

PUCRS

FACULDADE DE ENGENHARIA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA E TECNOLOGIA DE MATERIAIS
MESTRADO EM ENGENHARIA E TECNOLOGIA DE MATERIAIS

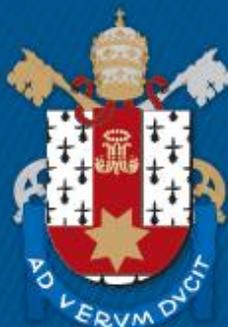
MARÍLIA PHILIPPI

**SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE METAL-ORGANIC FRAMEWORK (MOF) PARA USO NA
ADSORÇÃO DE CO₂**

Porto Alegre

2017

PÓS-GRADUAÇÃO - *STRICTO SENSU*



Pontifícia Universidade Católica
do Rio Grande do Sul



Pontifícia Universidade Católica do Rio Grande do Sul

FACULDADE DE ENGENHARIA

PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA E TECNOLOGIA DE MATERIAIS

**SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE *METAL-ORGANIC FRAMEWORK*
(MOF) PARA USO NA ADSORÇÃO DE CO₂**

MARÍLIA PHILIPPI

QUÍMICA INDUSTRIAL E LICENCIADA EM QUÍMICA

**DISSERTAÇÃO PARA A OBTENÇÃO DO TÍTULO DE MESTRE EM ENGENHARIA
E TECNOLOGIA DE MATERIAIS**

Porto Alegre

Agosto, 2017



Pontifícia Universidade Católica do Rio Grande do Sul

FACULDADE DE ENGENHARIA

PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA E TECNOLOGIA DE MATERIAIS

SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE *METAL-ORGANIC FRAMEWORK* (MOF) PARA USO NA ADSORÇÃO DE CO₂

MARÍLIA PHILIPPI

QUÍMICA INDUSTRIAL E LICENCIADA EM QUÍMICA

ORIENTADOR: Prof. Dr. MARÇAL JOSÉ ROGRIGUES PIRES

CO-ORIENTADORA: Profa. Dra. BERENICE ANINA DEDAVID

Dissertação de Mestrado realizada no Programa de Pós-Graduação em Engenharia e Tecnologia de Materiais (PGETEMA) da Pontifícia Universidade Católica do Rio Grande do Sul, como parte dos requisitos para a obtenção do título de Mestre em Engenharia e Tecnologia de Materiais.

**Porto Alegre
Agosto, 2017**

Ficha Catalográfica

P552 Philippi, Marília

Síntese e Caracterização de Metal-Organic Framework (MOF) para
Uso na Adsorção de CO₂ / Marília Philippi . – 2017.

94 f.

Dissertação (Mestrado) – Programa de Pós-Graduação em
Engenharia e Tecnologia de Materiais, PUCRS.

Orientador: Prof. Dr. Marçal José Rodrigues Pires.

Co-orientadora: Profa. Dra. Berenice Anina Dedavid.

1. Gases de Efeito Estufa. 2. Metal-Organic Framework. 3. Captura de
Dióxido de Carbono. I. Pires, Marçal José Rodrigues. II. Dedavid,
Berenice Anina. III. Título.



Pontifícia Universidade Católica do Rio Grande do Sul

FACULDADE DE ENGENHARIA

PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA E TECNOLOGIA DE MATERIAIS

SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE METAL-ORGANIC FRAMEWORK (MOF) PARA USO NA ADSORÇÃO DE CO₂

CANDIDATA: MARÍLIA PHILIPPI

Esta Dissertação de Mestrado foi julgada para obtenção do título de MESTRE EM ENGENHARIA E TECNOLOGIA DE MATERIAIS e aprovada em sua forma final pelo Programa de Pós-Graduação em Engenharia e Tecnologia de Materiais da Pontifícia Universidade Católica do Rio Grande do Sul.



DR. MARÇAL JOSÉ RODRIGUES PIRES - ORIENTADOR



DRA. BERENICE A. DEDAVID - CO-ORIENTADORA

BANCA EXAMINADORA



DR. ÉDER JULIO KINAST - UERGS



DRA. VÂNIA CALDAS DE SOUSA - PPGE3M - UFRGS



DRA. ROSANE ANGÉLICA LIGABUE - DO PGETEMA/FENG - PUCRS

PUCRS

Campus Central

Av. Ipiranga, 6681 - Prédio 30 - Sala 103 - CEP: 90619-900

Telefone: (51) 3353.4059 - Fax: (51) 3320.3625

E-mail: engenharia.pg.materiais@pucrs.br

www.pucrs.br/feng

*“Se podemos sonhar, também
podemos tornar nossos sonhos
realidade.”*

(Walt Disney)

DEDICATÓRIA

Dedico este trabalho aos meus pais, pelo amor, apoio e incentivo que sempre me deram durante a vida.

AGRADECIMENTOS

Ao professor Dr. Marçal J. R. Pires e a professora Dr(a). Berenice A. Dedavid pelas orientações durante a pesquisa.

Aos colegas do Laboratório de Química Analítica e Ambiental (LQAmb) da PUCRS pelo apoio e constante aprendizado.

Ao Paulo H. D. da Silva, Vinicius de Borba e Fernanda Valandro pelo auxílio e parceria durante as atividades laboratoriais.

Ao professor Rogério V. Lourega e demais colaboradores do Instituto de Petróleo e dos Recursos Naturais (IPR); a professora Rosane A. Ligabue e ao pós-graduando Wesley Monteiro do Laboratório de Caracterização de Materiais (LCM); ao Laboratório de Materiais e Nanociências (LMN) e ao Laboratório Central de Microscopia e Microanálise (LabCEMM) da PUCRS pelas informações e realização das análises. Aos profissionais da Faculdade de Química da PUCRS pelo apoio sempre prestado.

Ao professor Éder J. Kinast da Unidade de Novo Hamburgo da Universidade Estadual do Rio Grande do Sul (UERGS) pelos ensinamentos e paciência.

Ao professor Edilson V. Benvenuti do Laboratório de Sólidos e Superfícies (LSS) da Universidade Federal do Rio Grande do Sul (UFRGS) e a Sabrina T. Estevam e Thiago F. de Aquino da Associação Beneficente da Indústria Carbonífera de Santa Catarina (SATC) pela colaboração nas análises realizadas em seus laboratórios.

À Pontifícia Universidade Católica do Rio Grande do Sul pela oportunidade da realização da pesquisa, a Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES) pela concessão da bolsa de mestrado e ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq) pela bolsa de iniciação científica concedida a Paulo H. D. da Silva.

SUMÁRIO

DEDICATÓRIA	7
AGRADECIMENTOS	8
SUMÁRIO	9
LISTA DE FIGURAS	11
LISTA DE TABELAS	14
LISTA DE QUADROS.....	15
LISTA DE SIGLAS E SÍMBOLOS	16
RESUMO	17
ABSTRACT	18
1. INTRODUÇÃO	19
2. OBJETIVOS	21
2.1. Objetivos Específicos	21
3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	22
3.1. Emissões de Gases de Efeito Estufa	22
3.2. Captura de Carbono em Fontes Estacionárias.....	23
3.2.1. Absorção Química em Aminas	24
3.2.2. Separação por Membranas	24
3.2.3. Adsorção em Sólidos	26
3.2.3.1. Zeólitas	26
3.3. <i>Metal-Organic Frameworks</i>	27
3.3.1. Série MIL-53	31
3.3.2. NH ₂ -MIL-53(Al).....	32
3.3.3. Captura de CO ₂ em MOFs.....	33
4. MATERIAIS E MÉTODOS	37
4.1. Materiais.....	37
4.2. Síntese do MOF NH ₂ -MIL-53(Al)	37
4.3. Caracterizações do MOF Sintetizado	40

4.3.1. Microscopia Eletrônica de Varredura e Espectroscopia por Dispersão em Energia	40
4.3.2. Análise Elementar	40
4.3.3. Espectrometria de Absorção Atômica por Chama	41
4.3.4. Fluorescência de Raios X	41
4.3.5. Espectroscopia no Infravermelho com Transformada de Fourier	41
4.3.6. Análise Termogravimétrica	41
4.3.7. Difração de Raios X e Refinamento pelo Método Rietveld	42
4.3.8. Ressonância Magnética Nuclear	43
4.3.9. Adsorção de Nitrogênio	43
4.3.10. Adsorção de Umidade	43
4.4. Avaliação da Adsorção e Dessorção de CO₂	44
4.4.1. Montagem do Sistema de Testes	44
4.4.2. Cromatografia a Gás	48
4.4.3. Curvas de Calibração	49
4.4.4. Testes de Adsorção e Dessorção de CO ₂	50
4.5. Avaliação da Purificação de Solvente Residual	54
4.6. Avaliação do Custo de Síntese do MOF em Escala Laboratorial	56
5. RESULTADOS	58
5.1. Síntese do MOF NH ₂ -MIL-53(Al)	58
5.2. Caracterizações do MOF Sintetizado	58
5.3. Avaliação da Adsorção e Dessorção de CO ₂ no MOF Sintetizado	69
5.4. Avaliação da Purificação de Solvente Residual	72
5.5. Avaliação do Custo de Síntese do MOF em Escala Laboratorial	75
6. CONCLUSÕES	80
7. PROPOSTAS PARA TRABALHOS FUTUROS	82
8. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	83
APÊNDICE	90

LISTA DE FIGURAS

Figura 3.1. Estruturas 1D, 2D e 3D com base em três diferentes geometrias de coordenação do metal e uma ponte orgânica linear (conectores em preto - metal; conectores cinza - ponte orgânica) (Papaefstathiou; Macgillivray, 2003).....	29
Figura 3.2. Estruturas de (a) poros estreitos (NP) e (b) poros grandes (LP) da forma MIL-53(Al) (Adaptado de Kim; Kim; Ahn, 2012).	32
Figura 3.3. Estrutura do MOF Amino-MIL-53(Al). (Átomos de oxigênio em vermelho, átomos de carbono em cinza claro, átomos de nitrogênio em azul e alumínio em cinza escuro) (Gascon et al., 2009).	33
Figura 3.4. Exemplo de uma curva de ruptura ideal para uma mistura gasosa contendo 20% de CO ₂ em N ₂ (Adaptado de Sumida et al., 2012).	34
Figura 3.5. Classificação de isotermas de acordo com IUPAC (Adaptado de Do Nascimento et al., 2005).	35
Figura 4.1. Reator fechado (R2) (esquerda) e componentes do reator (direita)	38
Figura 4.2. Fluxograma de síntese de 6,5 h do MOF NH ₂ -MIL-53(Al).	39
Figura 4.3. Sistema com atmosfera controlada utilizado para os testes de adsorção de umidade.	44
Figura 4.4. Componentes da coluna bipartida (a), seção do sistema contendo coluna + pontos de coleta (2) (b).	45
Figura 4.5. Componentes do misturador de gases (a), seção do sistema contendo medidores de fluxo (2) + misturador + medidor de pressão (b).	46
Figura 4.6. Seção do sistema contendo pontos de monitoramento de temperatura (2) (a), coluna revestida com fita de aquecimento ligada a controlador de temperatura e isolamento (b).	46
Figura 4.7. Válvula três vias com fluxo direcionado para o desvio (para cima) + ponto de coleta (a), válvula três vias com fluxo direcionado para a coluna (para baixo) (b).	47
Figura 4.8. Seção para saída de gases + válvula agulha.....	48
Figura 4.9. Cromatógrafo a gás da marca PerkinElmer, modelo Clarus 580.	48

