



UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO DE JANEIRO
CENTRO DE CIÊNCIAS MATEMÁTICAS E DA NATUREZA
INSTITUTO DE QUÍMICA

HIASMIN CHRISTINE KURRLE PINHEIRO SODRÉ

USO DE MATERIAIS NANOESTRUTURADOS COM UiO-66,
UiO-66-NH₂ e MIL-53 (Al) EM MEMBRANAS MISTAS DE
POLIURETANO PARA CAPTURA E SEPARAÇÃO DE CO₂ E
METANO

RIO DE JANEIRO

2022

HIASMIN CHRISTINE KURRLE PINHEIRO SODRÉ

USO DE MATERIAIS NANOESTRUTURADOS COM UiO-66,
UiO-66-NH₂ e MIL-53 (Al) EM MEMBRANAS MISTAS DE
POLIURETANO PARA CAPTURA E SEPARAÇÃO DE CO₂ E
METANO

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 grau de Químico com Atribuições Tecnológicas.

Orientadora: Prof.^a Dra. Jussara Lopes de Miranda

RIO DE JANEIRO

2022

HIASMIN CHRISTINE KURRLE PINHEIRO SODRÉ

USO DE MATERIAIS NANOESTRUTURADOS COM UiO-66,
UiO-66-NH₂ e MIL-53 (Al) EM MEMBRANAS MISTAS DE
POLIURETANO PARA CAPTURA E SEPARAÇÃO DE CO₂ E
METANO

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 grau de Químico com Atribuições Tecnológicas.

Data de Aprovação: 25/08/2022.

BANCA EXAMINADORA

Amanda Hupsel – Doutoranda COPPE/UFRJ

Prof. Frederico Kronemberger, Dr. COPPE/UFRJ

Prof.^a Luiza Cristina de Moura, Dr.^a IQ/UFRJ

S679u

Sodré, Hiasmin Christine Kurrle Pinheiro

Uso de materiais nanoestruturados com UiO-66, UiO-66-NH₂ e MIL-53 (Al) em membranas mistas de poliuretano para captura e separação de CO₂ e metano / Hiasmin Christine Kurrle Pinheiro Sodré. -- Rio de Janeiro, 2022.

77 f.

Orientadora: Jussara Lopes de Miranda.

Trabalho de conclusão de curso (graduação) - Universidade Federal do Rio de Janeiro, Instituto de Química, Bacharel em Química com Atribuições Tecnológicas, 2022.

1. MOFs. 2. UiO-66. 3. Membranas de matriz mista. 4. Adsorção. 5. Permeabilidade. I. Miranda, Jussara Lopes de, orient. II. Título.

*Dedico este trabalho ao meu avô, Aloísio
Amaral (in memoriam), meu maior e eterno
exemplo de bondade e generosidade.*

AGRADECIMENTOS

Aos meus pais, Rita e Aloísio, por abdicarem de muito para investir na minha educação e por sempre me colocarem em primeiro lugar. Ao meu pai, por ser meu maior parceiro e exemplo de benevolência, integridade e esforço. A minha mãe, por ser minha melhor amiga e por ser a minha inspiração em coragem, liberdade e carisma. Aos diversos agrados e suporte, durante a realização desse trabalho e por toda a minha vida, a minha gratidão.

Aos meus avós, Edith (*in memoriam*), Aloísio (*in memoriam*) e Nazaré, por serem os melhores avós que eu poderia ter. Por sempre fazerem tudo ao seu alcance para me dar o que precisava, além de muito afeto e carinho. A minha madrinha, Isabel, pelo companheirismo e por sempre buscar a minha felicidade. A toda a minha família, pelo apoio e carinho.

Ao meu namorado, Flávio, por ser meu grande amor e me encorajar em todas as decisões. Pelos diversos dias de estudo em conjunto, pelas diversas horas de explicação, com paciência, de conteúdos de cálculo, física e programação, pelo prestígio em apresentações de congressos e por sempre estar ao meu lado, a minha gratidão.

A minha orientadora, Jussara, por me acolher em sua equipe, me ensinar e driblar as dificuldades para tornar esse projeto possível. Por ser meu exemplo, como profissional e pessoa. A Suzane Oliveira, pelas orientações, companheirismo e comprometimento. Por sempre encarar os desafios com bom humor e otimismo. A professora Luiza, pelos conselhos, disposição em auxiliar e pelas caronas para o Fundão. A toda equipe do grupo LACQUA, pelo companheirismo e incentivo. Sem vocês, eu não teria conseguido.

Aos meus amigos de graduação, Lucas Raggio, Luan Paranhos e Gustavo Oliveira, por passarem comigo pelos momentos difíceis, me dando apoio para continuar essa jornada tão árdua. Pelos muitos dias de estudo, pelas diversas dúvidas esclarecidas, por enxugarem as minhas lágrimas nas dificuldades e por proverem as minhas risadas em uma rotina tão desafiadora. A conclusão desse curso só se tornou possível por ter vocês ao meu lado. A todos os meus amigos de graduação, obrigada por compartilharem essa experiência comigo.

A Amanda Hupsel, pelo carisma, paciência em ensinar e ajuda na realização dos experimentos de permeação, e ao professor Fred, por possibilitar a realização de parte deste trabalho.

Ao Programa de Recursos Humanos Químico de Petróleo e Biocombustíveis (PRH20) da Agência Nacional de Petróleo (ANP) pela concessão da bolsa.

RESUMO

O aquecimento global provoca distúrbios no clima e é causado pela intensificação do efeito estufa, fenômeno natural que aquece o planeta Terra. Essa intensificação, por sua vez, é proveniente do aumento das emissões dos gases de efeito estufa, que tem origem nas ações antropogênicas dos últimos séculos. Para remediação, processos de captura desses gases podem ser aplicados, utilizando diferentes materiais. Os materiais híbridos metal-orgânicos (MOFs) são bons candidatos para essa aplicação, uma vez que apresentam elevada área superficial e porosidade. Neste trabalho, o UiO-66 (Zr) foi sintetizado pelo método solvotermal e caracterizado por espectroscopia de absorção na região do infravermelho, análise termogravimétrica, microscopia eletrônica de varredura (MEV) e difração de raios X. Além disso, o UiO-66 sintetizado foi aplicado em ensaios de adsorção dos gases CO₂ e CH₄. Foi verificada a capacidade de reuso do UiO-66, com aplicação de 12 ciclos de adsorção/dessorção. A caracterização do material sintetizado apresentou compatibilidade com as referências, além de alta cristalinidade e resistência térmica. Os ciclos de adsorção mostraram uma capacidade do UiO-66 adsorver até 6,84 mmol/g de CH₄ e 4,98 mmol/g de CO₂, em 14 bar, além de evidenciarem a capacidade de reuso do material. Além da adsorção, investigou-se, neste trabalho a separação da mistura CO₂/CH₄ com membranas poliméricas mistas de poliuretano nanoestruturadas com os MOFs UiO-66, UiO-66 NH₂ e MIL-53-Al. Estas membranas mistas foram analisadas quanto às suas permeabilidades e seletividade na avaliação de separação de uma mistura gasosa de 70% CH₄ e 30% de CO₂, em três pressões distintas: 20, 30 e 40 bar. Nesse ensaio, a membrana com UiO-66 apresentou maior seletividade para CO₂ em relação ao CH₄. Além disso, a membrana contendo UiO-66 foi caracterizada por MEV e aplicada em ensaios de adsorção com CO₂, que mostram que não houve a formação de fraturas após o procedimento de adsorção.

Palavras-chave: MOFs; UiO-66; Membranas de matriz mista; Adsorção; Permeabilidade.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Esquema representativo do efeito estufa na atmosfera terrestre com destaque nos modos vibracionais do gás carbônico.....	17
Figura 2 . Tecnologias de captura de CO ₂	19
Figura 3. Exemplos de materiais híbridos metal-orgânicos.	23
Figura 4. Exemplos esquemáticos de “montagem” de materiais híbridos metal-orgânicos, mostrando os íons metálicos, ou clusters, e os ligantes orgânicos coordenantes pontes.....	23
Figura 5. Esquema representativo do <i>cluster</i> de zircônio e dos ligantes carboxilatos originando a estrutura do UiO-66.	26
Figura 6: Esquema representativo do efeito de respiração do MIL-53 (Al). A) Estrutura do MIL-53 (Al) com poros vazios. B) Contração dos poros na presença de moléculas de CO ₂	28
Figura 7: Classificação das membranas densas e porosas.	31
Figura 8. Classificação das isotermas de adsorção quanto ao seu formato.	34
Figura 9. Permeação de uma mistura de gases em uma membrana.....	37
Figura 10. Esquema representativo da estrutura do poliuretano.....	40
Figura 11. Equipamento Hiden-Isochema para análise de adsorção volumétrica de gases.....	45
Figura 12. Sistema IMI – <i>Intelligent Manometric Instrument Hiden Isochema</i>	45
Figura 13. Estrutura do poliuretano (BASF) utilizado neste trabalho.....	47
Figura 14. Procedimento da síntese da membrana de matrizes mistas.....	48
Figura 15. Fotografia do sistema de permeação de alta pressão CEGN/UFRJ.....	49
Figura 16. Amostra de UiO-66 UP2 em um eppendorf.....	50
Figura 17. Espectro na região do IV para a amostra de UiO-66 UP, em cinza, UP2, em vermelho e UP2 após a adsorção, em azul.....	51
Figura 18. Espectro na região do IV para a amostra de UiO-66 UP2 com aumento e atribuição das bandas características.....	52
Figura 19. Difratoograma de raios X para as amostras de UiO-66 UP (vermelho), UP2 (azul), UP2 após adsorção (verde) e referência da base cristalográfica (cinza).....	53
Figura 20. Difratoograma de raios X para as amostras de UiO-66 UP (vermelho), UP2 (azul), UP2 após adsorção (verde) e referência da base cristalográfica (cinza) com aumento na região entre 14 e 21°.....	53
Figura 21. Análise térmica da amostra de UiO-66 UP.....	54
Figura 22. Análise térmica da amostra de UiO-66 UP2.....	54

Figura 23. Microfotografias do MEV para a amostra de UiO-66 UP com aumento de 5.000x (esquerda) e 20.000x (direita).....	55
Figura 24. Microfotografias do MEV para a amostra de UiO-66 UP2 com aumento de 5.000x (esquerda) e 25.000x (direita).....	55
Figura 25. Gráfico de barras de adsorção de CH ₄ para os ciclos dentro da faixa de temperatura de 31 a 32°C.....	57
Figura 26. Gráfico de barras de adsorção de CH ₄ para os ciclos dentro da faixa de temperatura de 23 a 27°C.....	57
Figura 27. Gráfico de barras de adsorção de CH ₄ para os ciclos de maior temperatura, 49 e 74°C	58
Figura 28. Gráfico de barras de adsorção de CO ₂	61
Figura 29. Gráfico de barras de adsorção de CH ₄ (25°C) e CO ₂ (28°C) pelo UiO-66.....	61
Figura 30. Isotermas dos ciclos 6, 7, 9 e 10 de adsorção de CH ₄ em UiO-66.....	62
Figura 31. Isotermas dos ciclos 1 e 2 de adsorção de CO ₂ em UiO-66.....	62
Figura 32. Microfotografias do MEV da superfície da MUiO antes da adsorção, com aumento de 1.000x e 10.000x.....	63
Figura 33. Microfotografias do MEV da superfície da MUiO depois da adsorção, com aumento de 1.000x e 10.000x.....	63
Figura 34. Microfotografias do MEV da superfície da MUiO depois da permeação, com aumento de 1.000x e 10.000x.....	64
Figura 35. Espectro de EDS para MUiO e ponto de análise do EDS.....	64
Figura 36: Microfotografia para a MMIL53.	65

LISTA DE QUADROS

Quadro 1: Emissões de GEE em toneladas de CO ₂ equivalente (2005-2019).....	18
Quadro 2: Valores de adsorção do UiO-66 para diferentes gases sob diferentes parâmetros de pressão e temperatura.....	27
Quadro 3: Permeabilidade e seletividade das membranas de material polimérico.....	32
Quadro 4: Condensabilidade e diâmetro cinético para os gases CO ₂ e CH ₄	33
Quadro 5: Adsorção de CO ₂ e CH ₄ para diferentes MOFs.	34
Quadro 6: Seletividade CO ₂ /CH ₄ para diferentes MOFs.	39
Quadro 7: Permeabilidade ideal de CO ₂ e CH ₄ para membranas com MOFs.....	41
Quadro 8: Pré-tratamento e temperatura de análise para cada ciclo de adsorção.....	46
Quadro 9: Composição das membranas e autor da síntese.....	47
Quadro 10: Ciclos de adsorção de CH ₄ no UiO-66 em diferentes pressões.....	56
Quadro 11: Comparação entre os ciclos 5, 6 e 10 com a literatura.....	60
Quadro 12: Ciclos de adsorção de CO ₂ no UiO-66 em diferentes pressões e valores de referência.....	60
Quadro 13: Permeabilidade e seletividade de CO ₂ /CH ₄ na MUiO em diferentes pressões.....	66
Quadro 14: Permeabilidade e seletividade de CO ₂ /CH ₄ na MUiONH ₂ em diferentes pressões	66
Quadro 15: Permeabilidade e seletividade de CO ₂ /CH ₄ na MMIL53 em diferentes pressões	66

LISTA DE SÍMBOLOS E ABREVIATURAS

- 6FDA – 4,4'-(hexafluoroisopropilideno) anidrido diftálico.
- BDC – 1,4-benzenodicarboxilato.
- B.E.T. – Brunauer-Emmett-Teller.
- BIPY – Bipyridina.
- BTC – 1,3,5-benzenotricarboxilato.
- BTTB – 4,4,4,4benzeno-1,2,4,5-tetrailtetrabenzolato.
- DEA – Dietanolamina.
- DMA – Dimetilacetamida.
- DMF – Dimetilformamida.
- DRX – Difração de raios-X.
- DPNI – N,N*-di-(4-piridil)-1,4,5,8-naftalenotetracarboxidiimida.
- EDS – Espectrometria de energia dispersa de raios-X.
- FMOF – *Fluorinated Metal-Organic Framework* (Material híbrido metal-orgânico fluorado).
- F-PYMO – 5-fluoropirimidin-2-olato.
- GEE – Gases de efeito estufa.
- GWP – *Global Warming Potential* (Potencial de aquecimento global).
- H₂BDC – Ácido 1,4-benzeno dicarboxílico ou ácido tereftálico.
- HBTB – 1,3,5-Tris[4-carboxifenil]benzeno.
- HKUST – *Hong-Kong University of Science and Technology* (Universidade de Ciência e Tecnologia de Hong-Kong).
- Hoxonic - Ácido 4,6-dihidroxi-1,3,5-triazina-2-carboxílico.
- H-PYMO – Pirimidin-2-olato.
- IPCC - Intergovernmental Panel on Climate Change, Painel Intergovernamental sobre Mudanças Climáticas.
- IRMOF – *Isorecticular Metal Organic Framework* (Material híbrido metal-orgânico isorecticular).
- JUC – *Jilin University China* (Universidade da China Jilin).
- MEA – Monoetanolamina.
- MEV – Microscopia eletrônica de varredura.
- MIL – *Materiaux de l'Institut Lavoisier* (Materiais do Instituto Lavoisier).
- MMM – Membrana de Matriz Mista.
- MOFs – *Metal-Organic Frameworks* (Materiais Híbridos Metal-Orgânicos).

MUiO – Membrana de 10% poliuretano e 28% UiO-66.
MUiONH₂ – Membrana de 10% poliuretano e 28% UiO-66-NH₂.
MMIL53 – Membrana de 10% poliuretano e 20% MIL-53 (Al).
NDC – Naftalenodicarboxilato.
NH₂BDC – Ácido 2-amino-benzeno-1,4-dicarboxílico.
ODA – Éter 4-aminofenil.
P-CDC – Forma desprotonada de 1,12-dihidroxicarbonil-1,12-dicarba-closo-dode-caborano.
PIM - *Polymers of intrinsic microporosity* (Polímeros de microporosidade intrínseca).
PSF – Polissulfona.
PU – Poliuretano.
SEEG – Sistema de Estimativas de Emissões e Remoções de Gases de Efeito Estufa.
TEA – Trietanolamina.
TGA – Análise Termogravimétrica.
UIO – *University of Oslo* (Universidade de Oslo).
UP – Amostra de UiO-66 ativada no forno.
UP2 – Amostra de UiO-66 ativada por imersão.
ZIF – *Zeolitic imidazolate framework* (Estrutura de imidazolato zeolítico).

SUMÁRIO

I. INTRODUÇÃO.....	14
II. OBJETIVOS.....	15
III. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	16
1.Contexto climático e as emissões dos gases de efeito estufa	16
2. Processos de mitigação climática por captura de gases do efeito estufa.....	18
3. Materiais usados para a separação seletiva de CO ₂ e metano.....	20
3.1 Aminas	20
3.2 Carvão e derivados	20
3.3 Zeólitas.....	20
3.4 MOFs	21
3.5 Membranas.....	21
4. Materiais híbridos metal orgânicos (MOFs).....	21
4.1 UiO-66 e UiO-66-NH ₂	25
4.2 MIL-53 (Al).....	28
5. Adsorção de gases.....	29
6. Eficiência de captura seletiva de CO ₂ /CH ₄ usando MOFs.....	32
7. Membranas.....	33
8. Permeabilidade e seletividade de gases em membranas.....	37
9. Membranas poliméricas de poliuretano.....	39
10. Eficiência de captura seletiva de CO ₂ /CH ₄ usando membranas com MOFs.....	40
IV. EXPERIMENTAL.....	43
1. Síntese do UiO-66.....	43
2. Ativação do UiO-66.....	43
3. Caracterização do UiO-66.....	43
3.1. Espectroscopia na região do infravermelho.....	43
3.2. Difração de Raios X.....	44
3.3. Análise Termogravimétrica.....	44
3.4. Microscopia eletrônica de varredura (MEV)	44
3.5. Medida da área superficial.....	44
4. Adsorção de gases.....	44
5. Membranas.....	46
6. Caracterização da MUiO.....	48

7. Permeação da mistura gasosa real CO ₂ /CH ₄ 30:70 em membranas.....	48
V. RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	50
1. Síntese e ativação do UiO-66.....	50
2. Caracterização do UiO-66.....	50
2.1. Espectroscopia na região do infravermelho.....	51
2.2. Difração de Raios X.....	52
2.3. Análise Termogravimétrica.....	53
2.4. Microscopia eletrônica de varredura (MEV).....	55
2.5. Medida da área superficial.....	56
3. Adsorção de gases pelo UiO-66.....	56
3.1. Adsorção de CH ₄	56
3.2. Adsorção de CO ₂	60
3.3. Tipos de isotermas de CH ₄ e CO ₂ com o UiO-66.....	62
4. Caracterização da MUiO.....	62
5. Permeação da mistura gasosa real CO ₂ /CH ₄ 30:70 em membranas.....	65
VI. CONSIDERAÇÕES FINAIS.....	68
VII. REFERÊNCIAS.....	70

I. INTRODUÇÃO

A maior incidência de fenômenos provenientes das mudanças climáticas alertam para os prejuízos do aquecimento global. O aumento das emissões de gases do efeito estufa (GEE) intensifica o efeito estufa que, por sua vez, eleva a temperatura média global do planeta. Para remediação, países de todo o mundo assinaram o Acordo de Paris com o compromisso de reduzir as emissões de GEE e mitigar a ocorrência dos efeitos danosos ao planeta. A partir desse momento, cientistas trabalham buscando novas tecnologias capazes de suprimir as mudanças climáticas, dentre elas, a captura e estocagem dos GEE. O gás carbônico (CO₂) e o metano (CH₄) são os principais gases do efeito estufa, com o CH₄ dispondo de um maior potencial de aquecimento global e o CO₂ apresentando maior tempo de residência na atmosfera (IPCC, 2021; TUCKETT, 2018).

Em meio a uma vasta gama de materiais adsorventes, os MOFs (*metal-organic frameworks*) chamam atenção por apresentarem elevada área superficial e porosidade, além de possibilitar a modificação da sua estrutura de acordo com o objetivo desejado. Os MOFs são estruturas supramoleculares de centro metálico coordenando, em ponte, grupos funcionais de ligantes orgânicos (MIRANDA; MOURA; OLIVEIRA, 2021).

A funcionalização dos ligantes orgânicos é uma técnica que possibilita aumentar a capacidade de adsorção gasosa, promovida pela maior interação entre o gás e o MOF. O UiO-66 é um MOF constituído por *clusters* inorgânicos de zircônio e ligantes de ácido tereftálico, dispondo de área superficial de 1160 m² /g e poros de até 12 Å de dimensão. Na sua forma funcionalizada, o UiO-66-NH₂ propõe elevar a capacidade de adsorção de gases como o CO₂, por exemplo (LIU, 2020; WINARTA et al., 2020).

Para a separação gasosa, é bastante utilizado o emprego de membranas seletivas, capazes de facilitar a permeação de um gás em detrimento do outro. Para tanto, as membranas de matriz mista combinam propriedades necessárias para a realização desse procedimento. A matriz polimérica oferece maior resistência e baixo custo, enquanto a inserção de MOFs beneficia a seletividade do material (LIN et al., 2019; MOLAVI; SHOJAEI, 2019). Neste trabalho, serão estudadas a capacidade de adsorção de CO₂ e CH₄ que o UiO-66 apresenta. Além disso, serão analisadas membranas de poliuretano com UiO-66, UiO-66-NH₂ e MIL-53 (Al) quanto a sua permeabilidade e seletividade quando aplicada uma mistura de gases constituída de 70% de CH₄ e 30% de CO₂.

II. OBJETIVOS

Este trabalho tem como objetivo geral estudar membranas de matriz mista com poliuretano e com os materiais híbridos UiO-66, UiO-66- NH₂ e MIL-53(Al) na captura e permeação de CO₂ e CH₄.

Os objetivos específicos incluem:

- Sintetizar e caracterizar o material híbrido metal-orgânico UiO-66 (Zr);
- Estudar a reutilização de UiO-66 para a captura de CO₂ e CH₄;
- Avaliar comparativamente membranas de matriz mista com UiO-66, UiO-66-NH₂ e MIL-53(Al) na permeação de misturas reais de CO₂/CH₄ 30:70 em pressões elevadas de 20 a 40 bar.

III. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

1. Contexto climático e as emissões dos gases de efeito estufa

As ações antropogênicas que acometeram o planeta, com princípio na 1ª Revolução Industrial (século 18) até os dias atuais, são responsáveis pelo aumento das emissões de gases do efeito estufa (GEE), ocasionando o aquecimento global e as mudanças climáticas (YORO; DARAMOLA, 2020). O avanço das atividades industriais, associado ao rápido crescimento econômico, elevou a demanda pela utilização de combustíveis fósseis, como carvão e petróleo, para geração de energia (LEUNG; CARAMANNA; MAROTO-VALER, 2014). Por sua vez, a queima desses combustíveis fósseis aumentou, significativamente, a concentração de GEE na atmosfera – principalmente o CO₂, que passou de 280 ppmv (parte por milhão por volume), pré-revolução Industrial, para 400 ppmv, em 2018 (TUCKETT, 2018).

Os gases do efeito estufa compõem a atmosfera terrestre e são responsáveis pela retenção de calor – oriundo da radiação solar – na superfície do planeta. O aumento da concentração dos GEE na atmosfera agrava o acúmulo de calor na Terra e ocasiona a elevação da temperatura média superficial, dando origem ao fenômeno denominado de aquecimento global (MIKHAYLOV et al., 2020). Em 2020, o acréscimo de 1,19 °C na temperatura superficial, em relação ao século 19, indica que o aumento das emissões de GEE está diretamente ligado ao aquecimento global (LINDSAY, 2021).

Como consequências do aquecimento global, pode-se listar: o derretimento das calotas polares e, conseqüentemente, o aumento do nível dos oceanos; aumento dos períodos de seca e enchentes; mudança na salinidade do mar, bem como no desempenho dos ventos e ciclones; diminuição da biodiversidade; elevação da desertificação; entre outras (ANDRADE; COSTA, 2008).

Os gases de maior contribuição para a intensificação do efeito estufa e, por sua vez, o aquecimento global são: o gás carbônico (CO₂); o metano (CH₄); o óxido nitroso (N₂O); o ozônio (O₃); os perfluorocarbonos (PFCs); os clorofluorocarbonos (CFCs); os hidrofluorocarbonos (HFCs); o hexafluoreto de enxofre (SF₆); e o vapor de água (H₂O) (IPCC, 2021). Esses gases possuem a propriedade de absorverem radiação infravermelha (IV), como ilustrado na Figura 1, através de um ou mais modos vibracionais, na faixa de 6-25 µm, de modo que os átomos devam ter momento dipolar não nulo (TUCKETT, 2018).

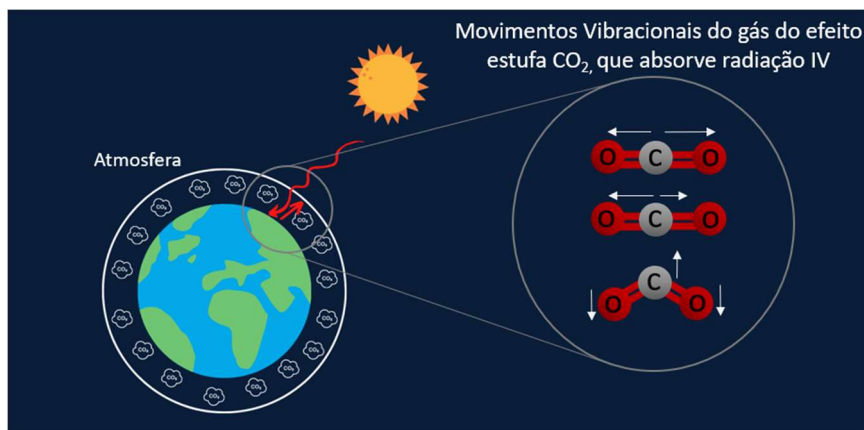


Figura 1. Esquema representativo do efeito estufa na atmosfera terrestre com destaque nos modos vibracionais do gás carbônico.

Embora os GEE possuam em comum a absorção de radiação IV, os mesmos podem ser diferenciados por parâmetros que dizem respeito a sua contribuição para a intensificação do efeito estufa, a saber: o potencial de aquecimento global (GWP, do inglês *Global Warming Potential*), que mensura a força da radiação do GEE, bem como determina a magnitude da contribuição que o gás pode causar para o aumento da temperatura do planeta (IPCC, 2021); e o tempo de residência, que considera a permanência do gás na atmosfera, de modo que, quanto maior o tempo, maior será a contribuição desse gás para o aquecimento global. O CH₄ apresenta maior contribuição para o aquecimento global quando em comparação com o CO₂, possuindo GWP cerca de 28 vezes maior. Em contrapartida, o CO₂ dispõe de um tempo de residência na faixa de 50 a 200 anos, bastante superior ao do CH₄, de 12 anos. A combinação de um longo tempo de residência na atmosfera com maior volume de emissões faz com que o CO₂ seja o principal contribuinte para o aquecimento global (TUCKETT, 2018).

Em termos mundiais, o setor de geração de energia é o principal contribuinte para as emissões de GEE em escala global (34%), seguido da indústria (24,5%), do uso e mudança da terra (21,3%) e do transporte (14,3%) (LAMB, 2021). No Brasil, no entanto, as mudanças do uso de terras, que possuem como causa principal o desmatamento da Amazônia, são a fonte mais expressiva (44%), na sequência dos setores agropecuários (28%) e de energia (19%), que contabiliza o uso de combustíveis (SEEG, 2020).

O Brasil é signatário do Acordo de Paris (2015) e possui o compromisso da mitigação das mudanças climáticas, através da adoção de metas de redução das emissões de GEE, que devem ser implementadas pelo setor público, em parceria com a sociedade civil. As metas possuem como referência o ano de 2005 e propõem uma redução inicial de 37% das emissões de GEE até 2025 e uma redução subsequente de 43% até 2030, atingindo o nível de

1,3 GtCO₂eq e 1,2 GtCO₂eq, respectivamente (REIS et al., 2017). Apesar disso, desde 2011 o país apresenta um aumento nas emissões de GEE, evidenciando o distanciamento do compromisso firmado no Acordo de Paris, como expõe o Quadro 1 abaixo, que traz as emissões de GEE em toneladas de CO₂ equivalente (SEEG, 2020):

Quadro 1: Emissões de GEE em toneladas de CO₂ equivalente (2005-2019).

2005	2.221.652.162	2010	1.164.822.568	2015	1.416.323.983
2006	1.876.171.844	2011	1.218.444.948	2016	1.496.110.356
2007	1.545.947.651	2012	1.247.690.930	2017	1.413.853.856
2008	1.500.297.238	2013	1.373.360.562	2018	1.389.142.835
2009	1.214.348.375	2014	1.397.747.877	2019	1.570.912.809

Fonte: Adaptado de SEEG, 2020.

2. Processos de mitigação climática por captura de gases do efeito estufa

A utilização de processos de captura e estocagem de gás carbônico e metano é uma das principais estratégias para mitigação das mudanças climáticas e cumprimento dos acordos firmados para diminuição das emissões dos gases do efeito estufa (LEUNG; CARAMANNA; MAROTO-VALER, 2014). A tecnologia aplicada para a captura desses gases depende da sua fonte geradora e dos processos industriais de origem, uma vez que a natureza diversa desses procedimentos implica a não correspondência com apenas um método de captura. A indústria de geração de energia a partir de combustíveis fósseis, as refinarias de petróleo e a fabricação de amônia, cimento, aço e ferro são as principais fontes de emissão de CO₂, onde a geração de energia representa cerca de 40% das emissões mundiais (MIRANDA et al., 2018; CUÉLLAR-FRANCA; AZAPAGIC, 2014). O metano, por sua vez, apresenta como principais fontes: a pecuária; a produção e distribuição de gás natural; aterros sanitários; e a mineração de carvão (ALONSO et al., 2017).

Os processos de captura de CO₂ podem ser classificados em naturais, que abrangem os meios fotossintéticos, e artificiais, que envolvem substâncias químicas e podem ser aplicados dentro dos processos industriais. Dentre os processos artificiais, as tecnologias de captura de CO₂ podem ser setorizadas em 4 categorias de acordo com seu processamento (Figura 2): pós-

combustão; pré-combustão; oxicomcombustão; e looping químico. O processo de pós-combustão consiste na captura após a conversão completa das matérias orgânicas em CO₂, enquanto na pré-combustão o CO₂ é capturado durante uma reação de conversão, como co-produto. A oxicomcombustão corresponde a queima de combustíveis com gás oxigênio de alto teor de pureza, fornecendo uma corrente gasosa rica em CO₂ e sem compostos nitrogenados, como NO e NO₂. O looping químico utiliza óxidos metálicos para transferir o oxigênio oriundo do ar para a queima de combustíveis, originando, assim, uma corrente rica em CO₂, como na oxicomcombustão (MIRANDA et al., 2018; CUÉLLAR-FRANCA; AZAPAGIC, 2014).

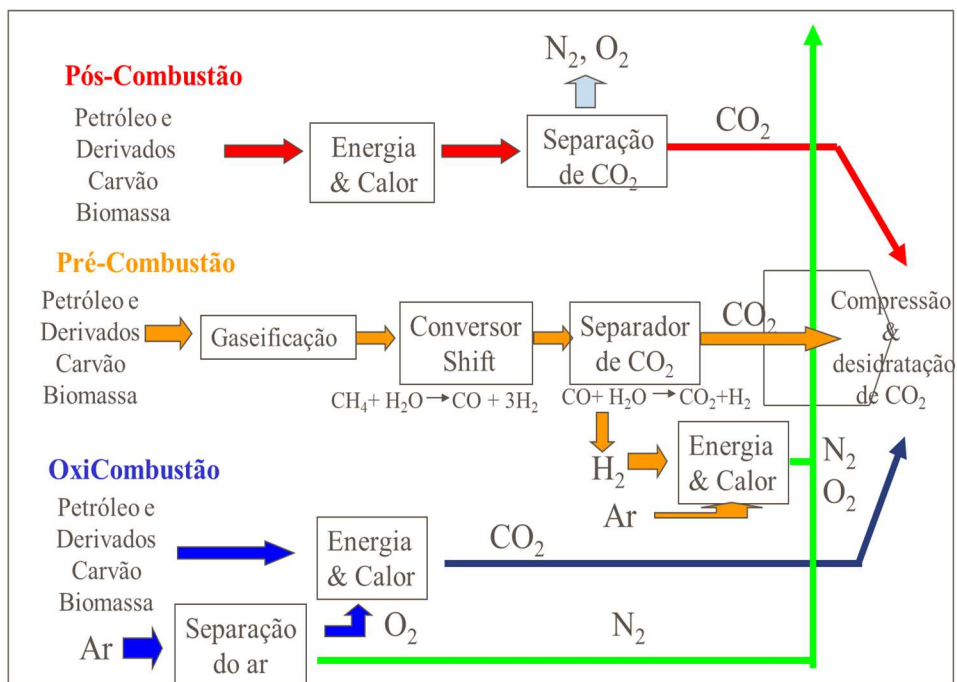


Figura 2 . Tecnologias de captura de CO₂. Fonte: MIRANDA et al., 2018.

Os processos de captura e estocagem de CH₄ podem ser classificados de acordo com o armazenamento do gás, que pode ser na forma líquida, sólida ou gasosa. Para a estocagem na forma gasosa, é necessário comprimir o CH₄ em tanques sob altas pressões e, na forma líquida, é preciso aplicar a temperatura de - 162°C. Em virtude da sua inflamabilidade, o CH₄ apresenta requisitos rigorosos no que diz respeito à segurança, principalmente durante o manuseio da carga. Por esse motivo, a utilização de materiais para a adsorção gasosa apresenta vantagens, não somente em relação à segurança, mas também para a eficiência energética (CHOI et al., 2016).

3. Materiais usados para a separação seletiva de CO₂ e metano

3.1. Aminas

Líquidos absorventes podem ser utilizados para promover a separação do CO₂ de uma corrente gasosa. Esse método é bastante consolidado na indústria com o emprego de compostos aminados como: monoetanolamina (MEA), dietanolamina (DEA) e trietanolamina (TEA), onde o MEA apresenta maior eficiência de absorção (90%) de CO₂. O procedimento ocorre em temperatura ambiente e sob baixas pressões, além das aminas terem a vantagem de regeneração, que ocorre em uma torre de aquecimento. Apesar disso, a regeneração implica um alto consumo energético e a corrosão dos tanques agrega um elevado custo no processo. Ademais, as emissões de compostos aminados podem formar nitrosaminas e nitraminas, que são prejudiciais à saúde humana e ao meio ambiente (LEUNG; CARAMANNA; MAROTO-VALER, 2014).

3.2. Carvão e derivados

O carvão é um dos materiais de grande interesse para realizar a captura de CO₂ devido ao seu baixo custo e facilidade de obtenção, ainda que não apresente uma excelente capacidade de adsorção. Para suprimir essa desvantagem, existem processos de tratamento visando a melhoria do desempenho de adsorção; o carvão ativado, por exemplo, passa por um processo de queima controlada para promover a maior porosidade. Outros materiais a base de carbono também possuem potencial para utilização, como o biocarvão, que possui origem de biomassa e pode contribuir para um processo mais sustentável (MIRANDA et al., 2018).

3.3. Zeólitas

Zeólitas são materiais inorgânicos de aluminossilicatos de elevada porosidade, podendo ter origem natural ou sintética. São classificadas de acordo com o tamanho do poro, variando entre 0,5 a 1,2 nm. O uso de zeólitas vem ganhando destaque para a captura de CH₄, sendo capaz de apresentar uma capacidade de 2 a 27% m/m em temperatura ambiente (CHOI et al., 2016). A captura de CO₂ é mais eficiente energeticamente utilizando materiais inorgânicos porosos, como zeólitas, quando comparado com absorventes líquidos, uma vez

que não necessita de formação de ligação entre o adsorvente e adsorvato, implicando em menos gasto de energia com regeneração (LI et al., 2011).

3.4. MOFs

Os materiais híbridos metal-orgânicos (MOF) possuem área superficial e porosidade superiores em relação aos materiais citados anteriormente, além de apresentar como vantagem a possibilidade de modificação dos ligantes orgânicos, aumentando a capacidade de adsorção (LI et al., 2021). Esses materiais exibem recordes dentro da classe de porosos nos quesitos de maior área superficial e armazenamento de CO₂ e CH₄. Por esse motivo, mais de 100 MOFs diferentes são reportados na literatura para a adsorção de CO₂, trazendo isotermas em várias faixas de pressões (LI et al., 2011).

3.5 Membranas

O processo de separação por membranas é bastante maduro em determinadas áreas industriais, onde as membranas exercem uma função de barreira seletiva, permitindo a passagem de um componente enquanto a retenção de outro. Esse material pode ser utilizado para separar CO₂ e CH₄ em uma corrente gasosa, onde as membranas poliméricas vêm ganhando destaque na indústria (ABANADES et al., 2015). Apesar disso, as membranas constituídas apenas por polímeros podem apresentar baixa seletividade, sendo interessante a inserção de materiais inorgânicos adsorventes em sua matriz para promover uma maior interação com um gás em relação ao outro (BRUNETTI et al., 2010).

4. Materiais híbridos metal orgânicos (MOFs)

Os MOFs (*metal-organic frameworks*) são estruturas híbridas cristalinas construídas por unidades inorgânicas (íons metálicos ou *clusters*) coordenados por ligantes de moléculas orgânicas em ponte. Essa construção forma uma rede tridimensional supramolecular de elevada porosidade e área superficial (Figuras 3 e 4). A flexibilidade para confeccionar essas estruturas é muito maior em comparação a outros materiais inorgânicos cristalinos, conferindo grande interesse no estudo e aprimoramento dessa classe de materiais (SOUSA-AGUIAR et al., 2018, p. 14 a 23). O centro metálico apresenta, geralmente, átomos de metais de transição, além de outros elementos, como alumínio (Al) e magnésio (Mg), que também são utilizados na

construção dos MOFs. As moléculas orgânicas que atuam como ligantes influenciam também no tamanho dos MOFs, que é diretamente proporcional à dimensão dos poros, e na força de interação com os metais, que depende de sua natureza química (SOUSA-AGUIAR et al., 2018, p. 14 a 23; LI et al., 2021).

A associação entre centro metálico (ou *cluster*) e ligante é concedida através de uma ligação coordenada em ponte, onde o ligante atua como uma base de Lewis – doador de elétrons – e o metal como ácido de Lewis – receptor de elétrons. Dessa forma, os ligantes devem possuir grupos funcionais capazes de realizar a coordenação em ponte, como por exemplo, carboxilas, piridinas, azóis etc, além de terem de apresentar uma estrutura rígida que possibilite a formação e sustentação de uma rede estrutural polimérica. (LI et al., 2021).

O grande destaque desses materiais é em função da sua elevada porosidade, acarretando uma grande área superficial, boa estabilidade térmica e mecânica e flexibilidade química. A estabilidade dos MOFs é regida por diversos fatores, tais quais: o estado de oxidação, o potencial de redução e o raio iônico dos íons metálicos; a geometria de coordenação do metal-ligante; o pKa dos ligantes; e a hidrofobicidade da estrutura (SOUSA-AGUIAR et al., 2018, p. 14 a 23). A esse conjunto de propriedades, bem como a grande variedade de metais e ligantes, que permite a construção dos MOFs de acordo com o objeto de interesse, atribuem-se grande entusiasmo e motivação para utilização dos MOFs nas mais diversas áreas, incluindo a captura e armazenamento de gases, a catálise, a separação de misturas líquidas e gasosas, a liberação controlada de fármacos, o sensoriamento, entre outras (MIRANDA et al., 2018; MIRANDA; MOURA; OLIVEIRA, 2021).

A nomenclatura dos materiais híbridos metal-orgânicos pode ser determinada de diferentes modos: a) nomeando-os com números sequenciais das sínteses, como MOF-n (*Metal-Organic Framework*), RPF-n (*Rare-earth Polymeric Framework*), MPF-n (*Metal Peptide Framework*), etc; b) nomeando-se pelas iniciais das instituições dos locais de síntese ou descoberta do material; e c) nomeando-os pela sequência das sínteses isoreticulares, como IRMOF-n (MOZADARI, 2020). Como exemplo, o material sintetizado pelo Instituto de Lavoisier, da França, recebe a identificação MIL (*Material of Institut Lavoisier*), bem como a Universidade de Oslo, na Noruega, denomina como UiO (*University of Oslo*) e a Universidade de Jilin, na China, de JUC (*Jilin of University China*) (SOUSA-AGUIAR et al., 2018, p. 328).

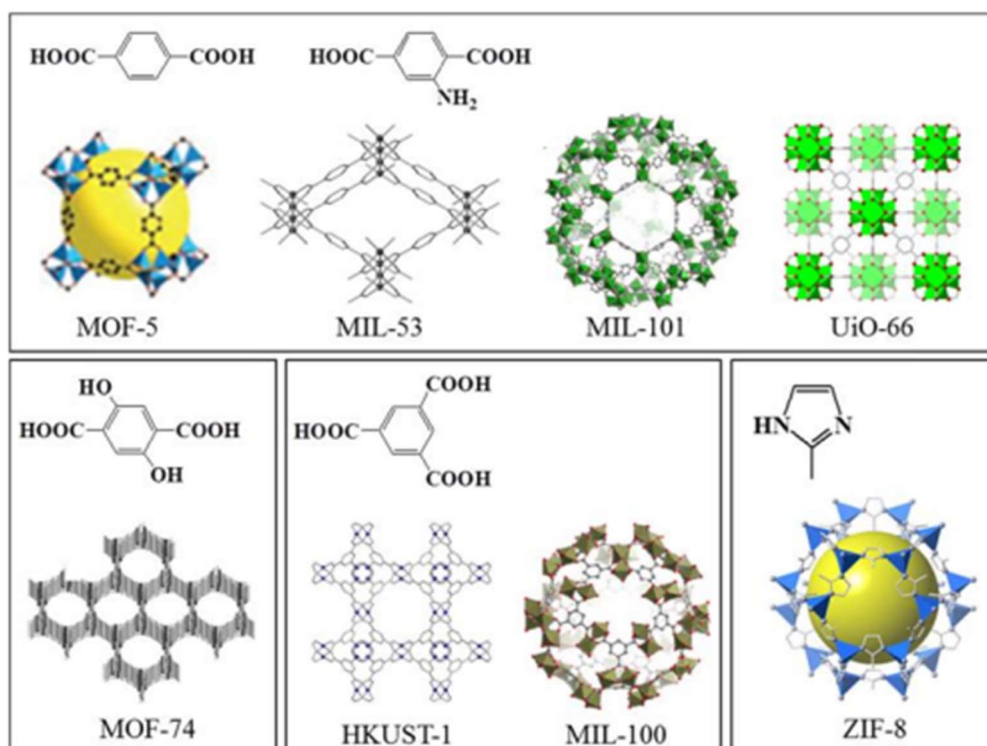


Figura 3. Exemplos de materiais híbridos metal-orgânicos. Fonte: LEE et al, 2013.

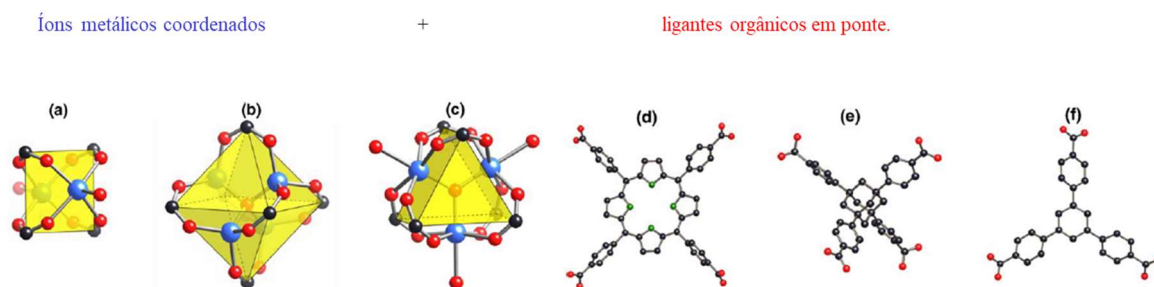


Figura 4. Exemplos esquemáticos de “montagem” de materiais híbridos metal-orgânicos, mostrando os íons metálicos, ou clusters, e os ligantes orgânicos coordenantes pontes.

