordando com a literatura (CAVKA *et al.*, 2008).

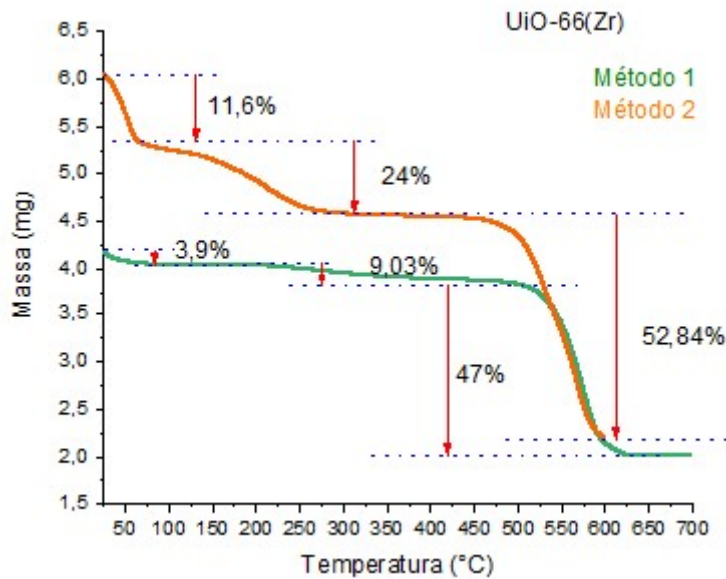
Já o espectro de absorção no infravermelho do UiO-66(Zr), Figura 26, apresenta na região de  $3500\text{ cm}^{-1}$  o estiramento OH. Além disso, em  $3100\text{-}2800\text{ cm}^{-1}$ , são observados os estiramentos de carbonos aromáticos e alifáticos  $\nu(\text{C-H})$  do ácido tereftálico identificando o ligante livre retido no interior dos poros, apenas para o Método 2 (círculo verde).



**Figura 26:** Espectro de absorção no infravermelho do UiO-66(Zr).

Já a partir de 1800-400  $\text{cm}^{-1}$ , foram observadas as bandas atribuídas aos modos vibracionais do esqueleto do ligante. Foi observada a banda em 1655  $\text{cm}^{-1}$  atribuída ao  $\nu_{\text{C}=\text{O}}$  do DMF, indicando resíduos ainda presentes do solvente, também atribuído apenas ao Método 2. Já as bandas em 1587  $\text{cm}^{-1}$  e 1398  $\text{cm}^{-1}$  são atribuídas aos estiramentos do grupo carboxilato,  $\nu_{\text{asCOO}^-}$  e  $\nu_{\text{sCOO}^-}$ , respectivamente (Piszczek *et al.*, 2007; Nakamoto *et al.*, 1996). As bandas em 747, 665 e 550  $\text{cm}^{-1}$  são atribuídas aos estiramentos simétricos e assimétricos da ligação Zr-O e deformação angular do O-Zr-O. Assim, de acordo com ambos os espectros e com o trabalho de Cavka *et al.*, (2008), é possível identificar todas as funções características ao UiO-66(Zr), entretanto, a ativação do Método 1 foi mais eficiente.

Por fim, a partir da comparação com a Análise termogravimétrica, Figura 27, são identificados três estágios de decaimento de massa, para o Método 2. O primeiro, antes de 80°C, com perda de aproximadamente 11,6 % de massa do material, devido à perda da acetona ainda presente nos poros, por causa do elevado tempo de imersão do solvente na ativação. O segundo, de 110 °C até aproximadamente 280 °C, com perda de 24% que é atribuída aos resíduos de ligante ou DMF. Finalmente, em cerca de 550 °C se inicia a degradação do MOF à óxido de zircônio (VI), demonstrando estabilidade térmica até 500 °C. A mesma temperatura é alcançada nos trabalhos de Cavka *et al.*, (2008) e Abid *et al.*, (2012).



**Figura 27:** Análise Termogravimétrica demonstrando os resíduos retidos no MOF.

## 4.2 Análise do Ciclo de Vida dos MOFs

### 4.2.1 MIL-53(Al)

A partir modelagem dos processos e cenários de síntese no UMBERTO LCA+ foi possível calcular os impactos ambientais gerados nos Métodos 1A e 1B, segundo a unidade funcional determinada. Na Tabela 8 estão relacionados os 18 fatores de impacto Midpoint com os resultados do cálculo ReCiPe e seu percentual de redução de impacto, e em anexo, a Figura 28. Embora a redução do consumo de energia elétrica em 66,67% tenha gerado resultados interessantes, uma redução ainda mais eficiente foi almejada. Assim, foi produzida a Figura 29 (em Anexo), que relaciona os fatores com os percentuais de participação. Desta forma, ao observar que os solventes são muito impactantes, foi desenvolvido o Método 2 (com a reciclagem de alumínio, redução e reciclo de solventes) que é comparado com o Método 1A na Tabela 9 e ilustrado na Figura 30, em anexo.

<b>Comparação entre a Síntese de 72 h e 24 h – Método 1A e Método 1B</b>			
<b>Fatores de Impacto</b>	<b>Método 1A</b>	<b>Método 1B</b>	<b>Percentual de Redução</b>
Espaço Ocupado de Agricultura (m <sup>2</sup> )	34.80	34.66	0.4%
Mudanças Climáticas (kg CO <sub>2</sub> eq.)	199.39	184.23	7.60%
Esgotamento Fóssil (kg oil eq.)	80.16	74	7.28%
Ecotoxicidade da Água Doce (kg 1,4-DCB eq.)	0.63	0.62	2.06%
Eutrofização de Água Doce (kg P eq.)	0.01147	0.001114	2.85%
Toxicidade Humana (kg 1,4-DCB eq.)	35.04	31.85	9.10%
Radiação Ionizante (kg U <sup>235</sup> eq.)	7.55	6.02	6,36%
Ecotoxicidade Marinha (kg 1,4-DCB eq.)	0.30	0.29	2.95%
Eutrofização Marinha (kg N eq.)	0.54	0.5	8.22%
Esgotamento Metálico (kg Fe eq.)	9.56	9.45	1.15%
Transformação do Espaço Natural (m <sup>2</sup> )	0.06055	0.05135	15.27%
Esgotamento de Ozônio Estratosférico (kg CFC-11 eq.)	2.51E-05	2.43E-05	3,46%
Formação de Material Particulado (kg PM-10 eq.)	0.43	0.37	13.95%
Formação de Oxidante Fotoquímico (kg NMVOC eq.)	0.88	0.87	0.84%
Acidificação Terrestre (kg SO <sub>2</sub> eq.)	0.92	0.9	1.97%
Ecotoxicidade Terrestre (kg 1,4-DCB eq.)	0.13	0.12	9.94%
Espaço Urbano Ocupado (m <sup>2</sup> )	1.32	1.31	1.07%
Esgotamento da Água (m <sup>3</sup> )	10.33	9.45	8.49%

**Tabela 8:** Resultados da AICV para o Método 1A e Método 1B.

<b>Comparação entre as Sínteses – Método 1A e Método 2</b>			
<b>Tipo de MidPoint</b>	<b>Método 1A</b>	<b>Método 2</b>	<b>Percentual de Redução</b>
Espaço Ocupado de Agricultura (m <sup>2</sup> )	34.80	17	50.98%
Mudanças Climáticas (kg CO <sub>2</sub> eq.)	199.39	110.260	44.70%
Esgotamento Fóssil (kg oil eq.)	80.16	63.12	21.25%
Ecotoxicidade da Água Doce (kg 1,4-DCB eq.)	0.01	0.0034	70.38%
Eutrofização de Água Doce (kg P eq.)	0.01	0.00659	42.58%
Toxicidade Humana (kg 1,4-DCB eq.)	35.04	19.88	43.26%
Radiação Ionizante (kg U <sup>235</sup> eq.)	7.55	4.26	43.58%
Ecotoxicidade Marinha (kg 1,4-DCB eq.)	0.30	0.18	40.93%
Eutrofização Marinha (kg N eq.)	0.54	0.29	46.77%
Esgotamento Metálico (kg Fe eq.)	9.56	2.19	77.10%
Transformação do Espaço Natural (m <sup>2</sup> )	0.06	0.023	62.02%
Esgotamento de Ozônio Estratosférico (kg CFC-11 eq.)	0.00	0.000016	36.42%
Formação de Material Particulado (kg PM-10 eq.)	0.86	0.300307	65.08%
Formação de Oxidante Fotoquímico (kg NMVOC eq.)	0.88	0.57	35.04%
Acidificação Terrestre (kg SO <sub>2</sub> eq.)	0.92	0.56	39.00%
Ecotoxicidade Terrestre (kg 1,4-DCB eq.)	0.13	0.083	37.71%
Espaço Urbano Ocupado (m <sup>2</sup> )	1.32	0.68	48.65%
Esgotamento da Água (m <sup>3</sup> )	10.33	5.86	43.26%
Eletricidade (kWh)	108.00	48	55.56%

**Tabela 9:** Apresenta os resultados de AICV comparando o Método 1A com o Método 2.

#### **4.2.2 MIL-101 (Cr)**

Os resultados obtidos para o MIL-101(Cr), foram organizados na Tabela 10. Os resultados apresentam similaridade com a ACV do MIL-53(AI) para o Método 2. Além disso, o MIL-101(Cr) também foi produzido um gráfico de participação de impacto, que se encontra em anexo na Figura 31, em anexo, demonstrando apresentar similaridades com o MIL-53(AI), devido ao consumo de solventes que foi alterado. Entretanto, ao se



observar os fatores de esgotamento, temos que o MIL-53(Al) foi mais eficiente devido à proposta de reciclo do alumínio.

<b>Comparação entre o Método 1 e Método 2</b>			
<b>Tipo de Midpoint</b>	<b>Método 1</b>	<b>Método 2</b>	<b>Percentual de Redução</b>
Espaço Ocupado de Agricultura (m <sup>2</sup> )	39.507	20.277	48.67%
Mudanças Climáticas (kg CO <sub>2</sub> eq.)	227.965	125.817	44.81%
Esgotamento Fóssil (kg oil eq.)	93.398	49.414	47.09%
Ecotoxicidade da Água Doce (kg 1,4-DCB eq.)	0.701	0.365	48.00%
Eutrofização de Água Doce (kg P eq.)	0.014	0.008	41.48%
Toxicidade Humana (kg 1,4-DCB eq.)	38.199	19.726	48.36%
Radiação Ionizante (kg U <sup>235</sup> eq.)	10.874	6.824	37.24%
Ecotoxicidade Marinha (kg 1,4-DCB eq.)	0.349	0.204	41.55%
Eutrofização Marinha (kg N eq.)	0.593	0.300	49.45%
Esgotamento Metálico (kg Fe eq.)	19.588	11.649	40.53%
Transformação do Espaço Natural (m <sup>2</sup> )	0.101	0.076	24.65%
Esgotamento de Ozônio Estratosférico (kg CFC-11 eq.)	0.0000311	0.0000165	46.92%
Formação de Material Particulado (kg PM-10 eq.)	0.484	0.265	45.32%
Formação de Oxidante Fotoquímico (kg NMVOC eq.)	0.981	0.561	42.77%
Acidificação Terrestre (kg SO <sub>2</sub> eq.)	1.052	0.660	37.26%
Ecotoxicidade Terrestre (kg 1,4-DCB eq.)	0.147	0.075	48.70%
Espaço Urbano Ocupado (m <sup>2</sup> )	1.524	0.850	44.20%
Esgotamento da Água (m <sup>3</sup> )	11.334	5.696	49.74%

**Tabela 10:** Apresenta o resultado da AICV para o MIL-101(Cr) diferenciando os Métodos 1 e 2.

#### 4.2.3 UiO-66(Zr)

O estudo realizado para ACV do UiO-66(Zr), presente na Tabela 11 e Figura 32, em anexo, indicou um aumento de impacto com o aumento da demanda de solvente no Método 2, para a etapa de ativação. Desta forma, diferente dos outros MOFs, o UiO-66(Zr) Método 2, é o único que demonstrou maior impacto que a metodologia original,

e, por isso, o percentual de redução expresso na Tabela 11, mostra que o decréscimo ocorre do Método 2 para o Método 1, diferente do que é abordado nas tabelas anteriores. Além disso, a fim de compreender outros possíveis impactos que divergem dos MOFs MIL, foi construído o gráfico da Figura 33, que apresentou um forte impacto do centro metálico,  $ZrCl_4$ , que diverge do determinado nos MOFs tipo MIL. Além disso, foi observado que o impacto dos solventes está em concordância com os MOFs anteriores, embora neste caso a acetona esteja em destaque.