Figura 4.10. Cápsula de gás de 100 mL, utilizada nas diluições.	49
Figura 4.11. Esquema sistema de adsorção e dessorção de gases (a), sistema de testes de adsorção e dessorção de gases (b). Legenda: C1 e C2 – Cilindros de Gás (Padrão de Gás A e Hélio); RP – Regulador de Pressão; R - Rotâmetro; F – Medidor de Fluxo; M – Misturador; MP- Medidor de Pressão; T – Termopar; RE – Resistência (fita de aquecimento).	51
Figura 4.12. Frasco coletor adaptado de 4 mL utilizado nos testes (esquerda) e frasco coletor desenvolvido por Abruzzi (2017) (direita) – vista frontal (a), vista superior (b).....	52
Figura 4.13. Sistema de vácuo utilizado para evacuar os frascos coletores.....	53
Figura 4.14. Sistema para purificação de solvente (rotavapor + bomba de vácuo). .	55
Figura 4.15. Cromatógrafo a gás da marca Shimadzu, modelo GC-14B.....	56
Figura 5.1. Imagem MEV-FEG (A) e espectro de EDS (B) do MOF NH ₂ -MIL-53(Al) sintetizado.	59
Figura 5.2. Imagem MEV-FEG-EDS do MOF NH ₂ -MIL-53(Al) sintetizado (Carbono em amarelo, nitrogênio em lilás, oxigênio em verde, alumínio em vermelho e cloro em azul).....	61
Figura 5.3. Espectro FTIR do MOF NH ₂ -MIL-53(Al) sintetizado.....	62
Figura 5.4. Termograma do MOF NH ₂ -MIL-53(Al) sintetizado.	63
Figura 5.5. Termograma do reagente NH ₂ (BDC).	64
Figura 5.6. Espectro de EDS do resíduo da análise termogravimétrica do MOF NH ₂ -MIL-53(Al).....	64
Figura 5.7. Difratoograma de DRX do MOF NH ₂ -MIL-53(Al) sintetizado.....	66
Figura 5.8. Espectro de RMN de ¹³ C do MOF NH ₂ -MIL-53(Al) sintetizado.....	67
Figura 5.9. Isoterma de adsorção (ads.) e dessorção (des.) de N ₂ do MOF NH ₂ -MIL-53(Al) sintetizado.....	67
Figura 5.10. Adsorção de umidade no MOF NH ₂ -MIL-53(Al) sintetizado.....	68
Figura 5.11. Curva de ruptura de adsorção de CO ₂ em leito fixo de MOF NH ₂ -MIL-53(Al) sintetizado. Legenda: C/C ₀ – Concentração de CO ₂ após a	

passagem pela coluna contendo MOF/Concentração de CO ₂ na entrada da coluna.....	69
Figura 5.12. Curvas de ruptura de adsorção de CO ₂ em leito fixo de MOF NH ₂ -MIL-53(Al) sintetizado, em ciclos (teste 1 e 2).	70
Figura 5.13. Curvas de ruptura de adsorção de CO, CH ₄ e CO ₂ em leito fixo de MOF NH ₂ -MIL-53(Al) sintetizado.....	71
Figura 5.14. Curvas de dessorção de CO ₂ a partir de purga com He em temperatura controlada (azul) e a partir de purga com He e aquecimento até 150 °C (laranja), em leito fixo de MOF NH ₂ -MIL-53(Al) sintetizado.....	72
Figura 5.15. Curva utilizada para cálculo da estimativa de contribuição do metanol (%) nas amostras purificadas.....	74

LISTA DE TABELAS

Tabela 4.1. Composição do padrão gasoso utilizado para as curvas de calibração.	49
Tabela 5.1. Resultado dos elementos obtidos através de espectro de EDS, análise elementar e FAAS do MOF NH ₂ -MIL-53(Al), dados teórico e de literatura (Gascon et al., 2009).....	60
Tabela 5.2. Resultado das análises cromatográficas dos reagentes líquidos puros.	73
Tabela 5.3. Resultado das análises cromatográficas das amostras de acetona com metanol.	73
Tabela 5.4. Resultado das análises cromatográficas dos extratos purificados e não purificado.....	74
Tabela 5.5. Custo de síntese relativo ao consumo de reagentes.	76
Tabela 5.6. Custo de síntese (6,5 h) relativo ao consumo de energia.....	76
Tabela 5.7. Custo de síntese (25,5 h) relativo ao consumo de energia.	77
Tabela 5.8. Custo de síntese (49,5 h) relativo ao consumo de energia.	77
Tabela 5.9. Custo de purificação do solvente (acetona).	77
Tabela 5.10. Custo final de síntese do MOF NH ₂ -MIL-53(Al).	78
Tabela 5.11. Contribuição (%) por item avaliado no custo final de síntese do MOF NH ₂ -MIL-53(Al).....	79

LISTA DE QUADROS

Quadro 3.1. Capacidade de Adsorção de CO ₂ em MOFs (Adaptado de Sumida et al., 2012).	36
--	----

LISTA DE SIGLAS E SÍMBOLOS

DMF	Dimetilformamida
DRX	Difração de Raios X
DTG	Termogravimetria Derivativa (do inglês, <i>Derivative Thermogravimetric</i>)
EDS	Espectrometria de Raios X de Energia Dispersiva
FAAS	Espectrometria de Absorção Atômica por Chama (do inglês, <i>Flame Atomic Absorption Spectroscopy</i>)
FRX	Fluorescência de Raios X
FTIR	Espectroscopia no Infravermelho com Transformada de Fourier
LP	Porosidade Grande (do inglês, <i>Large-Pore</i>)
LQAmb	Laboratório de Química Analítica e Ambiental
MAS-RMN	<i>Magic Angle Spinning</i> - Ressonância Magnética Nuclear
MEV-FEG	Microscopia Eletrônica de Varredura por Emissão de Campo
MMMs	Membranas de Matriz Mista (do inglês, <i>Mixed-Matrix Membranes</i>)
MOF	Estrutura Metal-Orgânica (do inglês, <i>Metal-Organic Framework</i>)
% m/m	Percentual em Peso
NP	Porosidade Estreita (do inglês, <i>Narrow-Pore</i>)
P	Potência
p	Pressão
PFA	Perfluoroalcóxido
pH	Potencial Hidrogeniônico
ppm	Partes por Milhão
rpm	Rotações por Minuto
S _{BET}	Área Superficial Específica
TGA	Análise Termogravimétrica (do inglês, <i>Thermogravimetric Analysis</i>)
tr	Tempo de Retenção
V _{meso}	Volume de poro
VNP	Porosidade muito estreita (do inglês, <i>Very Narrow Pore</i>)

RESUMO

PHILIPPI, Marília. **Síntese e caracterização de *Metal-Organic Framework* (MOF) para uso na adsorção de CO₂**. Porto Alegre. 2017. Dissertação. Programa de Pós-Graduação em Engenharia e Tecnologia de Materiais, PONTIFÍCIA UNIVERSIDADE CATÓLICA DO RIO GRANDE DO SUL.

A crescente preocupação com o aquecimento global e com a redução das emissões de gases de efeito estufa na atmosfera tem impulsionado o desenvolvimento de opções tecnológicas para redução dos impactos negativos das atividades humanas e, a captura e armazenamento de CO₂ é uma delas. Materiais sólidos adsorventes estão sendo utilizados com o objetivo de adsorver gases poluentes. Os *Metal-Organic Frameworks* (MOFs) são uma classe de materiais porosos de grande potencial para adsorção de gases de efeito estufa, formados pela conexão de íons metálicos e ligantes orgânicos. Neste contexto, o objetivo deste trabalho é sintetizar o MOF do tipo NH₂-MIL-53(Al), caracterizar e avaliar seu uso na adsorção de dióxido de carbono. Para síntese do MOF foi utilizado processo hidrotérmico em reator fechado de PFA (155 °C) com posteriores lavagens e resuspensões, obtendo um rendimento mássico médio de 90%. O MOF obtido foi caracterizado com o uso das técnicas como MEV-FEG-EDS, análise elementar, FAAS, FRX, FTIR, TGA, DRX/Refinamento pelo Método Rietveld e MAS-RMN, apresentando características da estrutura NH₂-MIL-53(Al). Para os testes de adsorção e dessorção de CO₂ o material sintetizado foi utilizado sob a forma de pó em sistema de leito fixo. O MOF sintetizado apresentou capacidade de adsorção de CO₂ de 0,13 mmol g⁻¹ e S_{BET} de 27 m² g⁻¹, inferiores ao reportado pela literatura, e que foram atribuídos a presença de ligante ocluído nos poros do material. O custo médio calculado para síntese do MOF em laboratório foi de 34% do valor do padrão comercial não funcionalizado disponível no mercado. O processo de purificação do solvente residual da síntese do MOF demonstrou ser satisfatório, removendo completamente o DMF e com uma contribuição residual de metanol de apenas 0,00008%.

Palavras-Chaves: Gases de Efeito Estufa, *Metal-Organic Framework* e Captura de Dióxido de Carbono.

ABSTRACT

PHILIPPI, Marília. **Synthesis and characterization of Metal-Organic Framework (MOF) for use in CO₂ adsorption.** Porto Alegre. 2017. Master. Graduation Program in Materials Engineering and Technology, PONTIFICAL CATHOLIC UNIVERSITY OF RIO GRANDE DO SUL.

Growing concern about global warming and reducing greenhouse gas emissions in the atmosphere has driven the development of technological options to reduce the negative impacts of human activities, and CO₂ capture and storage is one of them. Solid adsorbent materials are being used with the aim of adsorbing polluting gases. Metal-Organic Frameworks (MOFs) are a class of porous materials of great potential for adsorption of greenhouse gases, formed by the connection of metallic ions and organic binders. In this context, the objective of this work is to synthesize the MOF of type NH₂-MIL-53(Al), to characterize and evaluate its use in the adsorption of carbon dioxide. For synthesis of the MOF, a hydrothermal process was used in a PFA closed reactor (155 °C) with subsequent washes and resuspensions, obtaining an average mass yield of 90%. The obtained MOF was characterized with the use of the techniques such as SEM-FEG-EDS, elemental analysis, FAAS, XRF, FTIR, TGA, XRD/Refinement by the Rietveld Method and MAS-NMR, exhibiting characteristics of the structure NH₂-MIL-53(Al). For the adsorption and desorption tests of CO₂ the synthesized material was used as a powder in a fixed bed system. The synthesized MOF presented CO₂ adsorption capacity of 0.13 mmol g⁻¹ and S_{BET} of 27 m² g⁻¹, lower than that reported in the literature, which were attributed to the presence of occluded binder in the pores of the material. The calculated average cost for the synthesis of the MOF in the laboratory was 34% of the value of the non-functionalized commercial standard available in the market. The residual solvent purification process from the MOF synthesis proved to be satisfactory, completely removing the DMF and with a residual contribution of methanol of only 0.00008%.

Key-words: Greenhouse Gases, Metal-Organic Framework and Carbon Dioxide Capture.

1. INTRODUÇÃO

Com o crescimento da população mundial ao longo dos séculos, diversas foram as consequências que o homem trouxe ao meio ambiente, direta ou indiretamente. Dentre elas pode-se citar o aumento na exploração de recursos naturais como a água, a flora, a fauna e o solo. O consumo de energia também é outro fator impactante ao ambiente, principalmente a partir da Revolução Industrial, pois quanto mais os países se tornavam industrializados, maior era a necessidade de fontes de energia para as atividades das indústrias (Yang et al., 2008).

Como consequência do uso abusivo dos recursos naturais decorrente da ação humana, percebeu-se o aumento de gases emitidos para a atmosfera. Dentre as emissões que mais tem sido motivo de estudo, devido ao seu potencial de efeito estufa, destaca-se o dióxido de carbono (CO₂), que contribui com 60% dos efeitos do aquecimento global (Sabouni; Kazemian; Sohrab, 2014 apud Yamasaki, 2003).