A obtenção desse material apresenta uma variedade de métodos de síntese, tais quais: o solvotermal; a reação em fase sólida; o eletroquímico; o de micro-ondas; o de difusão; entre outros. O método solvotermal consiste na mistura direta dos sais metálicos e dos ligantes orgânicos com um solvente (orgânico ou aquoso), onde a reação acontece em um reator selado, como uma autoclave, submetidos a temperatura e pressão autógena. Esse método é o mais utilizado por possuir a vantagem da obtenção de melhores estruturas cristalinas, pela utilização de maiores temperaturas. Apesar disso, ele possui a desvantagem do alto gasto de energia empregado, já que a síntese pode variar de 48h a 96h para ser concluída (LI et al., 2021; MIRANDA; MOURA; OLIVEIRA, 2021).

Como os MOFs, geralmente, são constituídos por metais com sítios de coordenação insaturados, esses podem coordenar com moléculas indesejadas, como as de solventes da reação. Para a liberação desses sítios metálicos e desobstruir os poros do material, o MOF passa pelo processo de ativação – etapa pós síntese na qual moléculas não consumidas durante a reação são removidas e os poros ficam livres para abrigar moléculas de interesse (OLAJIRE, 2018).

Os MOFs são caracterizados por meio de uma combinação de técnicas que, juntas, possibilitam realizar a identificação desses materiais. A espectroscopia de absorção na região do infravermelho permite caracterizar os grupos funcionais dos ligantes orgânicos utilizados durante a síntese e nas funcionalizações, através do reconhecimento das bandas vibracionais características. O surgimento de outras bandas no espectro podem indicar a presença de moléculas residuais contidas nos poros do material, sendo a técnica, dessa maneira, também uma forma de avaliar a eficácia da desobstrução dos poros pelo processo de ativação. A difração de raios X permite a obtenção de difratogramas, cujo padrão é específico para cada material, para a verificação do perfil topológico da estrutura sintetizada, a fim de comparar com os resultados presentes na literatura. A análise termogravimétrica possui importância na avaliação da estabilidade térmica do material, através da aplicação de uma faixa de elevação da temperatura que ocasiona a perda de massa, correspondente a água, reagentes não consumidos durante a síntese e possíveis impurezas, até a degradação completa do material. Essa técnica permite, dessa forma, analisar também a pureza dos MOFs, possibilitada através da determinação dos percentuais de outros componentes que não as estruturas cristalinas (MIRANDA; MOURA; OLIVEIRA, 2021; LEITE, 2013).

Com ênfase na captura de gases, a determinação da medida da área superficial dos MOFs é de extrema importância uma vez que a área de superfície é diretamente proporcional à porosidade da estrutura e, conseqüentemente, um maior volume de poros acarreta a maior capacidade de adsorção (OLAJIRE, 2018). As isotermas de adsorção exprimem a quantificação de gás adsorvido na superfície do sólido, em uma dada temperatura, em função da pressão gasosa em equilíbrio com o sólido. Elas fornecem informações a respeito da área superficial e porosidade, bem como a distribuição do tamanho dos poros, obtidas através de uma análise que utiliza um ajuste da curva experimental com um modelo matemático. Usualmente, os MOFs possuem a determinação da área superficial pela isoterma de adsorção utilizando o gás N₂ a uma temperatura de 77 K, ajustada pelo modelo B.E.T. para uma faixa de pressão baixa (LOPEZ-MAYA et al., 2018).

Uma vez que a adsorção é o fenômeno que rege o confinamento dos gases no material poroso, fatores como tamanho dos poros e interação entre os gases e os MOFs devem ser levados em consideração. Dessa forma, uma molécula gasosa deve possuir dimensão menor que o tamanho do poro para que possa penetrar a estrutura, bem como a interação eletroestática entre o íon metálico e o gás é determinante para a capacidade de adsorção. Como exemplo, sob mesmas condições de temperatura e pressão, o CO₂ deve apresentar maior capacidade de adsorção do que o CH₄, já que o gás carbônico apresenta momento quadrupolar (OLAJIRE, 2018).

Além disso, fatores como pressão, temperatura e funcionalização do ligante podem interferir na capacidade de adsorção dos MOFs. A redução da temperatura ocasiona o aumento da quantidade de moléculas gasosas adsorvidas, fenômeno que também ocorre sob condições de aumento de pressão, uma vez que as moléculas irão possuir maior probabilidade de colisão com a superfície de adsorção. Do mesmo modo, a adição de grupos funcionais aos ligantes também promove a elevação da capacidade de adsorção, uma vez que aumentam os sítios de interação com os MOFs (LI et al., 2021). A utilização de amino-ligantes, por exemplo, aumenta a basicidade da estrutura e promove maior adsorção de CO₂, que possui caráter ácido (YOUNAS et al., 2020).

4.1 UiO-66 e UiO-66-NH₂

O UiO-66 teve sua primeira síntese reportada pelo grupo de pesquisa do Dr. Karl Petter Lillerud, professor da Universidade de Oslo, há uma década. Desde então, pesquisadores ao redor do globo demonstram grande interesse no desenvolvimento do novo material, sendo esse MOF citado como tópico de artigo mais de 350 vezes em 2018. O entusiasmo pode ser justificado pela facilidade sintética em escala laboratorial combinada às promissoras propriedades que o UiO-66 apresenta, como elevada estabilidade mecânica, térmica, aquosa e ácida (WINARTA et al., 2020).

A estrutura do UiO-66 é constituída por *clusters* inorgânicos de zircônio (Zr₆O₄(OH)₄) e ligantes de ácido tereftálico (1,4-benzoldicarboxílico), na qual cada *cluster* se liga a 12 grupos carboxilatos, onde estes são coordenados aos átomos metálicos (Zr₆O₄(OH)₄(OOC-C₆H₄-COO)₁₂), como indicado na Figura 5. Na sua forma mais estável, o UiO-66 possui estrutura cristalina cúbica de face centrada, com simetria *fm-3m*. As cavidades octaédricas e tetraédricas, possuem, respectivamente, 12 e 7,5 Å, onde o volume teórico do

poro é de 0,77 cm³/g e a área superficial conta com até 1160 m²/g (LIU, 2020; WINARTA et al., 2020).

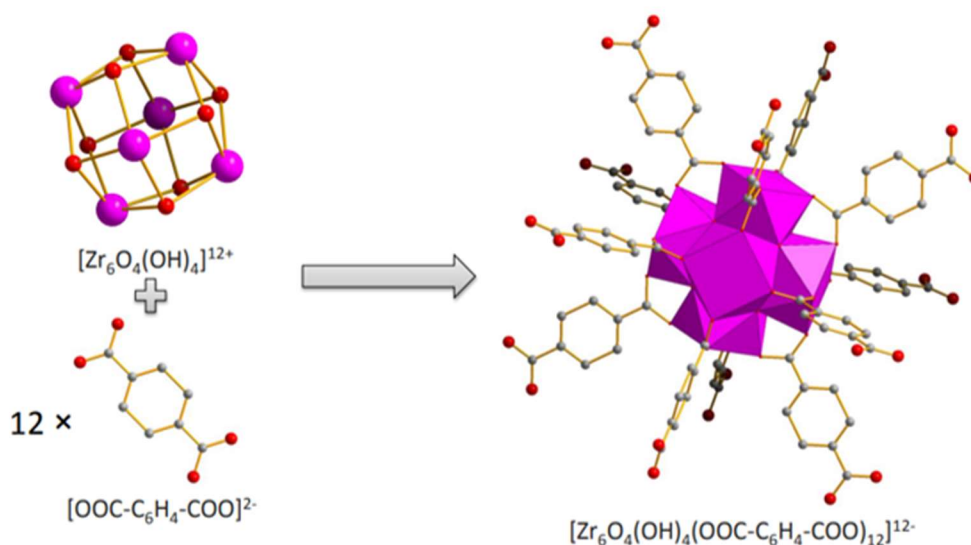


Figura 5. Esquema representativo do *cluster* de zircônio e dos ligantes carboxilatos originando a estrutura do UiO-66. Legenda: esferas roxas = átomos de zircônio; esferas vermelhas = átomos de oxigênio; esferas cinza = átomos de carbono. Adaptado de TADDEI, 2016.

O procedimento de síntese solvotermal é o mais popularmente utilizado, empregando temperaturas na faixa de 80-120 °C por um período igual ou superior a 24h. As condições de síntese como temperatura, tempo de reação, pH do meio reacional e estequiometria dos reagentes influenciam no produto final obtido. É bem estabelecida a utilização dos reagentes, a seguir, para a síntese do UiO-66: cloreto de zircônio como fonte do metal; ácido tereftálico para o ligante orgânico; e dimetilformamida (DMF) como solvente (RAHMAWATI; EDIATI; PRASETYOKO, 2014).

O UiO-66 desperta grande interesse na utilização para captura, estocagem e separação de gases envolvendo gás carbônico, uma vez que ambos possuem grande afinidade oriunda da interação entre os grupos hidroxilas coordenados ao *cluster* de zircônio e as moléculas de CO₂. A funcionalização do ligante, por sua vez, pode melhorar o desempenho das aplicações descritas anteriormente pelo aumento da interação entre os gases e o UiO-66, instituída pelo grupamento funcional (SARMADI; SALIMI; PIROUZFAR, 2020). O UiO-66-NH₂ é sintetizado a partir do ligante ácido 2-aminotereftálico (NH₂BDC) e apresenta um aumento na capacidade de adsorção de CO₂ quando comparado ao UiO-66 sem funcionalização (BISWAS; VAN DER VOORT, 2013). O Quadro 2, a seguir, reúne os valores de capacidade

de adsorção do UiO-66 para diferentes gases, sob as condições explicitadas, encontrados na literatura. Cavka et al. (2014) mostra que o aumento da temperatura de análise acarreta a diminuição da capacidade de adsorção, sob mesma pressão, para CO₂ e CH₄.

Quadro 2: Valores de adsorção do UiO-66 para diferentes gases sob diferentes parâmetros de pressão e temperatura.

Gás	Adsorção (mol.kg ⁻¹)	Pressão (bar)	Temperatura (K)	Referência
CO ₂	~6,7	20	298	CAVKA et al., 2014.
CO ₂	~5,7	20	313	CAVKA et al., 2014.
CO ₂	~3,9	20	343	CAVKA et al., 2014.
CH ₄	~3,8	20	298	CAVKA et al., 2014.
CH ₄	~3,3	20	313	CAVKA et al., 2014.
CH ₄	~2,3	20	343	CAVKA et al., 2014.
N ₂	~0,4	4	303	CHANUT et al., 2016.
CO	~0,5	5	303	CHANUT et al., 2016.
C ₂ H ₆	~3,6	10	303	CHANUT et al., 2016.
C ₃ H ₈	~4	4	303	CHANUT et al., 2016.
C ₃ H ₆	~3,7	2,5	303	CHANUT et al., 2016.
C ₄ H ₁₀	~3	0,9	303	CHANUT et al., 2016.
C ₂ H ₄	~6,8	1	215	POLICICCHIO et al., 2020.
H ₂	~1,3	1	77	POLICICCHIO et al., 2020.

A difração de raios X é utilizada para caracterizar o UiO-66, além de fornecer informações a respeito da cristalinidade do material, de modo que quanto maior a área sob as curvas dos picos, mais elevado será o grau de cristalinidade do UiO-66. O difratograma deve apresentar o pico principal em 2θ de $\sim 7,3^\circ$, bem como os picos característicos de $\sim 8,4^\circ$, $\sim 25,6^\circ$ e $\sim 30,6^\circ$ (RAHMAWATI; EDIATI; PRASETYOKO, 2014). Além disso, a caracterização do UiO-66 envolve a identificação de bandas características no espectro na região do infravermelho, no qual a banda na região entre 1590 a 1550 cm⁻¹ é proveniente do estiramento assimétrico do grupo carboxilato, enquanto a banda referente ao estiramento simétrico do mesmo grupamento encontra-se na região de 1400 a 1380 cm⁻¹. As bandas em 780, 660 e 580 cm⁻¹ são atribuídas ao estiramento simétrico, assimétrico e à deformação angular da ligação O-Zr-O, respectivamente (LEITE, 2013).

4.2. MIL-53 (Al)

O MIL-53 (Al) é construído a partir de octaedros $\text{AlO}_4(\text{OH})_2$ com ligantes de ácido tereftálico. Sua estrutura tridimensional abriga poros de 8,5Å e apresenta o efeito de respiração (*breathing effect*) (Figura 6). Esse efeito consiste na contração e reabertura dos poros quando interage com outras moléculas. O CO_2 , por exemplo, possui momento quadrupolar, que promove uma forte interação com os átomos de oxigênio presentes no interior dos poros, oriundos dos ligantes tereftálicos. Uma vez que essa forte interação ocorre, há a contração do MIL-53 (Al), reduzindo o diâmetro dos poros.

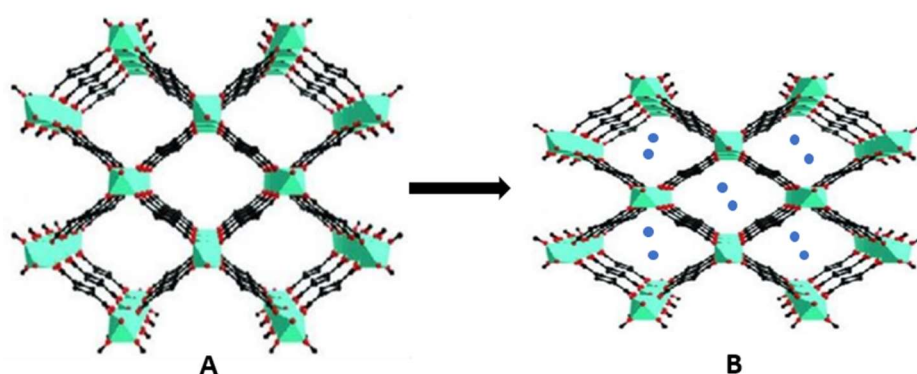


Figura 6: Esquema representativo do efeito de respiração do MIL-53 (Al). A) Estrutura do MIL-53 (Al) com poros vazios. B) Contração dos poros na presença de moléculas de CO_2 .

Quando pressões mais elevadas de gás são aplicadas, os poros são reabertos, admitindo mais moléculas de CO_2 no novo espaço criado. Esse processo acarreta a alta eficiência de adsorção de CO_2 pelo MIL-53 (Al), enquanto o CH_4 , por apresentar baixa interação, tem a capacidade adsortiva reduzida. A adsorção de CO_2 pode chegar a 4,3 mmol/g a 3,5 bar e 30°C, enquanto a de CH_4 é de 2,0 mmol/g. Essa característica torna o MIL-53 (Al) uma boa alternativa para aplicação na separação seletiva de correntes gasosas compostas por CO_2 e CH_4 (FINSY et al., 2009; FERREIRA et al., 2015).

Além disso, o MIL-53 (Al) apresenta como vantagens a alta estabilidade térmica, baixo custo e resistência em soluções aquosas (TAHERI; BABAKHANI; TOWFIGHI, 2018). A resistência estrutural à água, proveniente da forte interação entre os átomos de alumínio e os oxigênios dos grupos carboxilatos do ligante, torna esse MOF bastante atrativo, uma vez que é uma característica pouco comum dos MOFs (QIAN et al., 2013).

5. Adsorção de gases

O sistema adsorvente pode ser compreendido como um equilíbrio entre o adsorvente (espécie na qual ocorre a adsorção) e o adsorvato (espécie que adsorve), sendo a adsorção um processo no qual moléculas são acumuladas na camada interfacial entre duas fases. O processo inverso descrito anteriormente é a dessorção, isto é, o desprendimento da molécula de adsorvato da superfície adsorvente (DABROWSKI, 2001).

Para que ocorra a adsorção é necessário que o sistema seja heterogêneo e que o número de espécies presentes na interface entre as duas fases seja diferente daquele no seio da massa do adsorvente. A diferença das interações que ocorrem na superfície em relação ao seio é a força motriz para que a adsorção aconteça, uma vez que as moléculas superficiais interagem com outras moléculas para reduzir a alta energia superficial. Um bom indicativo da eficiência de uma adsorção é a fração coberta de adsorvato (Θ), que fornece a magnitude da adsorção, ou seja, diz o quão preenchida está aquela superfície por moléculas de adsorvatos. Ela é obtida através da razão entre o número de sítios ocupados por adsorvatos na superfície pelo número total de sítios do adsorvente. Quando $\Theta = 1$, significa a formação de uma monocamada, isto é, quando toda a superfície do adsorvente está coberta por moléculas de adsorvato (ATKINS; PAULA, 2008).

A adsorção pode ser classificada em dois tipos: a física, que resulta de interações de Van der Waals, podendo formar multicamadas e ser reversível; e a química, causada por ligações covalentes que possibilitam apenas a formação de monocamadas, sendo um processo mais específico, que ocorre com algumas superfícies sólidas em conjunto com determinados gases (DABROWSKI, 2001).

A isoterma de adsorção é um gráfico que relaciona a extensão da adsorção (razão entre a massa de adsorvato e a massa de adsorvente) com a pressão (gás) ou concentração (líquido) do adsorvato, mantendo a temperatura constante. Quanto maior a pressão ou concentração do adsorvato, maior será a extensão da adsorção, já que aumenta a proximidade das moléculas e favorece a interação para a adsorção. Do mesmo modo, o aumento da área do adsorvente acresce, também, na extensão da adsorção.

Outra relação importante, externa ao contexto da isoterma, mas inerente ao de adsorção física, é a diminuição da temperatura provocar um aumento na extensão de adsorção. Tal fato pode ser explicado através da diminuição da temperatura restringir o movimento cinético das moléculas de adsorvato; uma vez que a adsorção somente ocorre quando existe

uma afinidade entre o adsorvato e o adsorvente, essa afinidade é favorecida com a diminuição da temperatura, promovendo um aumento da extensão de adsorção.

A isoterma de Freundlich é a primeira isoterma a relacionar a quantidade de material adsorvido com a concentração do material em solução. Além disso, é um modelo empírico, que possui parâmetros sem interpretações físicas. Esse modelo expressa o seguinte: à medida que os sítios de adsorção são ocupados, a energia com a qual o adsorvato interage com os sítios decai com um comportamento logarítmico. Essa relação é descrita pela equação a seguir:

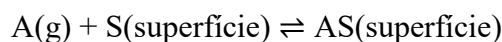
$$\frac{x}{m} = K \cdot p^{1/n}$$

onde x é a massa do adsorvato, m é a massa do adsorvente e, k e n são termos obtidos experimentalmente.

A isoterma de Langmuir é muito importante porque, a partir dela, pode-se estimar a área total de uma superfície sólida. Para tanto, Langmuir traz as seguintes hipóteses para aplicação do modelo:

1. Na superfície existem sítios de adsorção equivalentes e a superfície é uniforme.
2. Apenas uma molécula por sítio: formação de monocamada.
3. Não existe interação entre as moléculas adsorvidas.
4. Existe um equilíbrio entre a adsorção e a dessorção.

Esse equilíbrio pode ser descrito pela seguinte equação:



onde $A(g)$ é a molécula de adsorvato, S é o sítio de adsorção no adsorvente e AS é a união do adsorvato com o adsorvente.

Dessa maneira, no equilíbrio tem-se a equação que descreve a isoterma de Langmuir, dada por:

$$\Theta = \frac{Kp}{(1+Kp)}$$

onde K é a constante de Langmuir dada pela razão entre a constante de adsorção e a constante de dessorção, p é a pressão e Θ é a fração coberta da superfície (ATKINS; PAULA, 2008).

O modelo de Redlich-Peterson corrige algumas imprecisões referentes às isotermas de Freundlich e Langmuir, sugerindo a equação descrita a seguir:

$$Q_e = \frac{KC}{(1+aC^b)}$$

onde K e a são constantes de Redlich-Peterson, C é a concentração no equilíbrio e b é o expoente do modelo de Redlich-Peterson (WU et al., 2010).

Existe uma classificação quanto às formas das isotermas (Figura 7) que podem conter informações sobre a superfície do adsorvente. A isoterma de tipo 1 possui uma subida muito acentuada, indicando a presença de microporos na superfície. Posteriormente, a isoterma atinge um platô, indicando a formação de uma monocamada. A isoterma de Langmuir é uma isoterma de tipo 1. A isoterma de tipo 2, antes mesmo de saturar a superfície do adsorvente com uma monocamada, assim como na isoterma do tipo 1, já se inicia a formação de multicamadas. A isoterma de tipo 3 possui a formação de multicamadas desde o início da adsorção.

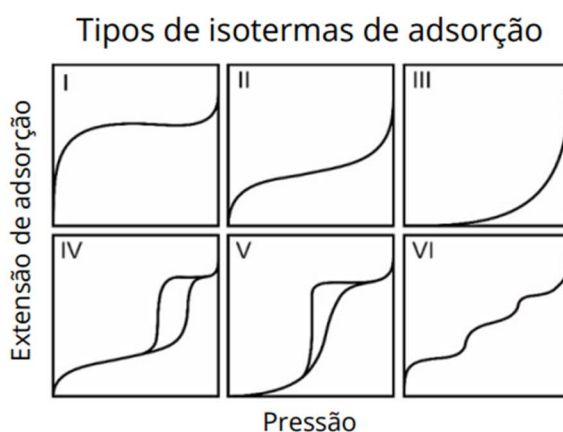


Figura 7. Classificação das isotermas de adsorção quanto ao seu formato. Fonte: Adaptado de ABREU, 2019.

A isoterma do tipo 4 possui semelhança com a do tipo 2, diferindo apenas na dessorção, que faz um caminho distinto da adsorção. Esse fenômeno é conhecido como histerese. Isso indica a presença de poros na superfície do adsorvente; como a superfície não possui poros perfeitos, ou seja, todos eles iguais, a volta (dessorção) não é igual a adsorção. A isoterma do tipo 5 é semelhante com a do tipo 3, mas também possui histerese. Por fim, a isoterma do tipo 6 é muito rara e indica uma superfície perfeitamente lisa, com a ausência de poros. Nessa isoterma, primeiro há a formação da monocamada, para posteriormente haver a formação da segunda camada, e assim sucessivamente.

