

TATIANA PEREIRA DE ABREU

Desenvolvimento de Materiais Híbridos Metalorgânicos de alumínio para captura de CO₂ de efluentes gasosos de refinarias de petróleo e termoelétricas.

RIO DE JANEIRO

2016

Desenvolvimento de Materiais Híbridos Metalorgânicos de alumínio para captura de CO₂ de efluentes gasosos de refinarias de petróleo e termoelétricas.

Tatiana Pereira de Abreu

Trabalho de conclusão de curso submetido ao corpo docente do Instituto de Química, como parte dos requisitos necessários para obtenção do grau de Químico com Atribuições tecnológicas.

Orientadora: Dr^a. Jussara Lopes de Miranda

Rio de Janeiro

Março de 2016

Dedico este trabalho à minha tia, Fernanda Alves de Abreu
e aos meus pais, Antonio Alves de Abreu Neto e
Elisa Pereira de Abreu.

Esse Trabalho de Conclusão de Curso foi realizado com o apoio financeiro da ANP – Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis.



Agradecimentos

Agradeço, primeiramente, a Deus por ter me guiado até aqui e me mostrado o melhor caminho.

À minha tia Fernanda por sua imensa generosidade, carinho e auxílio em todos os momentos que precisei; além de contribuir para minha educação e formação como pessoa. Minha eterna gratidão e carinho.

Aos meus pais, Antonio e Elisa, por estarem ao meu lado, apoiando minhas escolhas e contribuindo para minha formação.

Ao meu irmão, Thiago, por todo apoio e preocupação excessiva ao longo desses anos.

À minha orientadora, Jussara Lopes de Miranda, pela paciência e direcionamento ao longo do trabalho; pelo exemplo profissional e pessoal que pude absorver nesse tempo e levarei sempre comigo.

Aos amigos que conheci no LACQUA, Elisângela, Dantiele, Fernanda e Aline, por tornarem o ambiente do laboratório agradável e divertido.

Aos amigos da faculdade, Fábio, Thais, Leina, Taíssa, Priscila, Thairine, Alex, Michelle, Nádila, Guilherme, Mariana Gomes, Mariana Magalhães e tantos outros. Muito obrigada por fazerem da faculdade um lugar mais leve.

À técnica do laboratório, Aline Machado, por todas as análises de espectroscopia no infravermelho realizadas.

À professora Mariana de Mattos V.M. Souza, do LABTECH, pelas análises de difração de Raios-X.

Ao professor Cláudio Motta, do LARHCO, pelas análises termogravimétricas realizadas.

Ao Programa de Recursos Humanos da ANP, PRH 01, pelos recursos disponibilizados para realização do trabalho.

Se você quer construir um navio, não chame as pessoas para juntar madeira ou atribua-lhes tarefa e trabalho, mas sim ensine-os a desejar a infinita imensidão do oceano.

- Antoine de Saint- Exupéry

RESUMO

PROJETO DE CURSO

TÍTULO: DESENVOLVIMENTO DE MATERIAIS HÍBRIDOS METALORGÂNICOS DE ALUMÍNIO PARA CAPTURA DE CO₂ DE EFLUENTES GASOSOS DE REFINARIAS DE PETRÓLEO E TERMOELÉTRICAS.

ALUNO: Tatiana Pereira de Abreu

ORIENTADORA: Dr^a. Jussara Lopes de Miranda. DQI – Instituto de Química - UFRJ.

Os MOFs (Metal Organic Frameworks) são sólidos que apresentam alta área superficial, estrutura ordenada e alta capacidade térmica. Eles vêm sendo estudados como alternativa à captura de CO₂ em refinarias de petróleo e termoelétricas. Este trabalho teve como objetivo estudar a síntese, ativação e capacidade de adsorção de CO₂ e CH₄, de um MOF de alumínio denominado MIL-53(Al). Foram analisados parâmetros de otimização dos procedimentos de síntese e ativação do MIL-53(Al), como o tempo de reação que variou de 24h, 48h e 72h, com o objetivo de minimizar os seus gastos energéticos, assim como na ativação do MIL-53(Al), onde dois processos foram comparados: 1) o aquecimento do material, sem uso de qualquer solvente; 2) a adição do solvente dimetilformamida, seguida de aquecimento. O MIL-53(Al) sintetizado e após a ativação, foi caracterizado por difração de raio-X, espectroscopia no infravermelho e análise termogravimétrica. As análises de adsorção de CO₂ e CH₄ foram feitas com o material ativado em duas temperaturas: 20°C e 75°C, em uma faixa de pressão até 30 bar. As caracterizações demonstraram que o MIL-53(Al) foi obtido nos três tempos reacionais testados. Já a ativação melhor caracterizada foi com o uso de solvente, onde se verificou que os ligantes residuais foram removidos. O MIL-53(Al), ativado com aquecimento apresentou ainda ligantes residuais nos poros. As análises de adsorção foram realizadas, a 20°C e 75°C, para duas sínteses: em 24h e 72h, ambas ativadas pelos dois procedimentos. Comparando as sínteses, comprovou-se que a mesma pode ser realizada em menor tempo reacional, pois apresentou adsorções de CO₂ e CH₄ equivalentes aos encontrados na literatura, onde a síntese do MIL-53(Al) foi realizada em 72h. Em relação às ativações, o material apresentou valores de adsorção compatíveis para os dois procedimentos, porém somente para a síntese de 24h. A síntese de 72h apresentou adsorções bem menores, quando ativada por aquecimento, enquanto que a mesma ativada com dimetilformamida obteve valores compatíveis com a literatura. Assim, esse estudo contribui para a proposição de um menor custo energético na síntese do MIL-53(Al), além de evitar o uso de solventes na ativação, tornando o processo de sua obtenção mais verde e sustentável.

SUMÁRIO

| | |
|--|---------------|
| 1 – Introdução | pág.8 |
| 1.1-Aquecimento global e o contexto atual do CO ₂ | pág.8 |
| 1.2-Conferências climáticas e o compromisso brasileiro de redução dos GEE..... | pág.10 |
| 1.3-Cenários para captura de CO ₂ | pág.12 |
| 1.3.1- Pós - combustão | pág.13 |
| 1.3.2- Pré - combustão | pág.13 |
| 1.3.3- Oxicombustão..... | pág.14 |
| 1.3.4- Processos industriais..... | pág.14 |
| 1.4- Desafios tecnológicos para o sequestro do CO ₂ | pág.14 |
| 1.5- Estado da arte em Captura de CO ₂ | pág.17 |
| 1.6- Metal Organic Frameworks para captura de CO ₂ | pág.19 |
| 1.6.1- O MIL-53..... | pág.21 |
| 2- Objetivo..... | pág.23 |
| 2.1- Objetivo geral..... | pág.23 |
| 2.2- Objetivos específicos..... | pág.23 |
| 3- Parte experimental..... | pág.23 |
| 3.1- Reagentes..... | pág.23 |
| 3.2- Caracterização dos materiais..... | pág.23 |
| 3.2.1- Difração de Raio X de pó..... | pág.23 |
| 3.2.2- Espectroscopia no Infravermelho..... | pág.23 |
| 3.2.3-Análise Termogravimétrica..... | pág.23 |
| 3.2.4-Análises de adsorção..... | pág.24 |
| 3.3- Síntese do MIL-53(Al)..... | pág.25 |
| 3.4-Ativação do MIL-53(Al)..... | pág.26 |

| | |
|---------------------------------------|---------------|
| 3.5-Análises de adsorção..... | pág.26 |
| 4- Resultados e Discussão..... | pág.26 |
| 4.1- Síntese..... | pág.26 |
| 4.2-Ativação..... | pág.33 |
| 4.3- Análises de adsorção..... | pág.40 |
| 5- Conclusões..... | pág.47 |
| 6-Perspectivas..... | pág.48 |
| 7- Trabalhos apresentados..... | pág.48 |
| 8-Referências..... | pág.49 |

Lista de Símbolos e abreviaturas

as – *as synthesized* (recém sintetizado)

BDC – Ácido benzeno – 1,4- dicarboxílico

CCS – Carbon Capture and Storage (estocagem e captura de Carbono)

DMF – N-N' – dimetilformamida

GEE – Gás de efeito estufa

ht – high temperature (alta temperatura)

IPCC – Intergovernmental Panel on Climate Change

lp- large-pore (poros grandes)

lt – low temperature (baixa temperatura)

MEA – Monoetanolamina

MIL – Matériel l'Institut Lavoisier

MOFs – Metal Organic Frameworks

np- narrow-pore (poros estreitos)

PSA- Pressure Swing Adsorption

IMI- Intelligent manometric Instrument Hiden Isochema

Lista de Tabelas

| | |
|--|----|
| Tabela 1. Dados sobre as sínteses _____ | 26 |
| Tabela 2. Principais Bandas observadas no Infravermelho _____ | 28 |
| Tabela 3. Perdas de massa das sínteses 1, 2 e 3 _____ | 30 |
| Tabela 4. Bandas encontradas no Infravermelho das sínteses 1,4(24h) e 3,5(72h) _____ | 31 |
| Tabela 5. Dados de adsorção de CO ₂ e CH ₄ , das sínteses 8 e 9, a 20°C _____ | 45 |
| Tabela 6. Dados de adsorção de CO ₂ e CH ₄ , das síntese 8 e 9, a 75°C _____ | 46 |

Lista de figuras

| | |
|---|----|
| Figura 1: Esquema do Efeito Estufa na Terra | 8 |
| Figura 2: Concentração dos gases do efeito estufa na atmosfera | 9 |
| Figura 3: Sistemas de captura de CO ₂ | 13 |
| Figura 4: Tecnologias utilizadas para captura de CO ₂ | 15 |
| Figura 5: As principais etapas de sequestro de carbono | 16 |
| Figura 6: Planta de captura comercial de carbono instalada no Canadá | 18 |
| Figura 7. MOFs com diferentes tamanhos de poros | 20 |
| Figura 8: Estrutura MIL-53(Al): Octaedros de Alumínio(III) conectados por ligantes tereftálicos | 21 |
| Figura 9: Estruturas do MIL-53. a)MIL-53as, poros ocupados por moléculas livres de ácido tereftálico.b) MIL-53ht, forma calcinada. c)MIL-53lt, moléculas de água localizadas nos poros | 22 |
| Figura 10. Sistema IMI | 25 |
| Figura 11. IMI-Hiden Isochema | 25 |
| Figura 12. Difratomogramas de Raios-X da síntese 1(24h), síntese 2(48h), síntese 3(72h) e MIL-53as | 27 |
| Figura 13. Espectros no Infravermelho da síntese 1(24h), síntese 2(48h) e síntese 3(72h) | 28 |
| Figura 14. Curvas termogravimétricas da síntese 1(24h), síntese 2(48h) e síntese 3(72h) | 29 |
| Figura 15. Curva termogravimétrica do MIL-53as encontrado em Fèrey G. | 29 |
| Figura 16. Difratomogramas das sínteses 1, 4(24h) e 3, 5(72h) | 31 |
| Figura 17. Curvas Termogravimétricas das sínteses 1, 4(24h) e 3, 5(72h) | 32 |
| Figura 18. Difrátograma das sínteses 1,4,7 e 10 (24h) | 33 |
| Figura 19. Difratomogramas das sínteses 6 e 7, após aquecimento; e MIL-53lt | 34 |
| Figura 20. Espectros na região do Infravermelho da síntese 6, antes e após aquecimento | 35 |
| Figura 21. Espectros na região do Infravermelho da síntese 7, antes e após aquecimento | 35 |
| Figura 22. Curvas Termogravimétricas da síntese 6 e síntese 7, após aquecimento | 36 |
| Figura 23. Difratomogramas das sínteses 8,9 e 10, após ativação com DMF;e MIL-53lt (estrutura com água nos poros) | 36 |
| Figura 24. Espectros no Infravermelho na região de 2000cm ⁻¹ – 400cm ⁻¹ da síntese 8, após ativação com DMF | 37 |
| Figura 25. Curvas Termogravimétricas das sínteses 8, 9 e 10, após ativação com DMF | 37 |
| Figura 26: Difratomogramas das síntese 8, 9 e 10, após ativação com aquecimento; MIL-53lt (estrutura com água nos poros) | 38 |
| Figura 27. Curvas termogravimétricas das sínteses 8, 9 e 10, após aquecimento por 72h | 39 |
| Figura 28. Isotermas de adsorção de CO ₂ , realizadas a 20°C, da síntese 8, ativada com DMF e aquecimento | 40 |

| | |
|--|----|
| Figura 29. Isotermas de adsorção de CO ₂ , realizadas a 75°C, da síntese 8, ativada com DMF e aquecimento_____ | 40 |
| Figura 30. Diferentes conformações do MIL-53(Al) de acordo com a pressão de CO ₂ _____ | 41 |
| Figura 31. Isotermas de adsorção de CH ₄ , realizadas a 20°C, da síntese 8, ativada com DMF e aquecimento_____ | 42 |
| Figura 32. Isotermas de adsorção de CH ₄ , realizadas a 75°C, da síntese 8, ativada com DMF e aquecimento_____ | 42 |
| Figura 33. Isotermas de adsorção de CO ₂ , realizadas a 20°C, da síntese 9, ativada com DMF e aquecimento_____ | 43 |
| Figura 34. Isotermas de adsorção de CO ₂ , realizadas a 75°C, da síntese 9, ativada com DMF e aquecimento_____ | 43 |
| Figura 35. Isotermas de adsorção de CH ₄ , realizadas a 20°C, da síntese 9, ativada com DMF e aquecimento_____ | 44 |
| Figura 36. Isotermas de adsorção de CH ₄ , realizadas a 75°C, da síntese 9, ativada com DMF e aquecimento_____ | 45 |

1-Introdução

1.1- Aquecimento global e o contexto atual do CO₂

O efeito estufa é um fenômeno natural que mantém a temperatura da Terra acima do que seria na ausência de atmosfera, permitindo assim que ocorra a vida. Esse fenômeno é resultado da absorção da radiação na região do infravermelho emitida pelo sol por gases chamados de gases do efeito estufa (GEE). Na ausência do efeito estufa, a temperatura média da superfície da terra seria -15°C a -18°C, ou seja, toda a água seria congelada e não haveria vida. Os principais gases de efeito estufa são o dióxido de carbono (CO₂), o metano (CH₄) e os óxidos nitrosos (N₂O), que absorvem uma parte da radiação infravermelha emitida pela superfície da Terra e irradiam, por sua vez, uma parte da energia de volta para a superfície. Com isso, a Terra recebe quase o dobro de energia da atmosfera em comparação com a energia recebida do Sol, o que resulta em um aquecimento da superfície terrestre em torno de 30°C. A vida, como a conhecemos, não existiria sem esse aquecimento (SILVA, R. W. C., 2009).

Com o aumento da concentração dos GEEs (gases do efeito estufa) na atmosfera, ocorre um aumento do efeito estufa e, portanto sai menos radiação do que entra. Essa diferença causa o aquecimento da atmosfera, também chamado de aquecimento global (Fig.1).

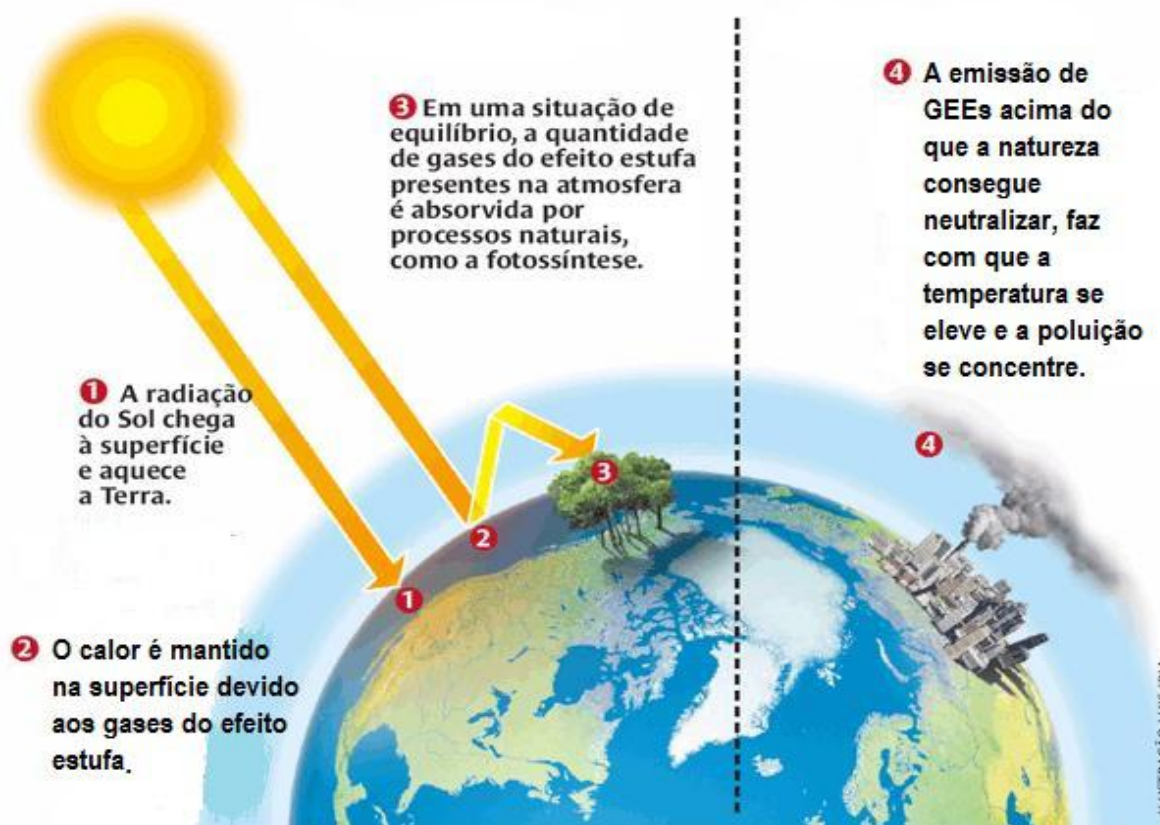


Figura 1. Esquema do efeito estufa na Terra (Fonte: adaptado revistaescola.abril.com.br).

Grande parte do aquecimento observado durante os últimos 50 anos se deve a um aumento nas concentrações de gases estufa de origem antropogênica. Em um período de 100 anos houve um aumento médio da temperatura global dos continentes de $0,85^{\circ}\text{C}$, da temperatura global do oceano de $0,55^{\circ}\text{C}$ e da temperatura global da Terra de $0,7^{\circ}\text{C}$. O Painel Intergovernamental para as Mudanças Climáticas (IPCC) descreve no seu relatório que as emissões antropogênicas de gases do efeito estufa aumentaram desde a era pré-industrial, impulsionado, em grande parte, pelo crescimento econômico e populacional, e agora estão maiores do que nunca (Fig.2). Isto levou a concentrações atmosféricas de dióxido de carbono, metano e óxido nitroso, que são sem precedentes as maiores dos últimos 800 mil anos. Seus efeitos, juntamente com a de outras fontes antrópicas, foram detectados em todo o sistema climático e é extremamente provável que tenham sido a causa dominante do aquecimento observado desde meados do século 20 (IPCC 2014).