Grande parcela da matriz energética mundial ainda provém da queima de combustíveis fósseis, como carvão, petróleo e gás natural, fontes emissoras de gás carbônico (ANEEL, 2008). Sendo esperado que o consumo de energia aumente em 69% até 2040, sendo em 2012 de 21,6 trilhões de kWh e passando para 36,5 trilhões de kWh em 2040 (*U.S. Energy Information Administration - EIA*, 2016). Essa perspectiva torna-se alarmante, quando relacionada aos efeitos nocivos que o aumento das emissões de gases de efeito estufa já está causando ao meio ambiente.

Acordos já foram firmados entre países para o controle de atividades que aumentam o aquecimento global, promovendo a redução da emissão de CO₂ e outros gases causadores do efeito estufa (Macêdo, 2002). Iniciativas como o uso eficiente da energia, o uso de energias renováveis e o desenvolvimento de

tecnologias para captura e armazenamento de carbono estão sendo promovidas visando à mitigação dos impactos causados pelas atividades humanas (Yang et al., 2008).

A tecnologia para captura e armazenamento de carbono visa à separação do CO₂ proveniente de processos industriais, queima de combustíveis e processamento de gás natural, transporte para um local de armazenamento e isolamento desse gás da atmosfera por longo prazo (Ribeiro et al., 2014). Absorção de CO₂ em aminas é umas das tecnologias mais estudadas, porém possui diversas limitações, principalmente com relação aos custos envolvidos na regeneração das soluções absorventes (Sumida et al., 2012). A adsorção em sólidos tem se destacado, devido os adsorventes sólidos apresentarem um potencial maior de adsorção em um menor espaço (Bao et al., 2011 apud Yang, 1997) e com menor gasto energético, entre outros.

A demanda pelos adsorventes sólidos tem impulsionado a pesquisa para a obtenção de materiais sólidos com grandes capacidades de armazenamento de gases. Dentre os mais pesquisados estão as zeólitas (sólidos cristalinos microporosos de aluminossilicatos hidratados) e estruturas metal-orgânicas (*Metal-Organic Frameworks*, MOFs) devido a sua grande eficiência (Yilmaz; Trukhan; Müller, 2012).

Os MOFs são uma classe de materiais porosos, sendo suas estruturas construídas a partir de centros metálicos e ligantes orgânicos. Possuem estruturas bem definidas com ampla diversidade estrutural e química, com elevado volume de vazios, tamanho de poros controlado, elevada área superficial, elevada estabilidade química e térmica, baixa densidade e funcionalidade química desejada (Chen et al., 2012). A diversidade de estruturas que podem ser formadas através da variedade de metais que podem ser ligados com os inúmeros ligantes orgânicos mostra um potencial elevado na adsorção de gases (Gaab et al., 2012).

Dentro deste contexto, a proposta deste trabalho é sintetizar o MOF, do tipo NH₂-MIL-53(Al) e avaliar o seu uso na adsorção de dióxido de carbono, devido sua elevada afinidade com o CO₂ (Couck et al., 2009). Iniciando dessa forma, uma nova linha de pesquisa no Laboratório de Química Analítica e Ambiental da PUCRS.

2. OBJETIVOS

O principal objetivo deste trabalho é sintetizar o *Metal-Organic Framework* do tipo NH₂-MIL-53(Al) e avaliar sua utilização na adsorção de dióxido de carbono.

2.1. Objetivos Específicos

- Comprovar a formação do MOF NH₂-MIL-53(Al), produzido a partir de reagentes comerciais, através de técnicas analíticas.
- Desenvolvimento de sistema para realização de testes de adsorção/dessorção de CO₂.
- Avaliar a capacidade de adsorção de CO₂ do MOF sintetizado (em pó).
- Avaliar a viabilidade de purificação do solvente residual (acetona) gerado no processo de síntese do MOF.
- Estimar o custo de síntese do MOF em escala laboratorial, levando em consideração o consumo de reagentes, insumos, energia elétrica e o custo para destinação de resíduos.

3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1. Emissões de Gases de Efeito Estufa

O efeito estufa é um processo natural e necessário para a existência de vida em nosso planeta, ele é responsável pela temperatura média na superfície da Terra ser em torno de 15°C, ao invés de -15°C, temperatura que predominaria se gases que absorvem na região do infravermelho não estivessem presentes na atmosfera (Baird, 2002). Porém, o que vem preocupando a comunidade científica é o impacto do aumento da concentração desses gases no ar e as consequências ao meio ambiente e as relações humanas que a intensificação do efeito estufa está acarretando. Dentre os gases causadores do efeito estufa pode-se destacar o dióxido de carbono (CO₂), o metano (CH₄), o óxido nitroso (N₂O), os clorofluorcarbonos (CFCs), o vapor de água, entre outros (Macêdo, 2002).

Grande parte das emissões é proveniente das ações humanas e principalmente da liberação de gases de exaustão com sua composição em maioria sendo por CO₂, monóxido de carbono (CO), óxidos de nitrogênio (NO_x), óxidos de enxofre (SO_x), material particulado e mercúrio (Sabouni; Kazemian; Sohrab, 2014), quando da queima de combustíveis fósseis durante a operação das indústrias, funcionamento de veículos, entre outras atividades decorrentes da industrialização e/ou urbanização das cidades. Essa influência humana vem sendo avaliada por cientistas com relação às mudanças climáticas que vêm ocorrendo em nosso planeta, como por exemplo, aquecimento da atmosfera e dos oceanos, mudanças no ciclo da água, reduções de neve e gelo e o aumento do nível do mar (IPCC, 2014).

Por esse motivo, o interesse em tecnologias que reduzam as emissões de dióxido de carbono na atmosfera tem recebido muitos esforços da comunidade

científica na área de pesquisa e desenvolvimento, dentre elas a captura e armazenamento de carbono (*Carbon and Capture Sequestration – CCS*) (Yang et al., 2008; Stewart; Hessami, 2005), a melhoria na eficiência da produção de energia e a redução do teor de carbono nos combustíveis (Stewart; Hessami, 2005).

3.2. Captura de Carbono em Fontes Estacionárias

Com relação às emissões de dióxido de carbono no cenário industrial, tem-se a geração de energia a partir de usinas movidas a combustíveis fósseis como grandes fontes geradoras de CO₂ e também de outros gases. Para essa diminuição três tecnologias vêm sendo usadas: a captura pós-combustão, na qual o CO₂ é separado dos gases de exaustão após a combustão do combustível com o ar; a captura pré-combustão, que realiza a gaseificação, por exemplo, do carvão antes da combustão do mesmo, gerando um gás de alta pressão rico em CO₂ e H₂; e a captura de oxí-combustão, onde O₂ puro é utilizado para a combustão formando um gás de exaustão de composição em CO₂ e H₂O (Sumida et al., 2012).

Na escolha dos processos adequados para captura de carbono, alguns critérios são levados em consideração para a definição da tecnologia, entre eles o custo de implementação da metodologia, que os materiais para captura sejam seletivos para separação do CO₂ da mistura de gases de exaustão e devem ainda ser passíveis de regeneração, sendo a energia envolvida para o processo de regeneração do material determinante para a eficiência do processo. A composição real dos gases de exaustão provenientes de processos de pós-combustão nas condições de temperatura entre 50-75 °C e pressão de 1 bar, apresenta N₂ (70-75%), CO₂ (15-16%), H₂O (5-7%), O₂ (3-4%), SO_x (<800 ppm), NO_x (500 ppm) e CO (20 ppm) (Sabouni; Kazemian; Sohrab, 2014).

Diversas são as técnicas utilizadas para o processo de captura, algumas já convencionais e outras emergentes, dentre elas pode-se citar a absorção química em aminas, separação por membranas e adsorção em sólidos, como por exemplo, em zeólitas e os *Metal-Organic Frameworks* (Li et al., 2011).

3.2.1. Absorção Química em Aminas

O processo de absorção química em aminas é uma das aplicações mais estudadas para a captura de CO₂, principalmente para a tecnologia de separação de CO₂ dos demais gases em processos de pós-combustão (Sabouni; Kazemian; Sohrab, 2014).

O gás de combustão entra em contato, por exemplo, com a solução aquosa de monoetanolamina (MEA), onde o CO₂ é absorvido, formando carbamato. O CO₂ é removido praticamente puro, da solução de MEA quando reaquecida em extrator e a solução de MEA então é reciclada para o absorvedor (Yang et al., 2008).

Além do MEA, dietanolamina (DEA), metil-dietanolamina (MDEA) e trietanolamina (TEA) também são utilizados como absorventes, porém com a formação de espécies de bicarbonato (Sumida et al., 2012).

O processo utilizando soluções aquosas com aminas possui diversas limitações, dentre elas: a instabilidade das soluções na etapa de aquecimento, o que acaba restringindo a etapa de regeneração do material absorvente; a decomposição das aminas na presença de O₂, SO₂, NO₂ e HCl, diminuindo a capacidade e o tempo de vida do absorvente; o efeito corrosivo das aminas nas estruturas onde ficam contidas e, para que isso não ocorra, a limitação da concentração das mesmas nas soluções absorventes; grandes equipamentos são necessários; e os custos envolvidos no aquecimento de grandes volumes de água necessários para a solução contendo as aminas. Devido a todas essas limitações, o interesse no desenvolvimento de adsorventes sólidos vem sendo amplamente estudado pelos pesquisadores (Sumida et al., 2012 Sabouni; Kazemian; Sohrab, 2014 apud Rackley, 2010).

3.2.2. Separação por Membranas

A separação através de membranas se dá por diferentes interações químicas e/ou físicas entre o material da membrana e o gás, as quais podem ser modificadas

para favorecer a passagem de alguns componentes pela membrana através da afinidade ou tamanho (Li et al., 2011). No mercado existem membranas de materiais orgânicos (poliméricos) ou inorgânicos (zeólitas, cerâmicas, metálicas), podendo ser porosas ou não porosas (Olajire, 2010).

As membranas têm sido amplamente utilizadas na indústria, de forma geral o gás de combustão passa pela membrana e a separação do dióxido de carbono ocorrerá através dos seguintes mecanismos: diferença de pressão parcial do CO₂ através da membrana ou através de reações químicas reversíveis com transportadores dissolvidos na membrana ou materiais inorgânicos porosos (Sabouni; Kazemian; Sohrab, 2014 apud Shackley, 2006).

Quando a pureza elevada não é primordial ao processo, as membranas possuem um custo menor de separação quando comparada a outras técnicas. Mas, existem muitos fatores associados ao processo que limitam o uso de algumas membranas, como temperaturas elevadas do gás de combustão que podem comprometer a integridade das mesmas, a importância de serem resistentes à composição do gás de entrada ou a necessidade de os possíveis produtos químicos contidos no gás serem removidos previamente para não afetar a membrana, e por fim quantidades significativas de energia necessária para ter uma diferença de pressão na membrana (Yang et al., 2008).

Várias soluções foram propostas para melhorar o desempenho de membranas poliméricas, sendo que uma das alternativas compreende a dispersão de um material poroso (zeólitas, argilas e sílicas mesoporosas) dentro de uma matriz polimérica (policarbonatos, poliésteres, poliimidas, acetatos de celulose, entre outros) (Favvas et al., 2014). Esses materiais compósitos atribuídos como membranas de matriz mista (*Mixed-Matrix Membranes - MMMs*) constituem uma combinação entre as propriedades mecânicas ótimas e de fácil processamento da matriz polimérica e os benefícios da capacidade de separação oferecidos pelos materiais de enchimento (Rodenas et al., 2014).