Comparação entre o Método 1 e o Método 2

Fatores de Impacto	Método 1	Método 2	Percentual de Redução
Espaço Ocupado de Agricultura (m <sup>2</sup> )	6.38	6.94	8.05%
Mudanças Climáticas (kg CO <sub>2</sub> eq.)	113.74	409.58	72.23%
Esgotamento Fóssil (kg oil eq.)	63.03	254.62	75.24%
Ecotoxicidade da Água Doce (kg 1,4-DCB eq.)	0.73	2.69	72.76%
Eutrofização de Água Doce (kg P eq.)	0.00608	0.024	74.87%
Toxicidade Humana (kg 1,4-DCB eq.)	6.026	9.15	34.16%
Radiação Ionizante (kg U <sup>235</sup> eq.)	2.63	2.41	-9.11%
Ecotoxicidade Marinha (kg 1,4-DCB eq.)	0.12	0.275	56.39%
Eutrofização Marinha (kg N eq.)	0.080	0.105	23.82%
Esgotamento Metálico (kg Fe eq.)	2.05	2.20	6.56%
Transformação do Espaço Natural (m <sup>2</sup> )	0.025	0.0207	-20.64%
Esgotamento de Ozônio Estratosférico (kg CFC-11 eq.)	1.36E-05	1.32E-05	-2.89%
Formação de Material Particulado (kg PM-10 eq.)	0.160	0.53	69.81%
Formação de Oxidante Fotoquímico (kg NMVOC eq.)	0.3996	1.61	75.26%
Acidificação Terrestre (kg SO <sub>2</sub> eq.)	0.449	1.71	73.80%
Ecotoxicidade Terrestre (kg 1,4-DCB eq.)	0.0080	0.011	27.40%
Espaço Urbano Ocupado (m <sup>2</sup> )	0.368	0.389	5.37%
Esgotamento da Água (m <sup>3</sup> )	0.229	0.235	2.50%

**Tabela 11:** Resultado da AI CV para o UiO-66(Zr), correlacionando os Métodos 1 e 2.

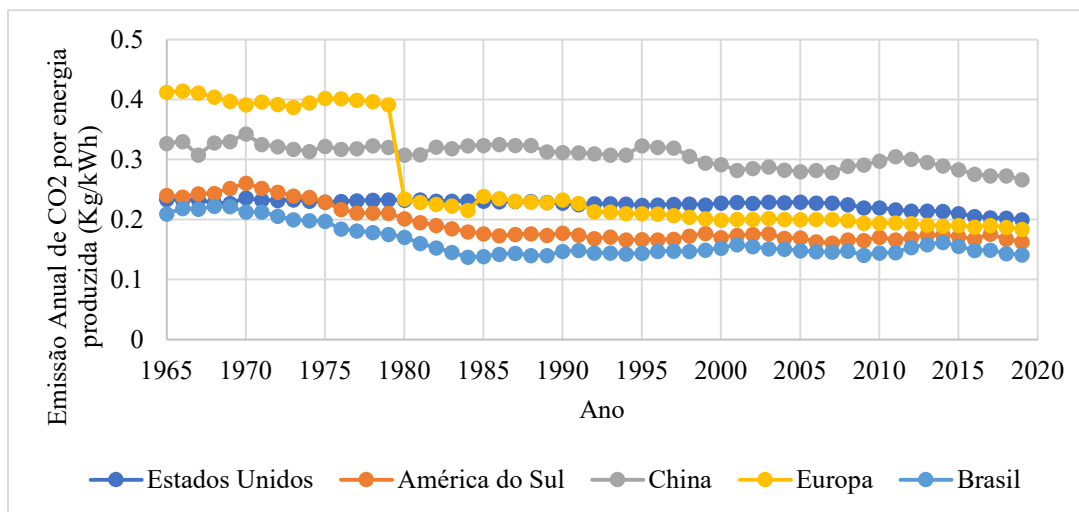
### 4.3 Análise Comparativa entre os MOFs

A partir dos resultados obtidos da ACV nas Tabelas 8, 9, 10 e 11, e, nas Figuras 28 a 33, em anexo, é realizada a fase 4) Interpretação. Nesta etapa é possível correlacionar os insumos inseridos no inventário com a interferência gerada a cada fator de impacto. Por isso, devido à complexidade das análises de ACV e das informações construídas no sistema, a análise foi dividida em três subtópicos, de maior relevância para o estudo, que são: Impacto do Consumo Elétrico, Impacto dos Reagentes e Impacto dos Solventes.

#### 4.3.1 Impacto do Consumo Elétrico

O MIL-53(AI) apresentou uma redução de consumo de 66,67%, gerando uma série de reduções de impacto ilustrados na Tabela 8. Nesta, identificamos a redução do fator Transformação do Espaço Natural (15,95%), relativo ao sistema hidráulico de geração de energia elétrica, predominante no Brasil, que gera desvios de corpo d'água, inundações e entre outros danos ao meio ambiente durante a construção de barragens para o reservatório (Soares *et al.*, 2020). Além disso, a construção de empreendimentos deste tipo estimula à indústria de cimento, impactando na Formação de Material Particulado (13,95%), que se correlaciona com o fator Toxicidade Humana (9,10%), já que estas partículas foram reconhecidas como estimuladoras de doenças crônicas e respiratórias (Dapper *et al.*, 2016). Além disso, os resultados evidenciam outras fontes de energia, como o impacto por Radiação Ionizante, em kg U<sup>235</sup> eq, na geração de energia nuclear. Assim, ao recordar que a matriz energética mundial é predominantemente fóssil e com ampla participação da nuclear, será possível observar ao longo de todas as metodologias analisadas as variações no impacto energético, relativas às alterações da demanda.

O Método 2 do MIL-53(AI), que apresenta reagentes importados, apresentou uma redução de 43,58% em Radiação Ionizante ao inserir o reciclo de alumínio e recuperação de solvente, uma vez que esta diminuiu o gasto energético na produção de insumos. Demonstrando como a energia pode impactar o meio ambiente em setores diferentes da cadeia produtiva e muitas vezes negligenciados. Por isso, a redução do consumo elétrico é um avanço importante no contexto produtivo, já que, para países como China e EUA, que apresentam matriz elétrica predominantemente fóssil, em termos da quantidade de energia produzida por emissão de CO<sub>2</sub>, kgCO<sub>2</sub>/kWh, é uma mudança muito vantajosa, Figura 27, muito além do contexto brasileiro (*Our World in Data*, 2022).



**Figura 27:** Gráfico que ilustra a baixa relação kgCO<sub>2</sub>/kWh do Brasil em comparação com outras economias (*Our World in Data*, 2022)

Já a partir do MIL-101(Cr), não há modificações de metodologia proposta que afete diretamente o impacto ambiental causado pelo consumo elétrico, contudo, a partir da Figura 28, é indicado a necessidade do desenvolvimento da síntese para a redução do consumo elétrico, visto a importância do impacto gerado no MIL-53(Al).

Ao considerar a síntese do UiO-66(Zr) foi observado que o Método 1 permanece como uma metodologia de impacto reduzido, uma vez que ao considerar aumentar o solvente, os danos ambientais se elevam devido à toxicidade que os solventes representam. Portanto, segundo os dados produzidos, o Método 2, é uma alternativa imprópria do ponto de vista ambiental.

Assim, devido ao contexto da matriz elétrica brasileira, apenas o tempo de reação implica em uma redução pouco significativa para a maioria dos fatores de impacto, embora seja um estudo extremamente importante para a programação do processo industrial. Portanto, é necessário ampliar o sistema de estudo para identificar mais vantagens ambientais na síntese dos MOFs.

#### 4.3.2 Impacto dos Reagentes

A análise das Figuras 27, 30 e 32, e dos resultados da ACV tabelados, demonstram que a participação dos reagentes é bastante reduzida, principalmente para os MOFs do tipo MIL, que neste caso foram separados na categoria *outros*. Já para o UiO-66(Zr), temos que o ZrCl<sub>4</sub>, apresentou um impacto superior ao Al(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub> e Cr(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub> do MIL-53(Al) e MIL-101(Cr), respectivamente. Os resultados indicam que o beneficiamento do minério à insumo químico geram impactos na Transformação do Espaço Natural, no

Esgotamento Metálico, em Ecotoxicidade Terrestre e no Esgotamento da Água Doce, pois é necessário uso de solventes e alto consumo energético durante o processo de separação do Zr-Hf (Lundberg *et al.*, 2011), devido ao efeito da Contração Lantanídica (Miessler *et al.*, 2014). Já o Al e Cr, apresentam resultados similares, principalmente em Ecotoxicidade, devido ao processo de mineração e beneficiamento serem semelhantes e Toxicidade Humana pela capacidade de bioacumulação (Baird *et al.*, 2011). Os demais reagentes como Ácido Fluorídrico, Ácido Tereftálico, Hidróxido de Sódio e Ácido Clorídrico foram empregados em quantidades muito reduzidas, e, portanto, não apresentam um quantitativo grande de impactos ambientais, contudo, devem ser considerados em um possível aumento de escala.

#### 4.3.3 Impacto dos Solventes

Através das Tabelas 8, 9, 10 e 11, em conjunto com as Figuras 27, 30 e 32, e as discussões dos tópicos anteriores, é possível observar como os solventes de ativação impactam a síntese de MOFs, estando de acordo com a literatura (Burgess *et al.*, 2001; Sarthre *et al.*, 2013; Hu *et al.*, 2021). Desta forma, ao compararmos o Método 1A com o Método 2 do MOF MIL-53(Al), é confirmado uma redução de 44,7% do fator de impacto Mudança Climática (199,39 kg CO<sub>2</sub> eq. para 110,26 kg CO<sub>2</sub> eq.), que neste estudo é um dos principais fatores a serem considerados, uma vez que ele está diretamente ligado as emissões atmosféricas da cadeia produtiva, onde 79,23% deste impacto corresponde aos solventes empregados (19,92% e 59,31% para etanol e DMF, respectivamente). Da mesma maneira, ao considerar os impactos de Território Agricultável Ocupado, Território Urbano Ocupado e Transformação de Área Natural a redução foi de 50,98%, 48,65% e 62,02%, respectivamente, que ao analisarmos as porcentagens demonstram, novamente, um predomínio dos solventes sobretudo, na geração de etanol para Território Agricultável Ocupado, em cerca de 90,13% uma vez que o etanol é produzido a partir da fermentação da cana-de-açúcar (ou milho) demandando espaço territorial (Donke *et al.*, 2017). O fator Esgotamento da Água, na Figura 28, também indicou um alto teor de impacto do etanol (95,97%), justificado pelo altíssimo consumo de água no plantio da cana-de-açúcar e na produção do etanol (Straathof *et al.*, 2014). Por esse motivo, com a mudança proposta para o Método 2, observou-se que a normalização indicou uma redução de 43,26% para o consumo de água.

O papel do DMF no impacto gerado pelo Esgotamento Fóssil é igualmente importante, uma vez que é responsável por 86,93%, conforme mostrado na Figura 28. A motivação para este resultado vem da produção, transporte e destinação especializada, já que é extremamente tóxico e corrosivo (Christé *et al.*, 2020). Devido à modificação da metodologia, houve redução de 21,25% no esgotamento fóssil no Método 2, uma vez que o consumo de DMF foi reduzido.

Ao analisar o impacto ambiental gerado pela Toxicidade Humana, também constatamos que o DMF foi o responsável pelo maior impacto com cerca de 53,57% do impacto total, seguido por 35,95% causado pelo etanol. O DMF tem um alto impacto na saúde humana, pois é conhecido por ser uma substância genotóxica, carcinogênica e cardiopática (Lei *et al.*, 2017). Já o etanol, apresenta uma baixa toxicidade, contudo, durante o processo de produção utiliza-se de defensivos agrícolas altamente tóxicos à saúde humana (Cronin *et al.*, 2017). Além disso, apresenta uma série de impactos indiretos que elevam o nível de impacto dependendo da matriz energética e condições de produção.

Da mesma forma, para o Esgotamento Metálico, a redução de DMF, que corresponde a 72,07% do impacto total, contribuiu para a redução de poluentes gerados em sua cadeia produtiva, já que é de origem petroquímica. A redução do consumo interfere diretamente na Ecotoxicidade da Água Doce, Esgotamento do Ozônio, Acidificação Terrestre e a redução na Formação de Material Particulado, já que a queima parcial ou volatilização dos solventes considerados geram este impacto, como ilustrado na Figura 29.

A partir do detalhamento da análise realizada para o MIL-53(Al), podemos estender as motivações destes resultados para o MIL-101(Cr) uma vez que a única diferença entre seus métodos diz respeito a redução dos solventes na etapa de ativação, em que foram utilizados o etanol e o DMF. Assim, é interessante observar a semelhança entre os resultados de percentual de redução das Tabelas 9 e 10, demonstrando que a observação do gráfico de distribuição estava correta, e que os solventes são os principais contribuidores para os impactos da síntese solvotérmica. Além disso, devemos lembrar que a síntese do MIL-101(Cr) apresenta reagentes mais impactantes como o ácido fluorídrico que apresenta alta periculosidade à saúde humana, por exemplo, o que poderia gerar um aumento da Toxicidade Humana, mas devido a massa empregada ser reduzida, seu impacto é pouco expressivo.