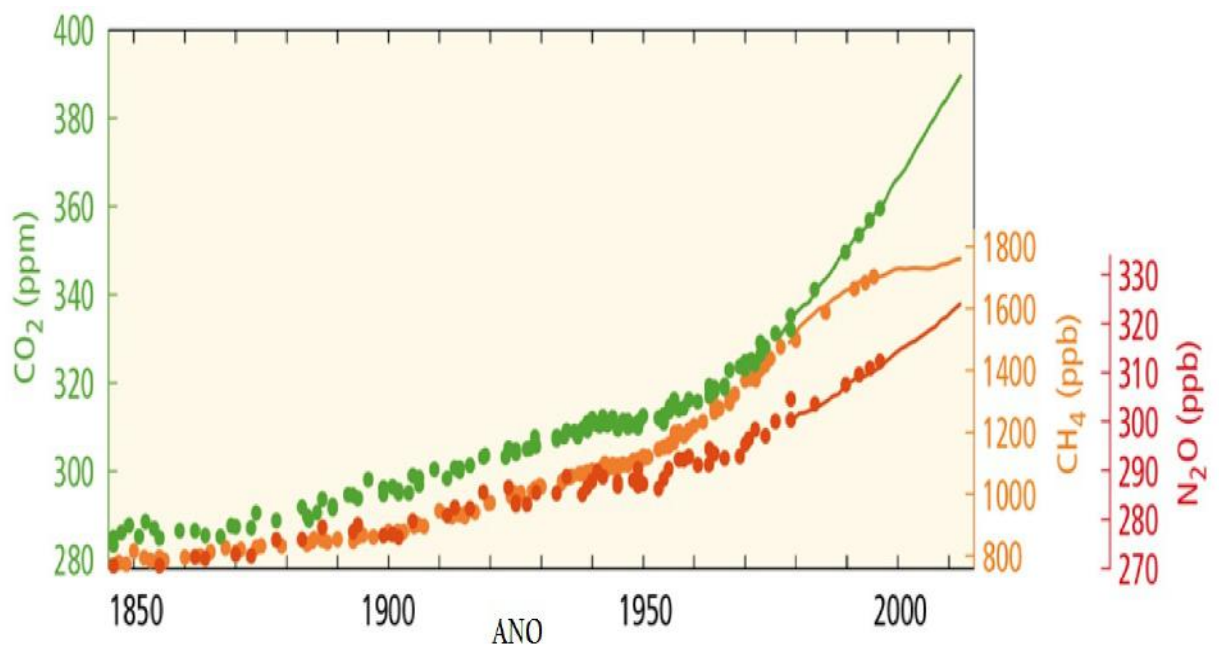


Figura 2. Concentração dos gases causadores do efeito estufa na atmosfera.

Fonte: Adaptado Relatório IPCC (2014).

O dióxido de carbono (CO_2) entra na atmosfera, principalmente, através da queima de combustíveis fósseis (petróleo, gás natural e carvão), resíduos sólidos, árvores e os produtos de madeira. O dióxido de carbono também é removido da atmosfera, ou “sequestrado”, quando ele é absorvido pelas plantas, como parte do ciclo biológico do carbono (IPCC 2014).

O metano (CH_4) é emitido durante a produção e transporte de carvão, gás natural e petróleo. As emissões de metano também são provenientes da criação de gado e outras práticas agrícolas, como também pela decomposição dos resíduos orgânicos em aterros de resíduos sólidos (IPCC 2014).

O Óxido Nitroso (N₂O) é emitido durante as atividades agrícolas e industriais, bem como durante a combustão de combustíveis fósseis e resíduos sólidos (IPCC 2014).

Entre esses gases, o CO₂ é o mais preocupante, pois, representa 76,7% das emissões mundiais e contribui em até 60% nos efeitos do aquecimento global. Em todos os cenários previstos no quinto relatório do Painel Intergovernamental de Mudanças Climáticas (IPCC 2013), as concentrações de CO₂ serão maiores em 2100 em comparação aos níveis atuais, como resultado do aumento cumulativo das emissões ocorrido durante os séculos 20 e 21. Parte do CO₂ emitido pela atividade humana continuará a ser absorvida pelos oceanos e, portanto, é “virtualmente certo” (99% de probabilidade) que a acidificação dos mares vai aumentar. No melhor dos cenários, a queda no pH será entre 0,06 e 0,07. Na pior das hipóteses, entre 0,30 e 0,32. Essas alterações provocariam efeitos catastróficos ao planeta, em alguns casos, países inteiros poderão ser engolidos pelo aumento do nível do mar e comunidades terão que migrar devido ao aumento das regiões áridas, além de provocar a extinção de algumas espécies animais (IPCC 2014).

A ação do homem não é a única, porém seu impacto é inegável e impõe danos graves ao seu próprio habitat. As consequências negativas reiteradamente se comprovam nos mais variados aspectos, seja na alarmante redução da biodiversidade, exploração desmedida de recursos naturais ou na geração de poluentes.

1.2- Conferências climáticas e o compromisso brasileiro de redução dos GEE

As Conferências da ONU sobre o clima, conhecidas como COPs (Conferência das partes das Nações Unidas sobre a Mudança do Clima), foi elaborada durante a Rio-92 ou Eco-92 ou ainda Cúpula da Terra, que aconteceu no Rio de Janeiro, em 1992. Entrou em vigor em março de 1994, reconhecendo que o sistema climático é um recurso compartilhado, planetário, cuja estabilidade pode ser afetada por atividades humanas – industriais, agrícolas e pelo desmatamento – que liberam dióxido de carbono e outros gases – chamados gases de efeito estufa - que aquecem o planeta Terra. A Conferência das Partes (COP) reúne regularmente os países que assinaram e ratificaram a Convenção e o Protocolo de Kyoto. Suas decisões são soberanas e obrigam todos os signatários. Os países membros já se reuniram 20 vezes até hoje em conferências desse tipo (Berlin, Genebra, Kyoto, Buenos Aires, Bonn, Haia e Bonn, Marrakesch, Nova Déli, Milão, Buenos Aires, Montreal, Nairóbi, Bali, Poznan, Copenhague, Cancún, Durban, Doha, Varsóvia, Lima). A 21ª Conferência do Clima (COP 21) foi realizada em dezembro de 2015, em Paris, e teve como principal objetivo discutir um novo acordo entre os

países para diminuir a emissão de gases de efeito estufa, diminuindo o aquecimento global e em consequência limitar o aumento da temperatura global em 2°C até 2100 (COP 21 ONU BRASIL, 2015)

O baixo grau de implementação dos compromissos assumidos no Rio de Janeiro em 1992 marcou a avaliação convocada pela ONU cinco anos depois, em junho de 1997, em Nova York, chamada de Rio+5. A Sessão Especial da Assembleia Geral das Nações Unidas (UNGASS) que avaliou os cinco anos da Cúpula da Terra observou que a saúde do planeta continuava piorando e constatou retrocessos, como a diminuição da assistência oficial ao desenvolvimento de 0,34% em 1991 para 0,27% (1995) do Produto Nacional Bruto (PNB) dos países doadores. Durante a Rio-92, os países ricos haviam se comprometido a aumentar para 0,7% a ajuda financeira aos países em desenvolvimento. A Rio+5 contribuiu para criar um ambiente político propício à aprovação do Protocolo de Kyoto em dezembro daquele ano, durante a COP-3, no Japão (MELO, T., 2009).

O Protocolo de Kyoto foi adotado na 3ª Conferência das Partes da Convenção do Clima, realizada em Kyoto, no Japão, em dezembro de 1997. Entrou em vigor em fevereiro de 2005 definindo metas obrigatórias de redução nas emissões de gases de efeito estufa para 37 países industrializados e a União Europeia que fazem parte do Anexo I da Convenção (nações desenvolvidas e do Leste Europeu). Estabeleceu que as emissões deveriam ser diminuídas em 5%, em média, entre 2008 e 2012, em comparação aos níveis de 1990. Os Estados Unidos não ratificaram o protocolo. Os países que compõem o chamado Anexo I do Protocolo de Kyoto são: Alemanha, Austrália, Áustria, Bélgica, Bielorrússia, Bulgária, Canadá, Comunidade Europeia, Croácia, Dinamarca, Eslováquia, Eslovênia, Espanha, Estônia, Federação Russa, Finlândia, França, Grécia, Hungria, Irlanda, Islândia, Itália, Japão, Letônia, Liechtenstein, Lituânia, Luxemburgo, Mônaco, Holanda, Nova Zelândia, Noruega, Polônia, Portugal, Reino Unido da Grã-Bretanha e Irlanda do Norte, República Tcheca, Romênia, Suécia, Suíça, Turquia, Ucrânia e Estados Unidos. Os países que não fazem parte do Anexo I (países em desenvolvimento) são os que não se comprometeram com metas obrigatórias de redução de emissão (MELO, T., 2009)

A última Conferência, realizada em Paris em 2015, visou um novo acordo climático para conter o aquecimento global, com intuito de substituir o Protocolo de Kyoto, que expirou em 2012 e foi estendido até que se chegasse a um novo acordo. A COP 21 teve como principal objetivo um projeto de acordo para frear as mudanças climáticas e traçou planos para garantir um aumento da temperatura média global inferior a 2°C em relação aos níveis pré-industriais e também reconheceu a urgência de prosseguir com os esforços em limitar o aumento da temperatura a 1,5°C. A contribuição do Brasil para a redução de emissão de gases do efeito

estufa será de 37% até 2025 e, para 2030, a ambição é de redução de 43% (COP 21 ONU BRASIL, 2015).

Se as propostas dos países para 2030 anunciadas até o momento forem concretizadas, o planeta ainda deve chegar a um aquecimento entre 3°C e 4°C, segundo estimativas. Para o Painel Intergovernamental de Mudanças Climáticas (IPCC), o ideal seria de limitar o aquecimento global a 2°C (COP 21 ONU BRASIL, 2015).

1.3- Cenários para captura de CO₂

A demanda por energia a base de combustíveis fósseis foi agravada pelo processo de industrialização iniciado com a Revolução Industrial, em meados do século XIX, e intensificado a partir da segunda metade do século XX, fazendo com que as reservas de carvão e petróleo fossem exploradas de forma sistemática e crescente por todo mundo. Essa industrialização, por sua vez, pauta-se pela combinação entre ciências, tecnologias avançadas e grandes investimentos econômicos. No entanto, a sociedade industrial agrava a ação do homem no meio ambiente, alterando o clima da Terra pelo aumento das emissões de gases precursores do efeito estufa, oriundos, principalmente, da queima de combustíveis fósseis, liberando carbono extra e aumentando a concentração de dióxido de carbono na atmosfera por extrapolar a capacidade de reciclagem dos ciclos biogeoquímicos naturais (REBELATTO, D. A. N., 2011).

Considerando este contexto, em 1992, foi realizada a Convenção – Quadro das Nações Unidas sobre Mudança do Clima. O artigo 4.1 dessa Convenção estabeleceu obrigações comuns a todas as Partes. Entre essas obrigações está a formulação e implementação de programas que incluam medidas para mitigar a mudança global do clima (ONU, 2010). Apesar do Brasil não ser uma das Partes da Convenção, e como tal não ter compromissos obrigatórios para com ela, tem implementado uma série de medidas no setor energético ao longo do tempo, que resultaram em menores emissões de CO₂ (REBELATTO, D. A. N., 2011).

Os processos denominados Captura e Armazenamento de Carbono (Carbon Capture and Storage, CCS) surgem como uma alternativa tecnológica para reduzir as emissões antropogênicas de CO₂, e assim, mitigar as alterações climáticas provocadas pelo efeito estufa. Nos processos CCS, a separação do CO₂ de outros gases é a etapa que apresenta maior dificuldade técnica e representa 75% dos custos associados com a sua separação, armazenamento e transporte (EBNER, 2009).

O CO₂ pode ser capturado a partir do fluxo de gases de combustão produzido durante a geração de energia, em quatro cenários distintos: pós-combustão, pré-combustão, oxicomcombustão ou a partir de processos industriais (Fig. 3).

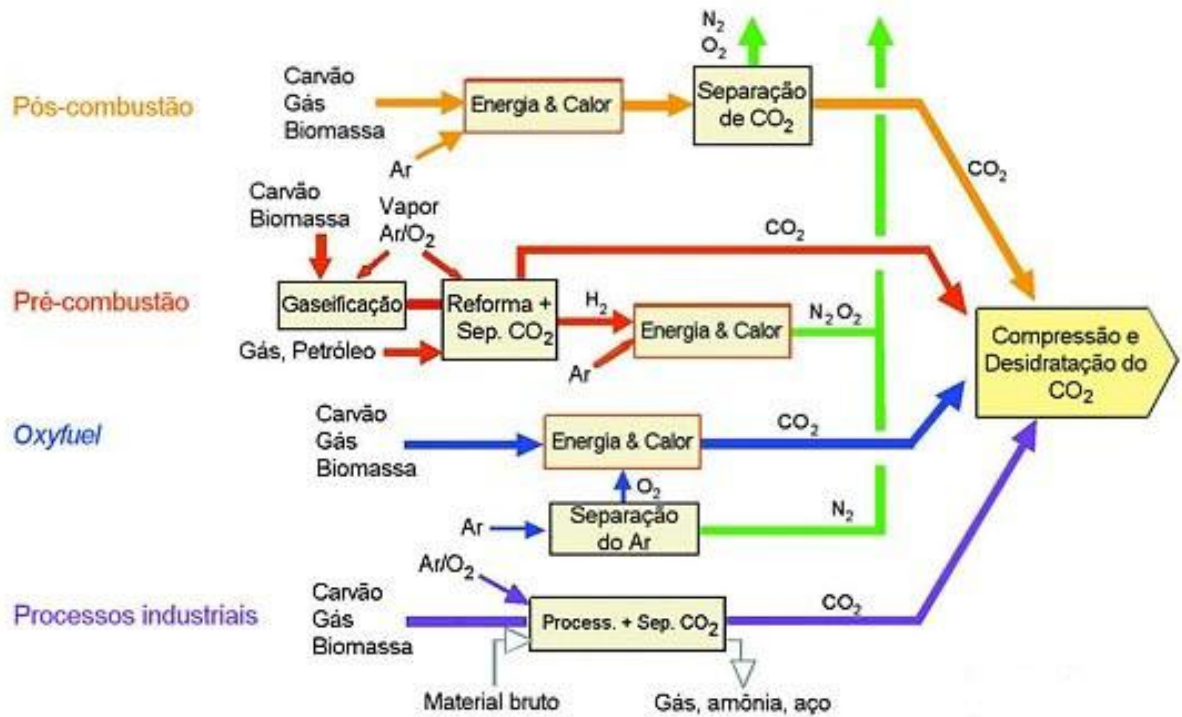


Figura 3. Sistemas de captura de CO₂. Fonte: adaptado IPCC.

1.3.1- Pós- combustão

A captura de CO₂ pós-combustão envolve a remoção de CO₂ dos gases efluentes de processos de combustão de combustíveis fósseis ou de biomassa, onde os gases de combustão, em vez de serem lançados na atmosfera, são passados através de um equipamento que separa o CO₂, que é armazenado. Os outros gases são, então, descarregados na atmosfera. O ar é utilizado como comburente pela maioria das usinas e gera um fluxo de gases à pressão atmosférica com uma concentração de CO₂ inferior a 15%, alto teor de N₂ (aproximadamente 78 %) e uma quantidade pequena de gases como H₂O, O₂, CO, NO_x e SO_x. Portanto, a separação é basicamente entre CO₂ e N₂ e deve ser feita empregando-se materiais com alta seletividade ao CO₂ em baixas pressões. A recuperação do material contendo CO₂ é feita por aquecimento ou vácuo (EBNER, 2009).

1.3.2- Pré- combustão

No processo de captura de CO₂ pré-combustão, os combustíveis são gaseificados e posteriormente convertidos em uma mistura de gases (CO, CO₂ e H₂) através de processos de reforma seguidos da reação de deslocamento água-gás. O CO₂ é então separado, geralmente por absorção física ou química, resultando em um combustível rico em hidrogênio que pode ser utilizado em caldeiras, fornos, turbinas a gás, motores ou células combustíveis (EBNER, 2009).

1.3.3- Oxicombustão

Na oxicombustão, o combustível é queimado com oxigênio quase puro (superior a 95%), que pode ser misturado com o gás de combustão reciclado concentrado em CO₂. Isso resulta na produção de um gás de combustão predominantemente composto por CO₂ e água. A água é facilmente removida por condensação, e o CO₂ pode ser purificado por processos relativamente baratos. O custo de uma planta para captação de CO₂ por oxicombustão deverá ser inferior à planta convencional por pós-combustão, como resultado da diminuição do volume dos gases de combustão e aumento da concentração de CO₂. Porém, há o custo de separação do ar (criogênica) e recirculação dos gases de combustão (EBNER, 2009).

1.3.4-Processos industriais

O CO₂ produzido por processos industriais como subproduto ou agente contaminante compõe um quarto cenário de captura de CO₂. Exemplos de captura de CO₂ dos fluxos dos processos industriais são a purificação do gás natural, que deve ter seu teor reduzido para níveis normalmente inferiores a 2% antes de sua comercialização, e produção do gás hidrogênio, contido no gás de síntese para a produção de amônio, álcool e combustíveis líquidos sintéticos (EBNER, 2009).

1.4- Desafios tecnológicos para o sequestro de CO₂

O CCS (Carbon Capture and Storage) consiste em três partes principais: captura, transporte e armazenamento. A captura de CO₂ pode ocorrer por três formas e processos diferentes: pós-combustão, pré-combustão e oxicombustão, como visto no item 1.3 (pág.12). A separação do CO₂ obtido pela pós-combustão, pré-combustão ou oxi-combustão pode ser feita por membranas, criogenia, absorção e adsorção, como mostra a figura 4.

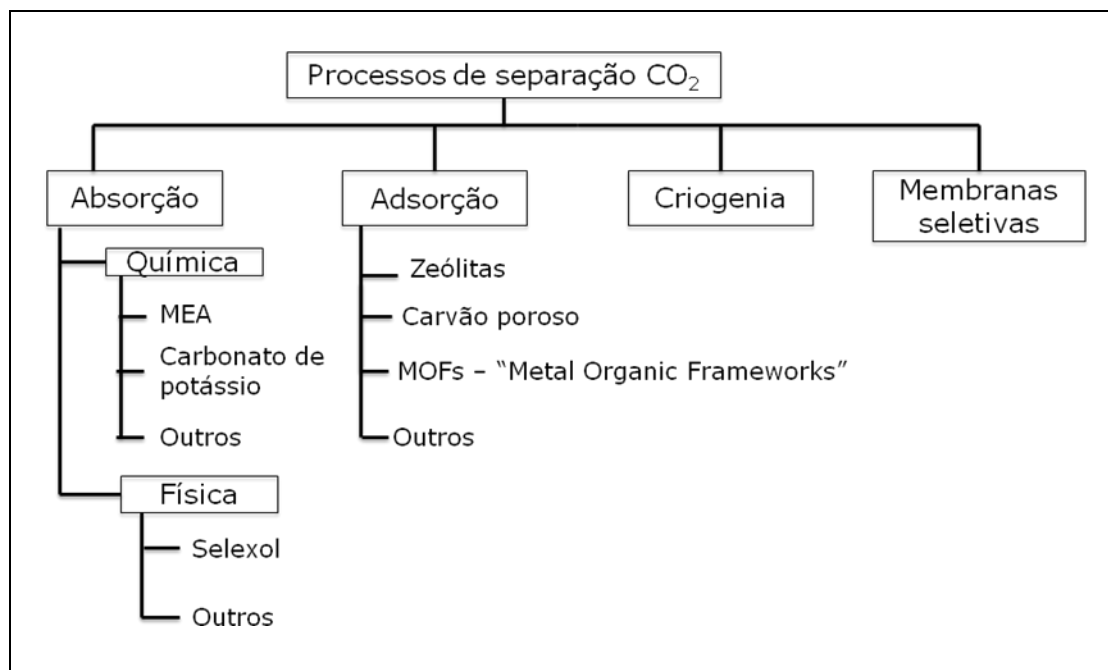


Figura 4. Tecnologias utilizadas para captura de CO₂.