3.2.3. Adsorção em Sólidos

O processo de adsorção está baseado na aderência de moléculas contidas em uma mistura de gás ou líquido na superfície de um sólido. Como o processo de adsorção é exotérmico, a regeneração do adsorvente através de dessorção, necessita de aumento de temperatura para que ela ocorra (Pires et al., 2011).

Diversos são os sólidos adsorventes que vêm sendo utilizados para captura de dióxido de carbono de gases de combustão, dentre eles as zeólitas e os *Metal-Organic Frameworks*. Independente do material escolhido para o processo, alguns critérios são necessários para a seleção adequada do tipo de adsorvente, dentre eles: alta capacidade de adsorção, alta seletividade para o CO₂, cinética adequada de adsorção/dessorção, estabilidade, resistência mecânica e baixo custo (Sabouni; Kazemian; Sohrab, 2014).

No processo de captura de dióxido de carbono, o material adsorvente deve ser regenerado após cada ciclo de adsorção. Essa etapa de regeneração é normalmente realizada de algumas formas, entre elas, pelo aquecimento do adsorvente saturado em pressão ambiente até a temperatura ótima de dessorção do material (*Temperature Swing Adsorption - TSA*); e pela redução de pressão após o processo de adsorção para dessorção do gás capturado (*Pressure Swing Adsorption - PSA ou Vacuum Swing Adsorption – VSA*) (Sumida et al., 2012).

3.2.3.1. Zeólitas

Materiais cristalinos altamente microporosos que podem ser encontrados naturalmente ou serem sintetizados. São amplamente estudados, devido a características como o tamanho dos poros, capacidade de peneiramento molecular e sua composição química variada que afeta seu desempenho de adsorção (Sabouni; Kazemian; Sohrab, 2014).

Possui uma elevada estabilidade química e térmica, o que enfatiza seu uso para aplicação na captura de CO₂ em processos pós-combustão. Por exemplo, tem-

se observado que a relação Si/Al do material pode ter um impacto significativo sobre a adsorção de CO₂ dentro da zeólita, que por sua vez tem implicações em relação à seletividade de adsorção e aos custos de regeneração associados ao processo de captura (Sumida et al., 2012). Em comparação com outros adsorventes inorgânicos, como por exemplo, os óxidos metálicos, as zeólitas possuem boas propriedades de regeneração, recuperando sua capacidade de adsorção sem significativa degradação, mesmo após diversos ciclos de adsorção e dessorção (Choi; Drese; Jones, 2009).

A adsorção de CO₂ em zeólitas ainda tem algumas limitações, como: diminuição da capacidade de adsorção pelo aumento da temperatura; aumento da capacidade de adsorção com o aumento da pressão parcial na fase gasosa e diminuição da capacidade de adsorção com a presença de vapor de água, devido seu alto caráter hidrofílico, o que faz com que o gás necessite ser submetido a secagem antes do processo de captura, fazendo com que o custo do processo aumente. Essa etapa a mais de secagem é o que afeta a aplicação das zeólitas para adsorção (Sabouni; Kazemian; Sohrab, 2014), o que acaba dando incentivo para estudos com outros tipos de materiais adsorventes, como os MOFs.

3.3. *Metal-Organic Frameworks*

Os MOFs, também chamados de polímeros de coordenação (Arstad et al., 2008) são uma área relativamente jovem, sendo reconhecida sua evolução a partir da química de coordenação e estado sólido. A química de coordenação tem uma longa história de investigação de compostos que foram classificados como polímeros de coordenação, uma vez que foram formados pela conexão de íons metálicos e ligantes orgânicos. O interesse em polímeros de coordenação porosos e MOFs começou apenas em 1990. Em 1989 e 1990, o trabalho de Hoskins e Robson estabeleceu a base para o futuro dos MOFs. Em seu artigo, eles já mencionavam o que foi mostrado posteriormente por muitos cientistas, como a formação de uma ampla gama de produtos cristalinos, microporosos, sólidos estáveis, com permuta iônica, sorção de gás ou propriedades catalíticas e que permitem a introdução de grupos funcionais por modificação pós-síntese. O termo MOF foi popularizado por Yaghi e colaboradores por volta de 1995, através de estrutura com propriedades de

sorção reversíveis. Em 1997, um MOF 3D foi relatado por Kitagawa e colaboradores, exibindo propriedades de sorção de gás à temperatura ambiente. Em 1999, as sínteses do MOF-5 e HKUST-1 foram relatadas, sendo que até hoje estão entre os MOFs mais estudados. A partir de 2002, Férey e colaboradores relataram MOFs com poros não flexíveis e flexíveis, como por exemplo, MIL-47 e MIL-53/MIL-88, respectivamente. Em 2002, a família de MOFs também foi estendida a compostos à base de imidazol, que hoje em dia são conhecidos como ZIFs (*Zeolitic Imidazole Frameworks*) (Stock; Biswas, 2012).

Os MOFs constituem uma classe de materiais cristalinos porosos, compostos de junções contendo metais, conectados por pontes de ligantes orgânicos e montados principalmente através de ligações fortes de coordenação. Possuem estruturas geometricamente e cristalograficamente bem definidas, sendo estas estruturas suficientemente robustas para permitir a remoção de espécies hóspedes incluídas resultando em sua porosidade permanente (Li et al., 2011).

Geralmente consistem em redes de três dimensões formadas por junções com metal (por exemplo, Al^{+3} , Cr^{+3} , Cu^{+2} , ou Zn^{+2}) e pontes com grupos de ligantes orgânicos (por exemplo, carboxilato). Estruturas metal-orgânicas podem ser projetadas de forma sistemática baseada na mudança de natureza do ligante orgânico e/ou alterando a fração inorgânica, bem como a forma de ligação das estruturas para formar uma rede. Esta adaptabilidade notável dos MOFs é a característica fundamental que os distingue dos demais tradicionais materiais porosos, como por exemplo, as zeólitas (Sabouni; Kazemian; Sohrab, 2014).

A síntese de MOFs é realizada sob condições moderadas envolvendo a reação de um metal de transição, o qual atua como uma junção, com um ligante orgânico, que atua como uma ponte linear, para formar uma estrutura dimensional infinita 1D, 2D ou 3D (Figura 3.1) (Papaefstathiou; Macgillivray, 2003 apud Yaghi, 2000).

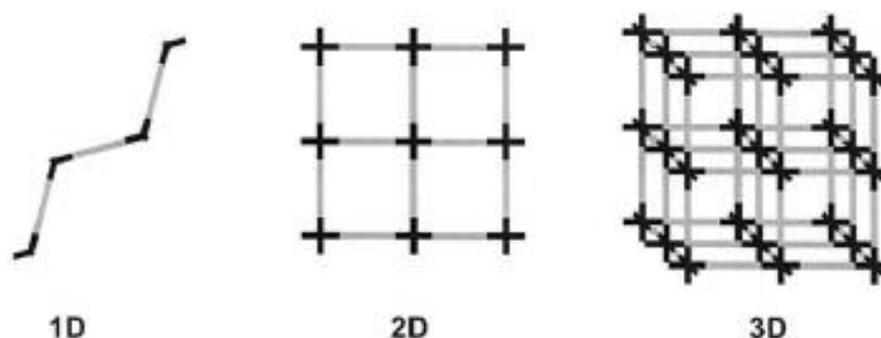


Figura 3.1. Estruturas 1D, 2D e 3D com base em três diferentes geometrias de coordenação do metal e uma ponte orgânica linear (conectores em preto - metal; conectores cinza - ponte orgânica) (Papaefstathiou; Macgillivray, 2003).

O método mais tradicional e comumente usado para crescimento de cristais é a evaporação do solvente por arrefecimento de uma solução saturada. Uma grande variedade de outros métodos para obtenção de estruturas metal-orgânicas têm sido exploradas, como o método de difusão, método hidro(solvo)térmico, reação sob ação de microondas ou ultrassom (Qiu; Zhu, 2009).

Os parâmetros mais importantes da síntese solvotérmica são a temperatura, as concentrações de sal do metal e do ligante, a extensão da solubilidade dos reagentes no solvente e o pH da solução (Kuppler et al., 2009). Conforme relatado por Cheng et al. (2013) um sistema de síntese solvotérmica utilizando volumes maiores de água na composição da mistura água e dimetilformamida (DMF) favorece a obtenção de MOFs em escala nanométrica com tamanho e morfologia controlável e através de um método ambientalmente mais correto, quando comparado aos demais métodos.

Os *Metal-Organic Frameworks* podem ser categorizados em quatro subconjuntos: estruturas rígidas, estruturas flexíveis, estruturas com a superfície funcionalizada e sítios de metal aberto (*open metal sites*). O subconjunto de MOFs rígidos normalmente possuem estruturas porosas robustas e com porosidade permanente. O subconjunto de estruturas flexíveis mostra mudanças extremas de forma quando moléculas hóspedes são inseridas ou removidas de suas estruturas e respondem a estímulos externos, tais como pressão e temperatura, uma característica que está ausente nos adsorventes tradicionais, tais como as zeólitas. O subconjunto de superfície funcionalizada tem a característica de melhorar a

capacidade e seletividade para adsorção de CO₂ por um grupo funcional com elevada afinidade com o dióxido de carbono, quando comparado ao não funcionalizado. MOFs de sítios de metal aberto melhoram o desempenho, fornecendo um mecanismo para a separação dos pares de gás polar/não polar tal como CO₂/CH₄. (Sabouni; Kazemian; Sohrab, 2014).

Como material poroso, MOFs são adsorventes ideais para fabricação de *pellets* ou membranas para o armazenamento de gás e separação, incluindo a captura de CO₂. Isso se deve às suas grandes áreas superficiais, tamanho de poro ajustável, e possibilidade de controle das superfícies dos poros (Li et al., 2011).

Os poros nos MOFs têm uma distribuição muito uniforme ao contrário dos materiais de carbono heterogêneos em que uma ampla distribuição de tamanho de poros pode ser observada (Fletcher; Thomas; Rosseinsky, 2005).

MOFs são considerados bons candidatos para produzir Membranas de Matriz Mista - MMMs, por consistirem de um *cluster* inorgânico e uma ponte orgânica (Basu; Cano-Odena; Vankelecom, 2011). MMMs baseadas em MOFs mostram flexibilidade e seletividades notáveis quando comparadas com o polímero puro (Caro, 2011). MOFs com características de modificação de suas estruturas após a adsorção de moléculas (efeito *breathing*) podem ser usados para fabricação de membranas de matriz mista resistentes a solventes, uma das mais importantes desvantagens estruturais de algumas membranas poliméricas (Zornoza et al., 2011).

A combinação de cátions de metais trivalentes (Al⁺³, V⁺³, Cr⁺³, Fe⁺³, Ga⁺³ e In⁺³), o ácido tereftálico, entre outros reagentes sob diferentes condições solvotérmicas resulta na formação de pelo menos 5 diferentes estruturas metal-orgânicas: MIL-53, MIL-68, MIL-71, MIL-88 e MIL-101. Entre estes, MIL-53 e MIL-88 (significado da sigla *MIL: Materials of Institut Lavoisier*) apresentam excepcional flexibilidade em suas estruturas e o MIL-101 mostra volume de poro incomum e área superficial elevada. Devido à sua estabilidade, o MIL-53 contendo Al ou Fe vem sendo intensivamente investigado (Ahnfeldt et al., 2009).

3.3.1. Série MIL-53

Trabalho pioneiro no campo dos Al-MOFs foi realizado em 2003 por Férey e colaboradores no Instituto Lavoisier em Versalhes (França), divulgando a síntese hidrotérmica do tereftalato de alumínio (MIL-53), dando início a família de estruturas de alumínio-orgânica (Gaab et al., 2012).