Já o UiO-66(Zr) emprega como principal solvente, a acetona, que através da observação da Figura 27, em anexo, é comparável ao DMF nos MOFs do tipo MIL. Além disso, ao se comparar os Métodos 1 e 2, tem-se uma redução de 72,23% para Mudança Climática (kg CO<sub>2</sub> eq), o Esgotamento Fóssil (75,24%), fatores de Ecotoxicidade Marinha (56,39%) e Água Doce (72,76%), Formação de Oxidante Fotoquímico (75,26%) e Material Particulado (69,81%), devido à redução do volume consumido de Acetona.

Assim, mediante os resultados de ACV obtidos, temos que os solventes, empregados na etapa de ativação, geram os principais impactos ambientais na síntese dos MOFs selecionados neste estudo. Desta forma, uma proposta para a contenção da maioria dos impactos ambientais seria empregar solventes “verdes”, água ou não utilizar solventes, a fim de reduzir o impacto ambiental. Observando o etanol, por exemplo, que dentre os solventes apresenta os menores impactos ambientais por causa da rota bioquímica de produção, os impactos gerados são predominantes ao setor agrícola que pode ser renovado. Portanto, a produção de Acetona, por exemplo, pode ser realizada pela *Clostridium acetobutylicum*, Processo ABE, em substituição ao Processo Hock, muito comum na China (Straathof *et al.*, 2014). Assim, a Acetona, apresenta impactos semelhantes ao etanol, via fermentação. Contudo, muitas rotas bioquímicas ainda são limitadas pelo alto capital de partida do projeto e limitações técnicas que devem ser desenvolvidas, embora já apresentem aplicações muito importantes. Já o DMF, que diferentemente da acetona apresenta alta toxicidade, poderia ser substituído por solventes “verdes”, como relatado por Venturi *et al.*, (2020).

Ademais, fica claro como a etapa de ativação é a mais importante na produção de MOFs, uma vez que seus poros são desobstruídos, e, é a etapa de maior investimento, devido ao intenso consumo de energia elétrica e solventes.

#### **4.4 Análise de Sensibilidade**

Os resultados percentuais de sensibilidade determinados neste projeto foram representados nas Tabelas 12, 13 e 14, e corroboram a Avaliação de Ciclo de Vida realizada. Uma vez que indica que a síntese solvotérmica de MOFs, apresenta um alto impacto ambiental na etapa de Ativação. É possível observar os percentuais elevados nos principais fatores de impacto, sobretudo o DMF, devido ao impacto gerado na produção e a sua toxicidade (Li *et al.*, 2018). Já o etanol apresenta um impacto bastante alto no

Esgotamento de Água e em Espaço Ocupado de Agricultura, fatores que caracterizam o impacto da etapa agrícola.

Análise de Sensibilidade: MIL-53(Al)					
Tipo de MidPoint	DMF	Etanol	Eletricidade	Al	H <sub>2</sub> BDC
Espaço Ocupado de Agricultura	4.26%	45.06%	0.31%	0.27%	0.10%
Mudanças Climáticas	29.65%	9.96%	3.78%	5.81%	0.79%
Esgotamento Fóssil	43.46%	1.33%	2.40%	1.62%	1.19%
Ecotoxicidade da Água Doce	19.81%	19.81%	9.42%	0.86%	0.10%
Eutrofização de Água Doce	34.24%	10.68%	2.14%	2.43%	0.51%
Toxicidade Humana	26.79%	17.98%	1.22%	3.71%	0.29%
Radiação Ionizante	40.98%	1.99%	4.77%	1.87%	0.39%
Ecotoxicidade Marinha	35.39%	8.29%	2.11%	3.70%	0.51%
Eutrofização Marinha	40.20%	9.23%	0.13%	0.42%	0.02%
Esgotamento Metálica	36.04%	4.85%	0.85%	7.80%	0.51%
Transformação do Espaço Natural	35.59%	1.51%	11.40%	1.30%	0.20%
Esgotamento da Camada de Ozônio	43.48%	1.77%	2.60%	1.93%	0.22%
Formação de Material Particulado	27.02%	15.58%	3.20%	5.65%	0.57%
Formação de Oxidante Fotoquímico	20.15%	24.14%	1.85%	3.31%	0.55%
Acidificação Terrestre	27.77%	12.05%	3.30%	6.30%	0.59%
Ecotoxicidade Terrestre	5.04%	44.08%	0.33%	0.48%	0.08%
Espaço Urbano Ocupado	33.95%	11.14%	1.07%	3.27%	0.57%
Esgotamento da água	1.75%	47.98%	0.19%	0.05%	0.02%

**Tabela 12:** Resultado da análise de sensibilidade para o MIL-53(Al).

Ao se analisar a coluna dos sais metálicos, temos que o Zr apresenta em alguns fatores um impacto superior ao etanol e DMF, motivado pelo impacto ambiental do processo de beneficiamento do minério (Lundberg *et al.*, 2011), impactando de forma significativa importantes fatores de análise ambiental, como o Esgotamento da Camada de Ozônio, Esgotamento Metálico e Radiação Ionizante, por exemplo.

Os resultados de sensibilidade indicam a influência do volume de solvente empregado dependendo da função que apresenta. Na produção do MIL-101(Cr) e MIL-53(Al), por exemplo, o DMF apresenta alto fator de impacto na Ativação, mas para o UiO-66(Zr) a Acetona apresenta maior impacto, frente ao DMF, que neste caso é o



solvente empregado na etapa de síntese. Ademais, é possível confirmar que os resultados estão concordantes com os impactos obtidos no ACV e as literaturas que abordam o tema (Burgess *et al.*, 2001; Sarthre *et al.*, 2013; Hu *et al.*, 2021).

Análise de Sensibilidade: MIL-101(Cr)					
Tipo de MidPoint	DMF	Etanol	Eletricidade	Cr	H2BDC
Espaço Ocupado de Agricultura	5.29%	42.13%	1.90%	0.44%	0.05%
Mudanças Climáticas	24.56%	8.60%	14.58%	1.74%	0.39%
Esgotamento Fóssil	37.99%	1.18%	9.47%	0.64%	0.60%
Ecotoxicidade da Água Doce	28.09%	14.33%	6.56%	0.75%	0.09%
Eutrofização de Água Doce	27.10%	8.34%	11.17%	1.72%	0.22%
Toxicidade Humana	18.18%	25.57%	4.83%	0.60%	0.15%
Radiação Ionizante	28.47%	1.20%	19.20%	0.63%	0.13%
Ecotoxicidade Marinha	28.79%	6.75%	11.45%	1.89%	0.24%
Eutrofização Marinha	39.77%	9.13%	0.87%	0.18%	0.01%
Esgotamento Metálica	16.45%	2.17%	1.69%	28.91%	0.13%
Transformação do Espaço Natural	15.70%	0.66%	33.02%	0.37%	0.05%
Esgotamento da Camada de Ozônio	37.96%	1.47%	9.67%	0.57%	0.11%
Formação de Material Particulado	21.47%	13.75%	12.64%	1.33%	0.28%
Formação de Oxidante Fotoquímico	16.83%	20.54%	10.51%	1.31%	0.27%
Acidificação Terrestre	20.56%	9.13%	16.66%	2.22%	0.25%
Ecotoxicidade Terrestre	4.93%	42.54%	2.10%	0.24%	0.04%
Espaço Urbano Ocupado	30.16%	9.45%	6.06%	3.03%	0.27%
Esgotamento da água	1.69%	47.38%	0.84%	0.06%	0.01%

**Tabela 13:** Resultado da análise de sensibilidade para o MIL-101(Cr).

Análise de Sensibilidade: UiO-66(Zr)					
Tipo de MidPoint	DMF	Acetona	Eletricidade	ZrCl <sub>4</sub>	H <sub>2</sub> BDC
Espaço Ocupado de Agricultura	3.56%	5.51%	1.04%	39.40%	0.49%
Mudanças Climáticas	2.41%	44.85%	1.26%	1.10%	0.39%
Esgotamento Fóssil	2.28%	46.27%	0.52%	0.55%	0.38%
Ecotoxicidade da Água Doce	1.25%	45.84%	2.43%	0.45%	0.04%
Eutrofização de Água Doce	2.70%	46.15%	0.69%	0.21%	0.24%
Toxicidade Humana	15.63%	22.53%	2.92%	7.89%	1.03%
Radiação Ionizante	21.38%	0.22%	10.21%	16.99%	1.21%
Ecotoxicidade Marinha	6.52%	35.36%	1.59%	5.96%	0.57%
Eutrofização Marinha	34.55%	14.82%	0.46%	0.05%	0.12%
Esgotamento Metálica	26.04%	5.43%	2.51%	32.14%	2.19%
Transformação do Espaço Natural	17.27%	0.23%	22.68%	9.23%	0.59%
Esgotamento da Camada de Ozônio	13.84%	0.16%	3.40%	32.18%	0.43%
Formação de Material Particulado	3.64%	43.66%	1.77%	0.47%	0.46%
Formação de Oxidante Fotoquímico	1.82%	46.38%	0.69%	0.81%	0.30%
Acidificação Terrestre	2.48%	45.78%	1.21%	0.22%	0.31%
Ecotoxicidade Terrestre	10.15%	18.27%	2.69%	17.92%	0.97%
Espaço Urbano Ocupado	19.24%	4.69%	2.49%	21.63%	1.95%
Esgotamento da água	12.83%	4.77%	5.73%	25.59%	1.09%

**Tabela 14:** Resultado da análise de sensibilidade para o UiO-66(Zr).

#### 4.5 Análise Preliminar de Custos dos Insumos

Utilizou-se como base o trabalho de Severino *et al.*, (2021) para realizar um estudo preliminar de custo dos insumos de produção dos MOFs: MIL-53(Al), MIL-101(Cr) e UiO-66(Zr). A partir deles, foram geradas as Tabelas 15, 16 e 17, que correlacionam os métodos com seus insumos, informando o custo total de manufatura para cada MOF. Na Tabela 15 é apresentado a avaliação econômica para o MIL-53(Al), onde, o Método 1A e Método 1B, realizados por Abreu *et al.*, (2016), apresentam um alto custo com

solventes, DMF e etanol, que representam cerca de 50% do custo total de produção. Em seguida, a redução de energia elétrica, de 72 h para 24 h, no Método 1B gerou uma redução 66,67% no consumo. Assim, demonstrando uma vantagem econômica, pois apresenta um custo final de 22,97% menor, em relação ao Método 1A (Tabela 15).

Reagentes	Custo Associado – MIL-53(Al)		
	Método 1A	Método 1B	Método 2
Ácido Tereftálico	R\$5.42	R\$5.42	R\$5.42
Etanol	R\$91.46	R\$91.46	R\$45.73
N,N-dimetilformamida	R\$105.18	R\$105.18	R\$52.59
Nitrato de Alumínio	R\$55.61	R\$55.61	R\$55.61
Água	R\$0.07	R\$0.07	R\$0.07
Eletricidade	R\$135.53	R\$45.18	R\$60.20
NaOH	-	-	R\$23.17
HNO <sub>3</sub>	-	-	R\$36.95
<b>Total</b>	<b>R\$393.21</b>	<b>R\$302.86</b>	R\$279.74
		<b>Total 2*</b>	R\$237.41

**Tabela 15:** Avaliação de custos da produção de 1 kg do MIL-53(Al).

Já no Método 2, o custo final é R\$279,68 reais, cerca de 28,87% menor que o procedimento do Método 1A, devido ao reciclo dos solventes e alumínio, que proporcionou a redução de volume no processo. Contudo, o reciclo de Al aumenta os custos, uma vez que demanda mais reagentes e energia elétrica. Desta forma, foi fornecido o valor total de R\$237,41 reais, sem considerar o reciclo de alumínio, que corresponde uma redução de 47,98 % do custo de produção em relação ao Método 1A. Esses resultados apontam que é economicamente mais viável a realização do reciclo de solventes sem recuperação de alumínio.

Já na Tabela 16, que corresponde aos Métodos 1 e 2 do MIL-101(Cr), observa-se uma redução 17,44% no custo de produção mediante a redução de volume dos solventes e do seu reciclo, também na etapa de Ativação. Contudo, embora o resultado seja interessante do ponto de vista econômico, em valores absolutos, o custo de produção ainda é alto, requerendo modificações na metodologia empregada, no tipo de solvente, na ativação e no consumo elétrico, principalmente, uma vez que corresponde a 25,5% do custo do Método 1.