Na captura e separação do CO₂ por absorção são empregadas soluções aquosas de aminas primárias tais como: monoetanolamina (MEA). A absorção pelas aminas é um processo cíclico em que são utilizadas duas torres, uma de absorção e outra de dessorção. Na torre de absorção, o CO₂ reage rapidamente com aminas primárias ou secundárias formando carbamatos. As reações são reversíveis e tanto o CO₂ como as aminas são recuperados por aquecimento na torre de dessorção. É o método mais utilizado em usinas termelétricas e em refinarias de petróleo por ser mais eficiente para captura e separação de CO₂. Porém, existem várias desvantagens, como por exemplo, a degradação das aminas, o alto consumo de energia para sua regeneração, corrosão dos tanques de captura e formação de sais termicamente estáveis (ROCHELLE, G.T., 2009).

Na criogenia, o fluxo de gás contendo CO₂ é resfriado em temperaturas abaixo de 0 °C para que apenas o CO₂ seja condensado e separado. Alternativamente, o CO₂ pode ser resfriado na presença de água para que se formem hidratos de CO₂. Em ambos os processos, o CO₂ é liberado por aquecimento. A desvantagem desse método é o elevado custo para resfriar o gás (KWAK, N.S., 2012).

A separação por membranas ocorre por diferença de pressão. A membrana atua como uma barreira física que facilita a passagem de CO₂ e dificulta a de outros gases. As membranas de separação de gases podem ser constituídas por materiais orgânicos (acetato de celulose e polímeros como poli-amidas, poli-imidas e polissulfonas) ou inorgânicos (cerâmicas, óxidos metálicos e peneiras moleculares). A remoção de CO₂ por membranas pode funcionar como alternativa, e as vantagens implicam em redução de custo, ausência de solventes e processos mais sustentáveis (KWAK, N.S., 2012).

A adsorção de CO₂ em materiais sólidos porosos é uma alternativa às aminas líquidas. Os materiais mais empregados são as zeólitas e carvão ativo. Para que um determinado sólido seja considerado um bom adsorvente em condições de pré ou pós-combustão, ele deve apresentar elevada resistência térmica, alta área superficial, tolerância à umidade, uma estrutura que permita a adsorção e remoção de CO₂ de modo reversível e uma flexibilidade, no que diz respeito à funcionalização química e a especialização em nível molecular, que permita otimizar a capacidade de adsorção (CAVKA,J., 2008).

Todo esse processo de captura é feito para que o CO₂ possa ser comprimido e transportado por meio de dutos para locais onde é armazenado de modo estável, por exemplo, em adequadas formações geológicas (Fig.5). As opções de armazenamento geológico do CO₂ são: aquíferos profundos, cavernas ou domos de sal, reservatórios de gás ou óleo e camadas de carvão. Como essas formações geológicas são encontradas a vários quilômetros abaixo da terra, o CO₂ estaria armazenado permanentemente bem longe da atmosfera e o impacto das emissões seria bem menor (IPCC, 2005). No passado, foi sugerido que CO₂ poderia ser armazenado nos oceanos, mas isto apenas exacerbaria a acidificação dos oceanos e tornou-se ilegal nos termos da regulamentação específica. O Armazenamento no oceano já não é considerado viável.

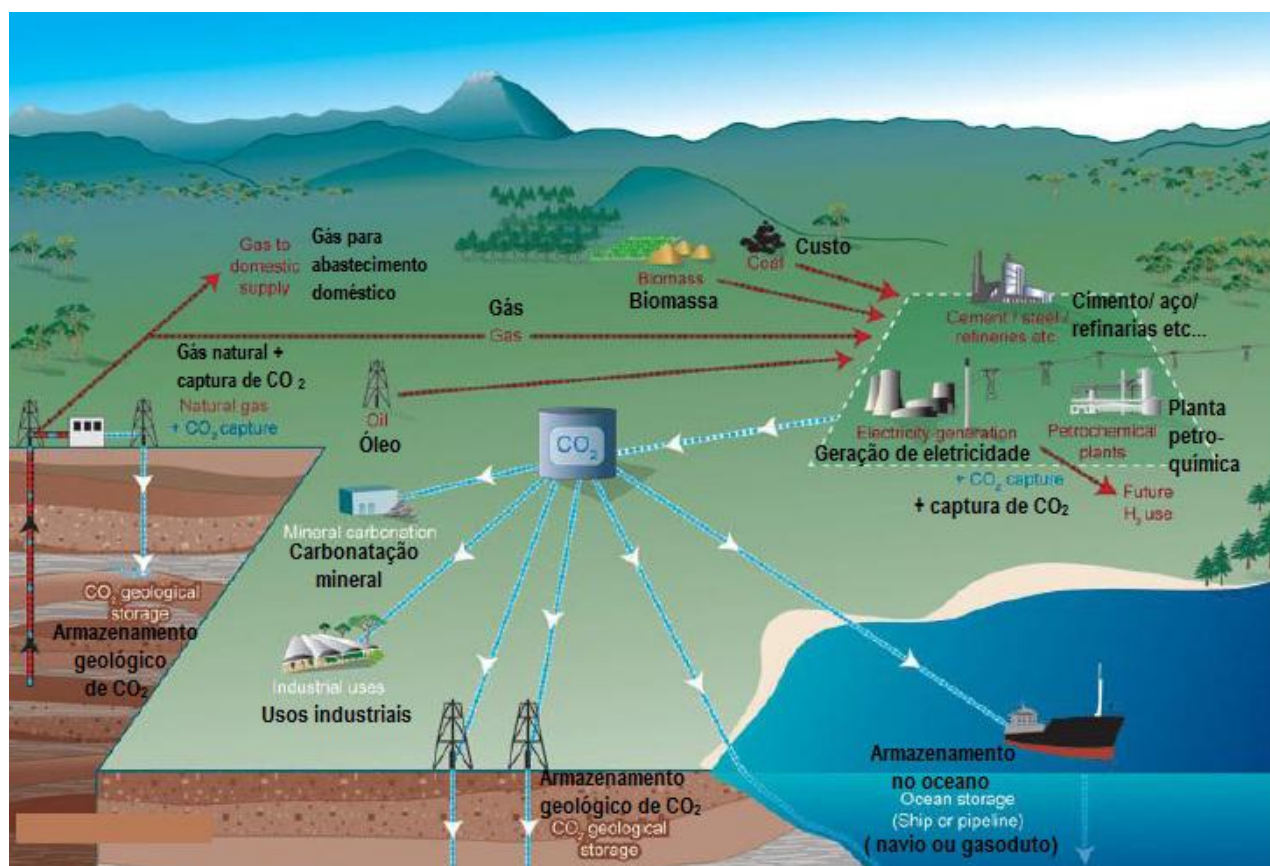


Figura 5. As principais etapas de sequestro de carbono. (Fonte: adaptado IPCC)

Além do armazenamento geológico, o CO₂ pode ser utilizado em processos industriais, onde é consumido de forma direta, como matéria-prima, para a produção de diversas substâncias químicas que contêm carbono, como carbamatos, uretanos, lactonas, pironas e ácido fórmico, entre outros. Sendo o principal desafio das pesquisas de conversão vencer a grande estabilidade desse gás.

1.5- Estado da arte em captura de CO₂

Existem muitas tecnologias sendo desenvolvidas atualmente para captura de CO₂ e outras já sendo utilizadas. Várias plantas pilotos e uma planta comercial, para estudo na área de captura de CO₂, têm sido instaladas em outros países, mas no Brasil este número ainda é bastante reduzido.

Iniciado em 1996, o projeto pioneiro de armazenamento de CO₂ em estruturas geológicas, operado pela Statoil, conhecido como projeto Sleipner, localiza-se no Mar do Norte, a 250 km da costa da Noruega. A produção diária é de 60 mil barris de petróleo cru e 20,7 milhões de metros cúbicos de gás natural rico em CO₂. Um milhão de toneladas de CO₂/ano são reinjetadas em um reservatório de água salina, a 800 m abaixo do fundo do mar (MORGADO,C.R.V., 2010).

No oásis de Krechba, no deserto do Saara, a 700 Km de Argel, foi implantada uma unidade de purificação de gás natural desenvolvida pela In Salah Gas (ISG), uma “joint venture” que reúne a British Petroleum (33%), a Statoil (32%) e a Sonatrach, da Argélia (35%). O gás produzido pelos poços de produção na região do deserto do Saara possui em média 7% de CO₂ e precisam ter este percentual reduzido para um valor menor que 0,3% para poder ser exportado para a Europa. O metano purificado segue para o norte em um gasoduto até se interligar à rede de exportação de gás da Argélia, enquanto o CO₂ capturado é pressurizado, transportado por carboduto e injetado em um aquífero salino localizado abaixo do campo de gás (MORGADO, C.R.V., 2010).

A primeira planta comercial de captura e armazenamento de carbono do mundo foi construída em uma termelétrica a carvão no Canadá, em Saskatchewan, e inaugurada em 2014 (Fig.6), utilizando a tecnologia de absorção por aminas (ECYCLE, 2014).

Já no Brasil, a Petrobras está desenvolvendo tecnologia de captura de CO₂ pelo processo de oxidcombustão, em escala de demonstração na Unidade de Industrialização do Xisto em São Mateus do Sul (SIX). Um protótipo de Unidade de Craqueamento Catalítico Fluido (FCC) da SIX é a primeira unidade do mundo, nesta escala, a utilizar a tecnologia de oxidcombustão para captura do dióxido de carbono (CO₂). O objetivo dos testes realizados até o momento é avaliar a

nova tecnologia em uma escala mais próxima da industrial e identificar pontos para desenvolvimento (MELLO,L., 2012).



Figura 6. Planta de captura comercial de carbono instalada no Canadá. (fonte: ecycle.com.br).

Em Santa Catarina, Criciúma, uma planta piloto que utiliza o processo de adsorção será construída no Laboratório de Captura de CO₂ no complexo do Parque Tecnológico da SATC (Associação Beneficente da Indústria Carbonífera de Santa Catarina). As obras começaram no primeiro semestre de 2015. A verba será destinada para o desenvolvimento de pesquisa na área de captura de CO₂, sendo aplicados na síntese de novos adsorventes voltados à captura do gás carbônico, montagem da planta piloto e realização de testes de captura de CO₂ (FAPESC, 2014).

Buscando se inserir nesse cenário, novos compostos adsorventes, conhecidos como MOFs (*metal organic frameworks*), se apresentam como bons candidatos para a obtenção de eficientes graus de captura de CO₂ em razão de suas propriedades, como: estrutura ordenada, alta estabilidade térmica, funcionalidade química ajustável, porosidade elevada, disponibilidade de inúmeras estruturas cristalinas definidas e têm apresentado um grande potencial para armazenamento de gases como metano, hidrogênio e gás carbônico (MILLWARD,A.R, 2005).

Também têm sido desenvolvidas membranas, com material polimérico de baixo custo, que junto aos MOFs, visam atingir maior seletividade em separações por adsorção, e em catálise. Esses materiais podem ser utilizados para separar misturas binárias de CO₂/CO, C₂H₄/CO₂ e C₂H₄/C₂H₆. A separação de misturas gasosas, baseada na diferença de adsorção, é extensamente usada na secagem de gases, produção de gás de síntese, no controle de poluição e outros (CAVKA,J., 2008). Logo, esses materiais vêm sendo amplamente estudados para viabilizar o seu uso na captura de CO₂.

1.6- Metal Organic Frameworks para captura de CO₂

Durante os últimos dez anos, metal-organic frameworks (MOFs) têm atraído a atenção dos cientistas, e isso é visto devido ao número de publicações desenvolvidas na área. Desde que Omar M. Yaghi (Universidade da Califórnia, Berkeley) relatou os primeiros MOFs porosos em 1998 e 1999, mais de 2.000 estruturas tridimensionais foram relatadas ao redor do mundo. O grande interesse não é só pela variedade de interessantes topologias, mas também pelas excelentes propriedades com promissoras aplicações, como armazenamento de gases, separação molecular de misturas gasosas, catálise, etc. Eles também podem ser designados como materiais multifuncionais, com excelentes propriedades físicas, como magnetismo e luminescência. A maioria dessas aplicações é baseada na habilidade dos MOFs de se comportarem como hospedeiros para certas moléculas, devido sua alta porosidade, tamanho de poros definidos e sítios de adsorção molecular bem definidos (ZHU,G., 2009).

As estruturas Metal Orgânicas têm esse nome porque possuem dois componentes: ligantes orgânicos e centros metálicos. Os ligantes orgânicos, considerados como uma unidade de construção secundária orgânica, atuam como centros de suportes ponte do metal, considerado como unidade de construção inorgânica, que, por sua vez, atua na "junção" da arquitetura resultante do MOF. Os dois principais componentes são ligados uns aos outros por ligações de coordenação, em conjunto com outras interações intermoleculares, a partir de uma rede com uma topologia definida. Um dos mais importantes objetivos na síntese dos novos materiais é alcançar um bom “designer” e obter compostos com excelentes estruturas e propriedades (ZHU,G., 2009).

Existem vários métodos para sintetizar os MOFs. O método utilizado nesse trabalho foi o método hidro(Solvo)térmico. Este método explora a auto-montagem de produtos a partir de precursores solúveis. Foi originalmente usado para a síntese de zeólitas, mas foi adaptado para a síntese de MOF. A faixa de temperatura de operação é 80-260°C dentro de um espaço fechado (autoclave), sob pressão autógena. Após a síntese, os MOFs passam por um processo de ativação, que consiste na retirada de ligantes residuais dos poros do material. Esse processo é essencial para que posteriormente possam ser realizadas as análises de adsorção.

Muitos MOFs são reportados na literatura com áreas superficiais maiores do que 1000 m²/g, enquanto alguns podem exceder 5000 m²/g, como o MIL-101, UMCM-1, etc...O MIL-53(Al), sintetizado nesse trabalho, apresenta uma área de 1420 m²/g. Quase todos os MOFs relatados na literatura são microporosos, com tamanho de poros < 2nm (ZHU,G., 2009).

Nas últimas décadas, a busca incessante por esses promissores materiais, capazes de capturar e/ou estocar gases, faz surgir uma infinidade de sólidos porosos. Na figura 7 encontram-se alguns desses materiais com diferentes estruturas e tamanho de poros.

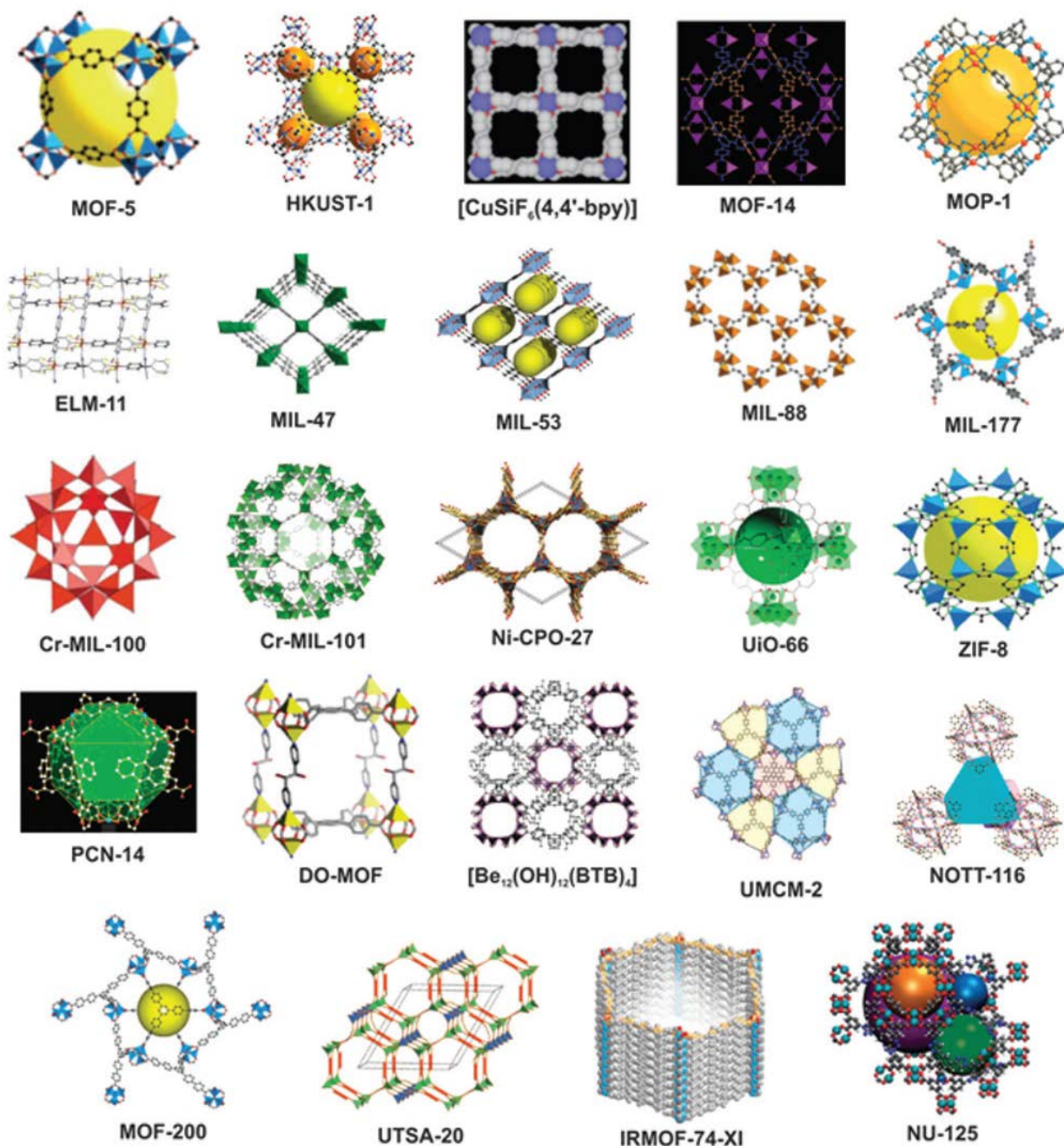


Figura 7. MOFs com diferentes estruturas e tamanhos de poros. (Fonte: ROCHA, J., 2014)

1.6.1-O MIL-53

Vários grupos atualmente têm estudado, dentre tantas estruturas, o MIL-53 ou $M(OH) - (O_2C - C_6H_4 - CO_2)$, $M = Cr, Al, Fe, Ga,$ ou In , que são sólidos porosos tridimensionais construídos a partir de octaedros $MO_4(OH)_2$ conectados por ligantes tereftálicos, e, têm apresentado interessantes propriedades de sorção de gases e/ou atividades catalíticas.

Neste trabalho foi sintetizado o MIL-53 de alumínio, construído a partir de octaedros de Alumínio(III) conectados por ligantes tereftálicos, como mostra a figura 8.

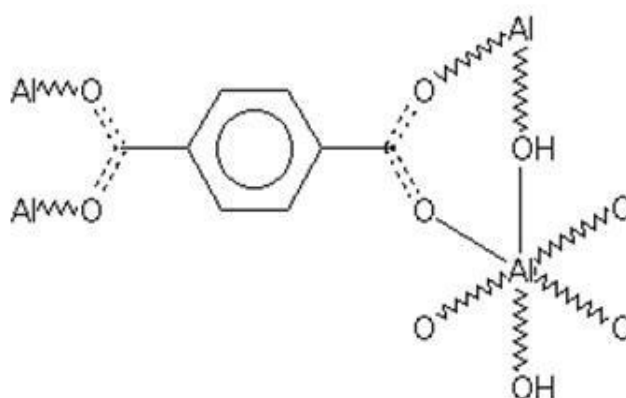


Figura 8. Estrutura MIL-53(Al): Octaedros de Alumínio(III) conectados por ligantes Tereftálicos.