A adsorção de gases por superfícies sólidas representa um elevado número de processos, como separação e purificação de uma mistura gasosa.

6. Eficiência de captura seletiva de CO₂/CH₄ usando MOFs

Os MOFs apresentam boa aplicabilidade para a adsorção de gases como CO₂ e CH₄, com diversos trabalhos reportados na literatura. O Quadro 3, agrupa dados referentes à captura desses gases por diferentes MOFs. Nele, todos os MOFs reportados apresentam maior capacidade de adsorção para o CO₂ em relação ao CH₄, com destaque ao MIL-101 (Cr), que apresenta adsorção de CO₂ de 40 mmol/g, em 50 bar.

Quadro 3: Adsorção de CO₂ e CH₄ para diferentes MOFs.

MOF	Adsorção CO ₂ (mmol/g)	Adsorção CH ₄ (mmol/g)	Temperatura (K)	Pressão (bar)
Cu(Hoxonic)(4,4 -bipy)	2,5	0,5	273	25
UMCM-1	23,8	8,0	298	24,2
FMOF-2	5,1	1,3	298	30
Cu ₂ (Hbtb) ₂	7,5	3,5	298	25
HKUST	12,7	4,6	298	15
Zn ₂ (bttb)(dma) ₂	3,2	1,8	298	17,5
Zn ₂ (bttb)	5,0	3,4	298	17,5
Zn ₂ (bttb)(py-CF ₃) ₂	2,2	1,1	298	17,5
MIL-120 (Al)	4,8	1,8	303	10
Sc ₂ (bdc) ₃	4,0	2,0	304	30
Zn ₃ (OH)(p-cdc) _{2,5}	0,586	0,0754	298	5
MIL-100 (Cr)	18	7,5	304	50
MIL-101 (Cr)	40	12	304	50
β-Zn(F-pymo) ₂	8,5	1,0	273	28
β-Co(F-pymo) ₂	7,0	1,5	273	28
Cu(H-pymo) ₂	5,5	3,5	273	28
Zn ₂ (2,6-ndc) ₂ (dpni)	4,5	2,5	298	17,5
Ni-STA-12	2,65	0,25	304	1
MIL-53 (Cr)	8,8	4,6	304	20
MIL-102 (Cr)	3,4	1,4	304	30

Fonte: Adaptado de LI et al., 2011.

Além disso, diferentes valores de seletividade ideal CO₂/CH₄ para MOFs são exibidos no Quadro 4, a seguir, onde o SIFSIX-3-Zn apresentou a maior seletividade (231).

Quadro 4: Seletividade ideal CO₂/CH₄ para diferentes MOFs.

MOF	Seletividade	Temperatura (K)	Pressão (bar)
IITKGP-6	5,1	295	1
Cu-MOF	6	303	1
MIL-53(Al)	4,10	303	1
UTSA-16	29,8	296	2
Mg-MOF-74	105,1	296	2
CuBTC	7,4	296	2
MIL-101 (Cr)	9,6	296	2
SIFSIX-2-Cu	5,3	298	1
SIFSIX-3-Zn	231	298	1

Fonte: Adaptado de LI et al, 2021.

7. Membranas

O aumento da demanda por separações energeticamente eficientes - como na indústria de separação de gases, por exemplo - tem estimulado a utilização de diversos tipos de materiais, dentre eles, as membranas poliméricas que apresentam características vantajosas, como facilidade de processamento, resistência mecânica e baixo custo (LIU, 2020; DOS SANTOS, 2019).

No que diz respeito à morfologia das membranas, essas podem ser classificadas em densas ou porosas, e influenciam na capacidade seletiva de permeação (BAKER, 2012). Diferentemente das membranas porosas, as membranas densas não apresentam poros, de modo que a molécula gasosa deve interagir com a superfície da membrana e ser transportada por difusão para o outro lado. Assim, o material de fabricação da membrana é um fator importante para determinação da seletividade da mesma, já que ocorrem interações entre o constituinte da membrana e o gás que por ela será permeado (HABERT; BORGES; NOBREGA, 2006).

Ambas as membranas, densas ou porosas, podem ser classificadas como isotrópicas, que não apresentam mudanças de características ao longo de sua espessura, e anisotrópicas, que possuem uma camada fina na região superior da membrana, denominada de

pele. As membranas anisotrópicas podem ser divididas em dois grupos distintos conforme sua constituição: integral, quando a membrana é formada pelo mesmo material; e composta, quando formada por materiais diferentes (HABERT; BORGES; NOBREGA, 2006; BAKER, 2012). A Figura 8, a seguir, exibe um esquema representativo das classificações das membranas.

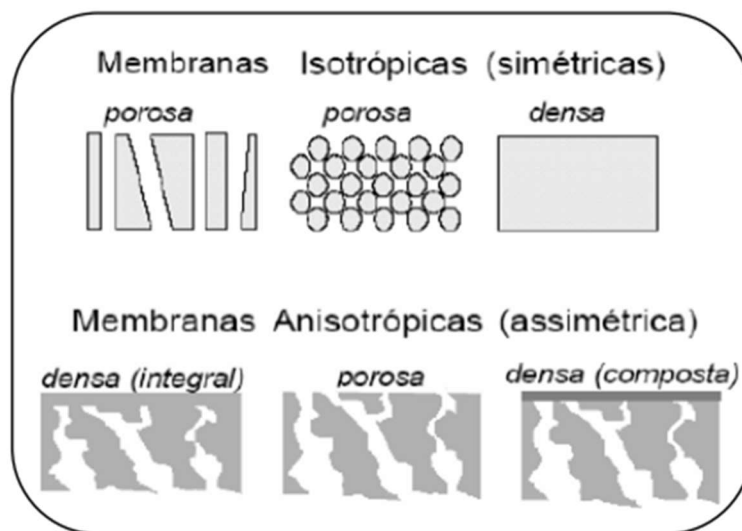


Figura 8: Classificação das membranas densas e porosas. Fonte: HABERT, BORGES, NOBREGA, 2006.

O mecanismo de separação entre gases através de membranas conta com a diferença na taxa de permeação entre os componentes presentes na corrente gasosa, de modo que a natureza química e a dimensão das moléculas gasosas inferem na separação. É importante destacar que a diferença de pressão parcial entre os gases em ambos os lados da membrana é a força motriz para a separação gasosa, uma vez que um gradiente de pressão é estabelecido (SOLEIMANY; HOSSEINI; GALLUCCI, 2017).

O Quadro 5, a seguir, exibe a permeabilidade e seletividade de alguns gases, sob condições explicitadas, para as membranas poliméricas de poliuretano (PU), polisulfona (PSF) e Matrimid (poliimida). A seletividade ideal (α) é obtida através da razão entre as permeabilidades dos gases puros analisados e pode fornecer uma análise inicial a respeito da eficiência de separação da membrana (SANTOS et al., 2019).

Quadro 5: Permeabilidade e seletividade das membranas de material polimérico.

Material	Gás	Permeabilidade (Barrer)	Pressão (bar)	Temperatura (°C)	Referência
	O ₂	2,8	4	25	RODRIGUES et al, 2018.
	N ₂	0,7			

PU	CO ₂	38,4			
	CH ₄	9,1	1	35	SOLEIMANY; HOSSEINI; GALLUCCI, 2017.
	He	10			
	Gases	Seletividade (α)	Pressão (bar)	Temperatura (°C)	Referência
	O ₂ /N ₂	4,0	4	25	RODRIGUES et al, 2018.
	CO ₂ /N ₂	39,2			
	CO ₂ /CH ₄	6,7 (PU 10%) 8,1 (PU 12%) 8,7 (PU 20%)	4	25	DOS SANTOS, 2019.
	He/CH ₄	1,1	1	35	SOLEIMANY; HOSSEINI; GALLUCCI, 2017.
	He/N ₂	4,2			
PSF	Gás	Permeabilidade (Barrer)	Pressão (bar)	Temperatura (°C)	Referência
	CO ₂	2,3	-	-	BRUNETTI et al, 2010.
	CH ₄	0,22	4,5	35	SOLEIMANY; HOSSEINI; GALLUCCI, 2017.
	N ₂	0,24			
	He	11,8			
	Gases	Seletividade (α)	Pressão (bar)	Temperatura (°C)	Referência
	CO ₂ /N ₂	30	-	-	BRUNETTI et al, 2010.
	He/CH ₄	53,6	4,5	35	SOLEIMANY; HOSSEINI; GALLUCCI, 2017.
	He/N ₂	49,2			
Matrimid	Gás	Permeabilidade (Barrer)	Pressão (bar)	Temperatura (°C)	Referência
	N ₂	0,131	4	25	RODRIGUES et al, 2018.
	CO ₂	4,44			
	CH ₄	0,21	10	35	SOLEIMANY; HOSSEINI; GALLUCCI, 2017.
	He	26,06			
	Gases	Seletividade (α)	Pressão (bar)	Temperatura (°C)	Referência
	CO ₂ /N ₂	32	4	25	RODRIGUES et al., 2018.
	He/CH ₄	124	10	35	

	He/N ₂	93			SOLEIMANY; HOSSEINI; GALLUCCI, 2017.
--	-------------------	----	--	--	---

O *trade-off* entre seletividade e permeabilidade estabelece um desafio para a utilização de membranas poliméricas na separação de gases uma vez que polímeros mais permeáveis são, geralmente, menos seletivos e vice-versa. Membranas com alta seletividade e permeabilidade despertam interesse em virtude de: a baixa permeabilidade ocasionar a utilização de membranas de maior área para uma mesma taxa de volume; e a seletividade reduzida necessitar de mais etapas na separação, ambas agregando custo superior à produção (DECHNIK; SUMBY; JANIAC, 2017).

Uma maneira de superar esse *trade-off* é através da produção de membranas mistas poliméricas: materiais que apresentam uma fase polimérica como matriz contínua e uma fase inorgânica dispersa na matriz. Os MOFs podem atuar como fase inorgânica dispersa em uma matriz polimérica, na condição de apresentar compatibilidade com o polímero, bem como devem ser selecionados de acordo com a aplicação desejada. Algumas vantagens da inserção de MOFs em fases poliméricas incluem a versatilidade de ajuste do tamanho de poros através da seleção dos sais metálicos e ligantes orgânicos e a boa compatibilidade entre ambas as fases, desencadeada pelas interações entre os ligantes orgânicos dos MOFs e as cadeias poliméricas (LIN et al., 2019; MOLAVI, 2019). Outro atrativo que as membranas de matriz mista (MMM) possuem é o potencial de superação do limite superior de Robeson - curva de seletividade vs. permeabilidade para diversos pares de gases (NIK; CHEN; KALIAGUINE, 2012; ABREU, 2019).

A produção de membranas mistas poliméricas com MOFs pode ocorrer de três maneiras diferentes: 1) o MOF é disperso no solvente antes da adição do polímero; 2) o polímero é dissolvido no solvente antes da adição do MOF; 3) o MOF é disperso no solvente, bem como o polímero é dissolvido no solvente, separadamente, para posterior união de soluções. Durante o processo de solidificação da membrana, alguns defeitos estruturais e superficiais podem ocorrer, por exemplo, oriundos da agregação das partículas inorgânicas, referentes à forte interação entre os MOFs ou a baixa interação entre o MOF e o polímero, prejudicando a eficiência de separação da membrana. Alguns métodos podem ser utilizados para mitigação de defeitos na membrana, como a adição de uma camada adicional na membrana já solidificada, ou ainda a execução do método *priming*, que consiste no fino recobrimento das partículas de MOF pelo polímero antecedendo a mistura completa (LIN et al., 2018; DECHNIK, SUMBY; JANIAC, 2017).

Com o intuito de evitar defeitos na fabricação da membrana, a seleção do sistema MOF/polímero deve presumir a compatibilidade da fase inorgânica com a fase orgânica, que pode ser otimizada pela escolha de MOFs cujos ligantes apresentem os mesmos grupos funcionais das cadeias poliméricas. Como exemplo, os ligantes contendo grupos amino e polímeros como polissulfonas e poliimidas são estrategicamente combinados para uma melhor compatibilidade e, conseqüentemente, aprimoramento das membranas (LIN et al., 2018).

8. Permeabilidade e seletividade de gases em membranas

A separação de gases por membranas desperta bastante interesse dos pesquisadores para suprir uma demanda da indústria, que utiliza processos de elevado gasto energético para a purificação de correntes de gasosas. Importantes aplicações industriais incluem a separação de hidrogênio e nitrogênio em plantas de fabricação de amônia, a produção de nitrogênio a partir do ar atmosférico e a separação do CO₂ do gás natural. Além disso, esse método apresenta os benefícios da alta flexibilidade das unidades de permeação, aliada a facilidade de operação, bem como equipamentos compactos que permitem a mudança de membranas sem alteração dos instrumentos (HABERT; BORGES; NOBREGA, 2006).

As membranas densas e porosas possuem mecanismos de permeação distintos, conforme a sua estruturação. As membranas densas contam com o mecanismo de sorção-difusão de gases (Figura 9), que é dividido em três etapas: 1- ocorre a sorção na superfície da membrana pelo lado da alimentação; 2- as espécies são difundidas através da membrana; e 3- acontece a desorção das espécies para o lado do permeado. A força motriz desse mecanismo é o gradiente de potencial químico, que pode ser expresso em gradiente de pressão ou concentração (DOS SANTOS, 2019).

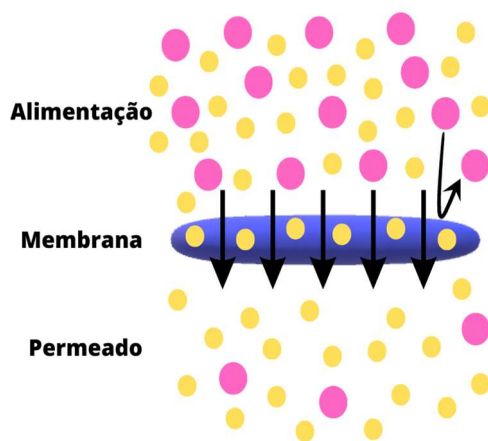


Figura 9. Permeação de uma mistura de gases em uma membrana.

Dessa forma, a permeação gasosa através de membranas consiste na aplicação de uma corrente gasosa (alimentação) sob elevados valores de pressão, para que os gases possam permear a membrana e, atingir o lado de menor pressão (permeado). As espécies capazes de permear a membrana mais rapidamente acarretam o enriquecimento do permeado com sua constituição, enquanto o lado da alimentação fica mais rico no componente mais lento (TRENTIN et al., 2016).

O transporte de gases através de membranas densas pode ser equacionado através da combinação da Lei de Henry (solubilidade) e da Lei de Fick (difusão), dando origem a equação abaixo, onde a permeabilidade da membrana pode ser obtida.

$$j_i = \frac{D_i \cdot S_i \cdot (p_{i0} - p_{i1})}{l}$$

onde j_i é o fluxo volumétrico do componente i , D_i é o coeficiente de difusão, S_i é o coeficiente de solubilidade, p_{i0} é a pressão parcial do componente i na alimentação, p_{i1} é a pressão parcial do componente i no permeado e l a espessura da membrana (BAKER, 2012).

Enquanto a solubilidade gasosa mede a quantidade de gás sorvido na membrana, a difusividade é um parâmetro regido pela mobilidade cinética dos gases, onde a dimensão das moléculas gasosas e as características morfológicas da membrana influenciam. Outro fator que influencia na difusão gasosa é a interação entre o gás com o material da membrana, que depende da natureza química de ambos. O gás que apresenta maior interação com a membrana difunde-se através da espessura da membrana de acordo com o gradiente de concentração, enquanto o gás que possui menor familiaridade com o material da membrana apresenta menor taxa de difusão (DOS SANTOS, 2019).

A permeabilidade (P_i), por sua vez, é compreendida como produto entre o coeficiente de difusão (D_i) e o coeficiente de solubilidade (S_i), e expressa a capacidade de permeação do componente i da mistura gasosa através da membrana. Dessa maneira, pode-se afirmar que a solubilidade do gás através de uma membrana densa influencia diretamente na permeabilidade da mesma (TRENTIN et al., 2016).

O principal parâmetro que governa a solubilidade de um gás em uma membrana é a condensabilidade gasosa, relacionada à temperatura crítica dos gases. Quanto maior a condensabilidade do gás, isto é, o gás que apresenta a maior temperatura crítica, mais permeável ele será (BAKER, 2012). No Quadro 6, a seguir, são exibidos os valores de condensabilidade para os gases CO_2 e CH_4 , bem como seus respectivos diâmetros cinéticos:

Quadro 6: Condensabilidade e diâmetro cinético para os gases CO₂ e CH₄.

Gás	Condensabilidade (°C)	Diâmetro cinético (Å)
CO ₂	-78	3,30
CH ₄	-124	3,80

Fonte: TAKALESH et. al., 2012.

A seletividade gasosa (α) depende do material que a membrana é constituída, da interação entre o gás e a matriz polimérica, e do tamanho molecular dos gases, dados pelo diâmetro cinético (TRENTIN et al., 2016). Ela é expressa pela razão entre as permeabilidades, como mostra a equação, a seguir:

$$\alpha = \frac{P_a}{P_b}$$

A permeabilidade para gases puros e, conseqüentemente, a seletividade, recebem a nomenclatura de ideais, uma vez que desprezam as interações entre os gases de uma mistura. Dessa maneira, a permeabilidade e seletividade reais são fornecidas para correntes gasosas com mais de um componente.

9. Membranas poliméricas com poliuretano

Os poliuretanos (PU) são polímeros, que podem ser utilizados para a fabricação de membranas, e que apresentam dois segmentos, como mostra a Figura 10: o segmento rígido, composto por diisocianatos e dióis, que sofrem uma poliadição formando uretanos; e o segmento flexível, formado por polióis, onde o PU de base éter detém de poliéter (MEHMOOD et al., 2020; DOS SANTOS, 2019). A parte rígida provê as propriedades mecânicas apreciáveis do material, enquanto a parte flexível permite a característica de alta permeabilidade, onde a combinação de ambas as partes pode disponibilizar uma membrana com elevadas propriedades mecânicas sem que haja a diminuição de permeabilidade. Membranas de poliuretano apresentam propriedades interessantes para a aplicação em separação de gases, como baixo custo, fácil acesso e alta performance de separação (AMEDI, 2016).

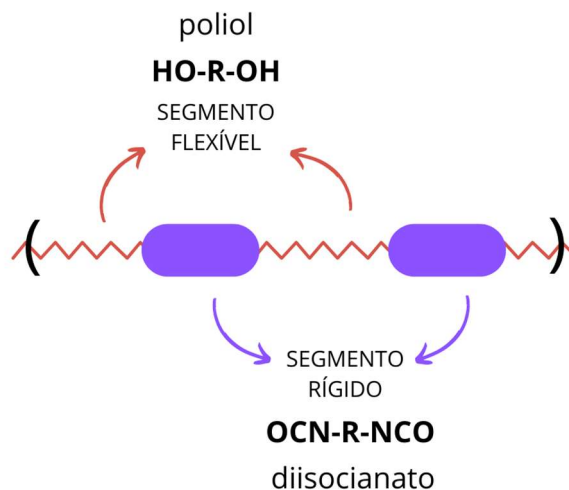


Figura 10. Esquema representativo da estrutura do poliuretano. Adaptado de DOS SANTOS, 2019.

O empacotamento das cadeias poliméricas influencia diretamente na capacidade de permeação dos gases através de uma membrana. Isso ocorre devido ao espaço vazio entre as cadeias poliméricas, que é reduzido conforme o empacotamento das cadeias é mais eficiente, reduzindo, assim, a permeabilidade dos gás penetrante na membrana (MEHMOOD et al., 2020). A pressão aplicada no sistema de permeação é um fator que influencia no empacotamento das cadeias poliméricas, de modo que o emprego de pressões mais elevadas reduz os espaços vazios entre as cadeias e diminui a permeabilidade do gás (GHOLAMI et al., 2017).

10. Eficiência de captura seletiva de CO₂/CH₄ usando membranas com MOFs

A inserção de MOFs em matrizes poliméricas objetiva aumentar a seletividade das membranas para, assim, promover a separação gasosa de maneira mais eficiente. Além disso, pode aumentar, também, a permeabilidade ou até mesmo modificar as características mecânicas da membrana. No Quadro 7, abaixo, são exibidos valores de permeabilidade ideal para os gases CO₂ e CH₄, bem como a seletividade ideal, para diferentes pares de matriz polimérica e MOFs. Dos Santos (2019) relatou o aumento da permeabilidade e seletividade ideal com a inserção do MIL-101 (Cr) na membrana de PU, em relação a membrana de PU pura, para a pressão de 4 bar. Abreu (2019) exibiu um aumento da permeabilidade de CO₂ na membrana de MIL-53 (Al) com PU (1 bar) em relação a de PU pura, apesar da diminuição da seletividade CO₂/CH₄.

Quadro 7: Permeabilidade ideal (Barrer) de CO₂ e CH₄ para membranas com MOFs.