<b>Itens</b>	<b>Custo Associado - MIL-101(Cr)</b>	
	<b>Método 1</b>	<b>Método 2</b>
Ácido Tereftálico	R\$ 1.76	R\$ 1.76
Etanol	R\$ 121.95	R\$ 60.97
N,N-dimetilformamida	R\$ 140.24	R\$ 70.12
Nitrato de Cromo	R\$ 13.29	R\$ 13.29
Água	R\$ 0.03710	R\$ 0.03712
Eletricidade	R\$ 191.59	R\$ 191.59
Ácido Fluorídrico	R\$ 282.93	R\$ 282.93
<b>Total</b>	<b>R\$ 751.79</b>	<b>R\$ 620.70</b>

**Tabela 16:** Avaliação econômica da produção de 1 kg de MIL-101(Cr).

A Tabela 17, apresenta a análise de custo do UiO-66(Zr), para os Métodos 1 e 2. Ao contrário dos outros MOFs, neste caso, o Método 2, apesar da redução do consumo elétrico apresentou maior custo de manufatura, devido ao grande volume de solvente empregado, resultando em um aumento percentual de 69,13% do custo, indicando o Método 1 como sendo o mais economicamente viável para sua produção.

<b>Itens</b>	<b>Custo Associado – UiO-66(Zr)</b>	
	<b>Método 1</b>	<b>Método 2</b>
Ácido Tereftálico	R\$ 2.25	R\$ 2.25
Acetona	R\$ 43.17	R\$ 243.53
N,N-dimetilformamida	R\$ 35.06	R\$ 35.06
Cloreto de Zircônio	R\$ 10.91	R\$ 10.91
Eletricidade	R\$ 135.60	R\$ 92.61
Ácido Clorídrico	R\$ 0.65	R\$ 0.65
<b>Total</b>	<b>R\$ 227.66</b>	<b>R\$ 385.04</b>

**Tabela 17:** Avaliação econômica da produção de 1 kg de UiO-66 (Zr).

Embora necessite aprofundar a avaliação de custos com relação a mão de obra e logística, foi possível demonstrar que o custo da eletricidade e dos solventes interferem na produção final. Se considerarmos também que o solvente precisará de tratamento para descarte, este, pode tornar-se o principal responsável pelos impactos econômicos e ambientais. Esta observação é confirmada com a redução de impactos ambientais e custos

gerados nos métodos que empregam reciclo de solvente e redução de volume, como MIL-53(Al) e MIL-101(Cr).

Por fim, segundo Severino *et al.*, (2021), o custo de produção do UiO-66(Zr)-NH<sub>2</sub>, foi estimado entre 15,5\$/kg e 24,3\$/kg dependendo das condições operacionais e logísticas para a obtenção de matéria-prima, e considerando que o dólar comercial equivale a R\$4,74 reais (março de 2022), contudo, o valor final desta produção em real seria de R\$73,47/kg a R\$115,18/kg. De acordo com a análise de ACV, o UiO-66 funcionalizado deve apresentar custos similares ao UiO-66(Zr) produzido neste estudo, que foi estimado em R\$227,64 reais, cerca de 67,72% a 49,40% maior do que foi calculado por Severino *et al.*, (2021) e considerando apenas os custos de insumos e energia elétrica. O motivo desta diferença é o custo da energia, que na China, é cerca de R\$0,35/kWh, enquanto no Brasil é de R\$0,6 /kWh (Aneel, 2021), uma diferença de 41,76 %; além disso, os problemas logísticos e de transporte aumentam o custo da matéria-prima para o cenário brasileiro.

Assim, a ACV do presente estudo mostra que o custo da produção do MIL-53(Al) e UiO-66(Zr) apresentam valores relativamente baixos comparados à produção MIL-101(Cr). Embora o custo seja elevado, considerando o cenário nacional, a metodologia de síntese se mostrou viável economicamente, principalmente para o MIL-53(Al) Método 2 sem reciclo de Al e UiO-66(Zr) Método 1.

## CAPÍTULO 5 – CONCLUSÃO

### 5.1 Conclusão

As caracterizações dos MOFs sintetizados confirmaram, através das análises de infravermelho, DRX e TGA, que as estruturas do MIL-53(Al), MIL-101(Cr) e UiO-66(Zr) foram obtidas com sucesso e com estabilidade térmica concordante com a literatura.

Os resultados da ACV indicaram a etapa de ativação como a mais relevante no processo de obtenção dos MOFs. Além disso, demonstrou impactos característicos dos solventes, etanol, acetona e DMF, evidenciando não apenas a toxicidade do DMF, mas também o volume utilizado. Como foi corroborado pela análise de sensibilidade, o volume de solvente consumido no processo de ativação é responsável pela maior parte do impacto ambiental gerado pela síntese. O Método 2 da síntese do UiO-66(Zr) apresentou um aumento de volume da Acetona e as sínteses dos MOFs MIL-53(Al) e MIL-101(Cr) apresentaram diminuição de impacto ao adotar a redução em 50% do volume e inserir o reciclo no processo de Ativação.

AVC também demonstrou uma redução de 66,67% do consumo elétrico e 47,98 % dos custos de produção na síntese do MIL-53(Al). Além disso, a análise exploratória de custos mostrou que a produção dos MOFs é fortemente influenciada pelo custo da energia e dos solventes para o método solvotérmico. Outro importante resultado relaciona-se ao fato do UiO-66 ser o único MOF que apresentou um forte impacto oriundo do centro metálico, devido aos processos de beneficiamento do minério de partida.

Ademais, o estudo determinou que o MIL-53(Al) e o UiO-66(Zr), dentre os MOFs selecionados, são os mais promissores para o aumento de escala porque apresentam custos competitivos de mercado e baixo impacto ambiental. O MIL-101(Cr), embora apresente resultados interessantes com a redução de impactos, ainda precisa sofrer alterações em sua metodologia, a fim de reduzir seu consumo elétrico e insumos tóxicos, para reduzir o impacto ambiental, e principalmente, os custos do produto.

## 5.2 Perspectivas Futuras e Propostas

Como sugestão para a continuidade do estudo de ACV para MOFs, temos: Desenvolvimento de metodologias de síntese baseadas em solventes “verdes” ou água, com a manutenção das propriedades químicas obtidas pela metodologia original, principalmente no caso do MIL-101(Cr);

1. Sistema de recuperação de solvente empregados na etapa de ativação, como mecanismo de redução de custo e de impacto ambiental;
2. Avaliação de Ciclo de Vida para síntese eletroquímica e mecanoquímica de MOFs;
3. Avaliação de Ciclo de Vida considerando a aplicação dos MOFs;
4. Estudos de caracterização dos MOFs, mediante Difração de Raios X, acerca das propriedades cristalinas que podem ser modificadas devido à alteração dos solventes nos MOFs selecionados.

### 5.3 Referências Bibliográficas

1. Abid, H.R., Rada, Z.H., Shang, J., and Wang, S. Synthesis, characterization, and CO<sub>2</sub> adsorption of three metal-organic frameworks (MOFs): mil-53, mil-96, and amino-mil-53. *Polyhedron*, v. 120, p. 103-111, 2016.
2. Abreu, Tatiana Pereira. Membranas de Matrizes Mistas com Material Híbrido Metalorgânico de Alumínio para Captura de CO<sub>2</sub>. Orientador: Jussara Lopes de Miranda. 2019. 106 f. Dissertação (Mestrado). Curso de Química, Instituto de Química, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2019.
3. Aneel - Agência Nacional de Energia Elétrica, 2021. Disponível em: <<https://www.aneel.gov.br>>. Acesso em: 06 agos. 2021.
4. Baird, C. Cann, M.; Química Ambiental – 4. ed. – Porto Alegre: Bookman, 2011.
5. Banti, DC.; Tsangas, M.; Samaras, P.; Zorpas, A. LCA of a Membrane Bioreactor Compared to Activated Sludge System for Municipal Wastewater Treatment. *Membranes (Basel)*. 2020 Dec 14;10(12):421.
6. Burgess, A. A., Brennan, D. J. Review: Application of life cycle assessment to chemical processes *Chemical Engineering Science* 56, 2589-2604, 2001.
7. 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. *J. AM. CHEM. SOC*, 130, 13850–1, 2008.
8. Christé, S.; Esteves da Silva, J.C.G.; Pinto da Silva, L. Evaluation of the Environmental Impact and Efficiency of N-Doping Strategies in the Synthesis of Carbon Dots. *Materials* 2020, 13, 504. <https://doi.org/10.3390/ma13030504>.
9. Cuéllar-Franca, R.M.; Azapagic, A. Carbon capture, storage and utilization technologies: a critical analysis and comparison of their life cycle environmental impacts. *Journal Of CO<sub>2</sub> Utilization*, v. 9, p. 82-102, 2015.
10. Cronin, K.R., Runge, T.M., Zhang, X. *et al.* Spatially Explicit Life Cycle Analysis of Cellulosic Ethanol Production Scenarios in Southwestern Michigan. *Bioenerg. Res.* 10, 13–25 (2017). <https://doi.org/10.1007/s12155-016-9774-7>
11. Dapper, S. N.; Spohr, C.; Zanini, R. R. Poluição do ar como fator de risco para a saúde: uma revisão sistemática no estado de São Paulo. *Metrópole E Saúde. Estud. av.* 30 (86)2016. <https://doi.org/10.1590/S0103-40142016.00100006>.



- 12.** DeSantis, D.; Mason, J. A.; James, B. D.; Houchins, C.; Long, J. R.; Veenstra, M. Techno-economic analysis of metal-organic frameworks for hydrogen and natural gas storage. *Energy & Fuels* is published by the American Chemical Society. 2017. DOI: 10.1021/acs.energyfuels.6b02510
- 13.** Dechnik, J.; Sumby, C. J.; and Janiak, C. Enhancing Mixed-Matrix Membrane Performance with Metal-Organic Framework - Cryst. Growth Des. 2017, 17, 4467-4488. DOI: 10.1021/acs.cgd.7b00595.
- 14.** Donke, A.; Nogueira, A.; Matai, P.; Kulay, L. Environmental and Energy Performance of Ethanol Production from the Integration of Sugarcane, Corn, and Grain Sorghum in a Multipurpose Plant. *Resources* 2017, 6, 1.
- 15.** Férey, G.; Draznieks, C. M.; Serre, C., Millange, F., Dutour, J., Surblé, S., Margiolaki, I. A chromium terephthalate-based solid with unusually large pore volumes and surface area. *Science*. 2005;309(5743):2040-2. doi: 10.1126/science.1116275.
- 16.** Fusi, A., Bacenetti, J. Fiala, M. and Azapagic A. Life Cycle Environmental Impacts of Electricity from Biogas Produced by Anaerobic Digestion. *Front. Bioeng. Biotechnol.* 4:26. doi: 10.3389/fbioe.2016.00026.
- 17.** Gao, F.; Yan, R.; Shu, Y.; Cao, Q. and Zhang, L. Strategies for the application of metal–organic frameworks in catalytic reactions Royal Society of Chemistry - (Review Article) *RSC Adv.*, 2022, 12, 10114-10125. DOI: 10.1039/D2RA01175A
- 18.** García, C. V.; Gkaniatsou, E.; Portillo, A. S.; Marqués, M. G.; Álvaro, M.; Greneche, J. M.; Steunou, N.; Sicard, C.; Navalón, S.; Serre, C. Design of stable mixed-metal MIL-101(Cr/Fe) materials with enhanced catalytic activity for the Prins reaction. *Journal of Materials Chemistry A*, Royal Society of Chemistry, 2020, 8 (33), pp.17002-17011. doi:10.1039/D0TA02991B. doi: 10.1039/D0TA02991B
- 19.** Grande, C.A.; Blom, R.; Spjelkavik, A.; Moreau, V. and Payet, J. Life-cycle assessment as a tool for eco-design of metal-organic frameworks (MOFs). *Sustainable Materials and Technologies*, v. 14, p. 11-18, 2017.
- 20.** Guinée J; Gorrée M; Heijungs R; Huppes G; Kleijn R; De Koning A; Van Oers L; Wegener Sleeswijk A; Suh S; De Haes U; De Bruijn H; Van Duin R; Huijbregts M; Lindeijer E; Roorda A; Van Der Ven B; Weidema P. Handbook on Life Cycle Assessment. Eco-Efficiency in Industry and Science, Series Editor: Tukker A, Vol. 7, 2004, 687 pp.