Certos MOFs oferecem aplicações de separação únicas devido à sua capacidade de "respirar". O MIL-53 é um dos MOFs que exhibe este efeito, chamado "efeito de respiração", onde passa por transições estruturais em presença de certas moléculas hospedeiras, e tem sido estudado extensivamente desde a sua descoberta em 2002. Tradicionalmente sintetizado em água, este material hidrotérmico apresenta, assim que sintetizado, a estrutura com ligantes residuais nos poros. Após o processo de ativação, a estrutura apresenta-se com os poros livres (forma calcinada), também conhecida como lp (large-pore). Porém, o material exposto à umidade, adsorve moléculas de água que causam uma mudança na estrutura, apresentando uma forma estreita de poros, conhecida também como np (narrow-pore). Os dados de cristalografia para as diferentes estruturas mostram que o MIL-53as e o MIL-53ht são um sistema ortorrômbico; e MIL-53lt, um sistema cristalográfico monoclinico(Fig.9) (FÈREY,G., 2004).

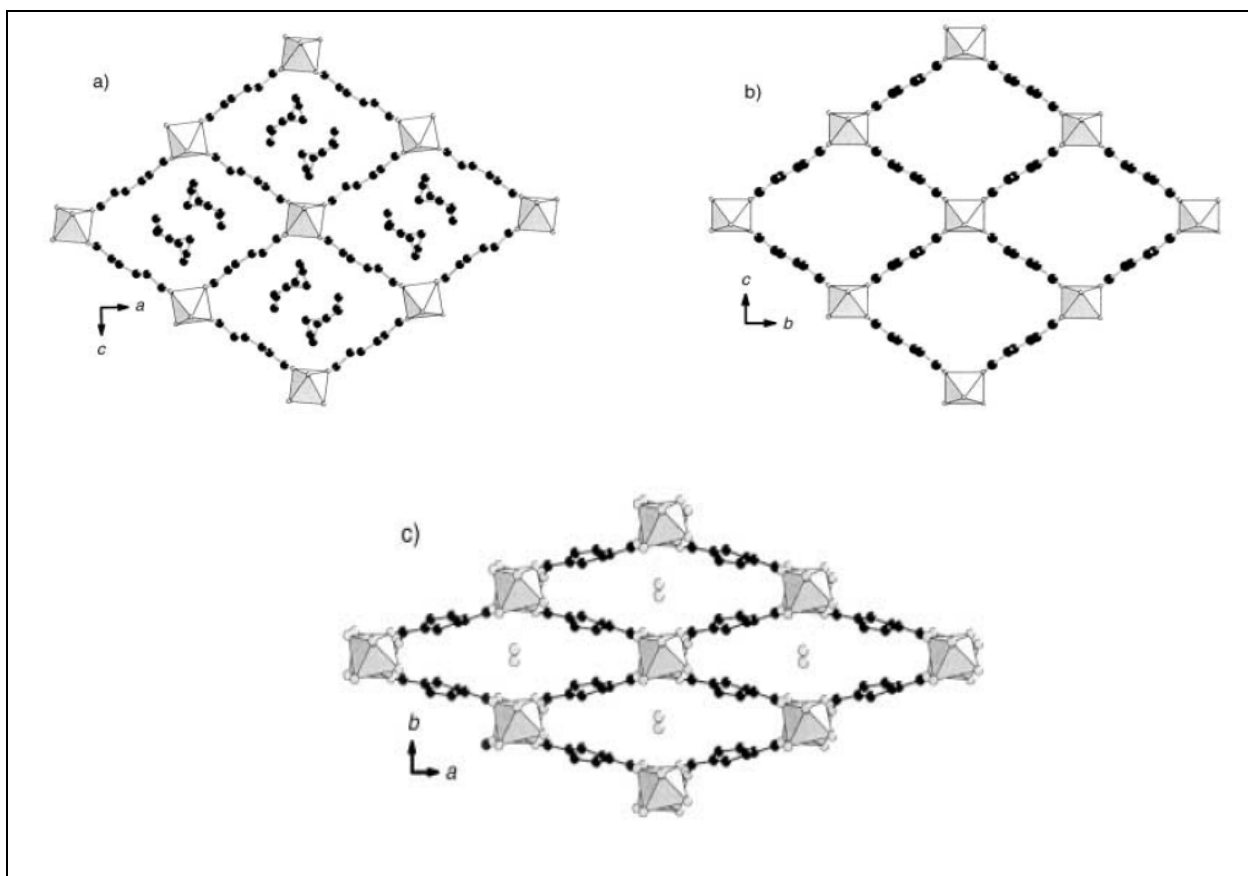


Figura 9. Estruturas do MIL-53. a) MIL-53as, poros ocupados por moléculas livres de ácido tereftálico. b) MIL-53ht, forma calcinada. c) MIL-53lt, moléculas de água localizadas nos poros. (Fonte: Fèrey, G., 2004).

Outra característica do MIL-53(Al) é a estabilidade estrutural em soluções aquosas com pH e temperaturas diferentes. Pesquisas recentes demonstram que MIL-53(Al) é altamente resistente à hidrólise, especialmente em meios neutros e ácidos. O MIL-53(Al) passa por uma transformação estrutural em soluções aquosas. No entanto, a estrutura mantém a sua cristalinidade e porosidade permanente, sem colapso estrutural. A boa estabilidade estrutural do MIL-53(Al) em soluções aquosas é bastante raro entre os MOFs, e pode ser atribuída à forte ligação química entre os átomos de alumínio e átomos de oxigênio dos ligantes tereftálicos. Além disso, a natureza hidrofóbica dos aromáticos pode repelir moléculas de água, impedindo o ataque às unidades $\text{AlO}_4(\text{OH})_2$ e, conseqüentemente, o colapso da estrutura. Como resultado, estas duas características combinadas contribuem para uma melhor estabilidade estrutural do MIL-53(Al) em soluções aquosas (HUANG, Y., 2012).

Em razão destas características do MIL-53(Al), diversos estudos têm sido realizados com estes materiais, especialmente na aplicação de adsorção de gases e misturas. Em Rodrigues A.E. e colaboradores, a capacidade de adsorção por separação do MIL-53(Al) foi testado para uma mistura de gases CO_2/CH_4 . Os testes de adsorção a 30°C em pressões de até 3,5 bar revelaram que o material adsorve $4,3 \text{ mol.kg}^{-1}$ de CO_2 em 3,5 bar. O estudo mostrou ainda que o MIL-

53(Al) apresenta alta seletividade de CO₂, com um fator de separação de 4,1 a 30°C, a pressões de 0,1-3,5 bar, mostrando assim ser promissor para o processo PSA (RODRIGUES,A.E., 2015). Já em Mota J.P.B. e colaboradores, foram realizados testes de adsorção para uma mistura de gases CO₂ / N₂. As medições de adsorção mostraram que o CO₂ é preferencialmente adsorvido frente ao N₂, indicando que o MIL-53(Al) pode ser potencialmente utilizado em processos de separação, tais como captura de carbono dos gases de combustão emitidos por usinas de energia alimentadas por combustíveis fósseis (MOTA,J.P.B., 2014). Em Musselmann I. H. e colaboradores., o MIL-53(Al) foi acrescentado à membrana Matrimid, onde o MIL-53/Matrimid apresentou valores mais elevados em comparação com a permeabilidade de Matrimid, bem como o aumento da seletividade entre CO₂/CH₄ (MUSSELMAN,I.H., 2014).

Devido às diversas características descritas, o MIL-53(Al) se apresenta como um bom candidato à captura de CO₂ e é foco de estudo neste trabalho. Baseado nisso, estudou-se a capacidade de adsorção do material, assim como sua síntese.

2- Objetivo

2.1- Objetivo geral

O trabalho teve como objetivo sintetizar, caracterizar e testar a capacidade de adsorção de estruturas metalorgânicas de alumínio a fim de obter processos de captura de CO₂ e separação gasosa mais econômica e com menor consumo energético.

2.2 - Objetivos específicos

Estudo da síntese (tipo solvotermal), caracterização e análises de adsorção do material metal-orgânico de alumínio, com o intuito de verificar se o mesmo é eficiente para captura de CO₂, visando assim atingir menor custo energético, econômico e ambiental.

3-Parte experimental

3.1- Reagentes

- Ácido Tereftálico 98% ; fabricante Aldrich. PM= 166,13.
- Nitrato de Alumínio nonahidratado (Al(NO₃)₃.9H₂O) 99% ; fabricante Acros Organics.
PM=375,13.

- Dimetilformamida 99% ; fabricante Vetec. PM= 73,09.

3.2- Caracterização dos materiais

3.2.1- Difração de Raio-X de pó

Para a análise de DRX foi utilizado um Difratorômetro de Raio-X Rigaku Miniflex II - Desktop X Ray Diffractometer, e a análise foi realizada na faixa de 5° - 40° , em ângulos 2θ , com velocidade de varredura de $2^{\circ} \text{ min}^{-1}$, no laboratório de tecnologias do hidrogênio (LABTECH), localizado na Escola de Química da UFRJ.

3.2.2- Espectroscopia no Infravermelho

A espectroscopia no Infravermelho foi realizada em um Espectrofotômetro no infravermelho Nicolet 6700 FT-IR, localizado no laboratório de catálise e química ambiental (LACQUA), pólo de Xistoquímica na UFRJ. As análises foram na região de 4000 cm^{-1} - 400 cm^{-1} , em pastilha de KBr, com 16 varreduras.

3.2.3-Análise Termogravimétrica

As análises termogravimétricas foram realizadas em um Termoanalisador Shimadzu TGA-50 Termogravimetric Analyzer, localizado no laboratório de catálise e química ambiental (LACQUA), pólo de Xistoquímica na UFRJ. As amostras foram analisadas até 700°C , com uma rampa de $5^{\circ}\text{C min}^{-1}$.

3.2.4-Análises de adsorção

Foram realizadas análises de adsorção de CO_2 e CH_4 em um Sistema volumétrico IMI (Intelligente Manometric Instrument Hiden Isochema) (Fig. 10 e 11), localizado no Laboratório de Catálise e Química Ambiental (LACQUA), pólo de Xistoquímica na UFRJ. Antes de cada análise foi realizado um pré-tratamento a 330°C por 20h, sob vácuo, nas amostras e, em seguida, feito isotermas de 20°C (temperatura ambiente) e 75°C , em triplicata.

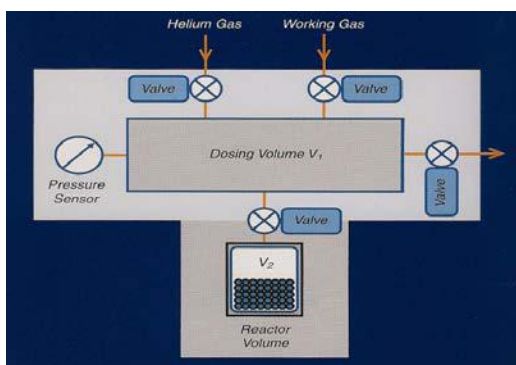


Figura 10. Sistema IMI.



Figura 11. IMI-Hiden Isochema.

O número de moles de gás, n , no sistema IMI de volume V , é dado pela lei dos gases reais dada pela equação 1.

$$n = \frac{pV}{ZRT} \quad (1)$$

Durante um ensaio de sorção, uma alíquota de gás é fornecida a partir do volume de dosagem, V_1 , para o reactor, V_2 , através da abertura de uma válvula de separação. Na ausência de adsorção, a queda instantânea da pressão inicial, p_1 , à pressão final, p_2 , é dada pela seguinte balanço molar dado pela equação 2.

$$\frac{p_1 V_1}{ZRT} = \frac{p_2 (V_1 + V_2)}{ZRT} \quad (2)$$

A queda de pressão além p_2 indica que a adsorção ocorreu. A quantidade de gás adsorvido, n , é calculada a partir da pressão de equilíbrio final, p_3 , como mostra a equação 3.

$$\Delta n = \frac{p_1 V_1}{ZRT} - \frac{p_3 (V_1 + V_2)}{ZRT} \quad (3)$$

3.3- Síntese do MIL-53(Al)

Foram realizadas dez sínteses utilizando como reagentes o ácido tereftálico - BDC - ($C_6H_4(COOH)_2$), nitrato de alumínio nonaidratado ($Al(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$) e água destilada. As sínteses foram realizadas em uma autoclave, obedecendo a proporção $1Al(NO_3)_3 \cdot 9H_2O : 0,5 BDC : 80 H_2O$, a $220^\circ C$ (FÈREY, G., 2004). O diferencial neste trabalho foi o estudo do tempo reacional, já que na literatura, a síntese do MIL-53(Al) somente é reportada em 72h. A tabela 1 descreve as sínteses no que se refere ao tempo de reação, rendimento, escala e formas de ativação. Para as cinco primeiras sínteses não foi feita a ativação devido à pequena quantidade de

material sintetizado, tendo com intuito somente o estudo da síntese. O material, assim que sintetizado e após a ativação, foi caracterizado por espectroscopia no infravermelho, análise termogravimétrica e difração de raio-X.

Tabela 1. Dados sobre as sínteses.

| Síntese | Tempo de reação | Rendimento | Escala | Ativação |
|---------|-----------------|------------|------------------|--------------------|
| 1 | 24h | 50,92% | 3,5 Al : 1,7 BDC | - |
| 2 | 48h | 51,86% | 3,5 Al : 1,7 BDC | - |
| 3 | 72h | 53,71% | 3,5 Al : 1,7 BDC | - |
| 4 | 24h | 54,40% | 15 Al : 7,5 BDC | - |
| 5 | 72h | 61,55% | 15 Al : 7,5 BDC | - |
| 6 | 72h | 56,84% | 44 Al : 22BDC | Aquecimento |
| 7 | 24h | 65,93% | 44 Al : 22BDC | Aquecimento |
| 8 | 24h | 57,60% | 44 Al : 22 BDC | *DMF / aquecimento |
| 9 | 72h | 55,07% | 44 Al : 22 BDC | *DMF / aquecimento |
| 10 | 24h | 60,00% | 62 Al : 31 BDC | *DMF / aquecimento |

*DMF- Dimetilformamida

3.4-Ativação do MIL-53(Al)

As ativações foram realizadas a partir da síntese 6. Para as sínteses 6 e 7 foram feitas a ativação somente por aquecimento, a 300°C por 24h. Nas sínteses 8, 9 e 10 foram realizados os dois métodos de ativação: a) somente aquecimento e b) utilizando solvente dimetilformamida e posterior aquecimento a 280°C. Na ativação com solvente, um grama das sínteses 8 e 9 foi imerso em 25 ml de DMF, em uma autoclave de 50 ml, a 150°C. O produto das sínteses 8 e 9 foi recuperado por filtração a vácuo e posteriormente calcinado a 280°C. Para a síntese 10 foi realizado o mesmo procedimento, porém com três gramas do material imersos em 75 ml de solvente, em uma autoclave de 125 ml (GUMMA,S., 2013). A ativação por aquecimento, que somente é relatada por Fèrey e colaboradores, foi realizada a 300°C por 72h para as sínteses 8, 9 e 10. (FÈREY,G., 2004)

3.5- Análises de adsorção

Foram realizadas análises de adsorção de CO₂ e CH₄ para as sínteses 8 e 9 até 30 bar. Antes das análises, a amostra passou por um pré tratamento a 330°C por 20h, sob vácuo. Foram realizadas duas isotermas: a 20°C (temperatura ambiente) e a 75°C, em triplicata, para cada tipo de ativação. As adsorções a 75°C são inéditas na literatura de 0 até 30 bar, e têm como vantagem estudar a capacidade de adsorção do material em uma temperatura mais próxima do cenário industrial.

4-Resultados e Discussão

4.1- Síntese

Todas as sínteses, reportadas por Férey, G. e demais autores, são realizadas em 72h. Porém, neste trabalho, variou-se o tempo reacional com o intuito de estudar e obter o menor consumo energético, mantendo-se a temperatura de síntese de 220°C. De início, as sínteses 1,2 e 3 foram realizadas em 24h, 48h e 72h, respectivamente.

Todas as sínteses foram caracterizadas por Difração de Raios-X de pó, Infravermelho e Análise Termogravimétrica, e os espectros foram comparados com os encontrados em Férey, G. (FÈREY,G., 2004). As figuras 12, 13 e 14 mostram os difratogramas, os espectros no infravermelho e as curvas termogravimétricas, respectivamente.

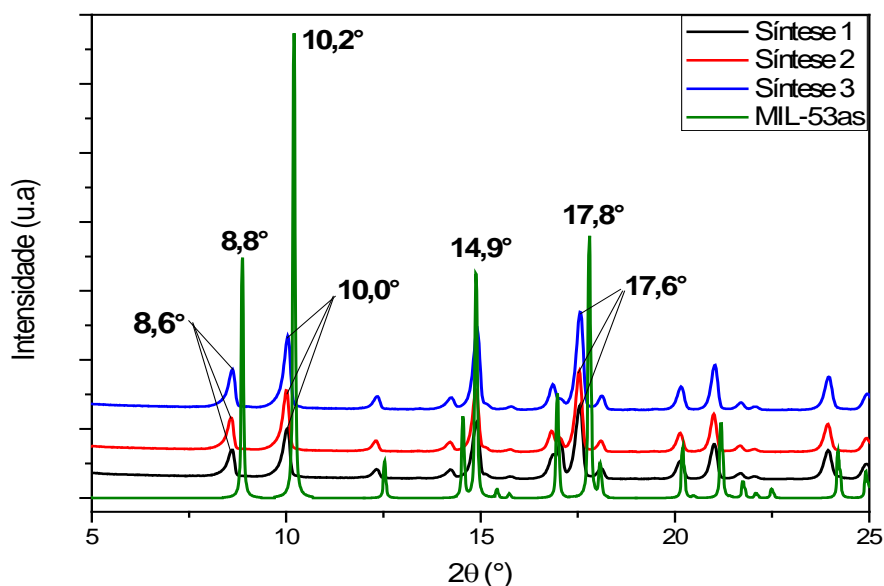


Figura 12. Difratogramas da síntese 1(24h), síntese 2(48h), síntese 3(72h) e MIL-53as.

As análises de difração de raio-X de pó dos materiais sintetizados, apresentam picos mais intensos na faixa de 9°, 10°, 15°, 18°, nos difratogramas das três sínteses, sendo concordantes com os picos encontrados para o MIL-53as (FÈREY,G., 2004). Isso mostra, a princípio, que o material sintetizado apresentou estrutura cristalina esperada para o MIL-53(Al), nas três sínteses sintetizadas em tempos distintos.

Assim que sintetizado, o MOF apresenta em seus poros ligantes residuais (Ácido Tereftálico) que, por meio das análises na região do infravermelho, podem ser comprovados pela banda em 1705cm^{-1} , que representa o estiramento carboxilato do ligante não coordenado

(carboxilato livre). As bandas 1600 cm^{-1} e 1514 cm^{-1} ; 1430 cm^{-1} e 1414 cm^{-1} podem ser atribuídas aos estiramentos assimétrico e simétrico, respectivamente, de $-\text{CO}_2$ (Fig.13). Esses valores são consistentes com a presença de grupos carboxilatos coordenados.