Membrana/MOF	Pressão (bar)	Temperatura (K)	pCO ₂	pCH ₄	CO ₂ /CH ₄	Referência
12% PU	4	298	45,3	5,7	8,1	DOS SANTOS, 2019
	8	298	46,8	3,6	13,0	
	10	298	50,2	5,0	10,0	
12% PU/20% MIL-101 (Cr)	4	298	55,8	3,8	16,0	
	8	298	68,6	5,8	11,8	
	10	298	82,8	7,6	10,9	
10% PU	1	298	141,6	13,5	10,5	ABREU, 2019
	4	298	104,1	9,9	10,5	
10% PU/10% MIL-53 (Al)	1	298	132,6	13,5	9,8	
	4	298	104,1	9,0	10,2	
10% PU/20% MIL-53 (Al)	1	298	166,1	24,0	7,5	
	4	298	119,5	12,0	10	
Matrimid 5218/30% MOF-5	2	308	20,2	0,45	44,7	PEREZ et al. 2009
Poliimida P84/17% ZIF-8	3	298	6,33	0,068	93,6	GUO et al., 2018
6FDA-ODA/25% UiO-66	10,3	308	50,4	1,10	46,1	NIK; CHEN; KALIAGUINE, 2012
6FDA-ODA/25% UiO-66-NH ₂	10,3	308	13,7	0,27	51,6	
6FDA-ODA/25% MOF 199	10,3	308	21,8	0,43	51,2	
6FDA-ODA/25%MOF199-NH ₂	10,3	308	26,6	0,45	59,6	
6FDA-ODA/25% UiO-67	10,3	308	20,8	1,40	15,0	
Acetato de celulose/15% MIL-53(Al)-NH ₂	3	298	52,6	1,8	28,7	
PIM-1/20% MOF 74	2	298	21.269	1.114	19,1	TIEN-BINH et al., 2016
PIM-1/30% ZIF 71	3,5	308	8.337	749	11,2	HAO; LIAO; CHUNG, 2015

PIM-1/36% ZIF 8	1	293	6.820	510	13,3	BUSHELL et al. 2013
-----------------	---	-----	-------	-----	------	------------------------

IV. EXPERIMENTAL

1. Síntese do UiO-66

O UiO-66 foi sintetizado pelo método solvotermal, conforme metodologia desenvolvida pelo grupo LACQUA (MARTINS, 2017), a partir de uma mistura reacional contendo 25 mmol de cloreto de zircônio ($ZrCl_4$) (5,7800 g), 50 mmol de ácido benzeno-1,4-dicarboxílico (H_2BDC) (8,2542 g), 4,1 mL de ácido clorídrico concentrado (HCl) e 150 mL de dimetilformamida (DMF). Após 25 minutos sob agitação, a mistura reacional foi transferida para um tubo de Teflon, posteriormente inserido em uma autoclave revestida de aço. A reação ocorre no forno a 180 °C, sob vácuo, por 24h. Para separação do produto sólido, realizou-se uma filtração a vácuo e lavagem com acetona, seguida de secagem a temperatura ambiente.

2. Ativação do UiO-66

Para a desobstrução dos poros do UiO-66 foram adotadas duas metodologias distintas: a primeira utilizando o forno e, a segunda, a técnica por imersão. Os produtos de cada metodologia foram nomeados de UP e UP2, respectivamente. Para a primeira metodologia, o produto sólido foi transferido para um copo de Teflon inserido em uma autoclave de aço, acrescido de 150 mL de acetona e levado ao forno sob vácuo por 24h a 125 °C. Para a segunda metodologia, transferiu-se o UiO-66 para um béquer, bem como 300 mL de acetona e a suspensão ficou sob agitação por 24h. Em ambas as metodologias, filtrou-se o produto sólido a vácuo após a ativação e deixou-se secar a temperatura ambiente. Posteriormente, ambos produtos passaram por um processo de secagem na estufa, a 180°C, de 2h20 de duração.

3. Caracterização do UiO-66

3.1. Espectroscopia na região do infravermelho

Para a caracterização por espectroscopia, utilizou-se o espectrofotômetro com transformada de Fourier Nicolet 6700 FT-IR, com pastilhas de brometo de potássio (KBr). A análise foi realizada na região MID (4000 a 400 cm^{-1}) com número de varredura 16 e resolução de 4 cm^{-1} . O experimento ocorreu no laboratório multiusuários (LAB628) do IQ/UFRJ.

3.2. Difração de Raios X

Realizou-se a análise de difração de raios X de pó com o difratômetro Rigaku Miniflex II na geometria Bragg-Brentano, com a faixa de varredura 2θ entre 5 e 35° e passo de $0,02^\circ$. A fonte de radiação utilizada foi a α de cobre (Cu) ($1,5418 \text{ \AA}$), com filtro de níquel (Ni). A realização da caracterização ocorreu no LABTECH - laboratório de tecnologia de hidrogênio da Escola de Química da UFRJ.

3.3. Análise Termogravimétrica

Obtiveram-se as curvas termogravimétricas através do termoanalisador Shimadzu, onde as amostras foram aquecidas de 25 a 800°C em uma taxa de $5^\circ\text{C}/\text{minuto}$. As análises ocorreram com atmosfera inerte, com fluxo de gás nitrogênio de $50 \text{ mL}/\text{minuto}$. As amostras foram analisadas em um cadinho de platina e pesaram, inicialmente, 5,579 e 4,241 mg para UP e UP2, respectivamente.

3.4. Microscopia eletrônica de varredura (MEV)

Os aspectos morfológicos dos MOFs foram analisados por meio de microscopia eletrônica de varredura (MEV – FEG), modelo Quanta 250, operando em 2 kV e spot size de 3,0; 3,5 e 4,5. Antes da observação via MEV, as amostras foram revestidas com uma fina camada de ouro.

3.5. Medida da área superficial

A área superficial do UiO-66 sintetizado, UP2, foi medida através da adsorção/dessorção do gás N_2 a 77 K, no instrumento Nova Station B da Quantachrome NovaWin. A análise foi realizada antes e depois dos experimentos de adsorção com os gases CO_2 e CH_4 .

4. Adsorção de gases

A adsorção de gases foi realizada no equipamento IMI-PSI – HIDEN ISOHEMA do Laboratório de Catálise e Química Ambiental – LACQUA (Figura 11). Os testes de adsorção

de CO₂ e CH₄ para os materiais sintetizados foram realizados por análises volumétricas de adsorção em diferentes temperaturas e pressões de até 20 bar. Este equipamento permite a realização de isotermas de gases a pressões bastante elevadas (até 100 bar) em temperaturas entre -10 e 500°C, além de permitir medidas com a utilização de nitrogênio líquido. No IMI-PSI – HIDDEN ISOHEMA, as medidas manométricas de adsorção e dessorção de gases têm como base a diferença de pressão entre o volume de dosagem (volume fixo, V₁) e o reator contendo a amostra (V₂), conforme representado na Figura 12.



Figura 11. Equipamento Hiden-Isochema para análise de adsorção volumétrica de gases.

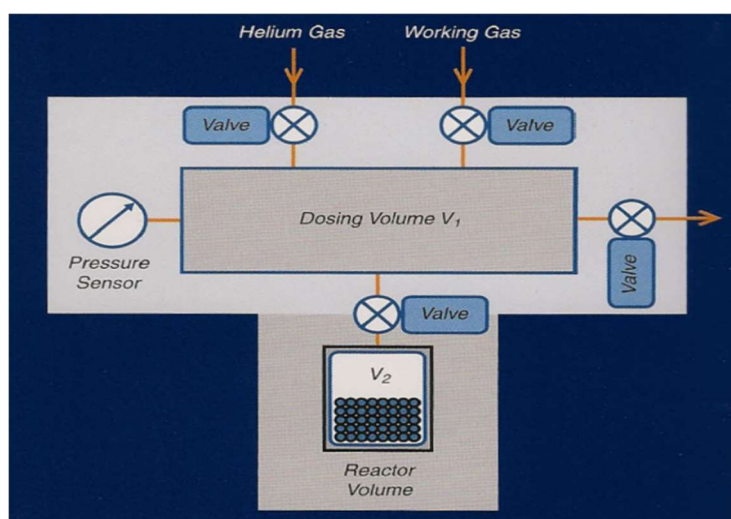


Figura 12. Sistema IMI – *Intelligent Manometric Instrument Hiden Isochema*.

A amostra de UiO-66 passou por um pré-tratamento de aquecimento de 250-270 °C por 4-24h e as análises contaram com os gases CO₂ e CH₄. A adsorção de CH₄ contou com 10 ciclos consecutivos de adsorção e dessorção, com temperaturas que variaram entre 24 e 97 °C

e pressão até, aproximadamente, 17 bar. A seguir, exibe-se o Quadro 8, que correlaciona os ciclos e os respectivos pré-tratamentos e temperaturas de análise para o metano. Já a análise com CO₂ teve 2 ciclos, com pré-tratamento de 270 °C por 24h, temperaturas de 28 e 34°C, bem como pressão até, aproximadamente, 17 bar.

Quadro 8: Pré-tratamento e temperatura de análise para cada ciclo de adsorção.

Ciclo	Pré-tratamento (horas/°C)	Temperatura (°C)
1	24h/250°C	31
2	26h/250°C	74
3*	04h/270°C	-
4	04h/270°C	27
5	04h/270°C	49
6	24h/250°C	32
7	24h/250°C	32
8*	24h/270°C	-
9	24h/270°C	23
10	24h/270°C	25

*Estes ciclos não foram bem-sucedidos por falhas experimentais na unidade.

O ajuste das isotermas utilizando o modelo de Langmuir foi realizado para outros experimentos de adsorção com UiO-66 na unidade HIDEN ISOHEMA do LACQUA (RIBEIRO, 2014). Ribeiro (2014) mostra que o modelo apresentou um bom ajuste aos pontos experimentais obtidos, evidenciando a compatibilidade do modelo teórico com isotermas de UiO-66 na unidade de adsorção do LACQUA.

5. Membranas

As membranas utilizadas nesse trabalho foram previamente sintetizadas pelo grupo LACQUA do IQ/UFRJ. O Quadro 9, a seguir, relaciona a composição das membranas com o autor da fabricação:

Quadro 9: Concentração de polímeros e MOFs na solução precursora das membranas e autor da síntese.

Nomenclatura	Concentração	Autor
MUiO	10% PU/28% UiO-66	MARTINS, 2017
MUiONH ₂	10% PU/28% UiO-66-NH ₂	
MMIL-53 (Al)	10% PU/20% MIL-53 (Al)	ABREU, 2019

Para o preparo da membrana polimérica em laboratório, conforme descrito por Habert, Borges e Nobrega (2006), a técnica mais utilizada é a da evaporação do solvente, que consiste na dissolução do polímero em solvente adequado, espalhamento da solução em uma superfície plana e posterior evaporação do solvente. O polímero deve ser totalmente solúvel no solvente para que não ocorra separação de fase durante a evaporação, o que poderia dar origem a uma membrana porosa. O polímero utilizado neste trabalho foi o poliuretano (PU) e o solvente tetraidrofurano (THF). A membrana de poliuretano foi sintetizada por Dos Santos (2019) e a metodologia da MMM foi desenvolvida por Martins (2017). Para a síntese, foram considerados 30 gramas de solução, sendo sintetizada uma membrana de 10% em massa em composição de polímero.

A Figura 13 apresenta a estrutura do poliuretano utilizado na obtenção destas membranas supracitadas.

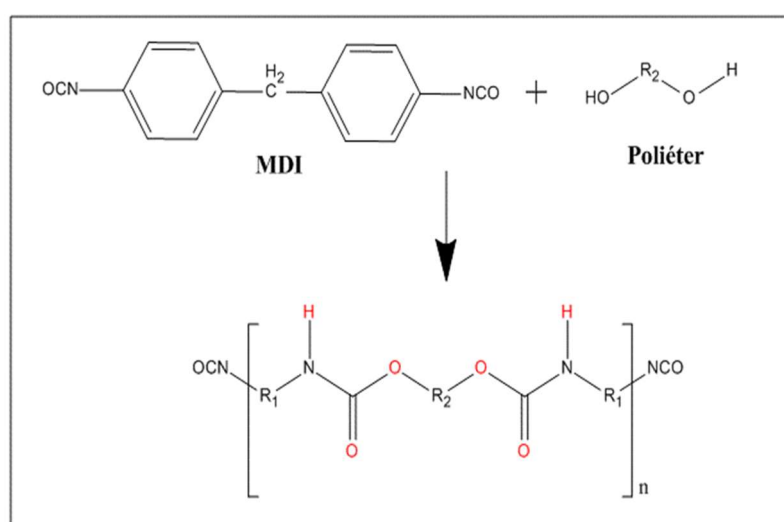


Figura 13. Estrutura do poliuretano (BASF) utilizado neste trabalho.

Todas as etapas do procedimento adotado para o preparo da membrana de poliuretano são mostradas na Figura 14. As membranas de matriz mista foram obtidas segundo a metodologia desenvolvida pelo grupo LACQUA, apresentada no esquema a seguir:

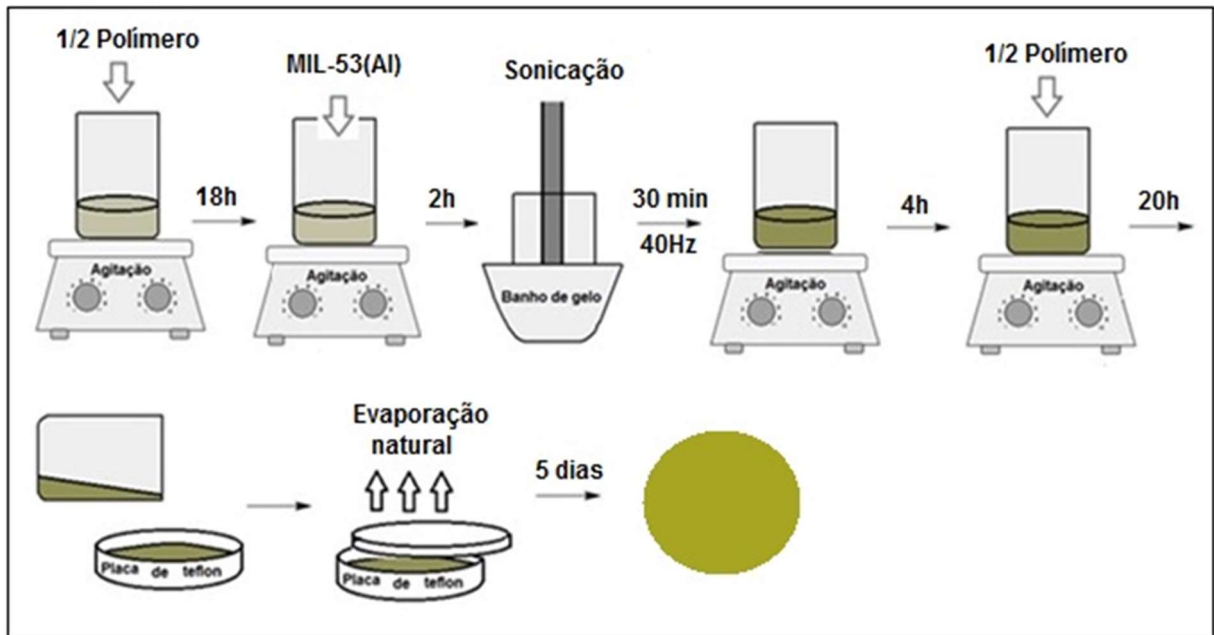


Figura 14. Procedimento da síntese da membrana de matrizes mistas. Fonte: Adaptado de MARTINS, 2017.

6. Caracterização da MUio

A morfologia da MUio foi analisada, antes e após a adsorção e permeação, por microscopia eletrônica de varredura (MEV – FEG), modelo Quanta 250, operando em 2 kV e *spot size* de 3,0; 3,5 e 4,5. Antes da observação via MEV, as amostras foram revestidas com uma fina camada de ouro.

7. Permeação da mistura gasosa real CO₂/CH₄ 30:70 em membranas

Os testes de permeabilidade foram realizados para as membranas MUio, MUioNH₂ e MMIL53 no equipamento de permeação de alta pressão (Figura 15) do Centro de Excelência em Gás Natural - CEGN da UFRJ. Esse equipamento consiste em uma alimentação gasosa até a célula de permeação, onde a membrana é inserida. Parte da corrente gasosa passa através da membrana, dando origem à corrente de permeado, e outra parte fica retida, dando origem à corrente de concentrado. O concentrado é liberado no ambiente, a cada 15 minutos, para que a composição da corrente de alimentação não seja alterada. O instrumento mede a diferença de pressão na região do permeado por um transdutor de pressão e os dados de corrente elétrica são registrados em um sistema de aquisição de dados. O programa fornece uma curva de Pressão vs. Tempo, cujo coeficiente angular será necessário para determinar a

permeabilidade da membrana. A mistura gasosa de 30% CO₂ e 70% CH₄ foi permeada a 20, 30 e 40 bar a temperatura ambiente. Esses experimentos são inéditos em relação a essas membranas, nessas condições e com essa mistura de gases CO₂/CH₄ 30:70. Por fim, o permeado foi analisado no espectrofotômetro de massas OMNI STAR PFEIFFER, que fornece a proporção mássica do gás permeado pela membrana.

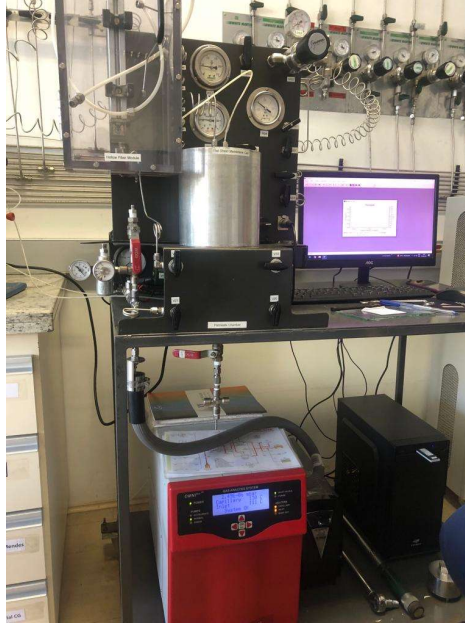


Figura 15. Fotografia do sistema de permeação de alta pressão CEGN/UFRJ.

A permeabilidade é calculada a partir da equação exibida abaixo:

$$\frac{P}{l} = \frac{dp}{dt} \left(\frac{v_s}{A\Delta p} \right) \left(\frac{T_{cntp}}{T_{amb}p_{cntp}} \right)$$

onde P é a permeabilidade (Barrer), l é a espessura da membrana, dp/dt é o coeficiente angular da curva Pressão vs. Tempo, v_s é o volume do sistema, A é a área de permeação da membrana, Δp é a diferença de pressão aplicada entre os lados da membrana, T_{amb} é a temperatura do teste e T_{CNTP} e p_{CNTP} são temperatura e pressão absolutas, respectivamente.

V. RESULTADOS E DISCUSSÃO

1. Síntese e ativação do UiO-66

Como produtos da síntese pelo método solvotermal, UP e UP2, obteve-se um sólido branco (Figura 16), com massa de 5,3052 g e 5,3961 g, respectivamente. A ativação do UP, realizada no forno, reduziu a massa para 2,9083 g, enquanto a ativação por imersão em acetona, do UP2, forneceu a massa de 4,2730 g. Apesar da ativação do UP2 originar uma perda menor de massa em relação ao UP, constatou-se que o produto UP2 estava úmido, onde a secagem a temperatura ambiente não foi suficiente para evaporação de toda a acetona. Dessa forma, o produto UP2 apresentou massa maior do que a realidade, já que os poros estavam com acetona. Por esse motivo, realizou-se a secagem na estufa, por 2h20, para ambos os produtos, UP e UP2, resultando em 1,7713 g e 2,1643 g, respectivamente. A partir desses resultados, calcula-se uma perda de massa de 66,6% para UP e 59,9% para UP2 em relação à pesagem após a síntese. Com isso, pode-se inferir que a ativação a partir da imersão em acetona forneceu um produto com um rendimento relativamente superior do que comparado à ativação no forno.

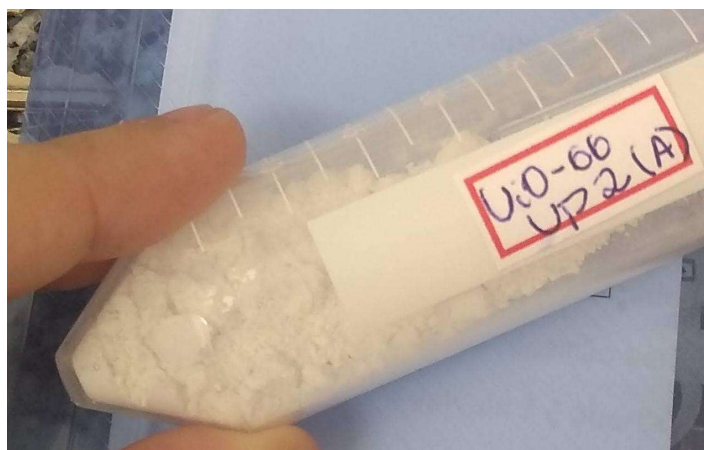


Figura 16. Amostra de UiO-66 UP2.

2. Caracterização do UiO-66

Os resultados, a seguir, irão exibir as análises de caracterização do UiO-66 antes e após os ciclos de adsorção (espectro de IV, MEV e área superficial), onde apenas a amostra UP2 foi caracterizada após a adsorção pelo fato dessa ter sido a amostra utilizada na realização dos ensaios de adsorção.

2.1. Espectroscopia de absorção na região do infravermelho

A caracterização por espectroscopia no infravermelho é dada pela localização das bandas características do material sintetizado. Ambos os produtos das sínteses, UP e UP2, apresentaram o mesmo padrão de bandas na região de 400 a 1700 cm^{-1} (Figura 17), a ser discriminado a seguir. A amostra UP2 após a adsorção não apresentou distinção em relação às bandas características do UiO-66, indicando que após diversos ciclos de adsorção, o material não sofreu alterações estruturais.