- 21.** Gu, Xiangming. Metal-Organic Frameworks for Post-Combustion Carbon Capture - A Life Cycle Assessment. Orientador: Li-Chiang Lin. 2018. Degree Master of Science in the Graduate School of The Ohio State University. EUA, 2018.
- 22.** Guska, J.; Blumberga, D.; Energy Procedia. 2011, 4, 2526-2532. 118.
- 23.** Höhne, N. Scientists must stay engaged in climate COPs. The international journal of science Nature | Vol 599 | 18 November 2021 | p. 347.
- 24.** Hong, D., Hwang, Y. K., Serre, C., Férey, G. and Chang, J. S. Porous Chromium Terephthalate MIL-101 with Coordinatively Unsaturated Sites: Surface Functionalization, Encapsulation, Sorption and Catalysis. Adv. Funct. Mater. 2009, 19, 1537–1552. DOI: 10.1002/adfm.200801130.
- 25.** Hu, J.; Gu, X.; Lin, L.; Bakshi, B. R. Toward Sustainable Metal-Organic Frameworks for Post-Combustion Carbon Capture by Life Cycle Assessment and Molecular Simulation – ACS Sustainable Chemical Engineering, 9, 36, 12132-12141, 2021.
- 26.** IEA – Agência Internacional de Energia. Disponível em: <https://www.iea.org/countries/brazil> - Acessado em: 31 de março de 2022.
- 27.** IPCC, 2014: Climate Change 2014: Mitigation of Climate Change. Contribution of Working Group III to the Fifth Assessment Report of the Intergovernmental Panel on Climate Change; Edenhofer, O., R. Pichs-Madruga, Y. Sokona, E. Farahani, S. Kadner, K. Seyboth, A. Adler, I. Baum, S. Brunner, P. Eickemeier, B. Kriemann, J. Savolainen, S. Schlömer, C. von Stechow, T. Zwickel and J.C. Minx (eds.); Cambridge University Press, Cambridge, United Kingdom and New York, NY, USA.
- 28.** IPCC, 2021: Climate Change 2021: The Physical Science Basis. Contribution of Working Group I to the Sixth Assessment Report of the Intergovernmental Panel on Climate Change [Masson-Delmotte, V., P. Zhai, A. Pirani, S.L. Connors, C. Péan, S. Berger, N. Caud, Y. Chen, L. Goldfarb, M.I. Gomis, M. Huang, K. Leitzell, E. Lonnoy, J.B.R. Matthews, T.K. Maycock, T. Waterfield, O. Yelekçi, R. Yu, and B. Zhou (eds.)]. Cambridge University Press, Cambridge, United Kingdom and New York, NY, USA, In press, doi:10.1017/9781009157896.
- 29.** Iyer, Rakesh Krishnamoorthy, "Thermoelectrics: Ecological Profile and Fundamental Principles for Sustainability" (2020). All Dissertations. 2656. [https://tigerprints.clemson.edu/all\\_dissertations/2656](https://tigerprints.clemson.edu/all_dissertations/2656).

**30.** Kalnes, T. N.; Maker, T.; Shonnard, D. R.; Koers, K. P.; Green diesel production by hydro refining renewable feedstocks: Life cycle analysis of green diesel produced from renewable feedstocks indicates relatively high energy efficiency and low greenhouse gas emissions. *Biofuels Technology*, 2020.

**31.** Kleinekorte, J.; Fleitmann, L.; Bachmann, M.; Kätelhön, A.; Póvoa, A. B.; Von der Assen, N. and Bardow, A. Life Cycle Assessment for the Design of Chemical Processes, Products, and Supply Chains. *Annu. Rev. Chem. Biomol. Eng.* 2020.11:20.1–20.31.

**32.** Köhler, S.; Pizzol, M. Life Cycle Assessment of Bitcoin Mining. *Environmental Science & Technology*, v. 53, n. 23, p. 13598-13606, 2019.

**33.** Lauder, A.R.; Enting, I.G.; Carter, J.O.; Clisby, N.; Cowied, A.L.; Henry, B.K. and Raupach, M.R. Offsetting methane emissions — An alternative to emission equivalence metrics. *International Journal of Greenhouse Gas Control*, v. 12, p. 419-429, 2013.

**34.** Lee, Y.; Kim, J.; Ahn, W.; Synthesis of metal organic frameworks: A mini review. *Korean Journal Chemistry Engineering* 30(9), 1667-1680 (2013). DOI: 10.1007/s11814-013-0140-6.

**35.** Lei, Y.; Xiao, S.; Chen, S.; Zhang, H.; Li, H.; Lu, Y. N, N-dimethylformamide-induced acute hepatic failure: A case report and literature review. *Exp Ther Med.* 2017 Dec;14(6):5659-5663. doi: 10.3892/etm.2017.5213. Epub 2017 Sep 27. PMID: 29285107; PMCID: PMC5740717.

**36.** Leite, Talita Odriane Custódio. Síntese e Caracterização de Materiais Híbridos Metal-Orgânicos de Zr(IV) com Ácido Benzeno-1,4-Dicarboxílico com Substituintes Nitro, Amino, Hidrogênio e Bromo. Orientador: Jussara Lopes de Miranda. 159 f. Dissertação (Mestrado). Curso de Química, Instituto de Química, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2013.

**37.** Li, M.J., Zeng, T. The deleterious effects of N, N-dimethylformamide on liver: A mini-review. *Chem Biol Interact.* 129-136. doi: 10.1016/j.cbi.2018.12.011. 2018.

**38.** Liu Y.; Liu J.; Chang M.; Zheng C.; Theoretical studies of CO<sub>2</sub> adsorption mechanism on linkers of metal-organic frameworks. *Fuel.* **2012**, 95, 521-527. DOI: doi.org/10.1016/j.fuel.2011.09.057.

**39.** Loiseau, T; Serre, C.; Huguenard, C.; Fink, G.; Taulelle, F.; Henry, M.; Bataille, T.; Férey, G. A rationale for the large breathing of the porous aluminum terephthalate (MIL-53) upon hydration. *Chem. Eur. J.*, 2004, 10, 1373-1382.

**40.** Lundberg, M. – Environmental Analysis of Zirconium alloy production – Uppsala Universitet, 2011.

**41.** Marques, E. A. Determinação do valor de prevenção para Cr em solos do estado de Minas Gerais. 2015. 93 p. Dissertação (Mestrado Profissional em Tecnologias e Inovações Ambientais) – Universidade Federal de Lavras, Lavras, 2015. Disponível em: . Acesso em 22 fev. 2017.

**42.** Mazaj, M.; Kaucic, V. and Logar, N. Z. Chemistry of Metal-organic Frameworks Monitored by Advanced X-ray Diffraction and Scattering Techniques. *Acta Chim. Slov.* 2016, 63, 440–458. DOI: 10.17344/acsi.2016.2610.

**43.** Mendes, N.C.; Bueno, C.; Ometto, A.R. Avaliação de Impacto do Ciclo de Vida: revisão dos principais métodos. *Production*, v. 26, n. 1, p. 160-175, 2015.

**44.** Miessler, G.; Fischer, P. J.; Tarr, D. A. *Química Inorgânica*. 5ª ed. São Paulo: Pearson Education, 2014.

**45.** Mikkelsen, M.; Jorgensen, M.; Krebs, F.C. The teraton challenge. A review of fixation and transformation of carbon dioxide. *Energy Environ. Sci.*, v. 3, n. 1, p. 43-81, 2010.

**46.** Miranda, J. L.; Moura, L. C; de Ferreira, de H. B. P.; Abreu, T. P. The Anthropocene and CO<sub>2</sub>: processes of capture and conversion. **Revista Virtual de Química**, v. 10, n. 6, p. 1915-1946, 2018

**47.** Nakamoto, K. *Infrared and Raman spectra of inorganic and coordination compounds*. New York: John Wiley & Sons, Ltd, 4ª edição, 1986.

**48.** Nordelof, A.; Messagie, M.; Tillman, AM. et al. Environmental Impacts of Hybrid, plug-in hybrid, and battery electric vehicles – what can we learn from life cycle assessment. *Int Journal Life Cycle Assess* 19, 1866-1890 (2014). <https://doi.org/10.1007/s11367-014-0788-0>.

**49.** Omar, N.F. (2015). Environmental Impacts Assessment Associated with the Decommissioning of Fixed Offshore Platforms Using Life Cycle Analysis.

**50.** Our World in data – Disponível em: <<https://ourworldindata.org/grapher/co2-per-unit-energy>> Acessado em: 31 de março de 2022.

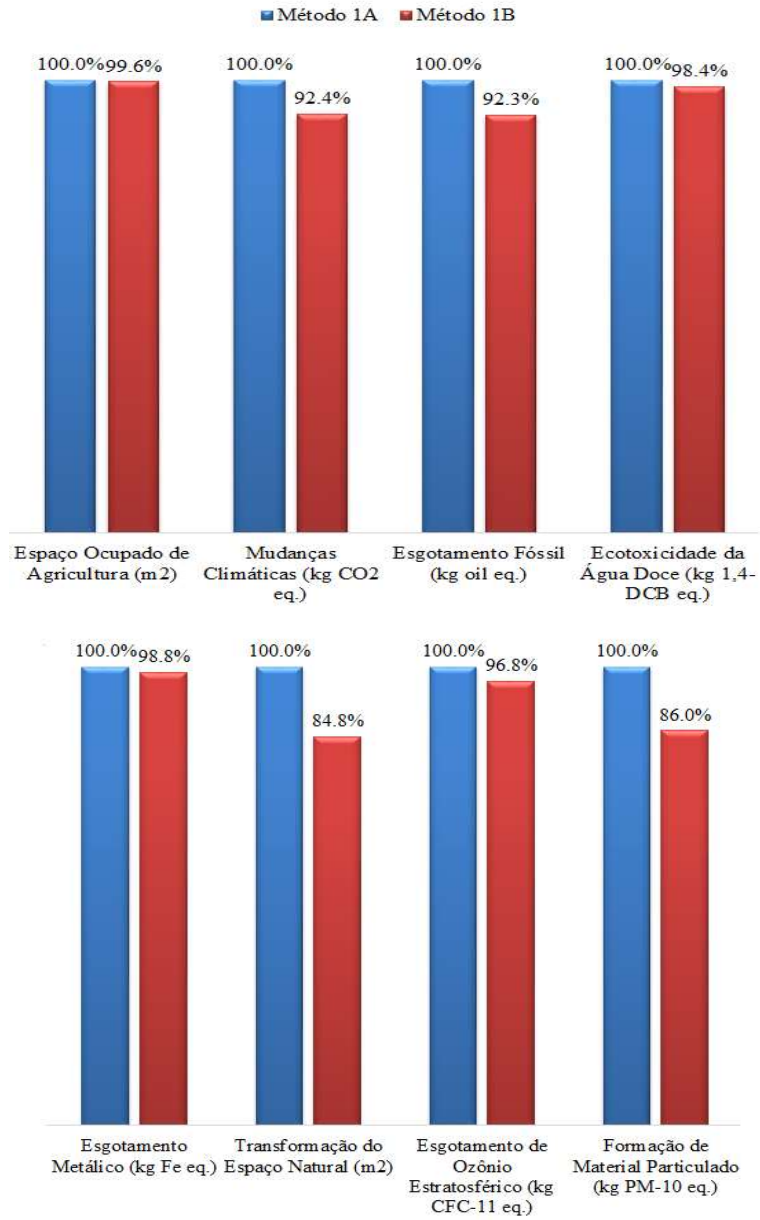
**51.** Piszczek, P.; Radtke, A.; Grodzicki, A.; Wojtczak, A.; Chojnacki, J. The new type of [Zr<sub>6</sub>(μ<sub>3</sub>-O)<sub>4</sub>(μ<sub>3</sub>-OH)<sub>4</sub>] cluster core: Crystal structure and spectral characterization of [Zr<sub>6</sub>O<sub>4</sub>(OH)<sub>4</sub>(OOCR)<sub>12</sub>] (R = But, C(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>Et). *Polyhedron*. 26(3), 679-85, 2007.