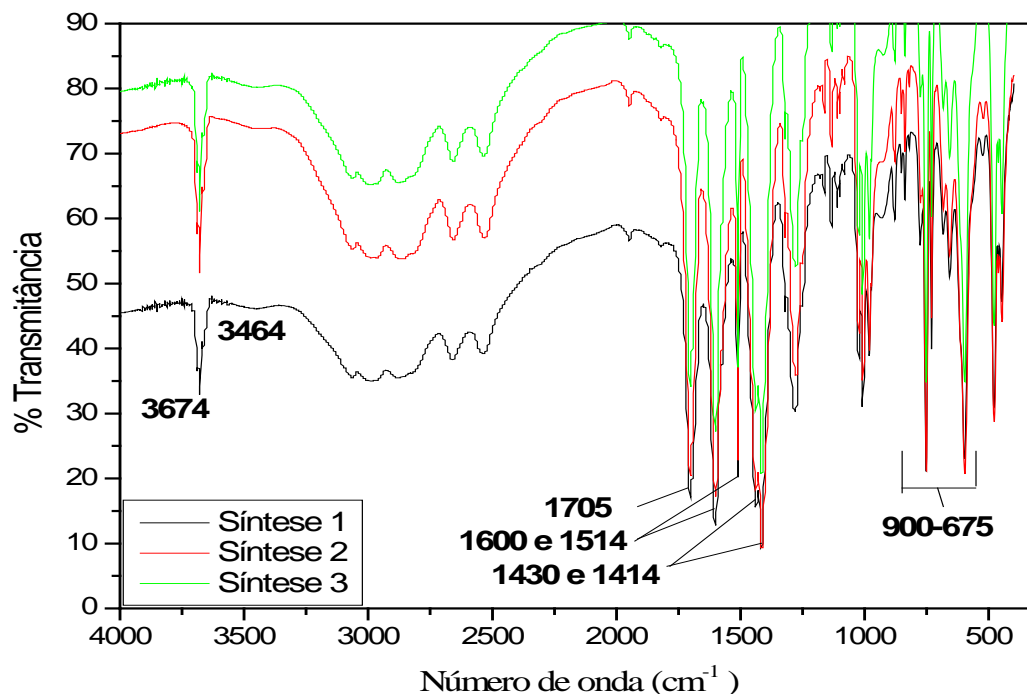


Figura 13. Espectros no Infravermelho na região de 4000 cm^{-1} a 400 cm^{-1} das sínteses 1(24h), síntese 2(48h) e síntese 3(72h).

Além das bandas citadas, têm-se também bandas em $900 - 675\text{ cm}^{-1}$ que indicam deformação angular, δ , de C-H aromático, comprovando a presença de anel aromático. (NAKAMOTO, K.)

As bandas encontradas foram comparadas com as descritas em Fèrey G. e colaboradores. As bandas observadas e suas respectivas atribuições estão explicitadas na tabela 2. (FÈREY, G., 2004)

Tabela 2. Principais Bandas observadas nos espectros no infravermelho do MIL-53(Al).

| Banda (cm^{-1}) | Atribuição |
|----------------------------|------------------------------|
| 3674 | vOH (ligante ponte) |
| 3464 | vOH (H_2O) |
| 1705 | vCOOH (livre) |
| 1600 e 1514 | vas $-\text{CO}_2$ |
| 1430 e 1414 | vs $-\text{CO}_2$ |
| 900-675 | $\delta\text{C-H}$ aromático |

Em Fèrey e colaboradores, o MIL-53as apresenta bandas em 1604 cm^{-1} e 1503 cm^{-1} , 1435 cm^{-1} e 1414 cm^{-1} , que são atribuídas aos estiramentos assimétrico e simétrico, respectivamente, de $-\text{CO}_2$, compatíveis com as observadas nos espectros das sínteses 1,2 e 3. (FÈREY,G., 2004). Assim, as análises dos espectros no infravermelho confirmam as bandas encontradas em Fèrey G. et.al, a coordenação do ligante ao metal e a presença de ligantes residuais; além de reafirmar que as sínteses realizadas em tempos diferentes não apresentam discordâncias entre si.

Concluindo, para as sínteses 1,2 e 3, tem-se as curvas termogravimétricas apresentadas na figura 14. Na figura 15 tem-se a curva termogravimétrica do MIL-53(Al)as, encontrado em Fèrey G. e colaboradores(FÈREY, G., 2004).O material apresentou quatro perdas de massa, como indica a tabela 3. Essa análise confirma a presença de ligantes residuais nos poros, assim como, a temperatura em que o material é degradado.

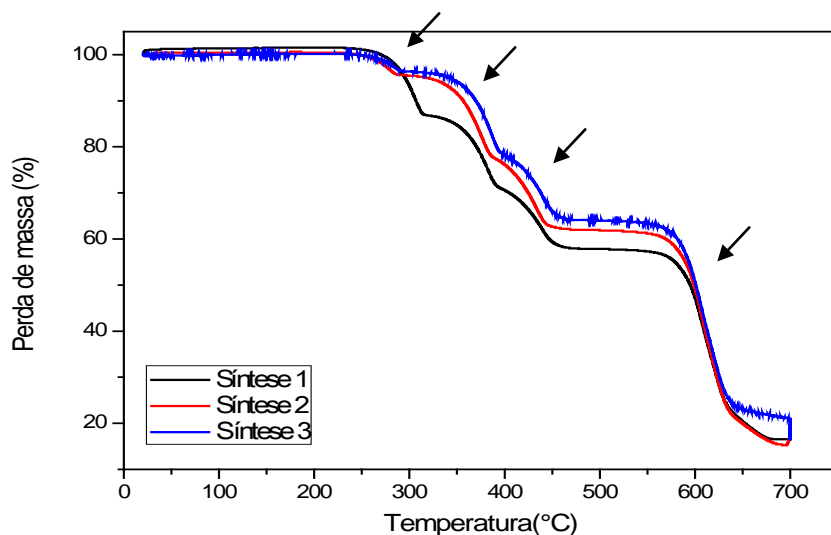


Figura 14. Curvas termogravimétricas da síntese 1(24h), síntese 2(48h) e síntese 3(72h).

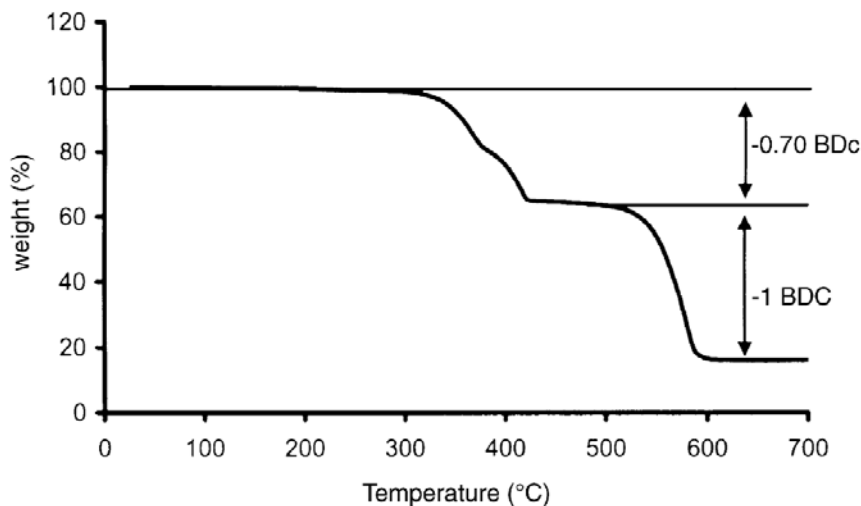


Figura 15. Curva termogravimétrica do MIL-53as encontrado em Fèrey G.

Pode-se observar, inicialmente, que o perfil da curva Termogravimétrica da síntese 1 é destoante das outras duas curvas na faixa de temperatura de 300°C - 600°C. As temperaturas das perdas de massa também foram comparadas com relatado por Fèrey G. e colaboradores (Fèrey,G., 2004). As perdas de massa, com suas respectivas temperaturas e porcentagem, encontram-se na tabela abaixo.

Tabela 3. Perdas de massa das sínteses 1,2 e 3.

| Sínteses | %massa | Faixa de temperatura | Perdas |
|-----------------|---------------|-----------------------------|----------------------------------|
| 1 | 14,1% | 259°C – 318°C | H ₂ O + ligante livre |
| | 15,1% | 337°C – 395°C | Ligante livre |
| | 12,8% | 397°C – 468°C | Ligante livre |
| | 35,7% | 559°C – 642°C | Decomposição do MIL-53(Al) |
| 2 | 4,5% | 238°C – 291°C | H ₂ O + ligante livre |
| | 16,2% | 332°C – 390°C | Ligante livre |
| | 14,5% | 392°C – 452°C | Ligante livre |
| | 40,1% | 553°C – 647°C | Decomposição do MIL-53(Al) |
| 3 | 3,3% | 253°C – 296°C | H ₂ O + ligante livre |
| | 16,8% | 340°C – 400°C | Ligante livre |
| | 13,7% | 402°C – 473°C | Ligante livre |
| | 39,5% | 560°C – 645°C | Decomposição do MIL-53(Al) |

As curvas Termogravimétricas dos materiais sintetizados apresentam um perfil análogo ao MIL-53as (FÈREY, G. 2004). Porém, observa-se que a síntese 2 e 3 apresentam percentuais de perdas similares, e a síntese 1 se mostra destoante devido à primeira perda de massa ser maior, sendo de até 14 %, enquanto as sínteses 2 e 3 apresentam perdas de 4% e 3%, respectivamente. A primeira perda de massa pode ser atribuída à água contida na estrutura do MIL-53(Al), junto ainda com ligantes residuais. Já as duas perdas seguintes, em aproximadamente 330°C, são associadas somente à perda de ligantes residuais. E em aproximadamente 550°C, tem-se a decomposição do material, mostrando assim a alta estabilidade térmica do MIL-53(Al) retratada nas três sínteses.

As análises referentes às sínteses 1,2 e 3 nos mostrou que o MIL-53(Al) pode ser sintetizado em uma temperatura inferior à retratada na literatura, de 72h. Baseando-se nisso, foram realizadas duas novas sínteses, em maior escala (15 Al: 7,5 BDC), na autoclave de 50 ml, a 220°C. A síntese 4, feita em 24h, e a síntese 5, em 72h, foram comparadas com as já sintetizadas em mesmo tempo reacional (sínteses 1 e 3). Assim pode-se comparar e verificar se, aumentando a escala, foi obtido o mesmo material, assim como reafirmar o menor tempo reacional, implicando em menor gasto energético A figura 16 mostra os difratogramas, referentes às sínteses 1, 3, 4 e 5 para nível de comparação.

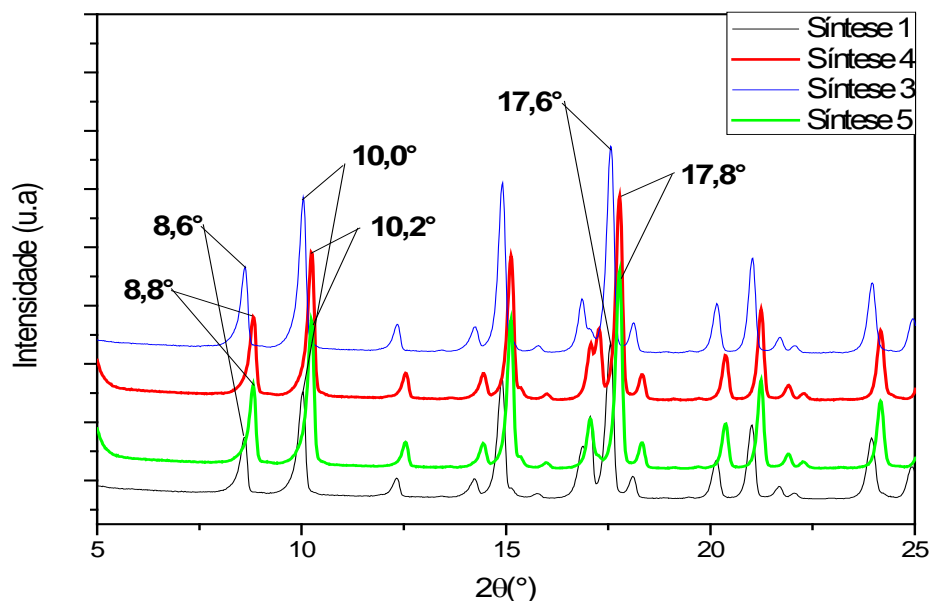


Figura 16. Difratomogramas das sínteses 1, 4(24h) e 3, 5(72h).

Observa-se nos difratogramas que os picos mais intensos na faixa de 9°, 10°, 15° e 18° foram reproduzidos para a síntese 4 e 5, apresentando um deslocamento de 0,2° apenas, que não é considerável para afirmar que houve alguma mudança na estrutura. Podemos indicar, com isso, que a estrutura cristalina foi reproduzida, em maior escala, sendo compatível como MIL-53(Al)as, já relatado (FÈREY, G., 2004).

Nas análises por espectroscopia no infravermelho, as bandas observadas nos espectros obtidos foram comparadas, como mostradas na tabela 4

Tabela 4. Bandas encontradas no Infravermelho das sínteses 1,4(24h) e 3,5(72h).

| Sínteses | Banda (cm ⁻¹) | Atribuição |
|----------|---------------------------|----------------------------|
| 1 | 3674 | vOH (ligante ponte) |
| | 1705 | vCOOH (livre) |
| | 1600 e 1514 | vas -CO ₂ |
| | 1430 e 1414 | vs -CO ₂ |
| 3 | 3674 | vOH (ligante ponte) |
| | 1705 | vCOOH (livre) |
| | 1600 e 1514 | vas -CO ₂ |
| | 1430 e 1414 | vs -CO ₂ |
| 4 | 3673 | vOH (ligante ponte) |
| | 1698 | vCOOH (livre) |
| | 1598 e 1503 | vas -CO₂ |
| | 1433 e 1412 | vs -CO₂ |
| 5 | 3677 | vOH (ligante ponte) |
| | 1703 | vCOOH (livre) |
| | 1600 e 1509 | vas -CO₂ |
| | 1436 e 1416 | vs -CO₂ |

Como se pode observar, as bandas encontradas para as sínteses 4 e 5 possuem deslocamentos menores que 10 cm^{-1} , em comparação às encontradas para as sínteses realizadas anteriormente, não sendo significativos. Isto comprova, a princípio, que o MIL-53(Al) obtido, em maior escala, não apresenta diferenças na sua estrutura nos tempos reacionais de 24h e 72h.

As análises Termogravimétricas, realizadas para as sínteses 4 e 5, também foram comparadas com as sínteses 1 e 3 como mostra a figura 17.

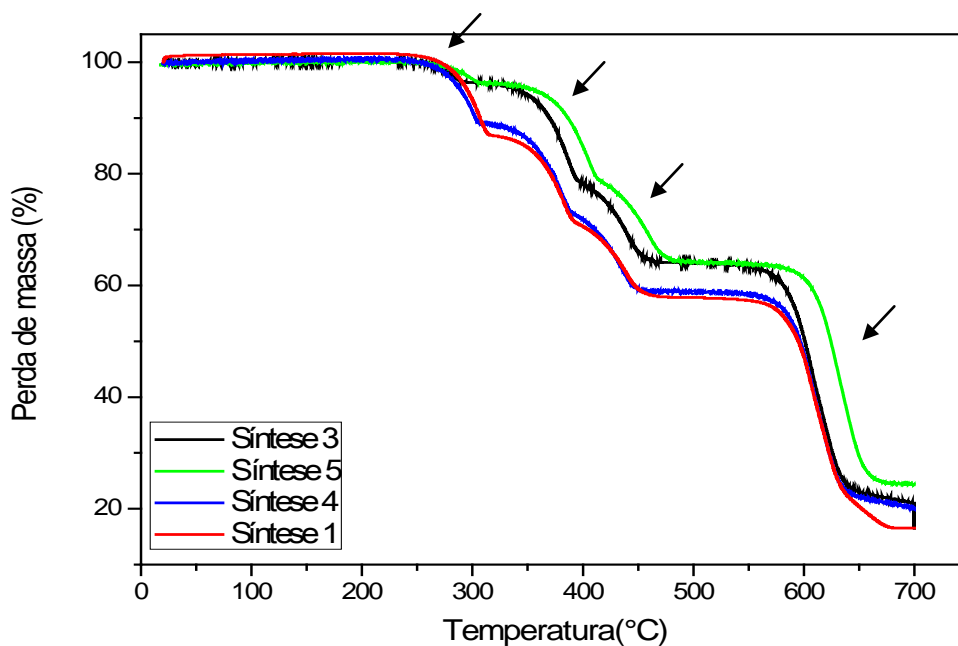


Figura 17. Curvas Termogravimétricas das sínteses 1, 4(24h) e 3, 5(72h).

Nas curvas termogravimétricas é possível observar a repetição do perfil nas sínteses realizadas em 24h e 72h. As curvas 1 e 4, assim como as curvas 3 e 5, apresentam perfil análogo, indicando que as respectivas perdas de água e de ligantes residuais, assim como a decomposição do MIL-53(Al), permaneceram inalteradas. As análises realizadas, portanto, são condizentes entre si e mostram que o MIL-53(Al) foi reproduzido em maior escala.

As sínteses 6,7,8 e 9 foram feitas em escala maior ainda (44 Al : 22 BDC), assim como a síntese 10 (62 Al : 31 BDC). Todas reproduziram os perfis apresentados anteriormente em todas as análises. Os Difratoграмas correspondentes a todas as sínteses realizadas em 24h foram comparados e encontram-se na figura 18.

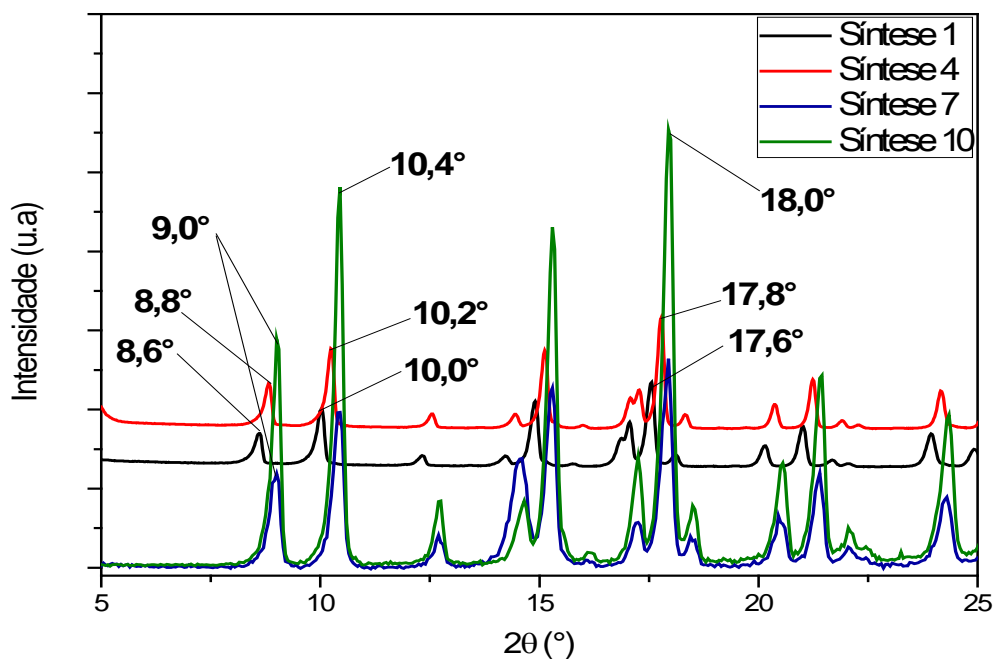


Figura 18. Difratogramas das sínteses 1,4,7 e 10 (24h).

Os difratogramas das sínteses realizadas em 24h estão concordantes entre si e com o MIL-53(Al)as reportando em Fèrey, sintetizado em 72h, onde o mesmo apresenta picos em $8,8^\circ$, $10,2^\circ$, $14,9^\circ$, $17,8^\circ$, especificamente (FÈREY,G., 2004). Além do DRX, as análises no Infravermelho e as curvas termogravimétricas também reafirmam que o MIL-53(Al) foi reproduzido. Isso mostra que foi possível sintetizar o MIL-53(Al) em maior escala e com um menor tempo reacional.