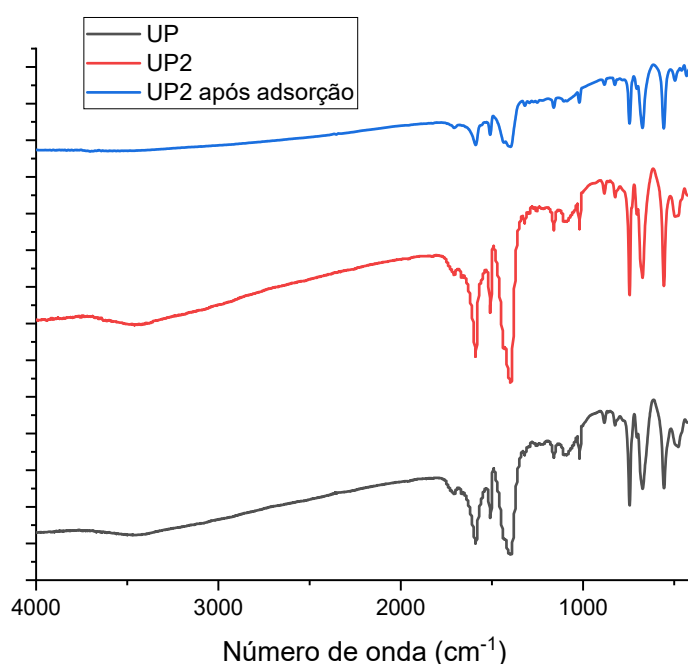
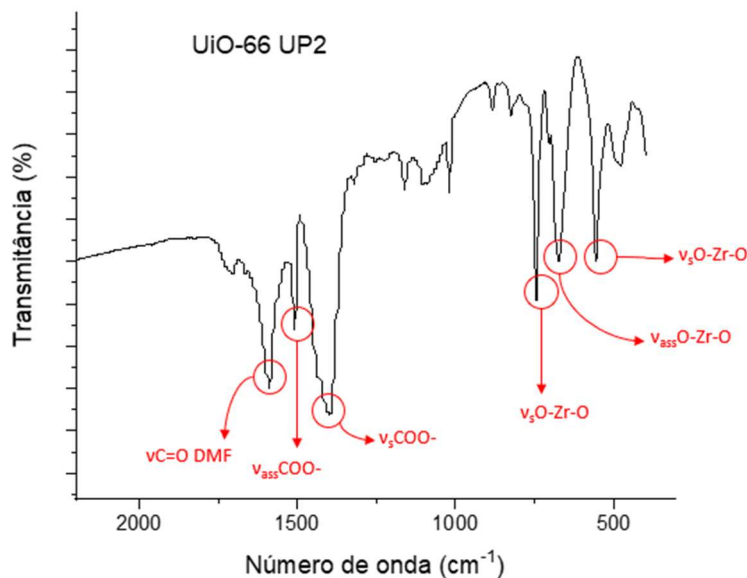


Figura 17. Espectro na região do IV para a amostra de UiO-66: UP, em cinza, UP2, em vermelho e UP2 após a adsorção, em azul.

As bandas de maior intensidade podem ser observadas na região de 1580 e 1400 cm^{-1} , atribuídas aos estiramentos assimétrico e simétrico, respectivamente, do grupo carboxilato (COO^-) do ligante. O estiramento simétrico e assimétrico da ligação Zr-O possui atribuição nas bandas em 745 e 670 cm^{-1} , respectivamente, bem como a deformação angular da ligação O-Zr-O é conferida a banda em 555 cm^{-1} (CAVKA et al., 2008). A banda larga na região acima de 3000 cm^{-1} é atribuída ao grupo OH da água e em 1650 cm^{-1} ao estiramento C=O do DMF, indicando a presença desses componentes nos poros do material. O espectro de UP2 após a adsorção não apresenta a banda na região acima de 3000 cm^{-1} , indicando que, após os ciclos,

houve a saída da água remanescente dos poros do material. A Figura 18 apresenta um aumento no espectro para melhor observação, bem como a atribuição das bandas características.



+

Figura 18. Espectro na região do IV para a amostra de UiO-66 UP2 com aumento e atribuição das bandas características.

2.2. Difração de Raios X

A partir do difratograma de raios X (Figura 19) pode-se inferir a cristalinidade do UiO-66 sintetizado por ambas as metodologias, em razão da presença de picos bem definidos. Os picos apresentados pelos produtos da síntese, em vermelho para o UP e azul para o UP2, coincidem com os previstos para o UiO-66, em cinza. Os picos principais, de maior intensidade, em 7,4° e 8,5° possuem índice de Miller (111) e (002), respectivamente.

A Figura 20 exibe um aumento no difratograma, na região entre 14° e 21°, para melhor visualização dos picos menos intensos. Os picos em 14,8°, 17,1°, 18,7° e 19,2° apresentam, em sequência, índices de Miller (222), (004), (133) e (024). O difratograma de raios X da amostra UP2 após os ciclos de adsorção de CO₂ e CH₄ não apresentou variação em relação à amostra antes das análises adsortivas, evidenciando que não houve modificação na estrutura e cristalinidade do material.

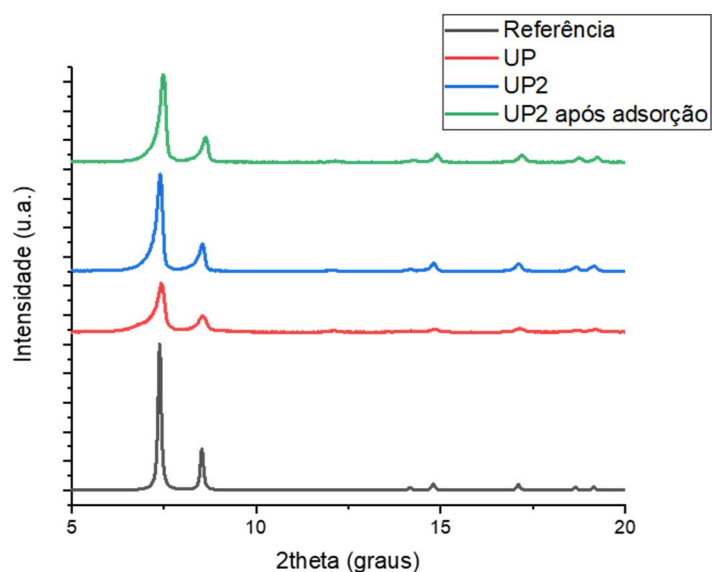


Figura 19. Difratoograma de raios X para as amostras de UiO-66 UP (vermelho), UP2 (azul), UP2 após adsorção (verde) e referência da base cristalográfica (cinza).

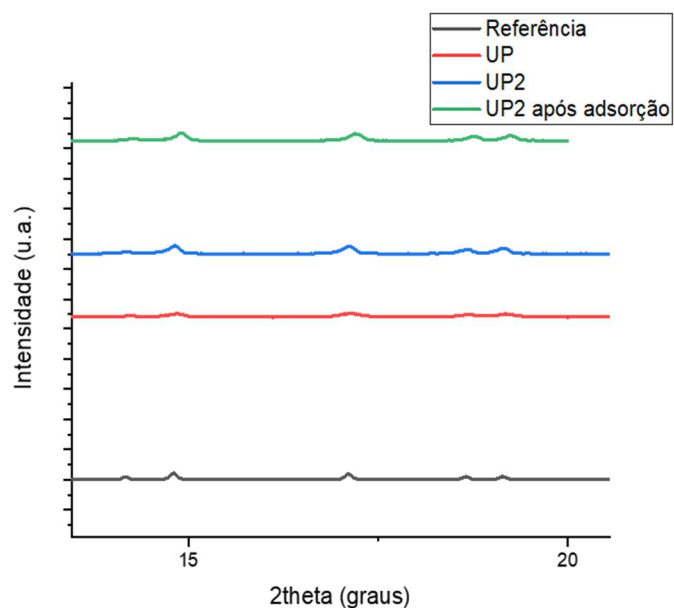


Figura 20. Difratoograma de raios X para as amostras de UiO-66 UP (vermelho), UP2 (azul), UP2 após adsorção (verde) e referência da base cristalográfica (cinza) com aumento na região entre 14 e 21°.

2.3. Análise Termogravimétrica

Os perfis dos termogramas das amostras de UiO-66 UP e UP2, nas Figuras 21 e 22, são bastante semelhantes ao exibido na literatura (CAVKA et al., 2008). Ambas as amostras apresentaram comportamento semelhantes, que podem ser divididos em três regiões: 1) o

decaimento de cerca de 5% da massa até 100°C, atribuída à saída de água da estrutura porosa; 2) a perda de aproximadamente 8% para UP e 5% para UP2 até 500°C, relacionada à saída de DMF remanescente nos poros do material; 3) de 500 a 600°C, com perda de 39% para UP e 42% para UP2, referentes à decomposição do Zr-MOF a óxido de zircônio (IV). Dessa forma, é possível constatar a elevada estabilidade térmica desse material até a temperatura de 500 °C.

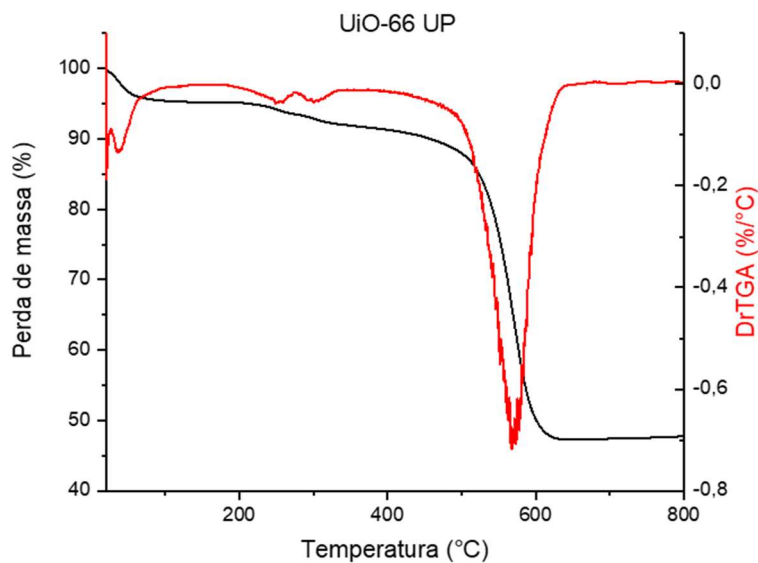


Figura 21. Análise térmica da amostra de UiO-66 UP.

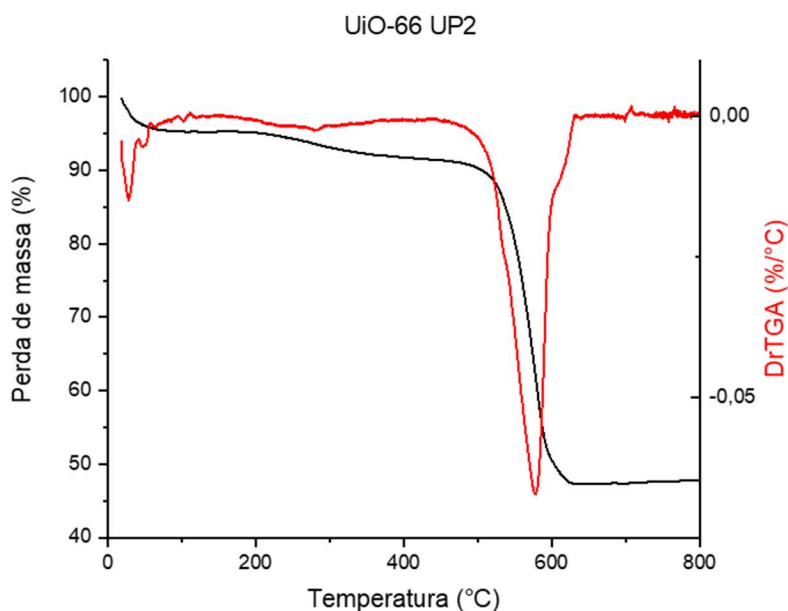


Figura 22. Análise térmica da amostra de UiO-66 UP2.

2.4. Microscopia eletrônica de varredura (MEV)

A morfologia apresentada nas imagens de MEV das amostras de UP e UP2, Figura 23 e 24, são adequadas e condizentes com o apresentado na literatura (CAVKA et al., 2008; ZHANG et al. 2019). Nelas são exibidos cristais com perfis octaédricos da ordem de micrômetros, confirmando que o método de síntese utilizada possibilitou a obtenção de um sólido bem cristalizado.

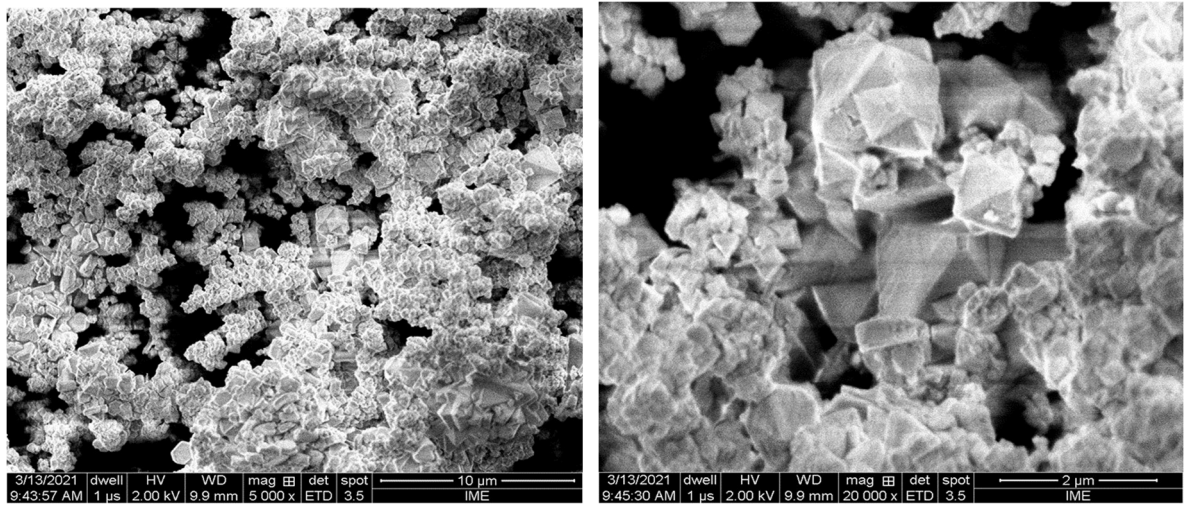


Figura 23. Microfotografias do MEV para a amostra de UiO-66 UP com aumento de 5.000x (esquerda) e 20.000x (direita).

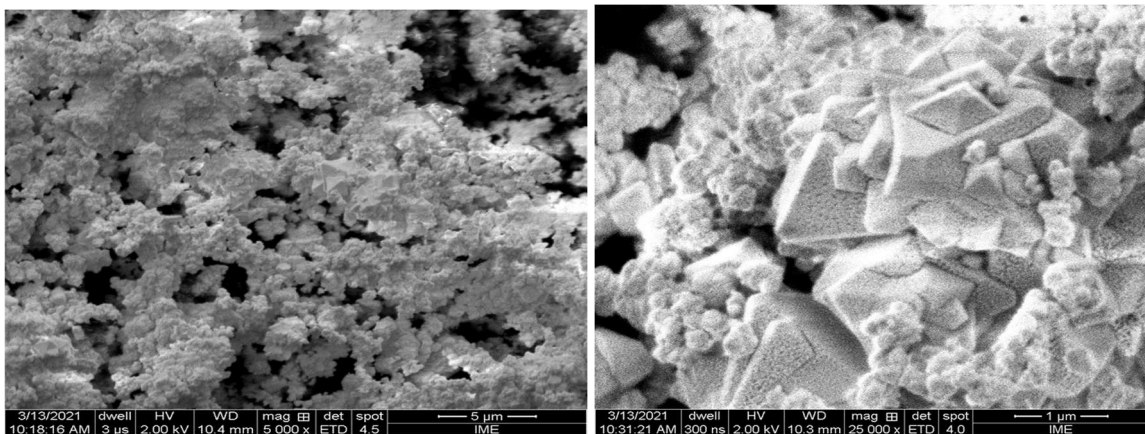


Figura 24. Microfotografias do MEV para a amostra de UiO-66 UP2 com aumento de 5.000x (esquerda) e 25.000x (direita).

2.5. Medida da área superficial

O UiO-66 UP2 apresentou medida de área superficial BET de 1047 m²/g, antes da adsorção. Esse valor é coerente com o relatado por Abid (2012), que obteve área BET de 1433 m²/g, e Garibay (2010), que relatou a área BET de 1110 m²/g, onde ambos autores realizaram metodologias de ativação distintas em relação à aplicada para a amostra UP2.

Após os ciclos de adsorção com os gases CO₂ e CH₄, a amostra UP2 apresentou área BET de 958 m²/g, exibindo uma diminuição pequena de área superficial, de 8,5%. Esse resultado evidencia a capacidade de reuso do material sintetizado, que mesmo após 10 ciclos de adsorção com CH₄ e 2 ciclos com CO₂, com variação de pressão de 1 a 17 bar e variação de temperatura de 23 a 74°C, continua apresentando elevada área superficial.

3. Adsorção de gases pelo UiO-66

3.1. Adsorção de CH₄

A adsorção de CH₄ realizada com o UP2 foi analisada em 10 ciclos consecutivos, com temperaturas distintas, fornecendo valores de gás adsorvido em mmol/g. Como os ciclos de número 3 e 8 falharam, o Quadro 10 exibe os dados referentes aos outros ciclos. Em cada ciclo, a adsorção e dessorção gasosa foi analisada em triplicata, sendo os valores apresentados como a média e o desvio-padrão para cada medida. O pré-tratamento entre os ciclos foi realizado, na própria unidade HIDEN-ISOCHEMA, para garantir a desobstrução dos poros por moléculas de gases remanescentes. A Figura 25 exibe um gráfico que reúne os ciclos de adsorção cuja temperatura varia de 31 a 32°C, enquanto a Figura 26 apresenta os ciclos com variação de temperatura na faixa de 23 a 27°C e a Figura 27 agrupa os ciclos de maior temperatura.

Quadro 10: Ciclos de adsorção de CH₄ no UiO-66 em diferentes pressões.

Número do ciclo (temperatura °C) Adsorção de CH ₄ (mmol CH ₄ /g)				
Pressão (bar)	1 (31)	2 (74)	4 (27)	5 (49)
3	1,07± 0,03	0,47±0,01	1,03±0,05	0,80±0,04
5	2,30±0,11	0,76±0,02	1,48±0,06	1,18±0,06

7	3*	1,11±0,03	2,05±0,03	1,61±0,03
10	4,12±0,25	1,74±0,02	2,80±0,02	2,23±0,03
14	6,84±0,47	2,60±0,02	3,70±0,03	3,01±0,02
Pressão (bar)	6 (32)	7 (32)	9 (23)	10 (25)
3	1,06±0,04	1,00±0,08	1,19±0,03	1,10±0,03
5	1,48±0,06	1,41±0,03	1,65±0,07	1,75±0,05
7	1,87±0,02	1,78±0,02	2,18±0,10	2,04±0,04
10	2,40±0,01	2,24±0,02	2,60±0,10	2,46±0,03
14	2,98±0,01	-	3,02±0,07	2,87±0,03

*extrapolação da curva.

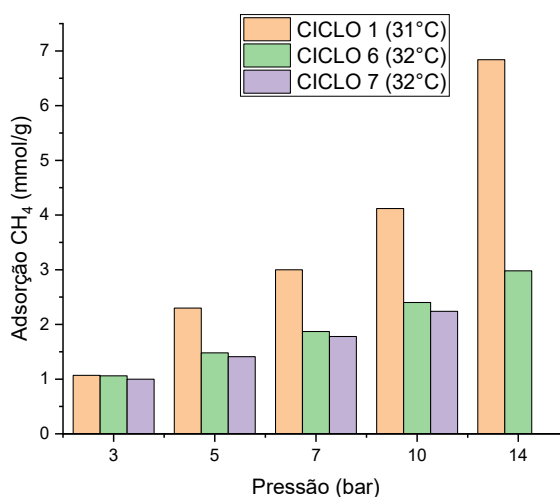


Figura 25. Gráfico de barras de adsorção de CH₄ pelo UiO-66 sintetizado para os ciclos dentro da faixa de temperatura de 31 a 32°C.

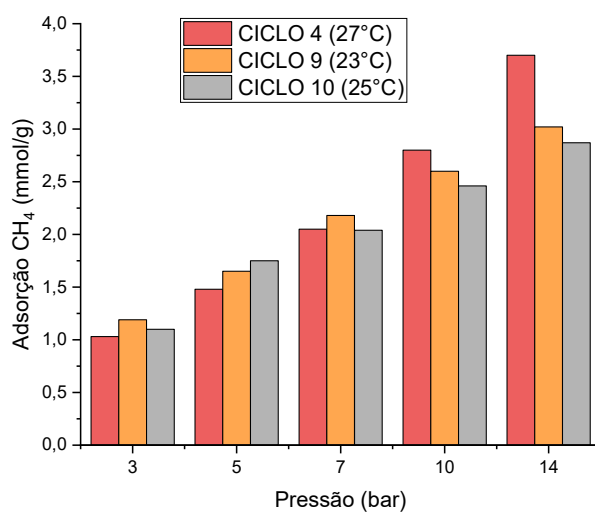


Figura 26. Gráfico de barras de adsorção de CH₄ pelo UiO-66 sintetizado para os ciclos dentro da faixa de temperatura de 23 a 27°C.

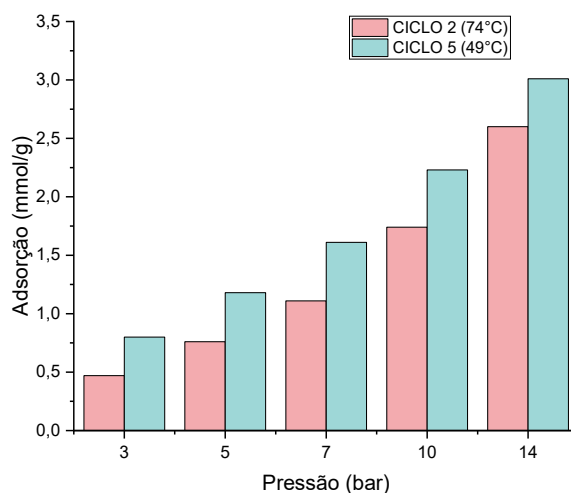


Figura 27. Gráfico de barras de adsorção de CH₄ pelo UiO-66 sintetizado para os ciclos de maior temperatura, 49 e 74°C.

O ciclo 1 apresentou os maiores valores de adsorção de CH₄, em todas as pressões analisadas, em comparação aos outros ciclos, com exceção da pressão de 3 bar, que apresentou valores semelhantes aos ciclos 6 e 7. Esse resultado elevado está associado à maior desobstrução dos poros do UiO-66 no início do experimento, indicando que o pré-tratamento realizado entre os ciclos pode ser otimizado. Em relação a pressão de 3 bar, mesmo após o 7º ciclo, não houve mudança observável na capacidade de adsorção. Com o aumento da pressão, o ciclo 1 se destacou, apresentando os maiores valores de adsorção.