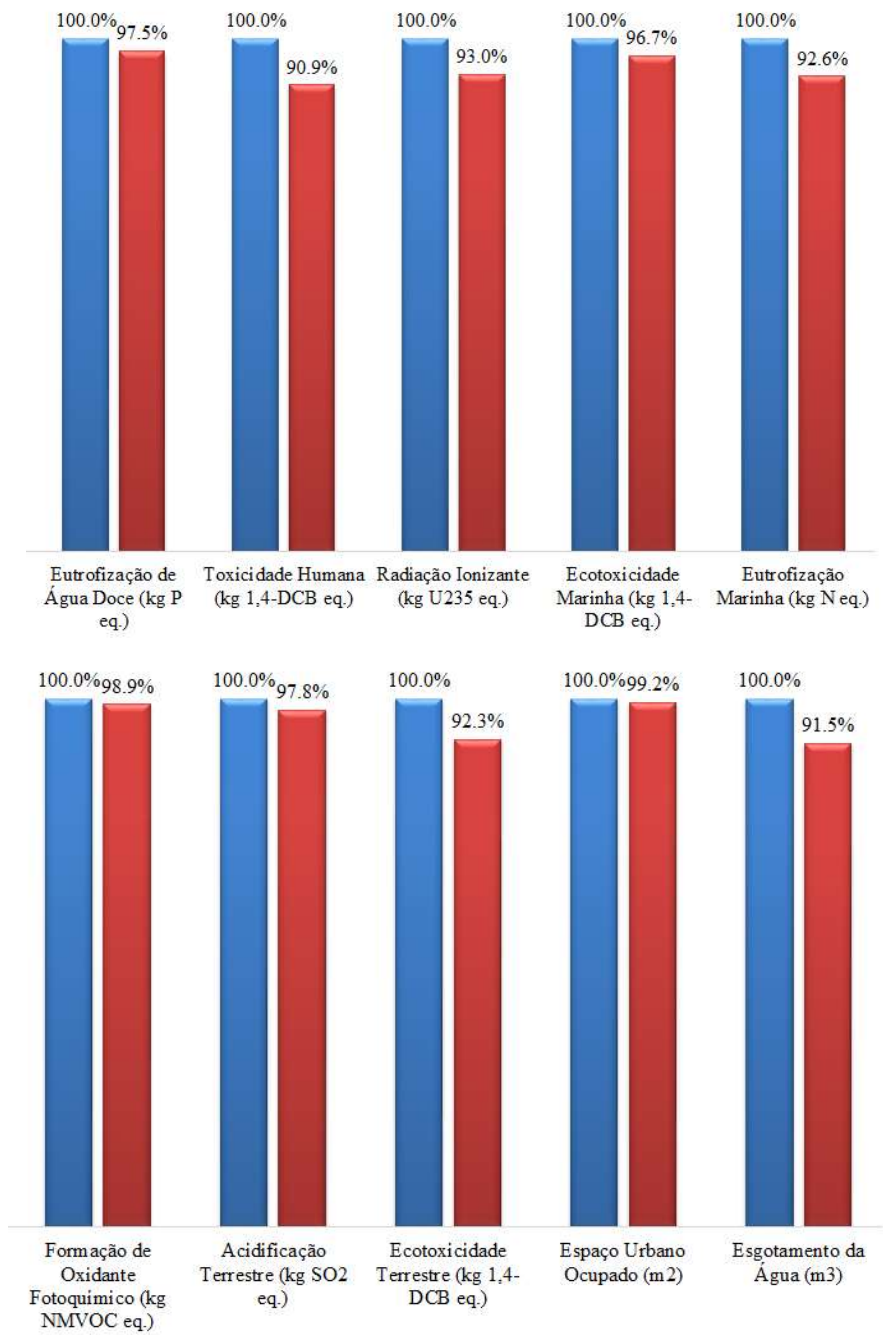
- 52.** Salazar, J. M.; Weber, G.; Simon J. M.; Bezverkhyy, I.; Bellat, J. P. Characterization of adsorbed water in MIL-53(Al) by FTIR spectroscopy and *ab initio* calculations - *The Journal Chemical Physics*. 142, 124702 (2015);
- 53.** Santos, G.H.G.; Rodrigues, M. A.; Ferraz, H. C.; Moura, L. C.; MIRANDA, J. L. A more Sustainable Polyurethane Membrane for Gas Separation at Room Temperature and Low Pressure. *Materials Science Forum* (online), v. 965, p. 125-132, 2019.
- 54.** Santos, V., Wezendonk, T., Jaén, J. *et al.* Metal organic framework-mediated synthesis of highly active and stable Fischer-Tropsch catalysts. *Nat Commun* 6, 6451 (2015). <https://doi.org/10.1038/ncomms7451>
- 55.** Sathre, R.; Masanet, E.; Prospective life-cycle modeling of a carbon capture and storage system using metal-organic frameworks for CO<sub>2</sub> capture – *The Royal Society of Chemistry Advances*, 3, 4964, 2013. DOI: 10.1039/c3ra40265g.
- 56.** Severino, M. I.; Gkaniatsou, E.; Nouar, F.; Pinto, M.; Serre, C. MOFs industrialization: a complete assessment of production costs. *Faraday Discussions*, Royal Society of Chemistry, 2021, 231, pp.326 - 341. [ff10.1039/d1fd00018g](https://doi.org/10.1039/d1fd00018g). [ffhal-03429537](https://doi.org/10.1039/d1fd00018g).
- 57.** Silverstein, R.M.; Webster, F.X.; Kiemble, D.J. *Spectrometric identification of organic compounds*. John Wiley & Sons, 2005. Seventh edition, p.87.
- 58.** Scafidi, J.; Gilfillan, S.M.V. Offsetting Carbon Capture and Storage costs with methane and geothermal energy production through reuse of a depleted hydrocarbon field coupled with a saline aquifer. *International Journal Of Greenhouse Gas Control*, v. 90, p. 102788, 2019.
- 59.** Smetana, S. Life Cycle Assessment of specific organic waste-based bioeconomy approaches, *Current Opinion in Green and Sustainable Chemistry*, 10.1016/j.cogsc.2020.02.009, (2020).
- 60.** Soares, F. K.; Loureiro, M. H. C.; Matos, R. A. S.; BEN –Balanço Energético Nacional – Ano base 2019. Empresa de Pesquisa Energética – 2020.
- 61.** Souza, M. D. C. Fracionamento de Cr em águas superficiais por ultrafiltração tangencial. *Geochimica Brasiliensis*, v.28, n.1, p. 2-12, 2014. Disponível em: . Acesso em: 08 dez. 2016.
- 62.** Straathof, A. J. J., Transformation of Biomass into Commodity Chemicals Using Enzymes or Cells – *Chemical Reviews*, 2014, 114, 1871-1908.

- 63.** Susmozas, A.; Sampedro, R. M.; Ibarra, D.; Eugenio, M. E.; Iglesias, R.; Manzanares, P.; Moreno, A. D. Process Strategies for the Transition of 1G to Advanced Bioethanol Production. *Processes* 2020, 8, 1310; doi:10.3390/pr8101310
- 64.** Tan, K.; Pandey, H.; Wang, H.; Velasco, E.; Wang, KY.; Zhou, HC.; Li, J.; Thonhauser, T. Defect Termination in the UiO-66 Family of Metal–Organic Frameworks: The Role of Water and Modulator. *J. Am. Chem. Soc.* 2021, 143, 17, 6328–6332.
- 65.** Venturi, D. M.; Campana, F.; Marmottini, F.; Costantino, F., Vaccaro, L. Extensive Screening of Green Solvents for Safe and Sustainable UiO-66 Synthesis. *ACS Sustainable Chemical Engineering*, 8, 46, 17154-17164, 2020.
- 66.** Wong-NG, W.; Nguyen, H. G.; Espinal, L.; Siderius, D. W.; Kaduk, J. A. Powder X-ray structural studies and reference diffraction patterns for three forms of porous aluminum terephthalate, MIL-53(Al). Cambridge University Press. 0885-7156/2019.
- 67.** Xia, X.; Li, P.; A Review of the Life Cycle Assessment of Electric Vehicles: Considering the Influence of Batteries. *Science of the Total Environment*. Vo.814, 2022.
- 68.** Yan, J.; Jiang, S.; Ji, S.; Shi, D. and Cheng, H.; Metal-organic framework MIL-53(Al): synthesis, catalytic performance for the Friedel-Crafts acylation, and reaction mechanism. University of Chemical Technology, Beijing 100029, China. y 2015 Vol.58 No.1: 1–8.
- 69.** Zakuciová, K.; Rocha, J. L.; Kočí, V.; *5th Annual International Conference on Sustainable Energy and Environmental Sciences*. **2016**. DOI: 10.5176/2251-189X\_SEES16.23

# ANEXO

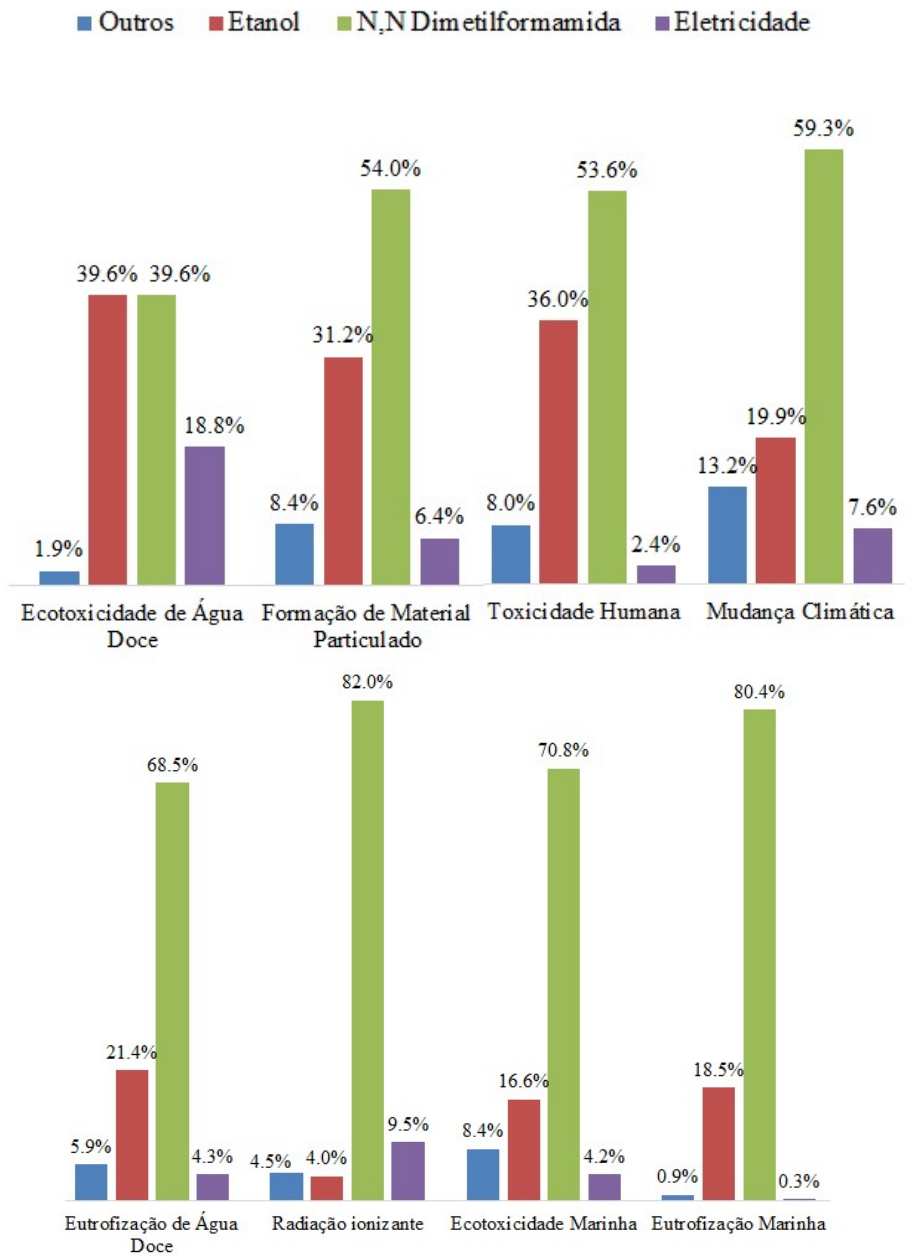
## MIL-53(AI)