4.2- Ativação

O processo de ativação de MOFs consiste na remoção dos ligantes residuais localizados nos poros do material. Este processo é o mais importante e irá conferir ao material maior área específica para adsorção. Gumma S. e Walton K. relatam o uso de solvente Dimetilformamida na ativação do MIL-53(Al) (GUMMA,S., 2013 e WALTON,K., 2015). Já Fèrey G. e Huang Y. relatam a ativação somente por aquecimento. (FÈREY,G., 2004 e HUANG,Y., 2012). Neste trabalho, foram testados os dois tipos de ativação (com e sem solvente). Com o intuito de tornar o processo mais verde, estudou-se a possibilidade de obtermos a mesma capacidade de adsorção para o MIL-53(Al), sem o uso de solvente na ativação.

Nas cinco primeiras sínteses não foram feitas ativações, variou-se apenas a escala e os tempos reacionais, com intuito de verificar se a síntese seria reproduzida. As sínteses 6 e 7 foram

ativadas somente pelo método de aquecimento, onde o MIL-53(Al) foi aquecido a 300°C em 24h. Em Fèrey G. essa ativação é realizada a 330°C por 72h (FÈREY,G., 2004). Entretanto, o forno utilizado em nosso trabalho, atinge apenas a temperatura de 300°C. Já o tempo também foi reduzido, porém com intuito de verificar se seria possível ativar o material em menor tempo, e assim diminuir o custo energético do processo, como foi verificado anteriormente nas sínteses.

Os difratogramas das sínteses 6 e 7, após ativação, foram comparadas aos difratogramas do MIL-53lt (estrutura com moléculas de água nos poros), relatado na literatura por Fèrey G. (FÈREY,G., 2004).

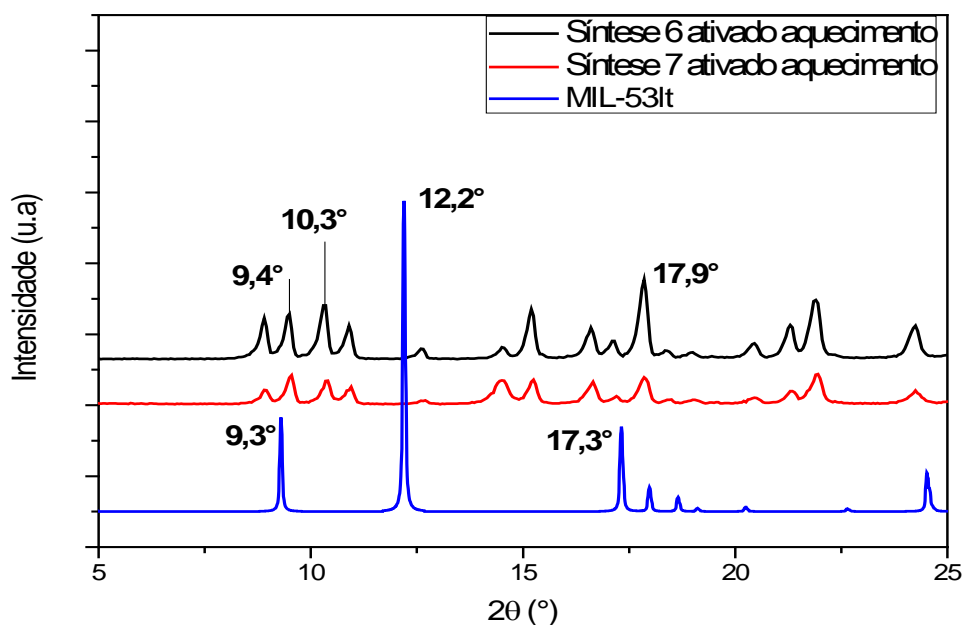


Figura 19. Difratogramas das sínteses 6 e 7, após aquecimento; e MIL-53lt.

Pode-se observar, através dos difratogramas, que a estrutura do MIL-53 (Al) sofreu alterações com o aquecimento, apresentando picos adicionais e não concordantes com o MIL-53lt. Para esclarecer o que ocorreu, foram analisados também o espectro na região de Infravermelho e as curvas termogravimétricas.

As figuras 20 e 21 comparam o infravermelho das sínteses 6 e 7, antes e após aquecimento, onde foi possível analisar as bandas e concluir a respeito dos ligantes nos poros do material.

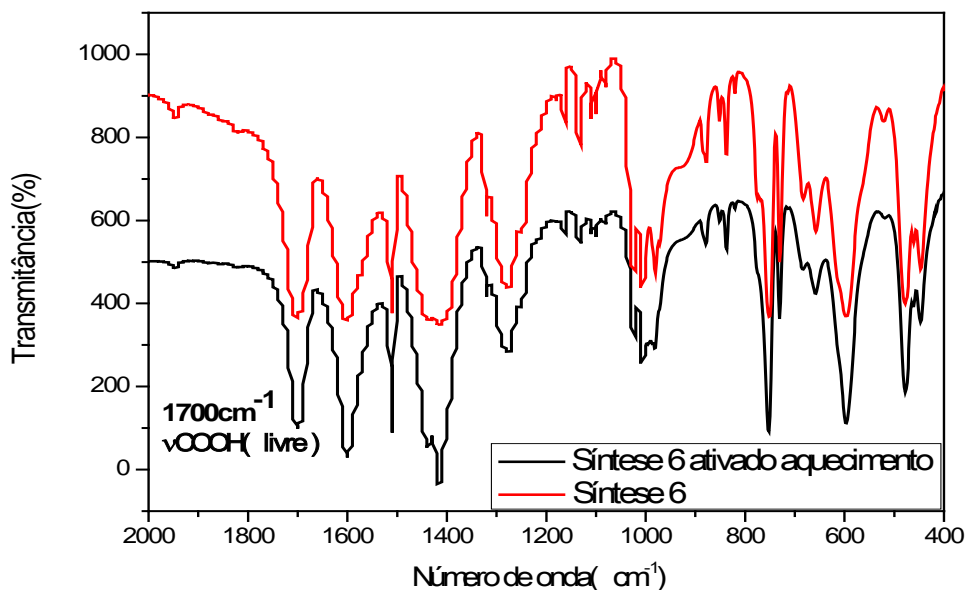


Figura 20. Espectros na região do Infravermelho na região de 2000 cm^{-1} – 400 cm^{-1} da síntese 6, antes e após aquecimento.

Os espectros no infravermelho referentes à síntese 6 mostram que não há diferenças antes e após o aquecimento. A banda em 1700 cm^{-1} permanece, indicando a presença de carboxilato livre, significando que ainda há ligantes residuais no material.

O mesmo pode ser concluído para a síntese 7, onde não se observa diferenças entre os espectros, e a banda em 1700 cm^{-1} ainda permanece. Por meio dessas análises, pode-se observar que o aquecimento por 24h não foi eficiente para remoção total dos ligantes residuais nos poros.

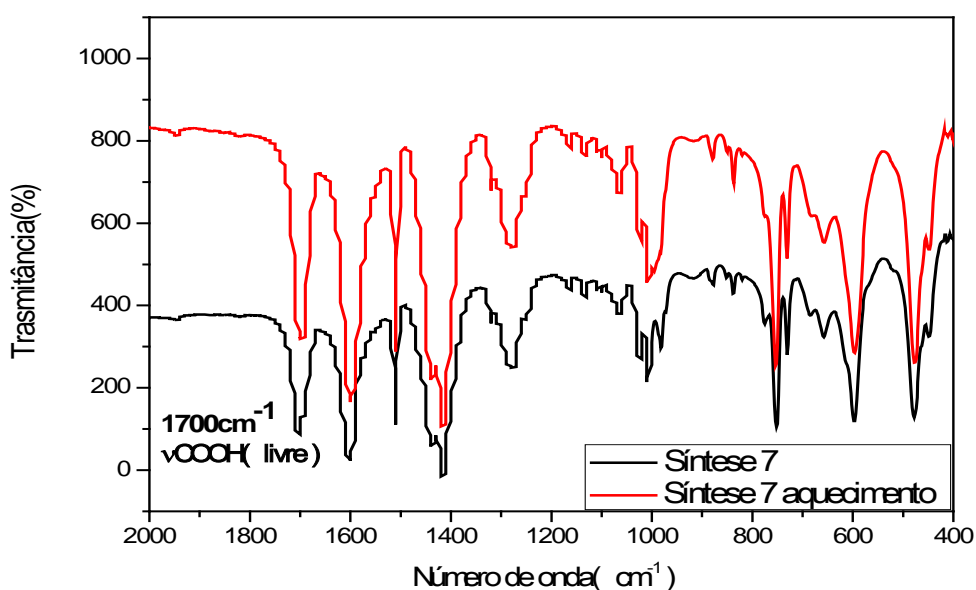


Figura 21. Espectros na região do Infravermelho da síntese 7, antes e após aquecimento.

As curvas termogravimétricas das sínteses 6 e 7 são apresentadas na figura 22, e através delas pode-se observar ainda perdas de massa por volta de 300°C, caracterizando a presença dos ligantes residuais.

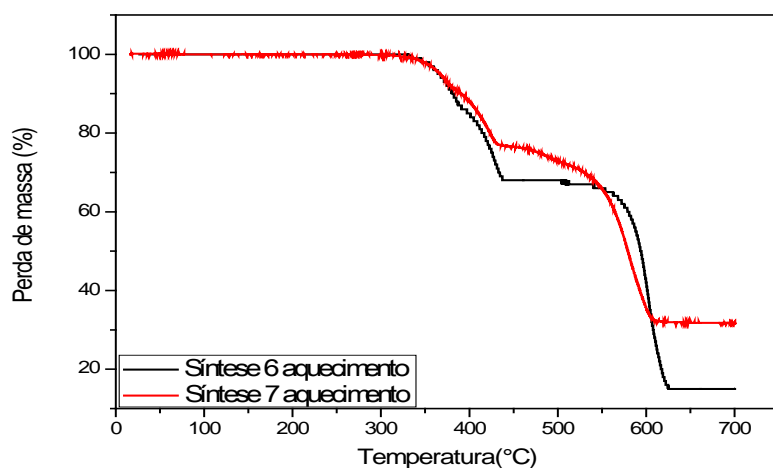


Figura 22. Curvas Termogravimétricas da síntese 6 e síntese 7, após aquecimento.

As curvas confirmam a presença de grande quantidade de ligantes residuais nos poros, indicando que a ativação apenas em 24h não foi eficiente.

As sínteses 8, 9 e 10 foram ativadas pelos dois métodos: somente aquecimento e utilizando-se dimetilformamida. Porém, na ativação por aquecimento, o material foi mantido a 300°C por 72h, como relatado em Fèrey G., já que o realizado por 24h, não foi eficiente.

Foram realizadas análises de DRX, IV e TGA, que comparadas, puderam esclarecer se a ativação do material foi eficiente. Primeiro, comparou-se as análises das três sínteses ativadas com DMF (figuras 23, 24 e 25).

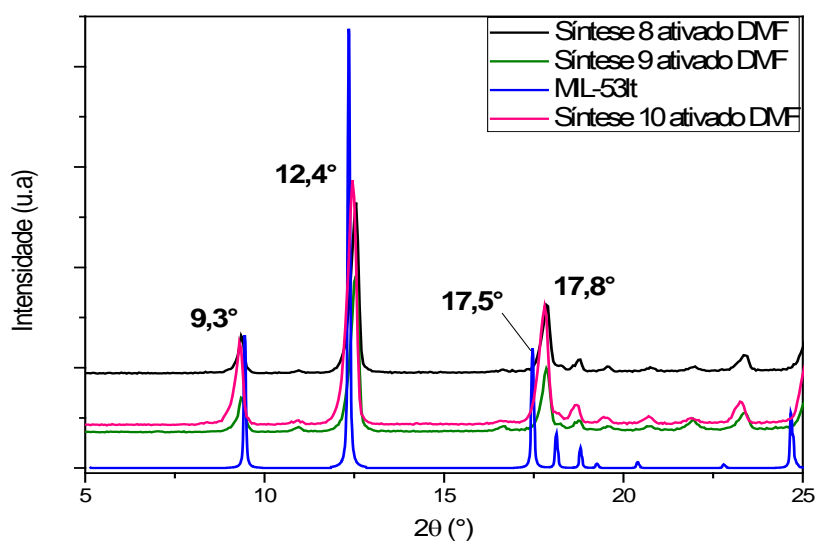


Figura 23. Difratogramas das sínteses 8,9 e 10, após ativação com DMF; e MIL-53t(estrutura com água nos poros).

Os Difractogramas das sínteses 8, 9 e 10 apresentam picos coincidentes em 9° , 12° e 18° com o MIL-53lt, mostrando, inicialmente, que a ativação foi realizada, retirando os ligantes residuais dos poros. Para uma análise mais detalhada, foram comparados os espectros na região do infravermelho antes e após ativação.

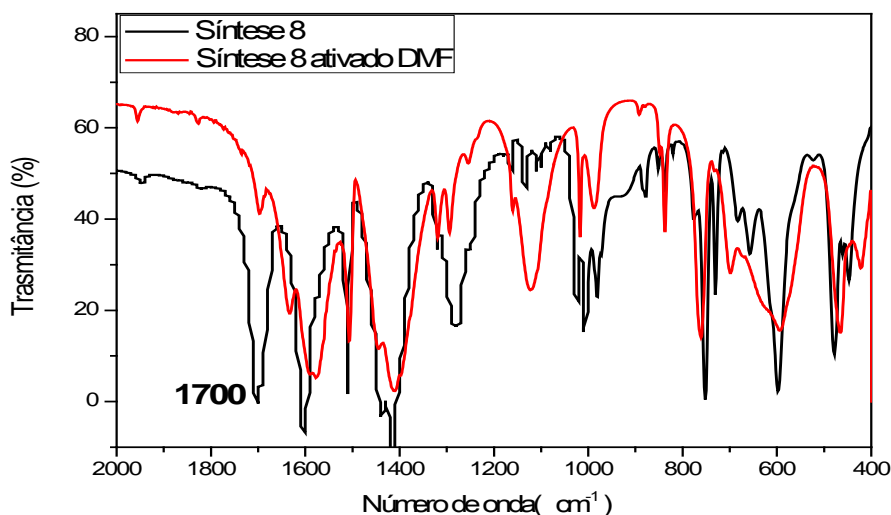


Figura 24. Espectros no Infravermelho na região de 2000cm^{-1} – 400cm^{-1} da síntese 8, antes e após ativação com DMF.

Através das análises de IV da síntese 8, pode-se observar a diminuição da intensidade da banda em 1700cm^{-1} , que caracteriza a presença de ligantes residuais. Isso indica que os ligantes foram removidos dos poros com a ativação. O mesmo foi observado no IV das sínteses 9 e 10.

Concluindo, as curvas termogravimétricas das sínteses 8, 9 e 10 foram analisadas e comparadas, como mostra a figura 25.

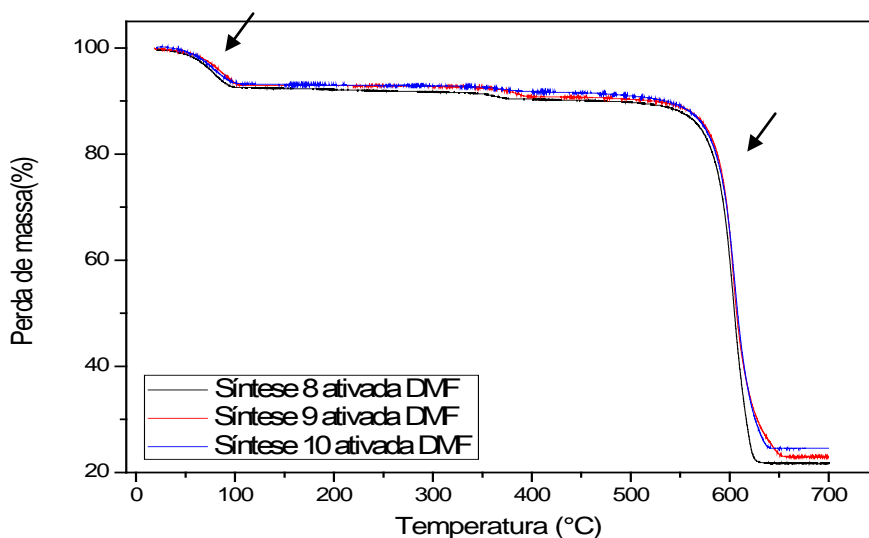


Figura 25. Curvas Termogravimétricas das sínteses 8, 9 e 10, após ativação com DMF.

As curvas termogravimétricas indicam a ausência da perda de massa por volta de 330°C, característica da degradação dos ligantes residuais, localizados nos poros. Somente foram observadas duas perdas de massa significativas: por volta de 50°C, correspondente à água, e em 550°C, correspondente à degradação do MIL-53(Al). Com isso, as análises comprovam que o MIL-53(Al) foi propriamente ativado, não apresentando mais ligantes residuais em seus poros.

Na ativação por aquecimento, as análises foram comparadas e analisadas com o mesmo intuito. As análises de DRX, assim como as curvas termogravimétricas das sínteses 8, 9 e 10, ativadas por aquecimento, são apresentadas nas figuras 26 e 27:

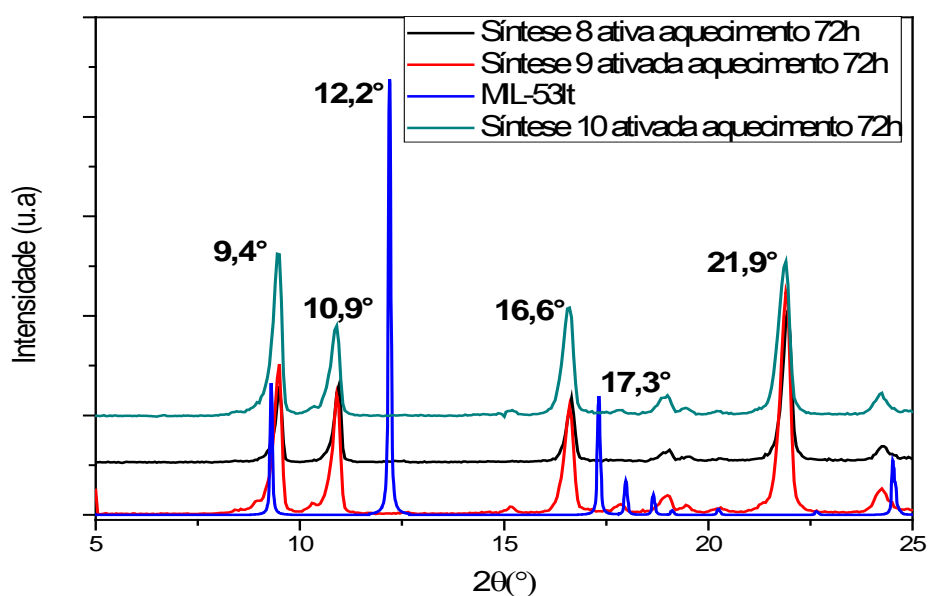


Figura 26. Difratogramas das síntese 8,9 e 10, após ativação com aquecimento; MIL-53lt(estrutura com água nos poros).

Os difratogramas das sínteses 8, 9 e 10 indicam somente um pico concordante com o MIL-53lt, em 9°, e outros em 11° e 16° e 22°.

Foram analisadas também as curvas termogravimétricas que indicaram também a presença de ligantes residuais na estrutura. As análises das sínteses, após aquecimento, encontram-se na figura 27.