MIL-53 é construído a partir de octaedros $MO_4(OH)_2$ (em que M pode ser o Fe^{+3} , Cr^{+3} , Ga^{+3} ou Al^{+3}) e ligantes de 1,4-benzenodicarboxilato ($^-O_2C-C_6H_4-CO_2^-$) (ânions tereftalato). Os materiais MIL-53 possuem uma estrutura estável e reversivelmente flexível com canais 1D funcionalizados por grupos hidroxila, geralmente sintetizados sob condições solvotérmicas misturando íons de metais trivalentes e ácido tereftálico ou seus derivados (Liu; Liu; Wang, 2015) e com poros com um diâmetro livre de 8,5 Å (Loiseau et al., 2004).

A série MIL-53 fornece exemplos típicos de estruturas metal-orgânicas que inflam (efeito *breathing*) durante a adsorção e dessorção do CO_2 , que tem sido associado com uma transição de fase das estruturas cristalinas dos MOFs (Li et al., 2011).

Esse mecanismo de inflar atribuído à estrutura deve-se aos intercâmbios entre as formas de poros grandes (*Large-Pore - LP*) e de poros estreitos (*Narrow-Pore - NP*). Estas duas formas têm a mesma composição química e apenas diferem na sua largura do poro conforme pode ser observado na Figura 3.2 (Kim; Kim; Ahn, 2012 apud Ramsahye, 2007).

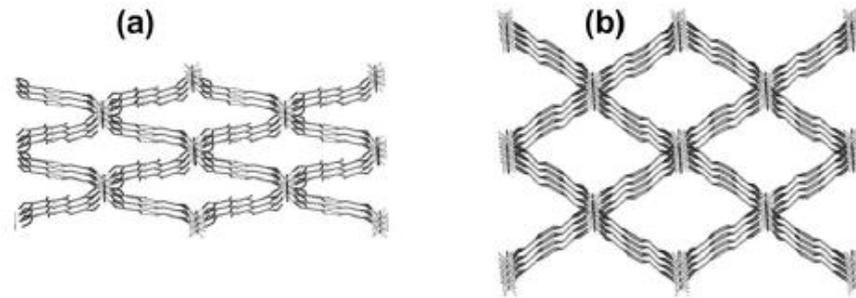


Figura 3.2. Estruturas de (a) poros estreitos (NP) e (b) poros grandes (LP) da forma MIL-53(Al) (Adaptado de Kim; Kim; Ahn, 2012).

MIL-53(Al) é extremamente estável a temperaturas elevadas (até 500 °C) (Camacho et al., 2015). Ahnfeldt et al. (2009) relatou que a família MIL-53 quando comparada com a maioria dos outros MOFs é muito estável termicamente e quimicamente.

Com o intuito da utilização de MOFs para a separação e adsorção de gases, a funcionalização dos poros das estruturas pode acarretar em materiais mais seletivos e com maior capacidade de armazenamento. Isso pode ser realizado empregando moléculas orgânicas funcionalizadas, tais com os derivados do ácido tereftálico (-NH₂, -Br, -CH₃), mas também através de reações de modificação pós-síntese com a adição de grupos funcionais nas estruturas já sintetizadas (Ahnfeldt et al., 2009).

3.3.2. NH₂-MIL-53(Al)

Amino-MIL-53(Al) é um material baseado na topologia de MIL-53. Durante sua síntese, 2-amino ácido tereftálico (NH₂(BDC)) é utilizado como molécula de ligação, em vez de ácido tereftálico (BDC). O material obtido também contém canais em forma de diamante 1D, que tem um diâmetro livre perto de 7,5 Å, com grupos amino livres nos poros (Boutin et al., 2011 apud Couck, 2010).

Segundo Couck et al. (2009) o Amino-MIL-53(Al) é construído de octaedros de AlO₄(OH)₂ mantidos juntos por grupos dicarboxilato de ligantes 2-aminotereftalato, conforme mostrado na Figura 3.3. Uma estrutura microporosa 3D com canais 1D em forma de diamante é formada.

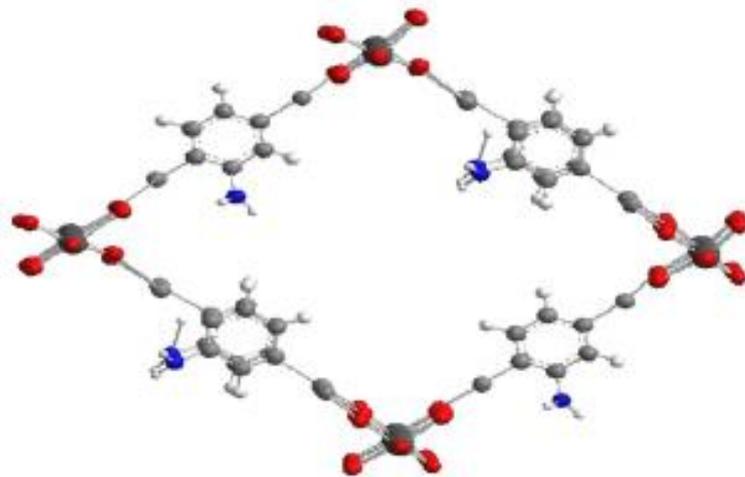


Figura 3.3. Estrutura do MOF Amino-MIL-53(Al). (Átomos de oxigênio em vermelho, átomos de carbono em cinza claro, átomos de nitrogênio em azul e alumínio em cinza escuro) (Gascon et al., 2009).

Amino-MIL-53(Al) possui duas diferentes estruturas cristalográficas, da mesma forma que o MIL-53(Al); uma com poros estreitos, com menor volume de poro e outra maior, com poros mais abertos. Ambos os materiais exibem transições de estruturas (*breathing*) sobre a adsorção de CO₂ a temperatura ambiente, de LP para NP, e depois de NP para LP em pressão maior. (Boutin et al., 2011). Após a retirada do solvente residual do processo de síntese, a estrutura do material vazio apresenta a forma de poros muito estreitos (*Very Narrow Pore – VNP*) (Serra-Crespo et al., 2012; Couck et al., 2012).

3.3.3. Captura de CO₂ em MOFs

A avaliação do processo de adsorção de CO₂ para novos materiais aplicados na captura de CO₂ depende de muitos fatores, tais como a capacidade de adsorção, seletividade e entalpia de adsorção. O equilíbrio de adsorção pode ser medido de forma gravimétrica ou volumétrica. A captação de CO₂ gravimétrica, que se refere a quantidade de CO₂ adsorvido dentro de uma unidade de massa do material, pode proporcionar a massa necessária de MOF para formar o leito adsorvente. Por outro lado, a adsorção de CO₂ volumétrica mede como esse gás pode ser armazenado dentro do material, que proporciona informações sobre o volume do leito adsorvente. Em geral, ambas as técnicas de medição são importantes para

determinar a eficiência energética do processo, em termos de energia necessária para a regeneração do MOF e dessorção do CO₂ capturado (Sabouni; Kazemian; Sohrab, 2014).

Entre os vários métodos o experimento de curva de ruptura (*breakthrough*) e separação cromatográfica do gás é o mais simples e direto na avaliação da separação. O levantamento da curva de ruptura consiste em expor um leito fixo contendo adsorvente, na forma de pó ou *pellets* (Serra-Crespo et al., 2015; Stavitski et al., 2011; Finsy et al., 2009), a um fluxo gasoso, tipicamente de dois componentes e, em seguida, detectar o "avanço" dos componentes no leito do adsorvente, conforme Figura 3.4. A diferença dos tempos de ruptura dos dois gases é representativa da seletividade do adsorvente. As quantidades adsorvidas de cada gás podem ser estimadas pela integração das curvas de ruptura. Uma média da seletividade é definida como a razão das quantidades adsorvidas normalizadas pela composição inicial da mistura de gás (Keskin; Heest; Sholl, 2010).

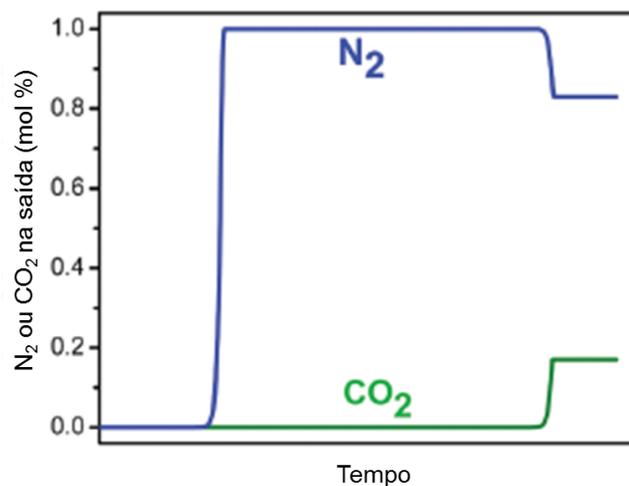


Figura 3.4. Exemplo de uma curva de ruptura ideal para uma mistura gasosa contendo 20% de CO₂ em N₂ (Adaptado de Sumida et al., 2012).

Para uso de MOFs em testes de adsorção/dessorção de gases, *pellets* de NH₂-MIL-53(Al) são preparados conforme descrito por Serra-Crespo et al. (2015) e Stavitski et al. (2011) comprimindo e peneirando o material sintetizado. Finsy et al. (2009) obteve *pellets* de MIL-53(Al) utilizando uma solução em 15% de PVA (álcool polivinílico) como ligante, e após tratamento térmico a mistura foi também comprimida e peneirada.

A entalpia de adsorção representa a força de interação energética do adsorvente com as moléculas a serem adsorvidas, que desempenha um papel crítico na determinação da seletividade de adsorção e na energia necessária para liberar as moléculas de CO₂ durante a regeneração. Se o calor de adsorção for muito alto, o custo da regeneração irá aumentar, porque então o CO₂ está ligado fortemente com o material do adsorvente. Porém, baixos valores de calor de adsorção reduzem o custo de regeneração, mas em compensação, a pureza do CO₂ será reduzida (Sabouni; Kazemian; Sohrab, 2014).

Isotermas de adsorção a baixa temperatura e pressão normal são úteis na avaliação das propriedades de adsorção, testando a capacidade de adsorção seletiva do CO₂ e otimizando a concepção do MOF (Li et al., 2011).

As isotermas de adsorção dos MOFs normalmente apresentam o modelo de Langmuir (Tipo I), onde a baixas pressões parciais de CO₂, pequenas mudanças na pressão resultam em grandes alterações na capacidade. No entanto, alguns MOFs exibem outros tipos de isotermas incluindo: isotermas por etapas (Tipo VI), isotermas sigmoidal (Tipo II), e isotermas de histerese (Tipo IV e V) (Sabouni; Kazemian; Sohrab, 2014). Na Figura 3.5 estão apresentados os seis tipos de isotermas conforme classificação da IUPAC (Do Nascimento et al., 2014).

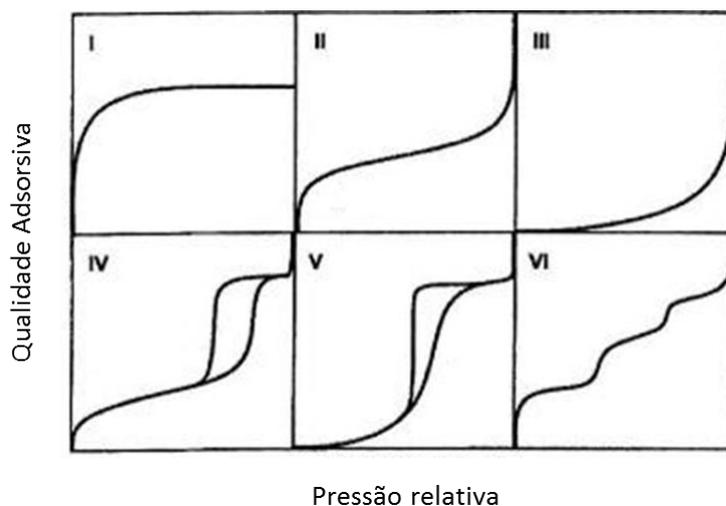


Figura 3.5. Classificação de isotermas de acordo com IUPAC (Adaptado de Do Nascimento et al., 2005).