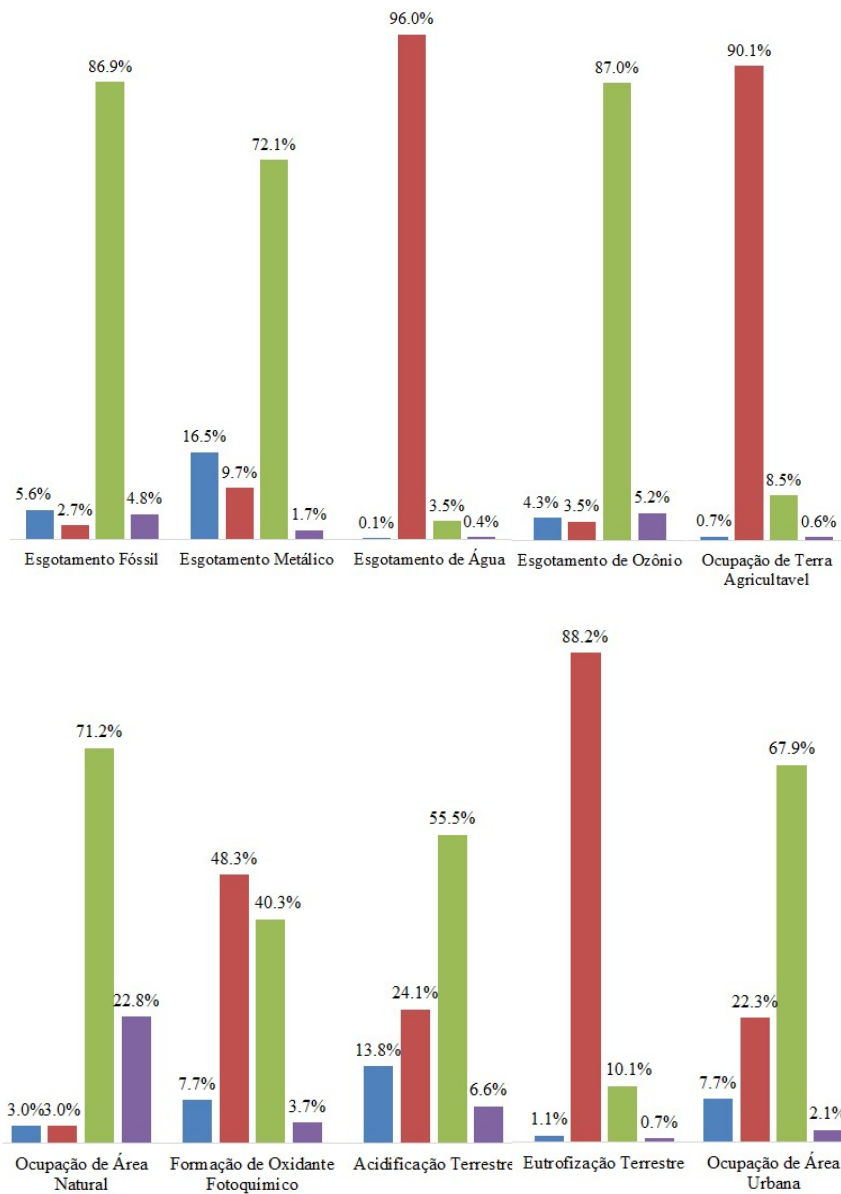




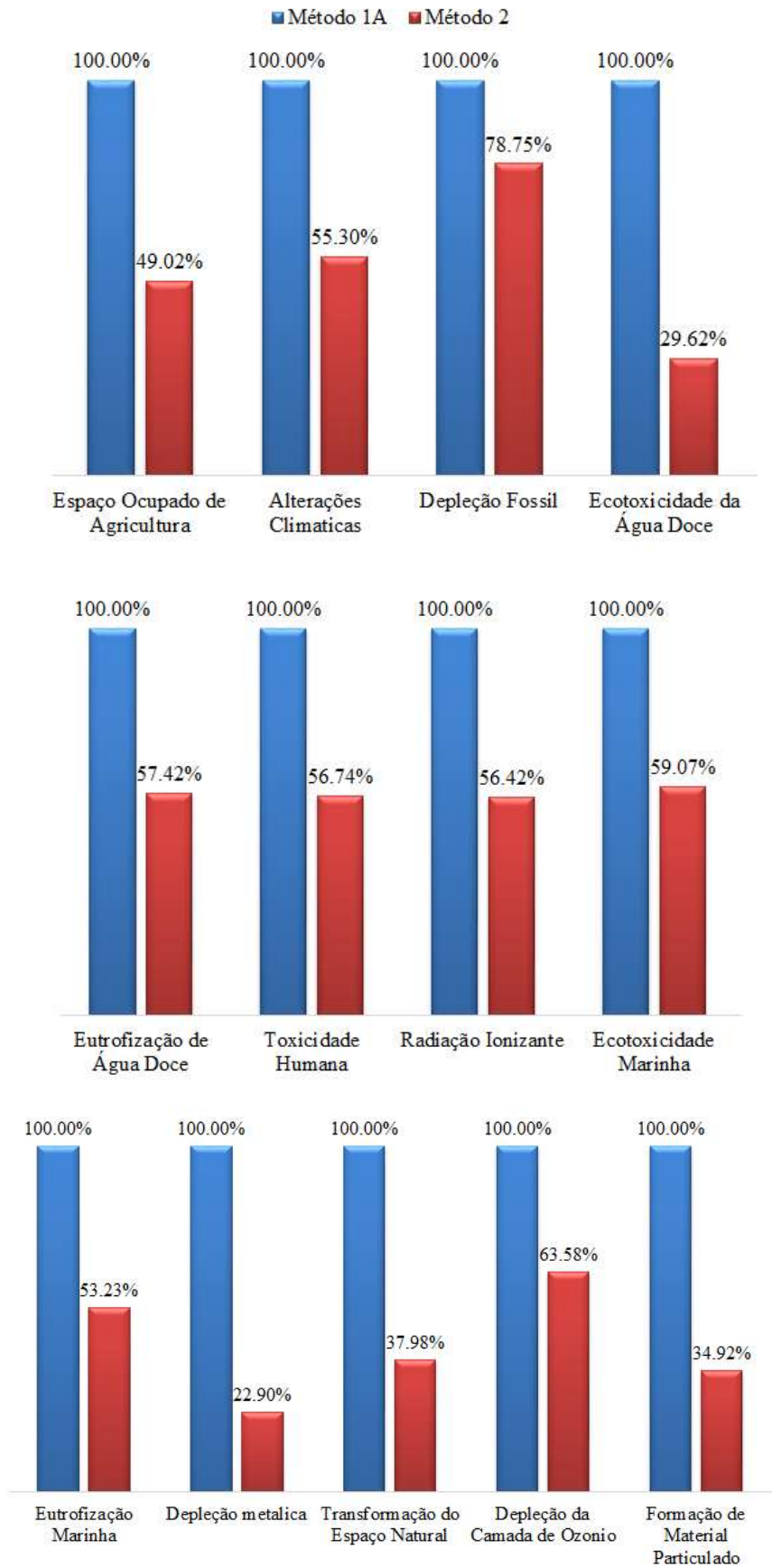
**Figura 28:** Resultado Normalizado para a ACV do MIL-53(A1) segundo o Método 1A e Método 1B.

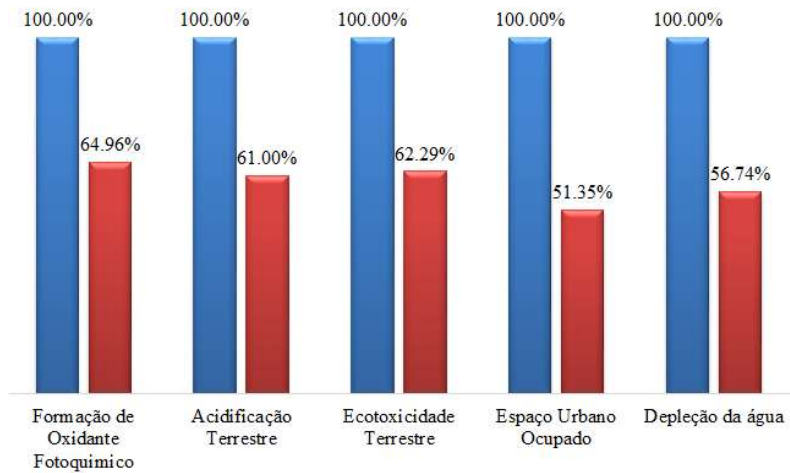






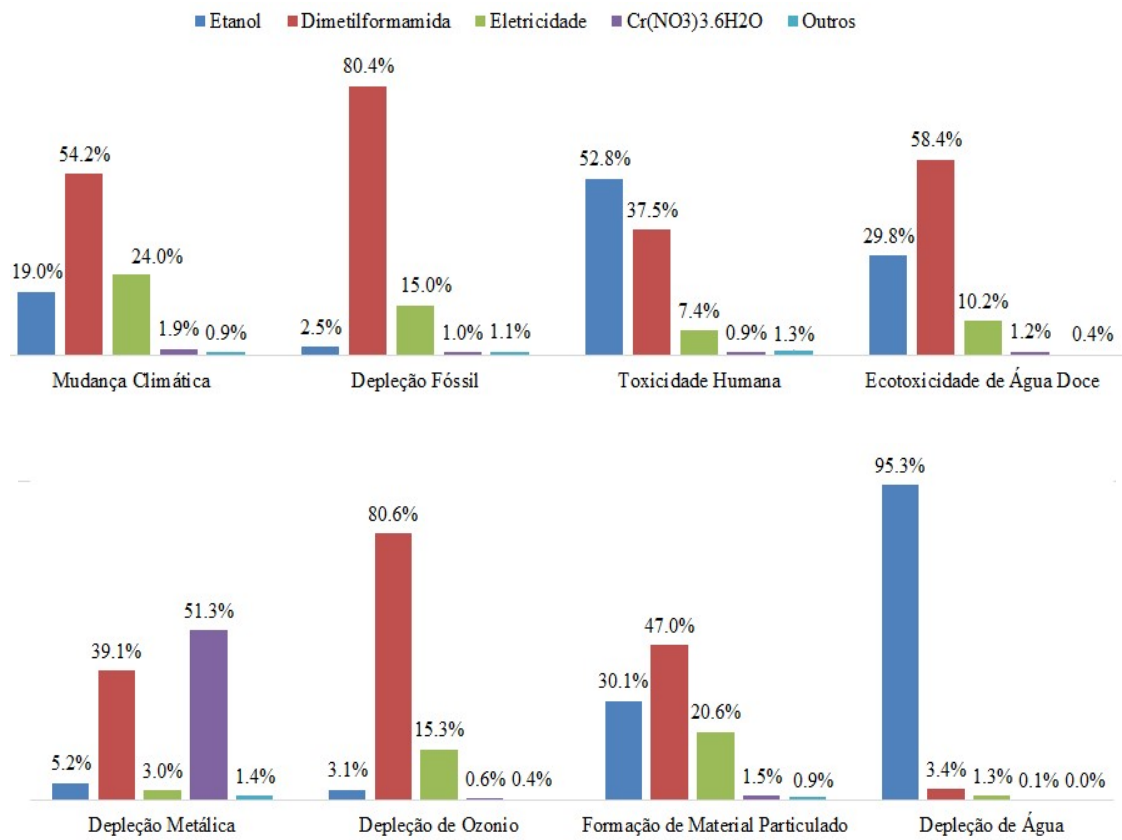
**Figura 29:** Gráfico que corresponde ao percentual de participação dos itens de inventário para a síntese do MIL-53(AI) Método 1A.