O ciclo 2, de maior temperatura, apresentou os menores valores de adsorção de CH₄ quando comparado aos outros ciclos. Esse resultado, além de ser coerente, uma vez que o aumento da temperatura promove maior agitação das moléculas gasosas, diminuindo a interação entre o gás e o MOF, também condiz com os resultados da referência (CAVKA et al., 2014; RADA et al. 2015). O ciclo 9, de menor temperatura, por sua vez, apresentou, em geral, os maiores valores de adsorção de CH₄ (com exceção do ciclo 1), referentes à menor agitação das moléculas. Esses resultados expõem a interferência da temperatura na capacidade de adsorção do CH₄ no UiO-66.

O ciclo 4 apresentou valores de adsorção superiores ao ciclo 9 para pressões mais elevadas, ainda que apresentasse temperatura um pouco maior. Li et al. (2011) mostra que, em pressões menores, o efeito da interação entre o MOF e o gás é mais pronunciado e, à medida

que a pressão aumenta, esse efeito perde magnitude. Dessa forma, em maiores valores de pressão, a temperatura da análise influencia menos na capacidade de adsorção.

Em todos os ciclos, o aumento da pressão levou a maior capacidade de adsorção pelo UiO-66. Esse resultado é coerente, já que o aumento da pressão consiste na elevação do número de moléculas por volume e, conseqüentemente, um número maior de moléculas gasosas vão interagir com o MOF.

A realização de vários ciclos com a mesma amostra de UiO-66 teve o objetivo de mostrar a capacidade de reuso que esse material apresenta, ainda que o ensaio de pré-tratamento necessite ser otimizado, para obtenção de valores de adsorção mais próximos dos obtidos pelo ciclo 1. Até o presente momento, não há estudos de reuso do UiO-66 com CH₄ na literatura.

Na Figura 25, pode-se observar que na pressão de 3 bar, houve menor diferença de adsorção entre os ciclos com temperatura próximas, 1, 6 e 7 (31 a 32° C). À medida que a pressão aumentou até 14 bar, as diferenças e perdas na adsorção entre o ciclo 1 e os demais ciclos tornaram-se mais pronunciadas. A 10 bar, o ciclo 1 apresenta a adsorção de 4,12 mmol/g, enquanto o ciclo 7 de 2,24 mmol/g. Essa comparação evidencia uma perda da capacidade de adsorção de 45,6% do UiO-66 depois de 6 ciclos, nesta pressão, exibindo que a reutilização desse material é viável. Além disso, destaca-se que, embora ocorra uma diminuição da capacidade de adsorção em temperaturas mais elevadas, essa redução é pequena em pressões maiores, cerca de 14% para o ciclo 2 (74°C) em relação ao ciclo 9 (23°C), a 14 bar. Esse resultado denota que o UiO-66 apresenta possibilidade de aplicação em processos de captura que envolvam altas temperaturas.

É importante destacar que a capacidade de reuso do material é uma característica muito vantajosa, uma vez que permite a economia de materiais, energia, tempo e mão de obra qualificada para execução de uma nova síntese. Não somente, a realização do reuso do material está em consonância com a geração de um menor impacto ambiental, em coesão com a mitigação das mudanças climáticas.

O Quadro 11, a seguir, mostra uma comparação entre os ciclos 1 a 31 °C e 10 a 25 °C com a referência realizada a 25 °C. Em geral, os valores obtidos estão condizentes com o apresentado na referência, com o ciclo 1 apresentando medidas superiores ao referenciado. É importante evidenciar que, após o uso do material deste trabalho por 10 vezes, os valores de adsorção obtidos foram semelhantes com os da referência, que utilizou o material por uma única vez, indicando, mais uma vez, a capacidade de reuso do UiO-66 sintetizado neste trabalho.

Quadro 11: Adsorção de CH₄ (mmol CH₄/g) por UiO-66: comparação entre os ciclos 1 e 10 com a referência.

Número do ciclo (temperatura °C) Adsorção de CH ₄ (mmol/g)			Referência (CAVKA et al., 2014)
Pressão (bar)	1 (31)	10 (25)	25°C
3	1,07± 0,03	1,10±0,03	1,12
5	2,30±0,11	1,75±0,05	1,70
7	3*	2,04±0,04	2,04
10	4,12±0,25	2,46±0,03	2,60
14	6,84±0,47	2,87±0,03	3,08

*extrapolação da curva.

3.2. Adsorção de CO₂

Os ciclos de adsorção de CO₂ apresentados no Quadro 12 e na Figura 28 seguem a mesma tendência de influência dos parâmetros de temperatura e pressão na capacidade de adsorção, com exceção do último ponto do ciclo 2, a 17 bar, que apresentou valor menor de adsorção do que em 14 bar. Uma hipótese para explicar o ocorrido é a possível saturação da superfície de adsorção, isto é, a formação da monocamada, levando ao início da dessorção. Mais uma vez, os valores de referência são aproximados aos valores obtidos neste trabalho.

Quadro 12: Ciclos de adsorção de CO₂ no UiO-66 em diferentes pressões e valores de referência.

Número do ciclo (temperatura °C) Adsorção de CO ₂ (mmol CO ₂ /g)			Referência (CAVKA et al., 2014)	
Pressão (bar)	1 (28)	2 (34)	25°C	40°C
1	1,61±0,05	1,40±0,10	1,25	0,88
4	3,40±0,08	3,00±0,12	3,40	2,65
10	4,62±0,07	4,13±0,22	5,42	4,28
14	4,98±0,07	4,64±0,35	6,15	5,02
17	5,13±0,07	4,34±0,06	6,41	5,32

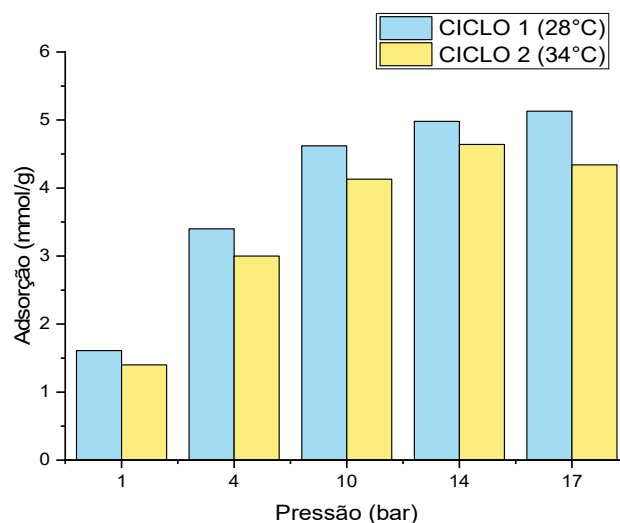


Figura 28. Gráfico de barras de adsorção de CO₂ pelo UiO-66 a 28°C e 24°C.

Além disso, os valores de adsorção para CO₂ são mais elevados do que os de CH₄, com exceção do ciclo 1, ainda pela questão da desobstrução dos poros, evidenciando a maior afinidade entre o CO₂ e o UiO-66. A Figura 29, exibe uma comparação da capacidade de adsorção entre o ciclo 10 do CH₄ e o ciclo 1 do CO₂ (o ciclo seguinte da análise), em que o UiO-66 apresentou pelo menos 40% a mais de adsorção com o CO₂ em relação ao CH₄.

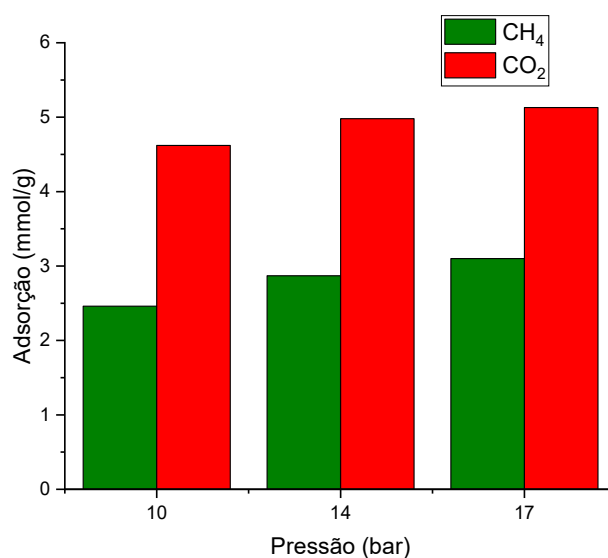


Figura 29. Gráfico de barras de adsorção de CH₄ (25°C) e CO₂ (28°C) pelo UiO-66.

3.3. Tipos de isotermas de CH₄ e CO₂ com o UiO-66

Na Figura 30, a seguir, exibem-se algumas isotermas de adsorção de CH₄ dos ciclos 6, 7, 9 e 10, e na Figura 31 as isotermas de adsorção de CO₂ dos ciclo 1 e 2. Observa-se que para ambos os gases, as isotermas apresentam o comportamento das curvas de adsorção do Tipo 1, onde há formação da monocamada.

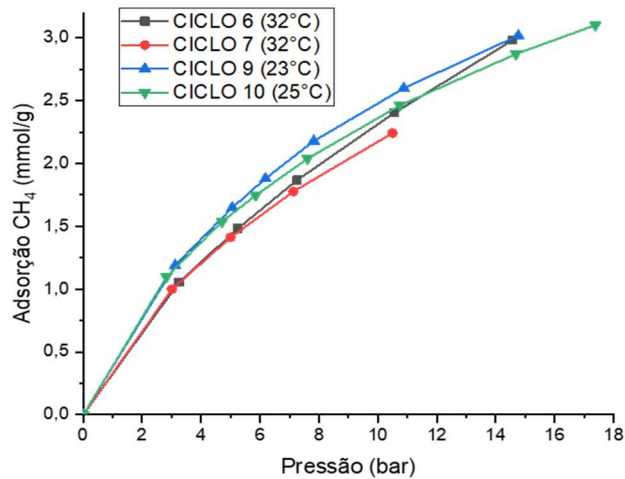


Figura 30. Isotermas dos ciclos 6, 7, 9 e 10 de adsorção de CH₄ em UiO-66.

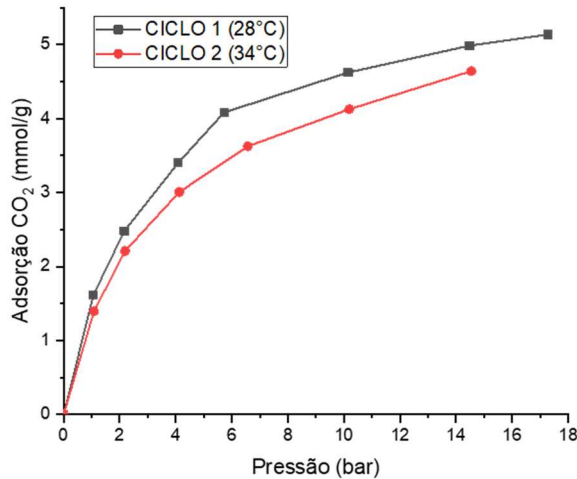


Figura 31. Isotermas dos ciclos 1 e 2 de adsorção de CO₂ em UiO-66.

4. Caracterização da MUiO

Nas imagens de MEV superficiais da MUiO, apresentadas na Figura 32, antes da adsorção, é possível notar que a membrana não apresenta fraturas e possui aparência

homogênea. Após a adsorção, as imagens apresentadas na Figura 33 exibem uma membrana com boa dispersão de UiO-66. Após a permeação de gases, as microfotografias apresentadas na Figura 34 mostram que a membrana se manteve intacta com a aplicação de pressões de até 40 bar, não apresentando fraturas. Esse resultado evidencia a estabilidade da MUiO em pressões elevadas.

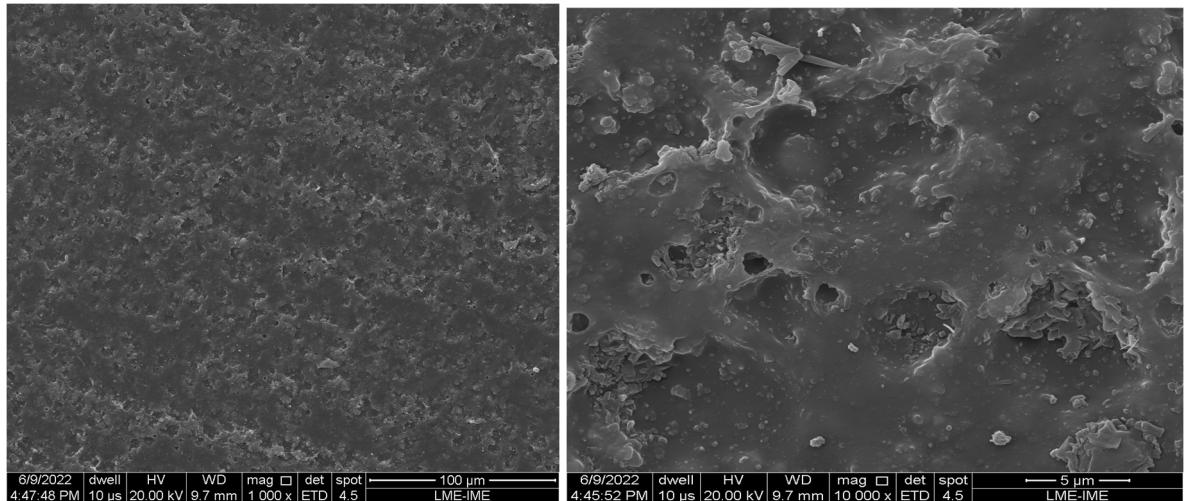


Figura 32. Microfotografias do MEV da superfície da MUiO antes da adsorção, com aumento de 1.000x e 10.000x.

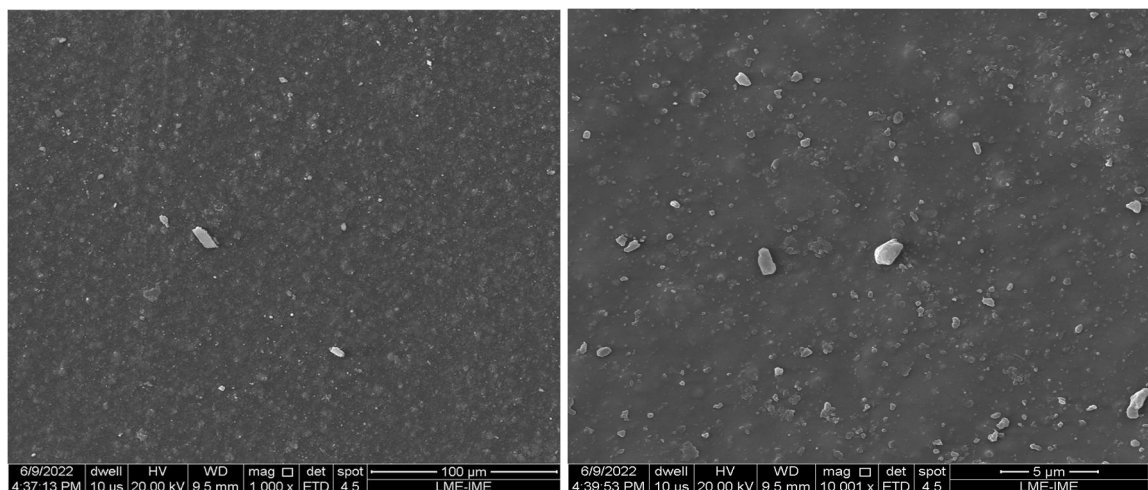


Figura 33. Microfotografias do MEV da superfície da MUiO depois da adsorção, com aumento de 1.000x e 10.000x.

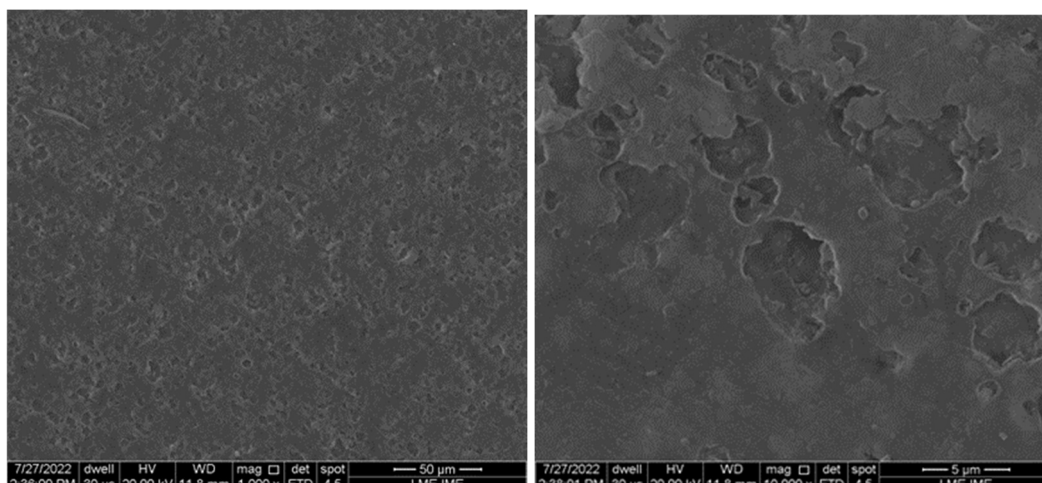


Figura 34. Microfotografias do MEV da superfície da MUio depois da permeação, com aumento de 1.000x e 10.000x.

Juntamente com as imagens de MEV da MUio foi obtido o espectro de EDS (Espectrometria de Energia Dispersiva de Raios-X) (Figura 35), no ponto 39 destacado, objetivando analisar a presença dos principais elementos químicos da sua composição. No espectro, pode-se observar o pico para zircônio, entre 2,0 e 2,4 keV, confirmando a presença do UiO-66 na membrana. A presença dos elementos carbono (C), oxigênio (O) e nitrogênio (N) são oriundos do poliuretano, assim como os elementos flúor (F) e alumínio (Al) tem origem no suporte para amostra utilizado.

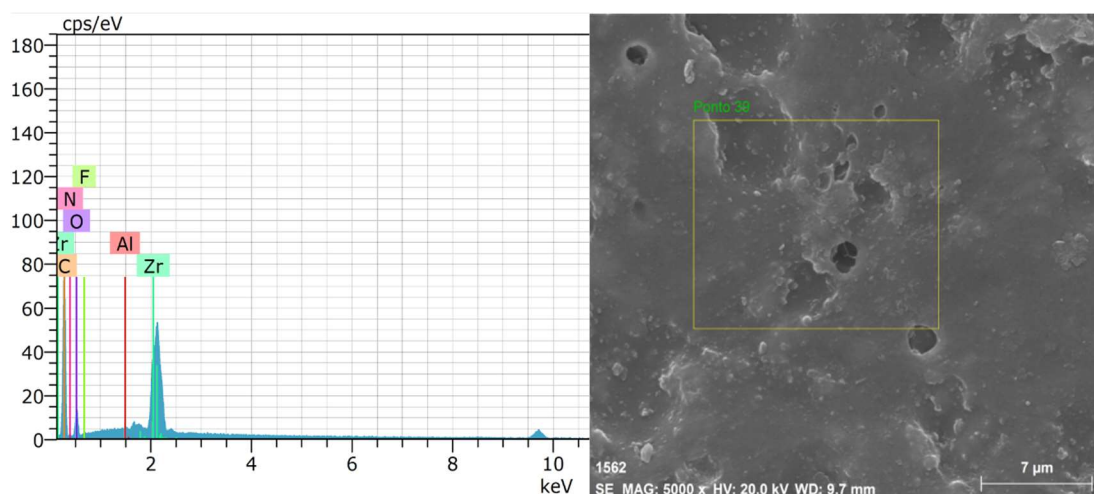


Figura 35. Espectro de EDS para MUio e ponto de análise do EDS.

5. Permeação da mistura gasosa real CO₂/CH₄ 30:70 em membranas

Os resultados de permeabilidade da mistura gasosa (pMistura), bem como das permeabilidades de CO₂ e CH₄ (pCO₂ e pCH₄) são exibidos no Quadro 13, 14 e 15, para MUiO, MUiONH₂ e MMIL53, respectivamente. Não somente, esse quadro também mostra os valores de seletividade (α) e da % de permeado para cada gás.

Para todas as membranas, os valores de permeabilidade e seletividade apresentaram uma variância pequena, explicitando que a variação de pressão aplicada não foi um fator determinante para as análises. A MUiO apresentou os maiores resultados de seletividade para CO₂ em relação ao CH₄, enquanto a MMIL53 teve a menor seletividade. Esse último resultado é bastante interessante pois a MMIL53 revelou ter os maiores valores de permeabilidade, explicitando que por mais que essa membrana permeie mais, ela também é menos seletiva. A Figura 36, a seguir, exibe uma fotografia de MEV para a MMIL53 (ABREU, 2019). Na fotografia é possível perceber a presença de microvazios na membrana, indicando sítios de baixa interação entre o MIL-53 (Al) e o poliuretano, reduzindo, assim, a seletividade.

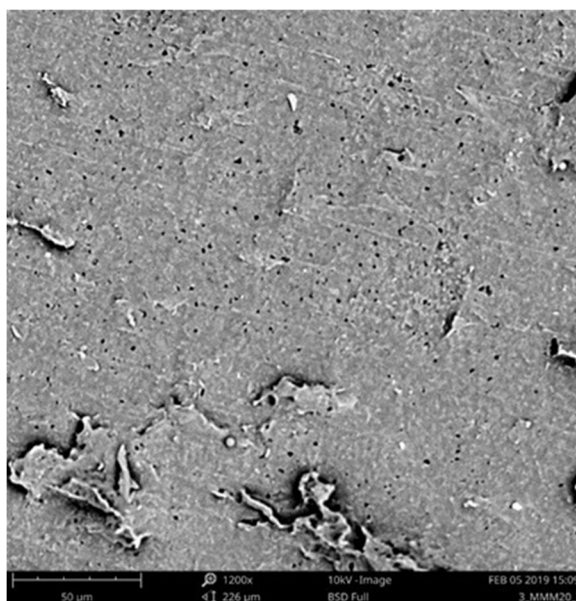


Figura 36: Microfotografia para a MMIL53. Fonte: ABREU, 2019.