Conforme Couck et al. (2009) a presença de grupos amino no anel aromático do ligante, no caso do Amino-MIL-53(Al) reduz o número de sítios de adsorção apolar, levando a redução da adsorção de CH₄, o que demonstra que a presença do grupo funcional em conjunto com os grupos OH do MIL-53 aumenta drasticamente a afinidade para o CO₂, resultando em uma grande seletividade na separação do CO₂/CH₄.

A forma de poro estreito do MOF NH₂-MIL-53(Al) é preferida a baixas pressões de adsorção, apenas a pressões parciais altas de CO₂ sua estrutura expande para a forma de poros grandes (Zornoza et al., 2011). No Quadro 3.1 são apresentadas as capacidades de adsorção de CO₂ para o MOF MIL-53(Al) e o NH₂-MIL-53(Al) em condições de alta e baixa pressão.

Quadro 3.1. Capacidade de Adsorção de CO₂ em MOFs (Adaptado de Sumida et al., 2012).

Condições	MOF	Temperatura (°C)	Pressão (bar)	Capacidade de Adsorção de CO ₂ (% m/m)
Alta Pressão	MIL-53(Al)	31	25	30,6
	NH ₂ -MIL-53(Al)	30	30	30
Baixa Pressão	MIL-53(Al)	25	1	10,6
	NH ₂ -MIL-53(Al)	25	1	12

Visto que em gases reais sua composição contém vapor d'água (ver item 3.2), Zárate et al. (2016) realizaram estudos para verificar a interferência da umidade na adsorção de CO₂ para a estrutura NH₂-MIL-53(Al). A estrutura NH₂-MIL-53(Al) apresentou, sob condições de umidade relativa de 5%, um decréscimo de 0,3% na capacidade de captura de CO₂ quando comparado com condições anidras. Nos testes realizados com umidade relativa de 30%, o material estava essencialmente saturado de água, não havendo espaço para as moléculas de CO₂.

Diversas maneiras são encontradas na literatura para nomear o MOF em estudo, entre elas NH₂-MIL-53(Al), Amino-MIL-53(Al) e Al-MIL-53-NH₂. Para a apresentação da metodologia e discussão de resultados será adotada a nomenclatura NH₂-MIL-53(Al).

4. MATERIAIS E MÉTODOS

4.1. Materiais

Para a síntese do MOF NH₂-MIL-53(Al) foram utilizados Cloreto de Alumínio Hexahidratado (AlCl₃.6H₂O) (Synth, 99%), Ácido 2-amino tereftálico (NH₂(BDC)) (Sigma-Aldrich, 99%), N,N-Dimetilformamida (DMF) (Merck, ACS ISO Ph Euro), Acetona (Merck, ACS ISO), Metanol (Merck, ACS ISO Ph Euro) e água deionizada.

4.2. Síntese do MOF NH₂-MIL-53(Al)

O processo de síntese do MOF foi adaptado (tempo e temperatura) do método hidrotérmico de Rodenas et al. (2014) e realizado no Laboratório de Química Analítica e Ambiental (LQAmb) da PUCRS. Misturou-se 1,97 g de AlCl₃.6H₂O e 1,5 g de ácido 2-amino tereftálico, com 18 mL de água deionizada e 2 mL de DMF em reator fechado (R2) para tratamento térmico em estufa com circulação de ar a 155 °C por 6,5 h sob condições estáticas. O reator contém copo e tampa de perfluoralcóxido (PFA) dotada de válvula de segurança, parte externa com rosca para fechamento do sistema e capa conforme Figura 4.1.

A temperatura de 155 °C por um período de 6,5 h foi determinado em estudo para verificação das condições de síntese realizado no laboratório, o qual dentro do reator foi colocado um termopar para verificar a temperatura interna durante a síntese. Com o estudo foi possível verificar que o tempo necessário para alcançar temperatura interna de 150 °C é aproximadamente de 1,5 h, dessa forma o tempo de síntese foi acrescido de 1,5 h, sendo 5 h de síntese e 1,5 h para alcançar a temperatura de 150 °C internamente (tempo total 6,5 h).



Figura 4.1. Reator fechado (R2) (esquerda) e componentes do reator (direita) .

Após as 6,5 h em estufa a 155 °C, a mistura foi resfriada a temperatura ambiente, e centrifugada (4.000 rpm por 9 min) para separação sólido/líquido. O sólido então foi lavado três vezes com frações de 30 mL de acetona e centrifugado após cada lavagem (4.000 rpm por 9 min). Para verificação do residual de íons cloreto foi realizado na fração líquida da última lavagem com acetona, teste com nitrato de prata (AgNO_3) 0,1 mol L⁻¹, para constatação ou não da formação de precipitados de cloreto de prata (AgCl).

Para eliminar o ligante ($\text{NH}_2(\text{BDC})$) ocluído nos poros do MOF, o sólido foi resuspenso em 30 mL de DMF e retornou para estufa (155 °C por 13 h), na sequência foi resuspenso em 30 mL de metanol e retornou para tratamento térmico (70 °C por 13 h). Com o sólido em temperatura ambiente, o mesmo foi lavado três vezes com frações de 30 mL de acetona e centrifugado após cada lavagem (4.000 rpm por 9 min). Para verificação do residual de íons cloreto foi realizado novamente na fração líquida da última lavagem com acetona, teste com AgNO_3 0,1 mol L⁻¹, para constatação ou não da formação de precipitados de AgCl .

Após, o sólido foi seco em estufa a 120 °C por aproximadamente 2,5 h (até massa constante) e armazenado para realização das análises de caracterização. O processo de síntese até o momento da secagem do material sintetizado esta apresentado na Figura 4.2.

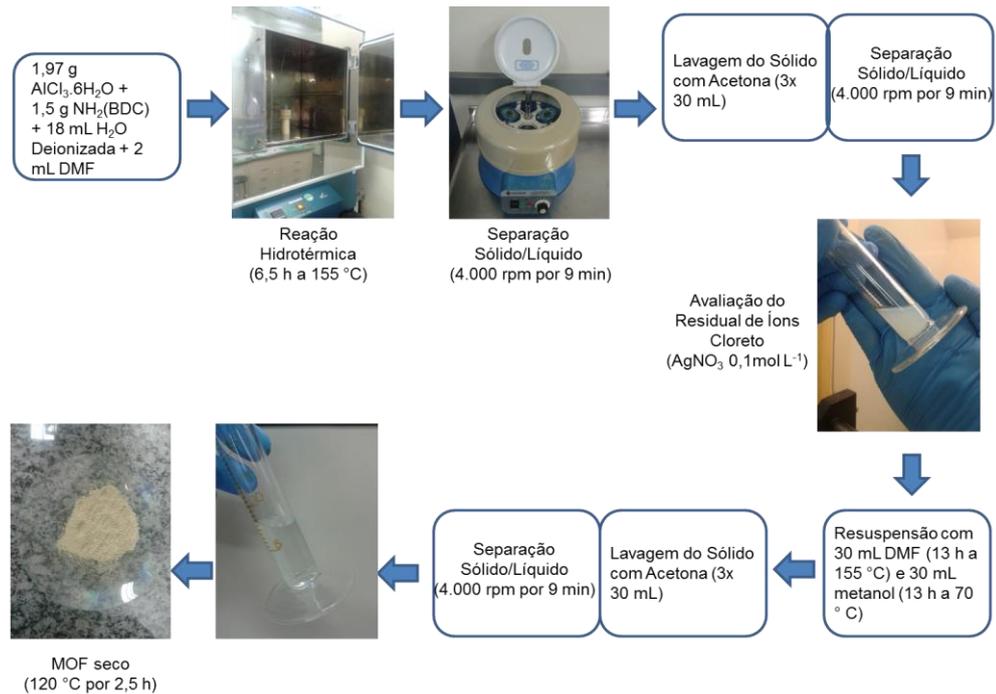


Figura 4.2. Fluxograma de síntese de 6,5 h do MOF NH₂-MIL-53(Al).

Sínteses com tempo de 25,5 h e 49,5 h também foram realizadas para avaliação dos parâmetros analisados na etapa de caracterização e para verificação de possíveis variações na estrutura metal-orgânica NH₂-MIL-53(Al) sintetizada.

Para o uso do MOF nas caracterizações e demais testes, o material sintetizado foi seco em estufa a vácuo para garantia da retirada do DMF contido nos poros. A secagem foi realizada em estufa a vácuo, com uso de *trap* contendo N₂ líquido, a 200 °C por 6 h (tempo necessário para estabilização da massa do material sólido sintetizado) (Mounfield; Walton, 2015).

4.3. Caracterizações do MOF Sintetizado

4.3.1. Microscopia Eletrônica de Varredura e Espectroscopia por Dispersão em Energia

Com o intuito de realizar análise morfológica superficial e obtenção de imagens com alta resolução da superfície do MOF sintetizado foi utilizado Microscópio Inspect 50 FEI (MEV-FEG) equipado com um Sistema de Energia Dispersiva (EDS) para análise elementar, com tensão de trabalho de 0,3 a 30 kV e resolução de ponto de 1,2 nm, do Laboratório Central de Microscopia e Microanálise da PUCRS.

Para a preparação da amostra o pó previamente seco foi depositado diretamente em fita de cobre (Cu) fixada em porta amostra. A fita escolhida foi a de cobre para não ocorrer interferência na análise elementar do material, levando em consideração a composição da estrutura do MOF. Posteriormente a amostra foi acondicionada sob vácuo, fixada sobre suporte metálico e, em seguida submetida ao processo de metalização com ouro (Au) realizado para aumentar a condução elétrica do material e acondicionada em dessecador a vácuo.

4.3.2. Análise Elementar

A determinação dos teores de carbono, hidrogênio e nitrogênio no MOF sintetizado foi realizada através de análises no equipamento LECO® TruSpec localizado no Instituto de Petróleo e dos Recursos Naturais. O processo de combustão das amostras ocorreu a 950 °C, usando oxigênio de pureza ultra alta (99,9999% de pureza) e fluxo de 10 L min⁻¹.

4.3.3. Espectrometria de Absorção Atômica por Chama

Para a determinação da concentração de alumínio no MOF sintetizado foi utilizada metodologia para digestão ácida de amostras sólidas (Ferrarini et al., 2016). Posteriormente a amostra foi analisada por espectrometria de absorção atômica por chama (FAAS), em equipamento modelo Varian – AA 55, localizado na Faculdade de Química da PUCRS.

4.3.4. Fluorescência de Raios X

Determinação da composição química do MOF sintetizado foi realizada através da análise de espectrometria de fluorescência de raios X (FRX), utilizando o equipamento Shimadzu, modelo EDX 7000, com tubo de 3 W e alvo de ródio localizado na Associação Beneficente da Indústria Carbonífera de Santa Catarina.