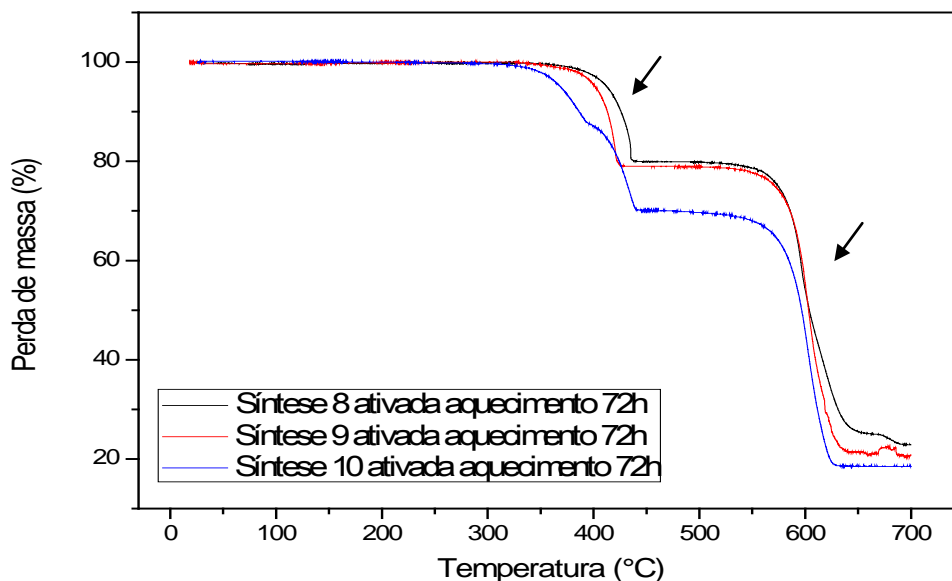


Figura 27. Curvas termogravimétricas das sínteses 8,9 e 10, após aquecimento por 72h.

As três curvas ainda indicam perda de massa acima de 300°C, caracterizando ligantes residuais ainda contidos nos poros, porém a síntese 10, sendo realizada em maior escala, apresenta maior perda de massa, característica dos ligantes residuais. Logo, a ativação a 300°C não foi suficiente para retirar totalmente os ligantes residuais, que, como mostrado nas análises termogravimétricas, são degradados em temperatura maior de 300°C.

De acordo com as análises das sínteses 8, 9 e 10, conclui-se que a ativação com DMF efetiva, retirando totalmente os ligantes residuais dos poros do MIL-53(Al). Já a ativação somente por aquecimento a 300°C por 72h, embora seja mais efetiva do que a realizada em 24h, ainda não foi suficiente para desocupar totalmente os poros do MIL-53(Al). Como o forno disponível atinge temperatura máxima de 300°C, não foi possível realizar a ativação por aquecimento em maiores temperaturas.

Baseado nos resultados das análises, conclui-se que a ativação mais eficiente foi a com DMF, enquanto que, a com aquecimento, ainda apresentou ligantes residuais nos poros. Não sendo possível fazer a ativação por aquecimento em maiores temperaturas devido ao forno, o pré- tratamento, antes das análises de adsorção, foi feito a 330°C por 20h, sob vácuo, com intuito de retirar os ligantes ainda contidos nos poros do MIL-53(Al), ativado por aquecimento.

4.3- Análises de adsorção

As análises de adsorção foram realizadas somente para as sínteses 8 e 9, com intuito de comparar os tipos de ativações, assim como tempo de reação. As análises, realizadas em triplicata, tiveram as quantidades adsorvidas reproduzidas. Os resultados das isotermas de CO₂ e CH₄, a 20°C e a 75°C, das sínteses e suas respectivas ativações, encontram-se nas figuras 28 e 29.

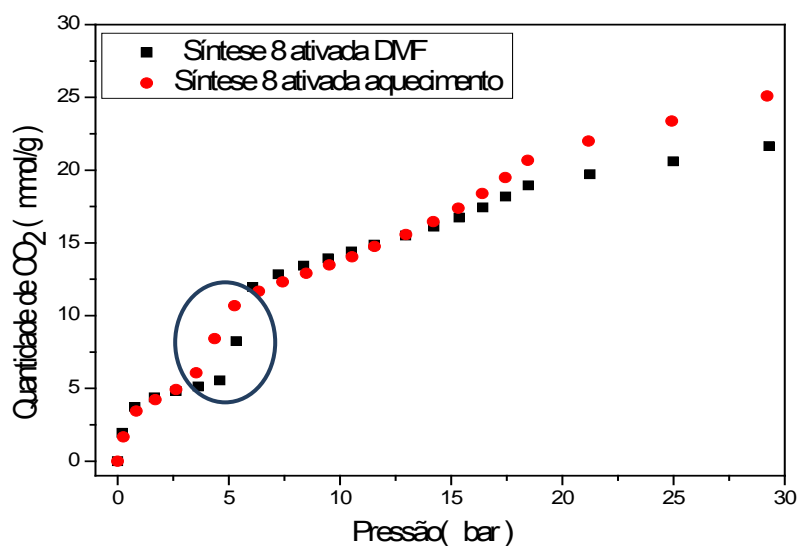


Figura 28. Isotermas de adsorção de CO₂, realizadas a 20°C, na síntese 8, ativada com DMF e aquecimento.

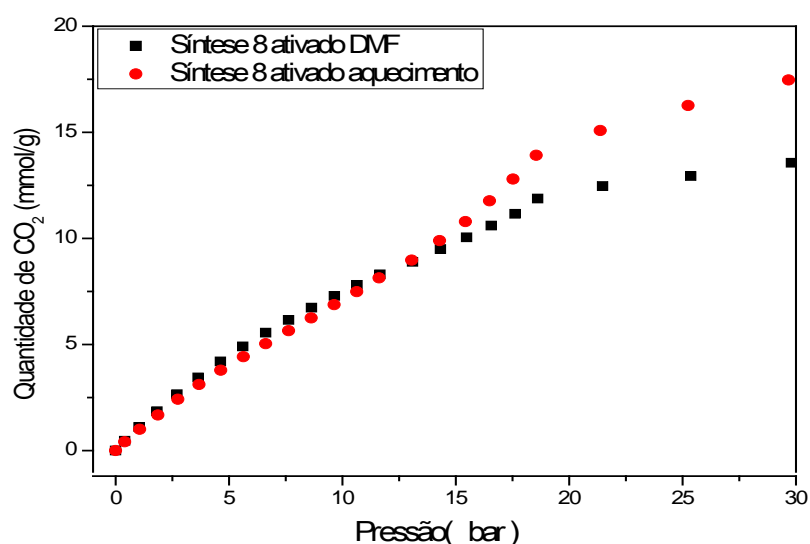


Figura 29. Isotermas de adsorção de CO₂, realizadas a 75°C, na síntese 8, ativada com DMF e aquecimento.

As isotermas de CO₂ acima correspondem à síntese realizada em 24h. Primeiramente, analisando os tipos de ativação observa-se, que até 15 bar, obtivemos adsorções similares do MIL-53(Al). Porém, acima de 15 bar, o material ativado com DMF adsorve mais. É possível notar ainda que as adsorções a 20°C são maiores que a 75°C.

De acordo com Walton K., a isoterma que o MIL-53(Al) descreve para o CO₂, a 20°C, até 15 bar, é do tipo IV, com grande histerese, característica do efeito de respiração. As conformações que o material assume devido ao “efeito de respiração” (página 22) refletem no tipo de isoterma apresentado. Na região de 1-5 bar, o MIL-53(Al) está presente na forma conhecida como “narrow pore” (poro estreito) - apresentada nesse trabalho como sendo MIL-53lt – onde é incapaz de ter adsorção significativa, como observado (Fig.28). Com o aumento da pressão, o MIL-53(Al) passa para a forma “large pore” (poro grande), apresentando maior capacidade de adsorção (Fig.30). (WALTON,K., 2015)

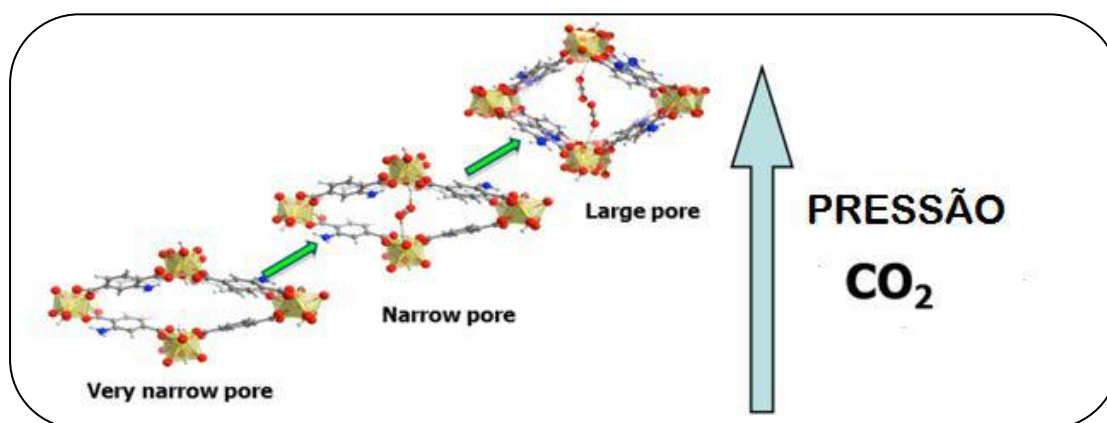


Figura 30. Diferentes conformações do MIL-53(Al) de acordo com a pressão de CO₂.

Porém, esse comportamento é observado somente para o MIL-53(Al) ativado com DMF. O material ativado somente com aquecimento apresenta um ligeiro aumento na capacidade de adsorção na região de 1-5 bar (sinalizado pelo círculo azul – Fig.28). Essa pequena diferença pode ser explicada por moléculas de ligantes residuais ainda contidas nos poros, após a ativação. Essas moléculas favoreceram uma maior abertura dos poros do MIL-53(Al), o que não aconteceu quando ativado com DMF - onde o material apresentou em seus poros apenas moléculas de água - resultando na conformação MIL-53lt. Quando essas moléculas foram retiradas no pré-tratamento, sob vácuo, o MIL-53, ativado com aquecimento, apresentava poros ligeiramente mais abertos do que o mesmo material ativado com DMF, favorecendo a adsorção.

As isotermas de CO₂, a 75°C, são classificadas como sendo do tipo I, até 15 bar, e não é observada as conformações graduais na estrutura (efeito de respiração), que pode ser devido a alta temperatura.

As isotermas de CH_4 da síntese 8, a 20°C e 75°C , para os dois tipos de ativação, encontram-se abaixo representadas nas figuras 31 e 32.

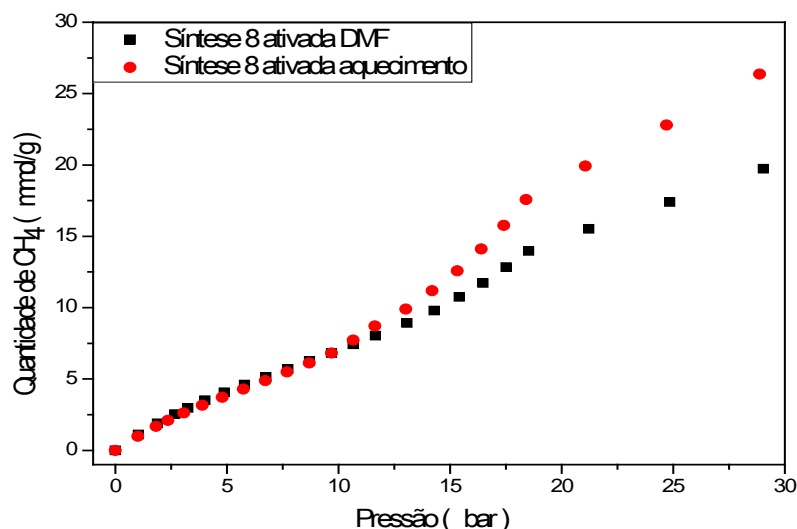


Figura 31. Isotermas de adsorção de CH_4 , realizadas a 20°C , na síntese 8, ativada com DMF e aquecimento.

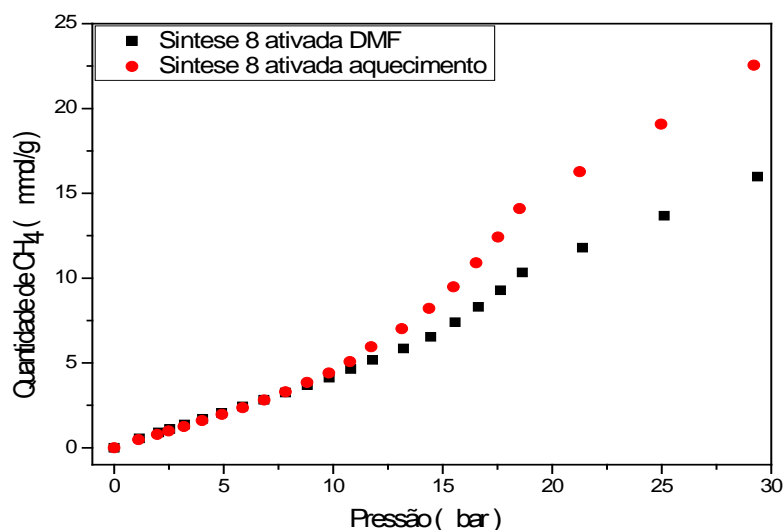


Figura 32. Isotermas de adsorção de CH_4 , realizadas a 75°C , na síntese 8, ativada com DMF e aquecimento.

As quantidades adsorvidas de CH_4 foram reproduzidas para os dois tipos de ativação até 10 bar, acima disso, o material ativado com aquecimento obteve maiores adsorções. Em Walton K., as isotermas de CH_4 são caracterizadas como sendo do tipo I, porém aqui é observado um comportamento de isotermas mais próximas do tipo III. (WALTON,K., 2015)

Para a síntese 9, realizada em 72h, foram feitas as mesmas isotermas, sob as mesmas condições. Entretanto, as isotermas apresentaram algumas diferenças, como pode ser observado abaixo. Primeiramente, as figuras 33 e 34, mostram isotermas de CO₂; em seguida, as isotermas de CH₄, a 20°C e a 75°C, para o MIL-53(Al) ativado das duas formas distintas, representada nas figuras 35 e 36.

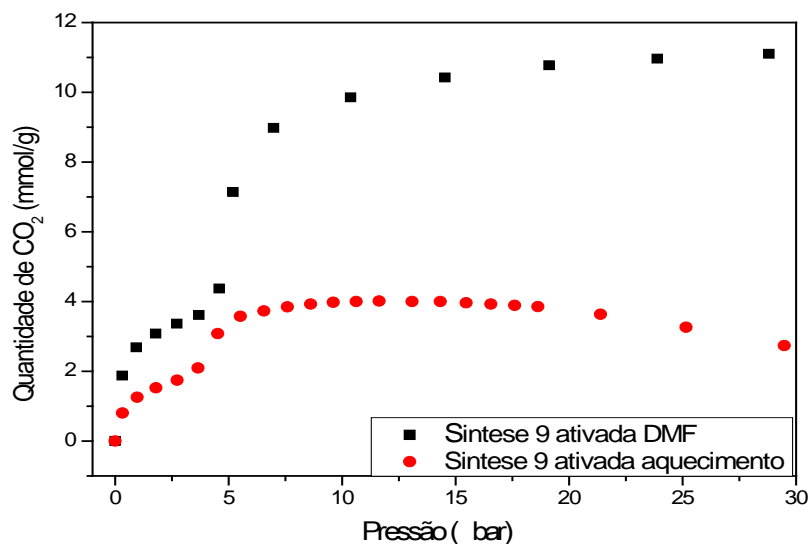


Figura 33. Isotermas de adsorção de CO₂, realizadas a 20°C, na síntese 9, ativada com DMF e aquecimento.

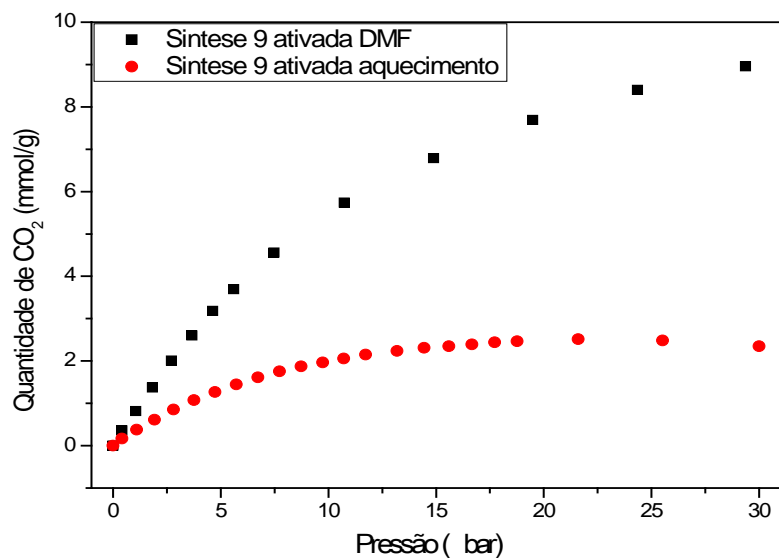


Figura 34. Isotermas de adsorção de CO₂, realizadas a 75°C, na síntese 9, ativada com DMF e aquecimento.

As isotermas de CO_2 , da síntese 9, apresentam notáveis diferenças entre os tipos de ativação e em relação à síntese 8. De acordo com as tabelas 5 e 6, a síntese 9 adsorve menos CO_2 que a síntese 8, a 20°C e a 75°C , para os dois tipos de ativação; outro ponto é o fato da síntese 9, ativada com aquecimento, não ter tido adsorções significativas, sendo bem inferiores ao mesmo material ativado com DMF.

As sínteses 8 e 9 diferem apenas no tempo reacional, e isso pode ter influenciado nas adsorções. A síntese 9, por ter sido realizada em maior tempo reacional, permanecendo mais tempo em contato com os reagentes, pode ter apresentado mais ligantes residuais em seus poros, interagindo fortemente com a estrutura. Logo, o pré tratamento não foi o suficiente para desocupar totalmente os poros.

Já a síntese 9, ativada com aquecimento, não ter tido adsorções significativas em relação à mesma síntese ativada com DMF, podem ser justificadas também pela presença de ligantes nos poros, já que a ativação com DMF, como discutido anteriormente, foi mais eficiente na retirada dos ligantes residuais.

Apesar das adsorções discordantes, as isotermas apresentam o mesmo perfil, sendo a 20°C isotermas do tipo IV, e a 75°C do tipo I para CO_2 .

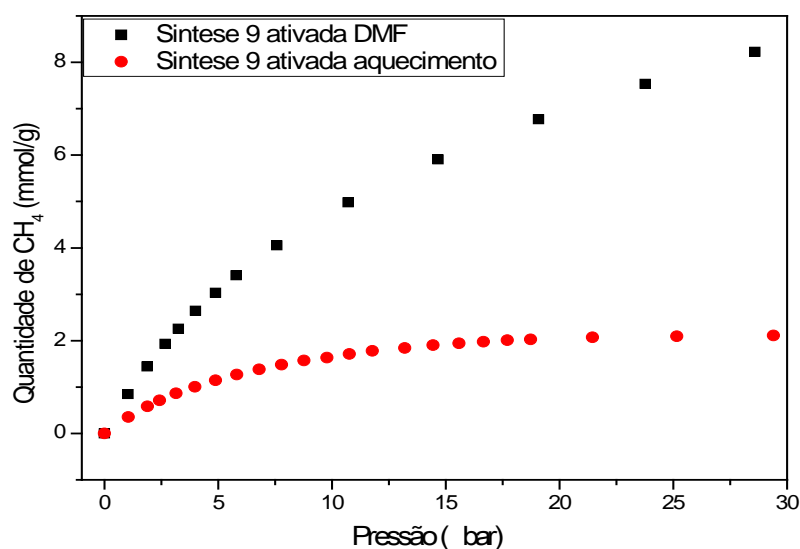


Figura 35. Isotermas de adsorção de CH_4 , realizadas a 20°C , na síntese 9, ativada com DMF e aquecimento.