Em concordância com os resultados de seletividade, a MUiO teve o maior fator de enriquecimento (razão entre a concentração no permeado e na alimentação) de CO₂ na corrente de permeado, atingindo 89% da fração mássica. A MMIL53, por sua vez, apresentou menor fator de enriquecimento de CO₂, alcançando 79% da fração mássica. Além disso, a MUiO apresentou a seletividade mais próxima (18,9) do que Trentin et al. (2016) afirmaram ser a seletividade de materiais utilizados para a separação de CO₂/CH₄ (20).

Quadro 13: Permeabilidade e seletividade de CO₂/CH₄ (30/70) na MUiO em diferentes pressões.

Pressão (bar)	pMistura (Barrer)	pCO ₂ (Barrer)	pCH ₄ (Barrer)	α CO ₂ /CH ₄ real	Permeado %CO ₂	Permeado %CH ₄	Fator de enriquecimento CO ₂
20,5	7,62	22,62	1,20	18,88	89	11	2,97
30,3	7,42	21,52	1,38	15,62	87	13	2,90
40,4	7,56	22,41	1,19	18,90	89	11	2,97
Variância	0,007	0,22	0,008	2,38	0,89	0,89	-

Quadro 14: Permeabilidade e seletividade de CO₂/CH₄ (30/70) na MUiONH₂ em diferentes pressões.

Pressão (bar)	pMistura (Barrer)	pCO ₂ (Barrer)	pCH ₄ (Barrer)	α CO ₂ /CH ₄ real	Permeado %CO ₂	Permeado %CH ₄	Fator de enriquecimento CO ₂
20,5	7,46	21,66	1,39	15,62	87	13	2,90
30,6	7,04	20,53	1,26	16,33	87,5	12,5	2,92
40,6	7,94	23,02	1,47	15,62	82,5	17,5	2,75
Variância	0,14	1,04	0,008	0,11	5,05	5,05	-

Quadro 15: Permeabilidade e seletividade de CO₂/CH₄ (30/70) na MMIL53 em diferentes pressões.

Pressão (bar)	pMistura (Barrer)	pCO ₂ (Barrer)	pCH ₄ (Barrer)	α CO ₂ /CH ₄ real	Permeado %CO ₂	Permeado %CH ₄	Fator de enriquecimento CO ₂
20,5	13,23	34,62	4,06	8,52	78,5	21,5	2,62
30,5	13,73	36,17	4,12	8,78	79	21	2,63
40,7	12,99	33,77	4,08	8,27	78	22	2,60
Variância	0,095	0,99	0,0006	0,043	0,17	0,17	-

A baixa variância entre os valores de seletividade para as membranas MUiO e MUiONH₂, com a elevação da pressão, indica que a permeabilidade não está sendo influenciada pela pressão.

A MUiONH₂ não apresentou aumento de seletividade em relação a MUiO, indicando que a adição do UiO-66-NH₂ na membrana não corroborou para aumentar a interação com o CO₂. É importante destacar que os experimentos de adsorção com a MUiO indicaram a ocorrência de adsorção pelo UiO-66 disperso na membrana, mesmo que seja um valor reduzido. Luu et al. (2015) relata que em pressões mais baixas (menor que 15 bar), o UiO-66-NH₂ apresenta maior capacidade de adsorção do que o UiO-66, enquanto em pressões mais elevadas

(entre 15 e 30 bar) o comportamento é inverso. Esse resultado indicou que a adição do grupo amino elevou a capacidade de adsorção apenas em pressões mais reduzidas, atribuído ao efeito da base de Lewis. O resultado desse trabalho, portanto, é coerente com o descrito anteriormente, uma vez que a aplicação de pressões elevadas corroborou para maior adsorção de CO₂ na MUiO do que na MUiONH₂ e, desse modo, elevou a seletividade para o CO₂ em relação ao CH₄.

Nik, Chen e Kaliaguine (2012) relataram a seletividade CO₂/CH₄ de uma membrana mista polimérica de 6FDA-ODA com 25% de UiO-66, a 10 bar e 35°C, como sendo 42,3, para uma corrente de mistura gasosa 50% CO₂ e 50% CH₄. Os resultados deste trabalho apresentaram seletividade CO₂/CH₄ de 15 a 19, inferiores aos dados de Nik, Chen e Kaliaguine (2012), porém deve-se considerar que este trabalho foi realizado em condições diferentes.

VI. CONSIDERAÇÕES FINAIS

Os resultados de caracterização da síntese do UiO-66 apontam para a obtenção do material sólido com bandas características no espectro de IV, de alta cristalinidade e com resistência térmica até 500 °C. As diferentes formas de ativação forneceram uma porcentagem distinta de perda de produto que, após a secagem do material, resultou em cerca de 66,6% para UP e 59,9% para UP2, em relação à pesagem após a síntese. A ativação do material deve ser, portanto, otimizada para redução da perda de material. Para tanto, pode-se experimentar a utilização de outros solventes para a ativação por imersão, bem como diferentes volumes e tempo de duração, além da aplicação de outras combinações de temperatura e tempo de aquecimento para a ativação no forno.

Os experimentos de adsorção com o UiO-66 tiveram bons resultados, com valores condizentes com o encontrado na literatura. O UiO-66 atingiu a adsorção de 6,84 mmol/g de CH₄, em 14 bar e 31°C, e de CO₂ 5,13 mmol/g, em 17 bar e 28 °C. O material apresentou excelente potencial para reuso, onde mesmo depois de 10 ciclos, manteve boa capacidade de adsorção. Além disso, os ensaios de caracterização realizados na amostra após os ciclos de adsorção mostraram que o material não apresentou modificações estruturais, tampouco diminuição significativa na área superficial, corroborando para a aplicação do UiO-66 em processos de reuso. Nesses testes de adsorção, foi possível observar a influência da temperatura e pressão na capacidade de adsorção, no qual, de um modo geral, o aumento da temperatura acarretou a diminuição da taxa de adsorção e a elevação da pressão aumentou a adsorção.

Os testes de permeabilidade exibiram a maior seletividade da membrana de matriz mista com poliuretano e UiO-66 - MUiO para CO₂ em relação ao CH₄, sendo essa a mais indicada para utilização na separação da corrente gasosa. A caracterização por MEV mostrou que mesmo em pressões elevadas, a membrana se manteve estável, sem apresentar fraturas. Com esse resultado é possível inferir que essa membrana poderia ser aplicada em processos de separação que envolvam altos valores de pressão sem que houvesse prejuízos na sua estrutura.

Além disso, observou-se que a maior permeabilidade da MMIL53 culminou na menor seletividade para CO₂ entre as três membranas, explicitando que o desafio do *trade-off* não foi superado. Fica como sugestão, o teste de permeabilidade da MMIL53 nas mesmas condições de Abreu (2019), para verificar se o fator tempo de armazenamento provocou alguma alteração na capacidade de permeação da membrana. Além disso, seria desejável realizar o experimento de permeabilidade ideal nas mesmas condições deste trabalho, para comparação

entre as seletividades ideais e reais, visando medir a diferença que a consideração das interações entre os gases provoca nos resultados.

VII. REFERÊNCIAS

ABANADES, J. C. et al. Emerging CO₂ capture systems. **International Journal of Greenhouse Gas Control**, v. 40, p. 126-166, 2015.

ABID, Hussein Rasool et al. Nanosize Zr-metal organic framework (UiO-66) for hydrogen and carbon dioxide storage. **Chemical Engineering Journal**, v. 187, p. 415-420, 2012.

ABREU, Tatiana Pereira. MEMBRANAS DE MATRIZES MISTAS COM MATERIAL HÍBRIDO METALORGÂNICO DE ALUMÍNIO PARA CAPTURA DE CO₂. Rio de Janeiro, 2019. Dissertação Mestrado em Ciências (Química) – Instituto de Química, Universidade Federal do Rio de Janeiro, 2019.

ALONSO, Amanda et al. Critical review of existing nanomaterial adsorbents to capture carbon dioxide and methane. **Science of the total environment**, v. 595, p. 51-62, 2017.

ANDRADE, José Célio Silveira; COSTA, Paulo. Mudança climática, Protocolo de Kyoto e mercado de créditos de carbono: desafios à governança ambiental global. **Organizações & Sociedade**, v. 15, n. 45, p. 29-45, 2008.

ATKINS, Peter; PAULA, Julio de; Atkins: Físico-Química. Tradução: Edilson Clemente da Silva, e et al. Rio de Janeiro: LTC, 2008.

BAKER, Richard W. **Membrane technology and applications**. John Wiley & Sons, 2012.

BISWAS, Shyam; VAN DER VOORT, Pascal. A general strategy for the synthesis of functionalised UiO-66 frameworks: characterisation, stability and CO₂ adsorption properties. **European Journal of Inorganic Chemistry**, v. 2013, n. 12, p. 2154-2160, 2013.

BRUNETTI, Adele et al. Membrane technologies for CO₂ separation. **Journal of Membrane Science**, v. 359, n. 1-2, p. 115-125, 2010.

BUSHELL, Alexandra F. et al. Gas permeation parameters of mixed matrix membranes based on the polymer of intrinsic microporosity PIM-1 and the zeolitic imidazolate framework ZIF-8. **Journal of Membrane Science**, v. 427, p. 48-62, 2013.

CAVKA, *et al.* High Pressure Adsorption of CO₂ and CH₄ on Zr-MOFs. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, v. 53, n. 40, p. 15500-15507, 2014.

CAVKA, Jasmina Hafizovic et al. A new zirconium inorganic building brick forming metal organic frameworks with exceptional stability. **Journal of the American Chemical Society**, v. 130, n. 42, p. 13850-13851, 2008.

CHANUT, Nicolas et al. Observing the Effects of Shaping on Gas Adsorption in Metal-Organic Frameworks. **European Journal of Inorganic Chemistry**, v. 2016, n. 27, p. 4416-4423, 2016.

CHOI, Pil-Seon et al. A review: methane capture by nanoporous carbon materials for automobiles. **Carbon letters**, v. 17, n. 1, p. 18-28, 2016.

CUÉLLAR-FRANCA, Rosa M.; AZAPAGIC, Adisa. Carbon capture, storage and utilisation technologies: A critical analysis and comparison of their life cycle environmental impacts. **Journal of CO₂ utilization**, v. 9, p. 82-102, 2015.

DAŁBROWSKI, A. Adsorption—from theory to practice. **Advances in colloid and interface science**, v. 93, n. 1-3, p. 135-224, 2001.

DECHNIK, Janina; SUMBY, Christopher J.; JANIĄK, Christoph. Enhancing mixed-matrix membrane performance with metal–organic framework additives. **Crystal Growth & Design**, v. 17, n. 8, p. 4467-4488, 2017.

FÉREY, Gérard. Hybrid porous solids: past, present, future. **Chemical Society Reviews**, v. 37, n. 1, p. 191-214, 2008.

FERREIRA, Alexandre FP et al. Methane purification by adsorptive processes on MIL-53 (Al). **Chemical Engineering Science**, v. 124, p. 79-95, 2015.

FINSY, Vincent et al. Separation of CO₂/CH₄ mixtures with the MIL-53 (Al) metal–organic framework. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 120, n. 3, p. 221-227, 2009.

GARIBAY, S. J.; COHEN, S. M. Isoreticular synthesis and modification of frameworks with the UiO-66 topology. *Chem. Commun.*, 46, 7700–2, 2010.

GHOLAMI, Maryam et al. CO₂/CH₄ separation using mixed matrix membrane-based polyurethane incorporated with ZIF-8 nanoparticles. **Chemical Papers**, v. 71, n. 10, p. 1839-1853, 2017.

GUO, Ang et al. Metal-organic framework-based mixed matrix membranes: Synergetic effect of adsorption and diffusion for CO₂/CH₄ separation. **Journal of Membrane Science**, v. 562, p. 76-84, 2018.

HABERT, Alberto Cláudio; BORGES, Cristiano Piacsek; NOBREGA, Ronaldo. **Processos de separação por membranas**. Editora e-papers, 2006.

HAO, Lin; LIAO, Kuo-Sung; CHUNG, Tai-Shung. Photo-oxidative PIM-1 based mixed matrix membranes with superior gas separation performance. **Journal of Materials Chemistry A**, v. 3, n. 33, p. 17273-17281, 2015.

LEITE, Talita Odriane Custódio. Síntese e caracterização de materiais híbridos metal-orgânicos de Zr (IV) com ácido benzeno-1,4-dicarboxílico com os substituintes nitro, amino, hidrogênio e bromo. Rio de Janeiro, 2013. Dissertação (Mestrado em Química) – Instituto de Química, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2013.

LEUNG, Dennis YC; CARAMANNA, Giorgio; MAROTO-VALER, M. Mercedes. An overview of current status of carbon dioxide capture and storage technologies. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 39, p. 426-443, 2014.

LI, *et al.* Porous metal–organic frameworks for methane storage and capture: status and challenges. **New Carbon Materials**, v. 36, n. 3, p. 468-496, 2021.

LI, Jian-Rong et al. Carbon dioxide capture-related gas adsorption and separation in metal-organic frameworks. **Coordination Chemistry Reviews**, v. 255, n. 15-16, p. 1791-1823, 2011.

LIN, Rijia et al. Metal organic framework based mixed matrix membranes: An overview on filler/polymer interfaces. **Journal of Materials Chemistry A**, v. 6, n. 2, p. 293-312, 2018.

LINDSAY, Rebecca. Climate Change: Global Temperature. Disponível em: <https://www.climate.gov/news-features/understanding-climate/climate-change-global-temperature>>. Acesso em: 18/10/2021

LIU, Xinlei. Metal-organic framework UiO-66 membranes. **Frontiers of Chemical Science and Engineering**, v. 14, n. 2, p. 216-232, 2020.

LOPEZ-MAYA *et al.* **Zeolites and Metal-Organic Frameworks: from lab to industry**. Amsterdam: Crc Press, 2018. p. 175-208.

LUU, Cam Loc et al. Synthesis, characterization and adsorption ability of UiO-66-NH₂. **Advances in Natural Sciences: Nanoscience and Nanotechnology**, v. 6, n. 2, p. 025004, 2015.

MEHMOOD, Ovaïd et al. Optimization analysis of polyurethane based mixed matrix gas separation membranes by incorporation of gamma-cyclodextrin metal organic frame work. **Chemical Papers**, v. 74, n. 10, p. 3527-3543, 2020.

MIKHAYLOV, Alexey et al. Global climate change and greenhouse effect. **Entrepreneurship and Sustainability Issues**, v. 7, n. 4, p. 2897, 2020.

MIRANDA, J. L.; MOURA, L.C.; FERREIRA, H.B.P.; ABREU, T. The Anthropocene and CO₂: processes of capture and conversion. **Revista Virtual de Química**, v. 10, n. 6, p. 1915-1946, 2018. Sociedade Brasileira de Química (SBQ).

MIRANDA, J.L.; MOURA, L.C; OLIVEIRA, S.S.A. Síntese e caracterização estrutural de redes metal-orgânica (mofs). *In: AZEVEDO, Érica de Melo (ed.). Química de Coordenação*. Curitiba: Bagai, 2021, p. 93-104.

MOLAVI, Hossein; SHOJAEI, Akbar. Mixed-matrix composite membranes based on UiO-66-derived MOFs for CO₂ separation. *ACS applied materials & interfaces*, v. 11, n. 9, p. 9448-9461, 2019.

MOZAFARI, Masoud (Ed.). *Metal-organic frameworks for biomedical applications*. Woodhead Publishing, 2020.

MUBASHIR, Muhammad et al. Efficient CO₂/N₂ and CO₂/CH₄ separation using NH₂-MIL-53 (Al)/cellulose acetate (CA) mixed matrix membranes. *Separation and Purification Technology*, v. 199, p. 140-151, 2018.

NIK, Omid Ghaffari; CHEN, Xiao Yuan; KALIAGUINE, Serge. Functionalized metal organic framework-polyimide mixed matrix membranes for CO₂/CH₄ separation. *Journal of Membrane Science*, v. 413, p. 48-61, 2012.

OLAJIRE, Abass A. Synthesis chemistry of metal-organic frameworks for CO₂ capture and conversion for sustainable energy future. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, v. 92, p. 570-607, 2018.

IPCC. Climate Change Report 2021. Disponível em: <https://www.ipcc.ch/site/assets/uploads/2019/07/SPM-Portuguese-version.pdf>>. Acesso em: 22 maio 2022.

PEREZ, Edson V. et al. Mixed-matrix membranes containing MOF-5 for gas separations. *Journal of Membrane Science*, v. 328, n. 1-2, p. 165-173, 2009.

POLICICCHIO, Alfonso et al. Enhancing the gas adsorption capacities of UiO-66 by nanographite addition. *Microporous and Mesoporous Materials*, v. 309, p. 110571, 2020.

QIAN, Xukun et al. Structure stability of metal-organic framework MIL-53 (Al) in aqueous solutions. **International journal of hydrogen energy**, v. 38, n. 36, p. 16710-16715, 2013.

RAHMAWATI, Ika Diah; EDIATI, Ratna; PRASETYOKO, Didik. Synthesis of UiO-66 using solvothermal method at high temperature. **IPTEK Journal of Proceedings Series**, v. 1, n. 1, 2014.

REIS, Tiago et al. Desafios e oportunidades para avançar as Contribuições Nacionais no setor agropecuário e de florestas na América Latina: o caso do Brasil. **Relatório de pesquisa. Belém: Instituto de Pesquisa Ambiental da Amazônia**, 2017.

RIBEIRO, Jéssica de Souza. SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DOS MATERIAIS HÍBRIDOS METAL-ORGÂNICOS MIL-101 (Cr), UIO-66 E MEMBRANAS DE MATRIZES MISTAS PARA CAPTURA DE CO₂. Rio de Janeiro, 2014. Dissertação (Mestrado em Química). Instituto de Química - Universidade Federal do Rio de Janeiro.

RODRIGUES, Maíra Andrade et al. Nanostructured membranes containing UiO-66 (Zr) and MIL-101 (Cr) for O₂/N₂ and CO₂/N₂ separation. **Separation and Purification Technology**, v. 192, p. 491-500, 2018.

DOS SANTOS, Gabriela Helena Gomes. SÍNTESE DE MEMBRANAS DE MATRIZ MISTA COM MATERIAL HÍBRIDO METALORGÂNICO MIL-101(Cr) PARA SEPARAÇÃO DE GASES. Rio de Janeiro, 2019. Dissertação (Mestrado em Ciências) – Instituto de Química, Universidade Federal do Rio de Janeiro, 2019.

SANTOS, Gabriela HG et al. A More Sustainable Polyurethane Membrane for Gas Separation at Room Temperature and Low Pressure. In: **Materials Science Forum**. Trans Tech Publications Ltd. p. 125-132. 2019.

SARMADI, Rasoul; SALIMI, Mahmoud; PIROUZFAR, Vahid. The assessment of honeycomb structure UiO-66 and amino functionalized UiO-66 metal–organic frameworks to modify the morphology and performance of Pebax® 1657-based gas separation membranes for CO₂ capture applications. **Environmental Science and Pollution Research**, v. 27, n. 32, p. 40618-40632, 2020.

SEEG - Sistema de Estimativas de Emissões e Remoções de Gases de Efeito Estufa. Análise das Emissões Brasileiras de Gases de Efeito Estufa e suas Implicações Para as Metas de Clima do Brasil 1970-2019, 2020. Disponível em: <<https://www.oc.eco.br/seeg-8-analise-das-emissoes-brasileiras-de-gases-de-efeito-estufa-e-suas-implicacoes-para-metas-de-clima-brasil-1970-2019/>>. Acesso em: 27 abr. 2022.

SOLEIMANY, Ali; HOSSEINI, Seyed Saeid; GALLUCCI, Fausto. Recent progress in developments of membrane materials and modification techniques for high performance helium separation and recovery: A review. **Chemical Engineering and Processing: Process Intensification**, v. 122, p. 296-318, 2017.

SOUSA-AGUIAR, *et al.* **Zeolites and Metal-Organic Frameworks: from lab to industry**. Amsterdam: Crc Press, 2018. p. 14-23 e 328.

TADDEI, Marco. UiO-66: a Case Study Metal-Organic Framework. Catalysis Class. Paul Scherrer Institut. 2016.

TAHERI, Armin; BABAKHANI, Ensieh Ganji; TOWFIGHI, Jafar. Study of synthesis parameters of MIL-53 (Al) using experimental design methodology for CO₂/CH₄ separation. **Adsorption Science & Technology**, v. 36, n. 1-2, p. 247-269, 2018.

TIEN-BINH, Nguyen et al. Crosslinked MOF-polymer to enhance gas separation of mixed matrix membranes. **Journal of Membrane Science**, v. 520, p. 941-950, 2016.

TRENTIN, Vânia Maria et al. Tecnologia de membranas para purificação de biogás – Revisão. 5º Congresso Internacional de Tecnologias para o Meio Ambiente. Rio Grande do Sul. Brasil. 2016.

TUCKETT, Richard. Greenhouse gases. In: **Encyclopedia of Analytical Science**. Elsevier, 2019. p. 362-372.

WINARTA, Joseph et al. A decade of UiO-66 research: a historic review of dynamic structure, synthesis mechanisms, and characterization techniques of an archetypal metal-organic framework. **Crystal Growth & Design**, v. 20, n. 2, p. 1347-1362, 2019.

WU, Feng-Chin et al. A new linear form analysis of Redlich–Peterson isotherm equation for the adsorptions of dyes. **Chemical Engineering Journal**, v. 162, n. 1, p. 21-27, 2010.

YORO, Kelvin O.; DARAMOLA, Michael O. CO₂ emission sources, greenhouse gases, and the global warming effect. In: **Advances in carbon capture**. Woodhead Publishing, 2020. p. 3-28.

YOUNAS, Mohammad et al. Recent progress and remaining challenges in post-combustion CO₂ capture using metal-organic frameworks (MOFs). **Progress in Energy and Combustion Science**, v. 80, p. 100849, 2020.

ZHANG, Xiong-Fei et al. Fabrication of cellulose nanofibrils/UiO-66-NH₂ composite membrane for CO₂/N₂ separation. **Journal of Membrane Science**, v. 568, p. 10-16, 2018.