4.3.5. Espectroscopia no Infravermelho com Transformada de Fourier

Para identificação de grupamentos funcionais do MOF sintetizado e possíveis contaminantes foi realizada análise FTIR utilizando um Espectrofotômetro PerkinElmer Instruments Spectrum One FT-IR Spectrometer localizado na Faculdade de Química da PUCRS. As análises foram realizadas numa gama espectral de 4000-650 cm^{-1} no modo transmitância, com acessório de reflectância universal atenuada (*UATR – Universal Attenuated Total Reflectance*), utilizando resolução de 4 cm^{-1} e 12 varreduras.

4.3.6. Análise Termogravimétrica

Com o intuito de avaliar a estabilidade térmica do MOF sintetizado e a presença de moléculas hóspedes no material foi realizada análise termogravimétrica (TGA/DTG) no Laboratório de Caracterização de Materiais da PUCRS, em equipamento SDT modelo Q600 (TA Instruments), utilizando taxa de aquecimento

de 10 °C min⁻¹, em atmosfera de nitrogênio com fluxo de 100 mL min⁻¹, partindo da temperatura ambiente até 800-900°C.

4.3.7. Difração de Raios X e Refinamento pelo Método Rietveld

Para determinação das fases cristalinas do MOF foi realizada análise de DRX na Associação Beneficente da Indústria Carbonífera de Santa Catarina, utilizando um Difratorômetro de Raios X Shimadzu, modelo XRD-6100, com tubo de cobre e operando com voltagem de 40 kV e corrente de 25 mA, varredura de 2θ de 4° a 70°.

Análise dos resultados de DRX do MOF sintetizado foi realizada através de refinamento pelo Método Rietveld, utilizando o Programa FullProf Suite - Versão Maio 2016, disponível no site do Instituto Laue-Langevin (ILL, 2016), para confirmação da estrutura formada. Nos refinamentos estruturais é necessário informar a estrutura atômica do MOF NH₂-MIL-53(Al), os parâmetros de rede e o grupo espacial (Cc). Estes dados foram obtidos nas fichas disponíveis no site da Cambridge Crystallographic Data Centre (Cambridge, 2017), lá depositadas a partir dos trabalhos de Couck et al. (2012) e Serra-Crespo et al. (2012). As fichas utilizadas foram CCDC 847257 (MOF NH₂-MIL-53(Al) em sua forma NP com baixa adsorção de CO₂), CCDC 847258 (MOF NH₂-MIL-53(Al) vazio, em sua forma VNP), CCDC 847255 (MOF NH₂-MIL-53(Al) em sua forma LP com elevada adsorção de CO₂) e CCDC 847256 (MOF NH₂-MIL-53(Al) em sua forma NP com elevada adsorção de CO₂).

A linha de base experimental ou *background* do difratograma foi estratificada através da interpolação de pontos. Dois arquivos foram utilizados, um experimental no formato de duas colunas (2θ e Intensidade) com extensão *.dat*, além do arquivo com as informações da estrutura cristalina, com extensão *.pcr*. Conforme mencionado por Kinast (2000), nos arquivos com extensão *.pcr* são inseridos os parâmetros de entrada referentes à amostra. Através deles o programa FullProf é informado sobre quais parâmetros devem ser refinados e como serão refinados. Os parâmetros ajustados foram o fator de escala, os parâmetros de rede (a, b, c e β), de deslocamento experimental da escala em 2θ, os parâmetros de largura de linha

(U,V,W), os parâmetros que relacionam os pesos das frações Gaussiana e Lorentziana que compõem os picos de difração, e os parâmetros de assimetria.

4.3.8. Ressonância Magnética Nuclear

Análise de ^{13}C foi realizada na PUCRS com o uso do equipamento BRUKER AVANCE HD III 400 MHz em sua configuração para análise de sólidos (*Magic Angle Spinning Nuclear Magnetic Resonance MAS RMN*).

4.3.9. Adsorção de Nitrogênio

Análise de adsorção/dessorção de nitrogênio foi realizada no equipamento Micromeritics Tristar Kr 3020 no Laboratório de Sólidos e Superfícies da UFRGS para determinação da área superficial específica (método Brunauer, Emmett e Teller - BET) e a distribuição do tamanho de poros (método Barrett, Joyner e Halenda – BJH) do material sintetizado. As amostras foram previamente secas na PUCRS em estufa a vácuo a 200 °C por 6 h e, posteriormente aquecidas a 120 °C, sob vácuo, por 12 h na UFRGS.

4.3.10. Adsorção de Umidade

Para avaliação da adsorção de umidade no MOF sintetizado foram realizados testes em um dessecador contendo solução de NaCl 50% (m/V) com atmosfera controlada (20 ± 3 °C, umidade relativa $80\pm 3\%$), conforme Figura 4.3. O MOF sintetizado foi pesado em prato de alumínio (Fisherbrand™) e a variação da massa foi observada no período de 15 min até 48 h de exposição. Antes da realização do teste a amostra de MOF sintetizada foi seca em estufa a vácuo a 200 °C por 6 h.



Figura 4.3. Sistema com atmosfera controlada utilizado para os testes de adsorção de umidade.

4.4. Avaliação da Adsorção e Dessorção de CO₂

4.4.1. Montagem do Sistema de Testes

Com o objetivo de realizar testes de adsorção e dessorção de CO₂ foi construído no LQAmb um sistema de leito fixo com fluxo contínuo de gás e preenchido com o material em forma de pó.

O sistema desenvolvido para esse trabalho foi baseado em um sistema contendo um misturador de gases de vidro e um tubo cilíndrico de quartzo, onde o material adsorvente é colocado e que já existia no LQAmb para testes de adsorção com zeólitas (Abruzzi, 2017) e em outros sistemas de testes citados na literatura (Serra-Crespo et al., 2015; Stavitsky et al., 2011; Finsy et al., 2009)

Para montagem do leito foi construída uma coluna bipartida utilizando um tubo cilíndrico em aço (seção superior com 20 cm de comprimento e seção inferior com 10 cm de comprimento, ambas com 4 mm de diâmetro interno). O objetivo de o sistema ser construído em aço foi para suportar pressões mais elevadas, visto que o MOF sintetizado possui variação de sua estrutura de poros estreitos para poros grandes (NP/LP) quando submetido a maiores pressões, o que causa uma maior adsorção de CO₂.

As duas partes da coluna bipartida foram unidas através de uma peça união em aço, onde dentro dela foi colocada uma tela também em aço para servir como suporte para deposição do material em pó, juntamente com uma pequena quantidade de lã de vidro, conforme pode ser observado na Figura 4.4 (a). Para coleta das amostras de gás durante o teste de adsorção e dessorção de CO₂, o sistema foi construído com dois pontos de coleta de gás, um antes e outro após a coluna, o que se faz necessário para a verificação da quantidade de CO₂ adsorvido no MOF depositado na coluna, conforme pode ser observado na Figura 4.4 (b).



Figura 4.4. Componentes da coluna bipartida (a), seção do sistema contendo coluna + pontos de coleta (2) (b).

Um misturador de gases foi construído também em aço (27 cm de comprimento e 1,2 cm de diâmetro interno) dotado internamente de um espiral plástico (25 cm de comprimento e 1 cm de diâmetro) (DOPAG) cuja função é homogeneizar a mistura gasosa proveniente de duas linhas de entrada de gás quando necessário, conforme mostrado na Figura 4.5 (a). Para o monitoramento das vazões dos gases de entrada no misturador e garantir a reprodutibilidade das concentrações nos testes foram colocados dois medidores de fluxo mássicos digitais (Omega) e para controle de pressão na saída do misturador foi colocado um medidor de pressão (Omega), conforme pode ser observado na Figura 4.5 (b).

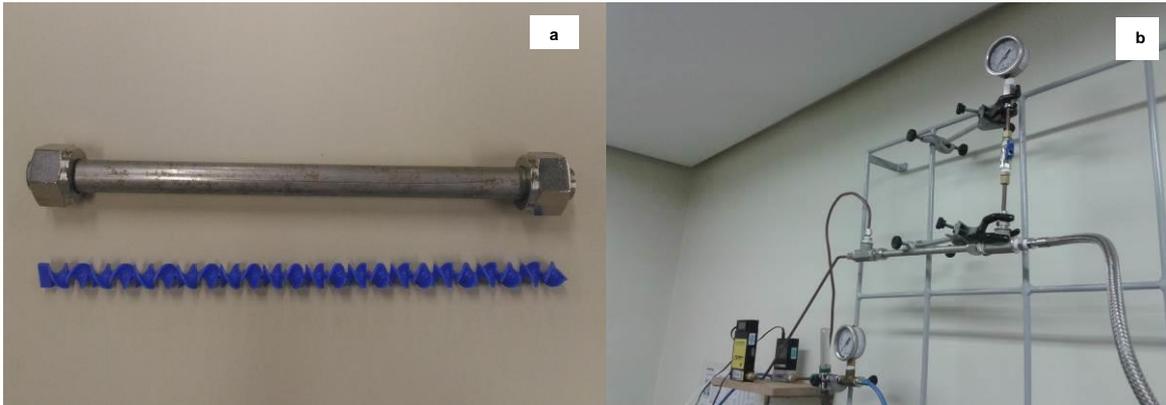


Figura 4.5. Componentes do misturador de gases (a), seção do sistema contendo medidores de fluxo (2) + misturador + medidor de pressão (b).

Para a realização dos testes de adsorção é necessária a ativação do material (MOF) *in situ*. Para ser possível monitorar as temperaturas antes e depois da coluna, foram colocados dois pontos de monitoramento com termopares acoplados a dois multímetros, conforme Figura 4.6 (a). Para o aquecimento da coluna, a mesma foi revestida com fita de aquecimento (Omega) ligada a um controlador de temperatura e isolamento com Samox™, conforme Figura 4.6 (b).

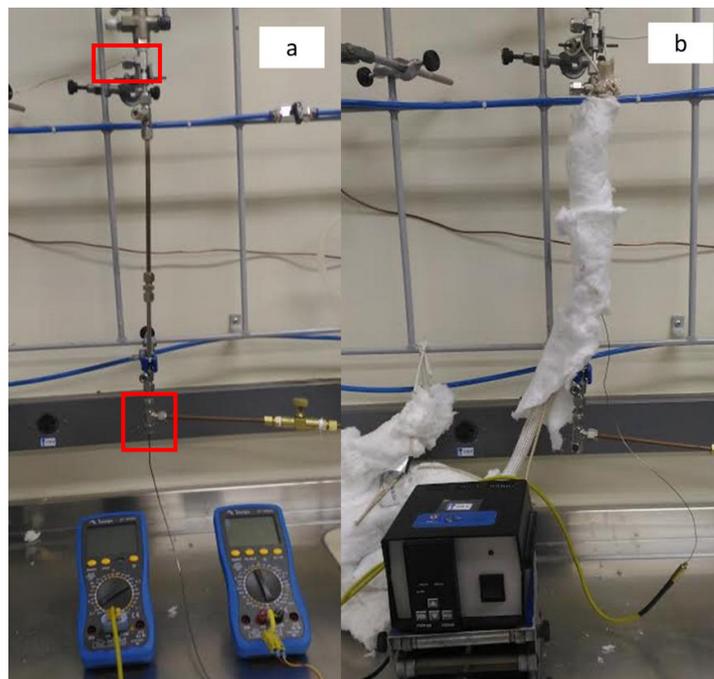


Figura 4.6. Seção do sistema contendo pontos de monitoramento de temperatura (2) (a), coluna revestida com fita de aquecimento ligada a controlador de temperatura e isolamento (b).

Para garantir que a concentração de gases na entrada da coluna seja constante do início ao término dos testes de adsorção de CO₂, uma válvula de três vias foi colocada antes da seção contendo a coluna. Durante o período para a estabilização da concentração da mistura gasosa no sistema, a mesma é direcionada a um desvio contendo um ponto de coleta onde são coletadas amostras para verificação da concentração (Figura 4.7(a)) e após a estabilização, o fluxo de gás é direcionado para a coluna, conforme Figura 4.7 (b).