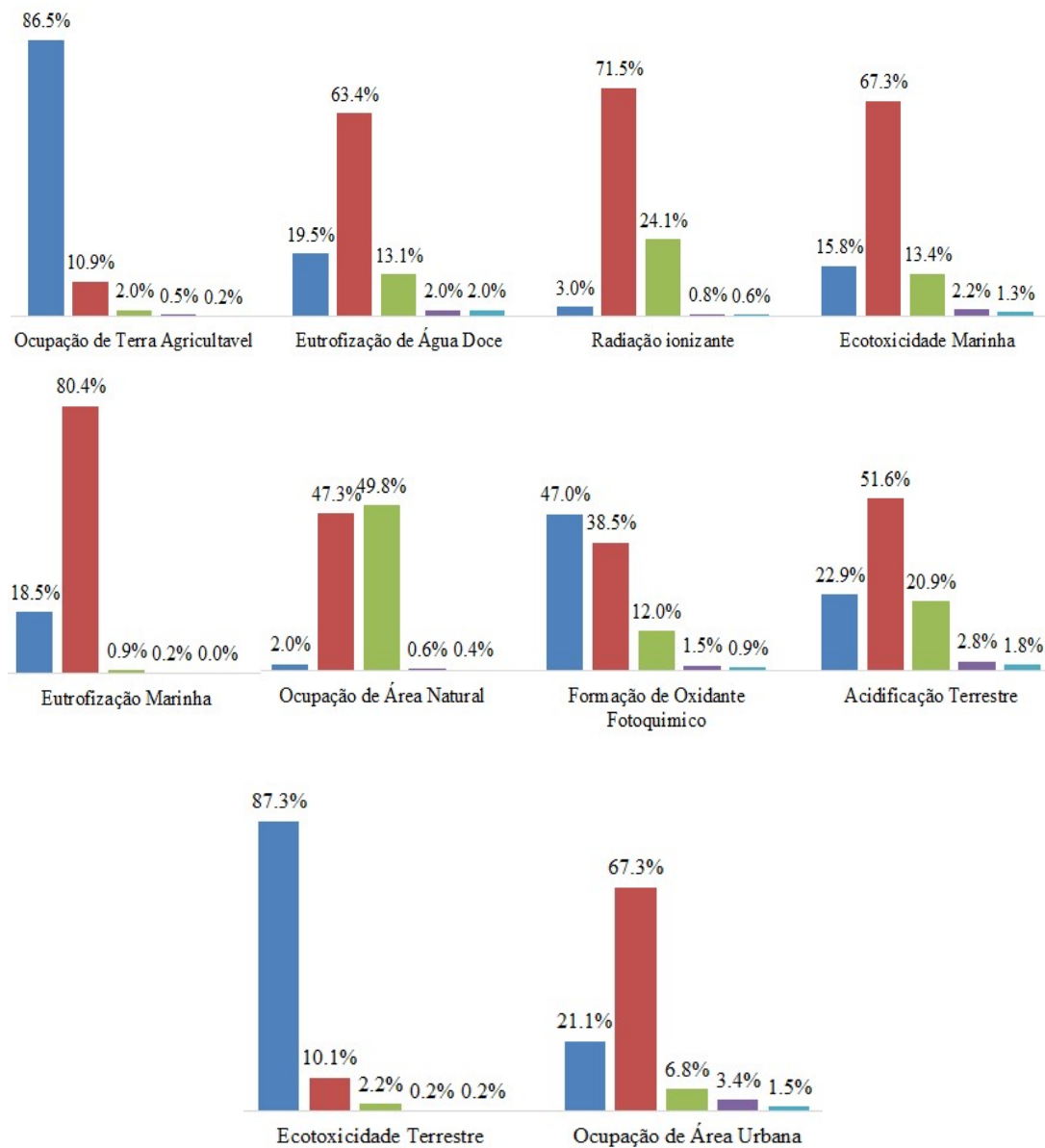




**Figura 30:** Gráfico normalizado da ACV realizado comparando os Métodos 1B e 2.

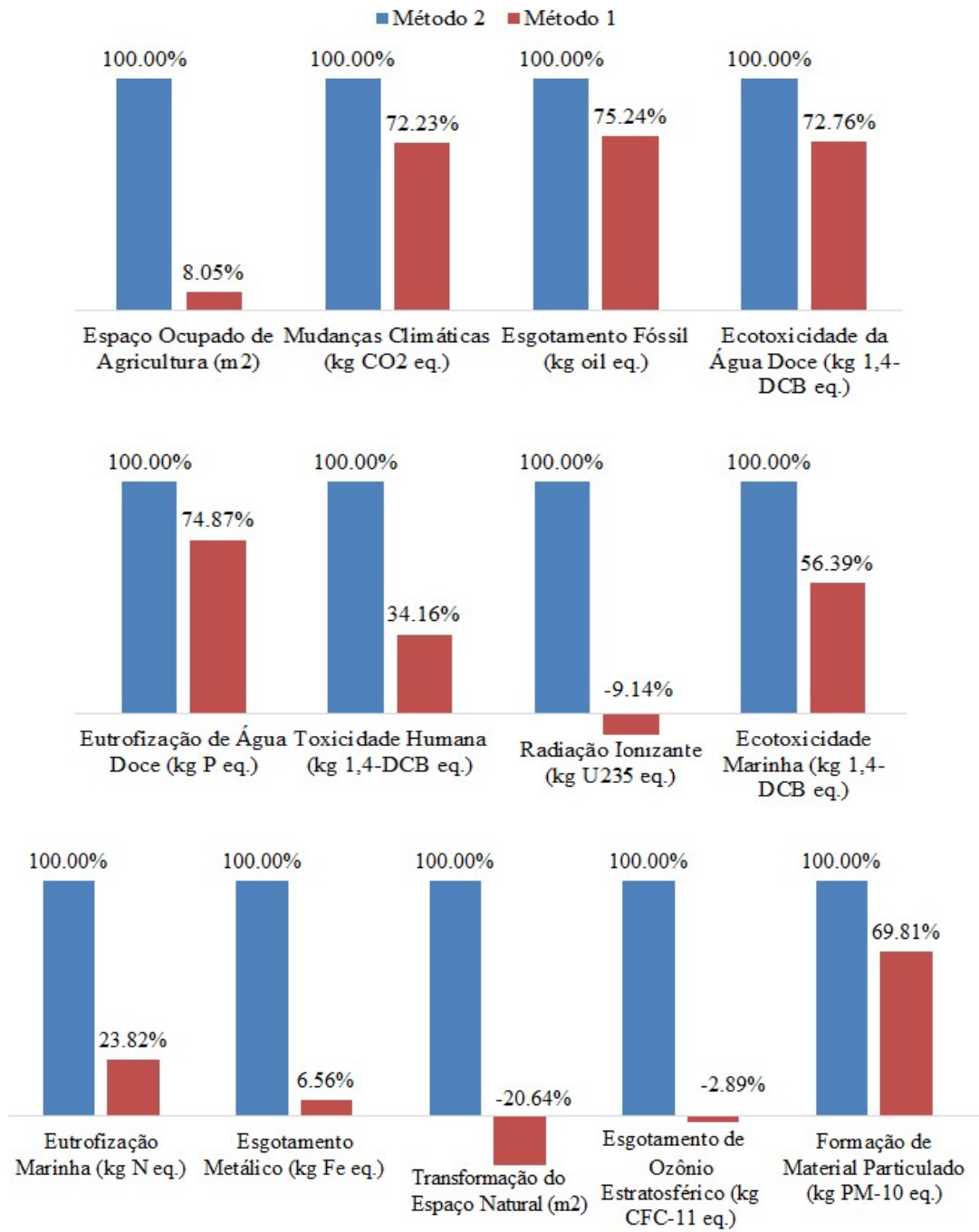
### MIL-101(Cr)

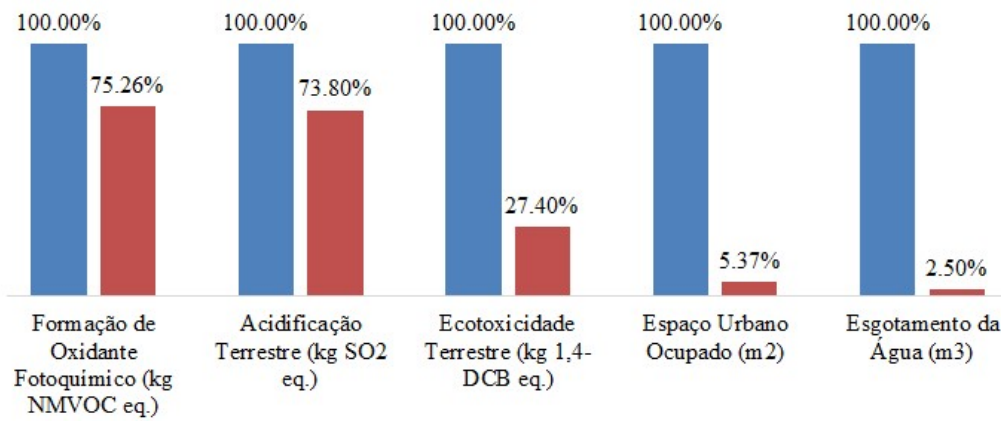




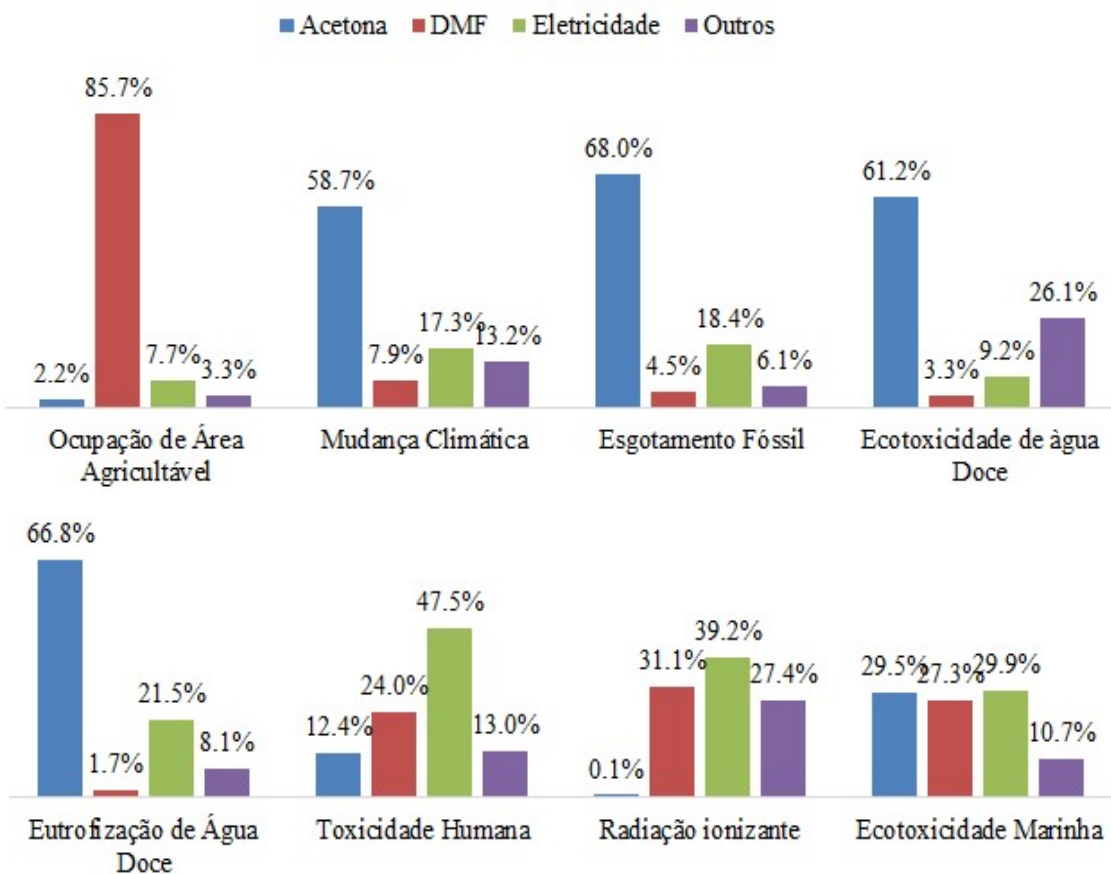
**Figura 31:** Resultados de participação dos itens de inventário associado a produção de MIL-101(Cr).

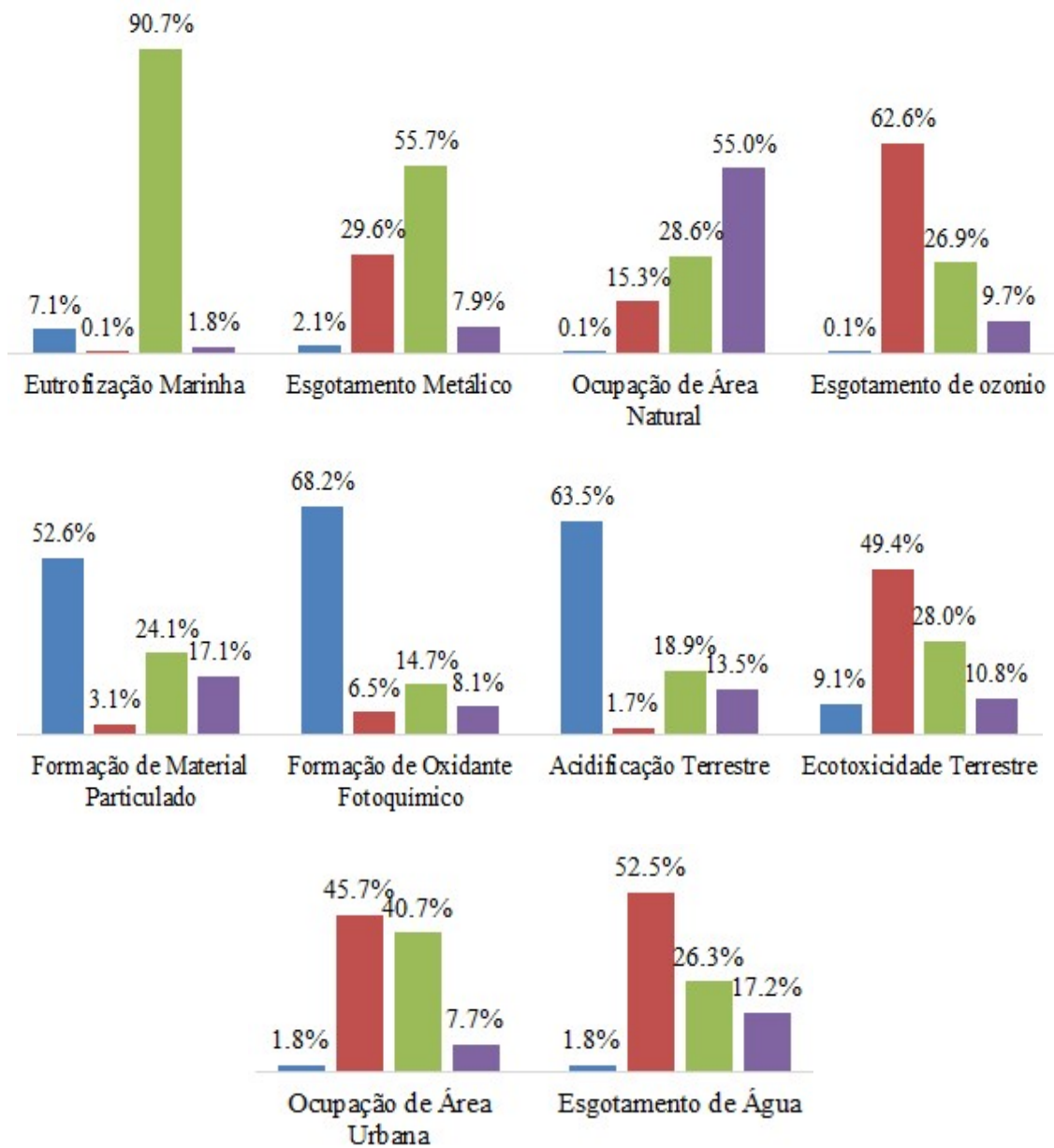
UiO-66(Zr)





**Figura 32:** Gráfico normalizado dos resultados da ACV para o UiO-66(Zr), comparando os Métodos 1 e 2.





**Figura 33:** Gráficos do percentual de participação dos itens de inventário na síntese do UiO-66(Zr).