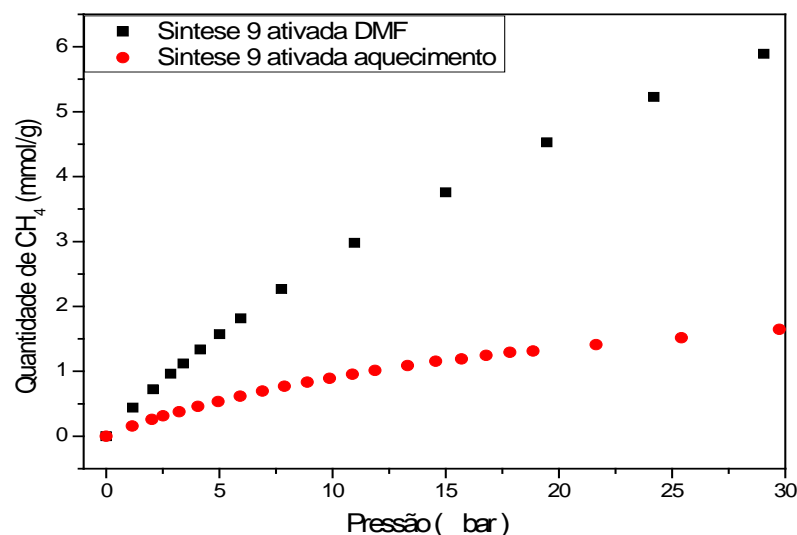


Figura 36. Isotermas de adsorção de CH₄, realizadas a 75°C, na síntese 9, ativada com DMF e aquecimento.

As isotermas de CH₄ da síntese 9 apresentam o mesmo comportamento descrito para as isotermas de CO₂, onde observa-se que o material ativado com DMF adsorve muito mais CH₄ do que o MIL-53(AI) ativado somente com aquecimento.

Abaixo encontram-se as tabelas comparando as sínteses, ativações e análises de adsorção, realizadas neste trabalho, 20°C e a 75°C, e na literatura somente a 25°C.

Tabela 5. Dados de adsorção de CO₂ e CH₄, das sínteses 8 e 9, a 20°C.

| Síntese | Pressão (bar) | Ativação | Adsorção CO ₂ (mmol/g) | Adsorção CH ₄ (mmol/g) | Walton K.* CO ₂ / CH ₄ a 25°C (mmol/g) |
|---------|---------------|-------------|-----------------------------------|-----------------------------------|--|
| 8 | 1 | Aquecimento | 4 | 1 | - ** |
| | 10 | | 14 | 7 | - |
| | 30 | | 26 | 27 | - |
| | 1 | DMF | 4 | 1 | 2 / 1 |
| | 10 | | 14 | 7 | 7 / 3 |
| | 30 | | 22 | 20 | 9 / 5 |
| 9 | 1 | Aquecimento | 1 | 0,4 | - |
| | 10 | | 4 | 1,5 | - |
| | 30 | | 3 | 2 | - |
| | 1 | DMF | 3 | 0,8 | 2 / 1 |
| | 10 | | 10 | 5 | 7 / 3 |
| | 30 | | 11 | 8 | 9 / 5 |

*Não foi encontrada referência na respectiva temperatura de análise.

** Não foi encontrada referência de análises de adsorção para o material ativado com aquecimento.

Tabela 6. Dados de adsorção de CO₂ e CH₄, das sínteses 8 e 9, a 75°C.

| Síntese | Pressão (bar) | Ativação | Adsorção CO ₂ (mmol/g) | Adsorção CH ₄ (mmol/g) | Walton K.* CO ₂ / CH ₄ a 25°C (mmol/g) |
|---------|---------------|-------------|-----------------------------------|-----------------------------------|--|
| 8 | 1 | Aquecimento | 1 | 0,7 | - ** |
| | 10 | | 7 | 5 | - |
| | 30 | | 17 | 23 | - |
| | 1 | DMF | 1 | 0,6 | 2 / 1 |
| | 10 | | 8 | 4 | 7 / 3 |
| | 30 | | 14 | 16 | 9 / 5 |
| 9 | 1 | Aquecimento | 0,3 | 0,3 | - |
| | 10 | | 2 | 0,9 | - |
| | 30 | | 2,5 | 1,5 | - |
| | 1 | DMF | 0,8 | 0,6 | 2 / 1 |
| | 10 | | 5 | 3 | 7 / 3 |
| | 30 | | 9 | 6 | 9 / 5 |

*Não foi encontrada referência na respectiva temperatura de análise.

** Não foi encontrada referência de análises de adsorção para o material ativado com aquecimento.

Como pode ser observado nos valores da tabela, as quantidades de CO₂ e CH₄, adsorvidos pela síntese 8, foram maiores comparados com a síntese 9, para os dois tipos de ativação, a 20°C e a 75°C. Porém, a síntese 9, ativada com DMF, mesmo adsorvendo menos, obteve valores compatíveis com os já relatados em WaltonK., como mostra a tabela 5 (WALTON,K., 2015). A síntese 9, ativada por aquecimento, foi a que apresentou valores mais baixos de adsorção em todos os cenários.

Comparando as sínteses realizadas em diferentes tempos reacionais, foi possível comprovar que a mesma pode ser realizada em menor tempo, apresentando adsorções de CO₂ e CH₄ superiores aos encontrados na literatura. Em relação às ativações, o material ativado com aquecimento apresentou bons valores de adsorção, porém somente para a síntese 8. Na síntese 9, somente a ativação com DMF apresentou adsorções compatíveis com Walton K. O trabalho apresenta resultados medidos de adsorção a 75°C, para CO₂ e CH₄, assim como para o MIL-53(Al) ativado com aquecimento, o que ainda não foi relatado na literatura. O estudo da capacidade de adsorção do MIL-53(Al) nessa temperatura é importante, uma vez que no cenário industrial altas temperaturas são empregadas, logo para chegar a 75°C requer um menor resfriamento do que a 20°C, diminuindo assim o custo do processo.

5- Conclusões

O estudo da síntese, ativação e adsorção do MIL-53(Al), realizado nesse trabalho, obteve resultados satisfatórios, sendo a síntese obtida em menor tempo reacional e a capacidade de adsorção do MIL-53(Al), ativado somente com aquecimento, compatível com MIL-53(Al), ativado com solvente dimetilformamida, mostrando com isso que não é necessário fazer uso de solventes na ativação.

Na síntese, as caracterizações apresentaram concordância com as encontradas nas referências citadas, assim como a ativação utilizando o solvente dimetilformamida. Entretanto, para a ativação utilizando somente aquecimento, mostrou-se que a temperatura de 300°C não foi o suficiente para retirar totalmente os ligantes residuais dos poros do MIL-53(Al), sendo necessário um pré tratamento, antes das análises de adsorção, a 330°C, sob vácuo, com intuito de desocupar totalmente os poros. As análises de adsorção foram realizadas somente para as sínteses 8 e 9, onde constatou-se que o material adsorve mais CO₂ do que CH₄. A síntese 8 apresentou valores de adsorção superiores aos da referência, para os dois tipos de ativação. Porém, a síntese 9, por ser realizada em 72h, apresentou ainda ligantes residuais nos poros, mesmo após o pré tratamento, acarretando em menores adsorções.

O trabalho apresentou temperatura de adsorção inédita, a 75°C, assim como análises de adsorção para o MIL-53(Al), ativado somente com aquecimento, que também não foram encontradas na literatura; além do estudo da variação do tempo reacional. O estudo das adsorções em maiores temperaturas, como a 75°C, é importante, pois está mais próximo do cenário industrial. As ativações, sem o uso de solvente, contribuem para tornar o processo mais verde, assim como o estudo da variação do tempo de reação do MIL-53(Al), que mostrou ser possível sintetizá-lo em menor tempo reacional (24h) do que encontrado nas referências (72h). Esse estudo contribui para um menor custo energético na realização da síntese do MIL-53(Al), além de um método de ativação ambientalmente mais favorável, sem precisar fazer uso de solventes. E as análises de adsorção serviram para elucidar como esses fatores podem vir a afetar a capacidade de adsorção do material.

6-Perspectivas

Para um estudo mais completo, são necessárias ainda algumas análises:

- Análises de BET para obter a área superficial do MIL-53(Al).
- Análises de adsorção de sínteses realizadas em maior escala, ativadas pelos dois métodos, verificando assim se as adsorções do MIL-53(Al), ativado com aquecimento, são reproduzidas, sendo compatíveis ou até superiores ao material ativado com solvente.

Contudo, além da captura de CO₂ utilizando MOFs, outra tecnologia vem sendo desenvolvida com o intuito de tornar o processo mais viável economicamente. As chamadas membranas de matriz mista, contendo os MOFs, podem ser usadas em separações gasosas, separando o CO₂ das correntes gasosas. Devido à capacidade de adsorção dos MOFs, os mesmos são acrescentados às membranas, buscando alcançar uma melhor seletividade.

Estes e outros estudos relacionados aos MOFs vêm sendo desenvolvidos com o intuito de aperfeiçoar a tecnologia de captura de CO₂ e agregar a mesma à indústria, buscando assim diminuir a emissão de gases estufa na atmosfera.

7- Trabalhos apresentados

- 1- *Síntese de Matrizes Mistas de MOF MIL-53(Al) com material polimérico para separação gasosa de CO₂*; apresentado em XXXVII Jornada Giulio Massarani de Iniciação Científica, Tecnológica, Artística e Cultural da UFRJ. 2015.
- 2- *Metal Organic Frameworks (MOFs) for CO₂ Capture*; apresentado no 3º congresso brasileiro de CO₂ na indústria do petróleo, gás e biocombustíveis. 2015.
- 3- *Análises de adsorção do MOF MIL-53(Al) em diferentes temperaturas para diferentes métodos de ativação*; apresentado na 38ª Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química. 2015.
- 4- *Síntese e caracterização de MIL-53(Al)*; 37ª Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química. Síntese e caracterização de MIL-53(Al). 2014
- 5- *Síntese do MOF MIL-53(Al): Um MOF para captura de CO₂*; XXXVI Jornada Giulio Massarani de Iniciação Científica, Tecnológica, Artística e Cultural da UFRJ. 2014.

8-Referências

- 1- BAO, Z. et al.; *Kinetic Separation of CO₂/CH₄ in Microporous Metal-Organic Frameworks*. Journal of Colloid and Interface Science, v. 357, p. 504–9, 2011. Acesso em: 10/04/2013.
- 2- CAVKA, J. H. et al.; *A New Zirconium Inorganic Building Brick Forming Metal Organic Frameworks with Exceptional Stability*. Journal of the American Chemical Society, v. 130, p. 13850–1, 2008. Acesso em: 11/07/2013.
- 3- COP 21 ONU Brasil; Conferência das Nações Unidas sobre mudança climática. 2015. Disponível em: < <http://nacoesunidas.org.br/cop21/> >. Acesso em: 25/01/2016.
- 4- CORONAS J. et.al. ; *Real-time monitoring of breathing of MIL-53(Al) by environmental SEM*; Microporous and Mesoporous Materials. 207. 17-23. 2014. Acesso em: 22/01/2015.
- 5- EBNER, A. D.; RITTER, J. A.; *State-of-the-art Adsorption and Membrane Separation Processes for Carbon Dioxide Production from Carbon Dioxide Emitting Industries*. Separation Science and Technology, 44, 1273, 2009. Acesso em: 20/04/2013.
- 6- ECYCLE ; *Primeira planta para captura de carbono em larga escala é inaugurada no Canadá*. 2014. Disponível em: < <http://www.ecycle.com.br> >. Acesso em: 20/01/2016.
- 7- FAPESP; *Planta piloto de captura de CO₂ será desenvolvida em criciúma*; Disponível em: < <http://www.fapesc.sc.gov.br> >. Acesso em: 20/01/2016.
- 8- FÈREY G. et.al.; *A rationale for the large breathing of the porous aluminum terephthalate (MIL-53) upon hydration*. Chemical European Journal, 10, 1373-1382, 2004. Acesso em: 12/04/2013.
- 9- FÈREY, G. et al.; *A Chromium Terephthalate-Based Solid with Unusually Large Pore Volumes and Surface Area*. Science, v. 309, p. 5743, 2005. Acesso em: 20/04/2013.
- 10- GUMMA S. et al.; *Effect of adsorbent history on adsorption characteristics of MIL-53(Al) metal organic frameworks*; Langmuir, 29, 12162 – 12167. 2013. Acesso em 20/05/2013.
- 11- HUANG Y. et.al. ; *Structure stability of metal-organic framework MIL-53(Al) in aqueous solutions*. Internacional journal of hydrogen energy, 16710 e 16715, 2013. Acesso em: 09/03/2015.
- 12- IPCC, 2014: *Climate Change 2014: Mitigation of Climate Change. Contribution of Working Group III to the Fifth Assessment Report of the Intergovernmental Panel on Climate Change* ; Edenhofer, O., R. Pichs-Madruga, Y. Sokona, E. Farahani, S. Kadner, K. Seyboth, A. Adler, I. Baum, S. Brunner, P. Eickemeier, B. Kriemann, J. Savolainen, S. Schlömer, C. von Stechow, T. Zwickel and J.C. Minx (eds.) ; Cambridge University Press, Cambridge, United Kingdom and New York, NY, USA. Disponível em: <<http://www.ipcc.ch>>. Acesso em: 10/09/2015.

- 13-KWAK, N-S.; et.al. ; *A study of the CO₂ capture pilot plant by amine absorption*. Energy, 47, 41- 46. 2012. Acesso em: 06/09/2015.
- 14-LI, H.; EDDAOUDI, M.; O'KEEFFE, M.; YAGHI, O. M.; *Design and synthesis of an exceptionally stable and highly porous metal-organic framework*. Nature, v. 402, p. 276-279, 1999. Acesso em: 15/03//2014.
- 15-MELLO L.F. ; *Oxicombustão para captura de CO₂ . Compreendendo a Captura e o Armazenamento de Carbono*; Petrobras, 2012. Disponível em: <<http://www.pucrs.com.br>>. Acesso em: 28/01/2016.
- 16- MELO T.; *A história das conferências da ONU sobre mudanças climáticas*. 2009. Disponível em: < <http://www.blog.planalto.gov.br> >. Acesso em: 25/01/2016.
- 17-MILLWARD, A. R.; YAGHI, O. M. ; *Metal–Organic Frameworks with Exceptionally High Capacity for Storage of Carbon Dioxide at Room Temperature*. Journal of the American Chemical Society., v. 127, n. 51, p. 17998 -17999, 2005. Acesso em: 20/03/2014.
- 18-MORGADO C.R.V ; ESTEVES V.P.P.; *Captura e seqüestro geológico de carbono- Tecnologias e perspectivas para utilização no Brasil*; XXX Encontro nacional de engenharia de produção, 2010. Disponível em: < <http://www.abepro.org.br> >. Acesso em: 25/01/2016.
- 19-MOTA J.P.B. et. al. ; *Adsorption equilibrium of carbon dioxide and nitrogen on the MIL-53(Al) metal organic framework*; Separation and Purification Technology. 141. 150-159. 2014. Acesso em 22/01/2015.
- 20-MUSSELMAN I.H. et.al. ; *MIL-53 frameworks in mixed-matrix membranes*; Microporous and Mesoporous Materials 196. 165-174. 2014. Acesso em: 24/01/2015.
- 21-NAKAMOTO K.; *Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds*; 5ª edição. 1997.
- 22- O que é efeito estufa e quais são suas consequências? Disponível em: <<http://www.revistaescola.abril.com.br> >. Acesso em: 20/10/2015.
- 23-REBELATTO D.AN., CAMIOTO F. C. ; *Emissões de CO₂ pelos setores industriais: um auxílio às políticas públicas ante ao desafio das mudanças climáticas globais* ; XXXI encontro nacional de engenharia de produção. 2011. Disponível em: < <http://www.abepro.org.br> >. Acesso em 20/10/2015.
- 24-ROCHA J.; ALMEIDA F. ; *Metal – Organic Frameworks: o que são e pra que servem?* Química 134. 2014. Disponível em: < <http://www.spq.pt/magazines/BSPQ/666/article> >. Acesso em: 20/01/2016.
- 25-ROCHELLE, G. T.; *Amine Scrubbing for CO₂ Capture*. Science, 325, 1652. 2009. Acesso em: 10/08/2015.
- 26-RODRIGUES A.E. et.al. ; *Methane purification by adsorptive processes on MIL-53(Al)*; Chemical Engineering Science 124. 79-95. 2015. Acesso em: 22/01/2015.

- 27- ROWSELL, J. L. C.; YAGUI, O. M.; *Metal-organic frameworks: a new class of porous materials. Microporous and Mesoporous Materials*, v.73, p. 3-14, 2004. Acesso em: 02/10/2015.
- 28- SENKOVSKA, I. *et al.* ; *New highly porous aluminium based metal-organic frameworks: Al(OH)(ndc) (ndc = 2,6-naphthalene dicarboxylate) and Al(OH)(bpdc) (bpdc = 4,4'-biphenyl dicarboxylate).* *Microporous Mesoporous Materials*, v. 122, p. 93–8, 2009. Acesso em: 03/05/2015.
- 29- SILVA R.W.C ; PAULA B. L. ; *Causa do aquecimento global: antropogênica versus natural* ; *Terræ Didactica*, **5**(1):42-49. 2009. Disponível em: <<http://www.ige.unicamp.br/terraedidactica/>>. Acesso em: 06/09/2015.
- 30- VOLKRINGER, C. *et al.* ; *Occurrence of Uncommon Infinite Chains Consisting of Edge-Sharing Octahedra in a Porous Metal Organic Framework-Type Aluminum Pyromellitate $Al_4(OH)_8[C_{10}O_8H_2]$ (MIL-120): Synthesis, Structure, and Gas Sorption Properties.* *Chemistry of Materials*, v. 21, p. 5783–91, 2009. Acesso em: 20/10/2015.
- 31- WALTON K.; MOUNFIELD W. ; *Effect of synthesis solvent on the breathing behavior of MIL-53(Al).* *Journal of colloid and interface science* 447, 33-39, 2015. Acesso em: 09/03/2015.
- 32- WANG, S.; YANG, Q.; ZHONG, C. ; *Adsorption and separation of binary mixtures in a metal-organic framework Cu-BTC: A computational study* *Separation and Purification Technology*, v. 60, p. 30-35, 2007. Acesso em: 15/10/2015.
- 33- YAGHI, O. M. *et.al.*; *High-Throughput Synthesis of Zeolitic Imidazolate Frameworks and Application to CO₂ Capture.* *Science*, v. 319, n. 5865, p. 939-943, 2008. Acesso em: 20/04/2013.
- 34- YONG, Z.; MATA, V.; RODRIGUES A. E. ; *Adsorption of carbon dioxide at high temperature - a review* *Separation and Purification Technology*, v. 26, p. 195-205, 2002. Acesso em: 25/11/2015.
- 35- ZHU G.; QIU S. ; *Molecular engineering for synthesizing novel structures of metal-organic frameworks with multifunctional properties;* *Coordination Chemistry Reviews* 253 – 2891-2911. 2009. Acesso em: 22/04/2013.