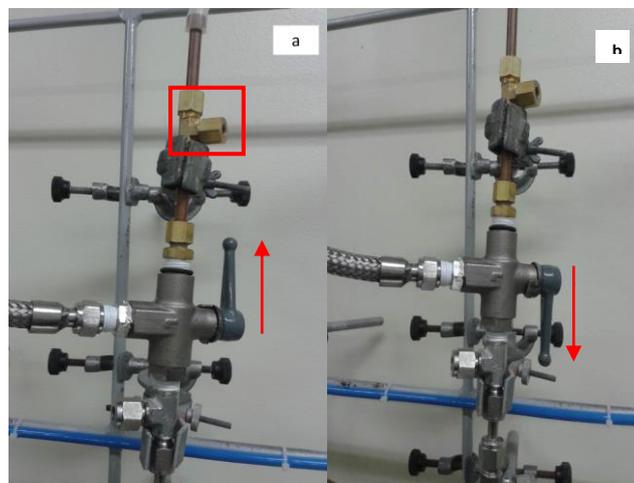


Figura 4.7. Válvula três vias com fluxo direcionado para o desvio (para cima) + ponto de coleta (a), válvula três vias com fluxo direcionado para a coluna (para baixo) (b).

A válvula de três vias também tem a função de uma válvula de segurança, caso ocorresse algum aumento de pressão repentino no sistema durante os testes, visto que a mesma esta ligada ao misturador, a seção da coluna, e ao desvio que está ligado diretamente ao *vent* (descarte da mistura de gases).

Na saída da coluna foi adaptada uma seção de tubulação de cobre contendo uma válvula agulha para controle do fluxo de gás na saída (Figura 4.8) e também para ligação com bolhômetros manuais de vidro de diferentes volumes para verificação da vazão de gás durante os ensaios. Após a passagem da mistura gasosa pelos bolhômetros, a mesma é direcionada ao *vent*.



Figura 4.8. Seção para saída de gases + válvula agulha.

4.4.2. Cromatografia a Gás

As análises cromatográficas para quantificação dos gases durante a realização dos testes de adsorção e dessorção de CO_2 foram realizadas em cromatógrafo a gás PerkinElmer, modelo Clarus 580, com detectores tipo TCD (*thermal conductivity detector*) e FID (*flame ionization detector*), equipado com metanador para transformar CO e CO_2 em CH_4 , conforme Figura 4.9. Utilizou-se uma coluna capilar PerkinElmer, Elite Plot Q com 30 m de comprimento, 0,53 mm de diâmetro interno e 20 mm de espessura de filme de fase estacionária. O método utilizado foi isotérmico (temperatura do forno de 50°C), o hélio foi usado como gás de arraste (10 mL min^{-1}) e o volume injetado de amostra foi de $300 \mu\text{L}$ em modo de injeção *Split* 1:10.



Figura 4.9. Cromatógrafo a gás da marca PerkinElmer, modelo Clarus 580.

4.4.3. Curvas de Calibração

Para determinação das concentrações (ppm) das amostras coletadas durante os testes realizados de adsorção e dessorção de CO₂ com o MOF sintetizado, foram construídas curvas de calibração (Apêndice 1) utilizando um padrão gasoso A conforme mostrado na Tabela 4.1.

Tabela 4.1. Composição do padrão gasoso utilizado para as curvas de calibração.

Padrão	Fabricante	Gás	Composição	
			(ppm)	(%)
A	<i>Air Products</i>	CO ₂	10.000	1
		CH ₄	50.000	5
		CO	5.000	0,5
		N ₂	Balanço	

Na construção das curvas de calibração foi utilizado o padrão gasoso A concentrado e diluído 5, 20 e 100 vezes. Para as diluições foram utilizadas cápsulas de gás de 100 mL, conforme Figura 4.10. Uma das cápsulas era preenchida com o padrão gasoso A e as demais com gás N₂ para realização das diluições. Com uma seringa eram transferidos volumes variáveis do padrão A para as cápsulas de gás contendo N₂ e um soprador térmico era utilizado para garantir homogeneidade das misturas gasosas.



Figura 4.10. Cápsula de gás de 100 mL, utilizada nas diluições.

Com o intuito de quantificar as concentrações de CO₂ durante os testes foram utilizadas as curvas de trabalho provenientes das injeções para a construção das curvas de calibração. Para determinar o número de mols das misturas utilizou-se a equação dos gases ideais (Equação 4.1) e para as concentrações em ppm a razão entre o número de mols de CO₂ e o número de mols total da mistura.

$$pV = nRT \quad (4.1)$$

Onde:

p= pressão (atm)

V= volume (L)

T= temperatura absoluta (K)

n= número de mols da mistura gasosa

R= constante universal dos gases (0,082 atm L mol⁻¹K⁻¹)

4.4.4. Testes de Adsorção e Dessorção de CO₂

Para avaliação da capacidade de adsorção e dessorção de CO₂ do MOF sintetizado foi utilizado o sistema descrito no item 4.4.1, conforme Figura 4.11 (a e b).

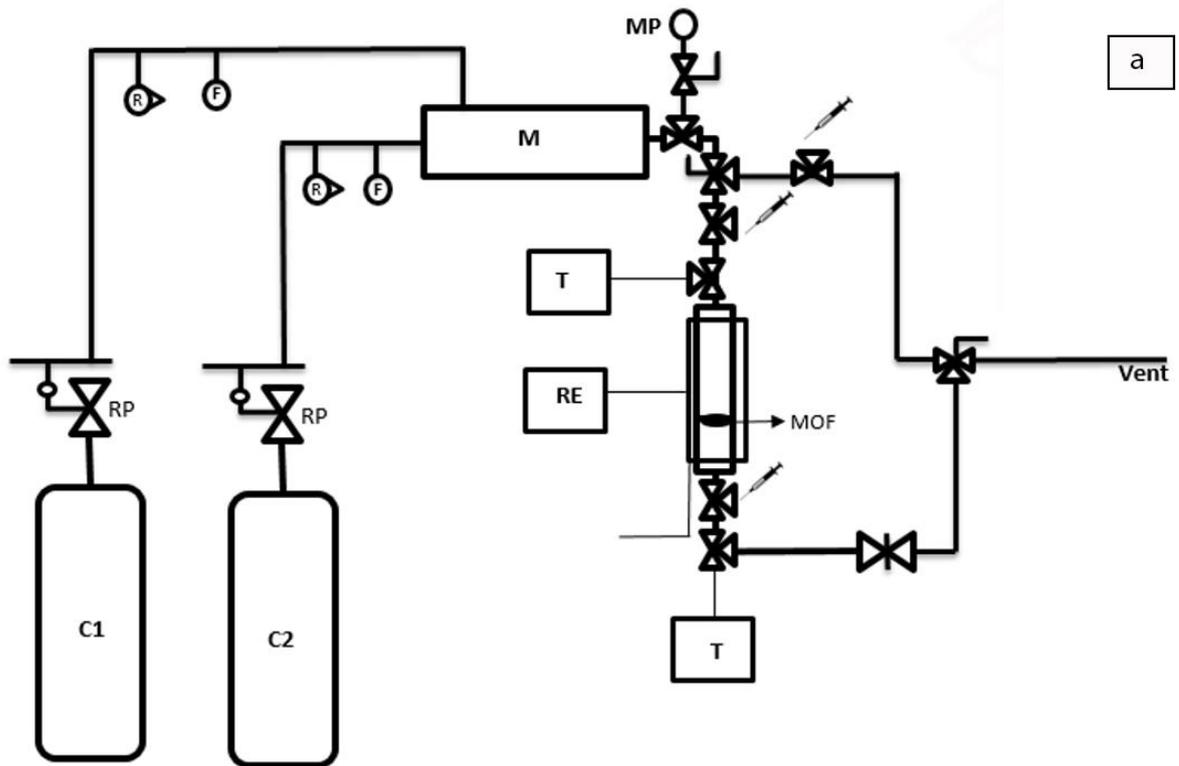


Figura 4.11. Esquema sistema de adsorção e dessorção de gases (a), sistema de testes de adsorção e dessorção de gases (b). Legenda: C1 e C2 – Cilindros de Gás (Padrão de Gás A e Hélio); RP – Regulador de Pressão; R - Rotâmetro; F – Medidor de Fluxo; M – Misturador; MP- Medidor de Pressão; T – Termopar; RE – Resistência (fita de aquecimento).

Os testes de adsorção de CO₂ foram realizados com a presença de outros gases (CO e CH₄), devido o padrão gasoso disponível no laboratório com concentração mais baixa de CO₂ ser misto. O padrão de gás (A) utilizado para a realização dos testes de adsorção contém 1% de CO₂, 5% de CH₄ e 0,5% de CO em balanço de N₂, conforme descrito na Tabela 4.1 e foi utilizado concentrado com fluxo de 10 mL min⁻¹. O fluxo de gás foi estabelecido em 10 mL min⁻¹ para que o teste de adsorção ocorresse em tempo suficiente para monitorar o início da saturação de CO₂ no MOF sintetizado. Visto que o padrão gasoso utilizado é misto, os testes de adsorção também foram utilizados para verificação da seletividade do material sintetizado (teste de competição).

Para armazenamento das amostras coletadas durante os testes foram utilizados frascos coletores adaptados (4 mL) baseados em metodologia desenvolvida por Abruzzi (2017), conforme Figura 4.12 (a e b). Os frascos utilizados neste estudo necessitaram ser adaptados do modelo desenvolvido por Abruzzi (12 mL), devido o fluxo do gás durante os testes ser de 10 mL min⁻¹ e o volume necessário de injeção nos frascos coletores ser de 15 mL (Abruzzi, 2017). Essa variação de volume coletado ocasionava distúrbios no sistema de testes devido às coletas ocorrerem em intervalos de 30 segundos e 1 minuto, o que também impossibilitava a injeção direta no cromatógrafo de todas as amostras coletadas, visto que as análises cromatográficas levam em torno de 5 minutos. Dessa forma, optou-se por frascos de 4 mL com transferência de 6 mL para garantir estabilidade ao sistema.

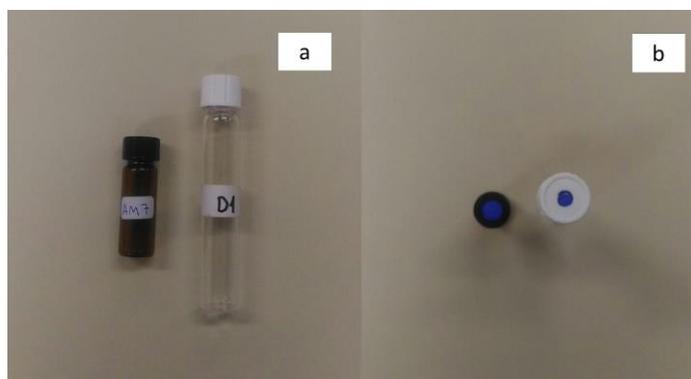


Figura 4.12. Frasco coletor adaptado de 4 mL utilizado nos testes (esquerda) e frasco coletor desenvolvido por Abruzzi (2017) (direita) – vista frontal (a), vista superior (b).

Antes da coleta das amostras, os frascos eram evacuados em sistema de vácuo existente no LQAmb, conforme Figura 4.13.



Figura 4.13. Sistema de vácuo utilizado para evacuar os frascos coletores.

Aproximadamente 100 mg de MOF em pó foram depositadas na coluna, previamente ativadas em estufa á vácuo por 6 h a 200 °C. A massa depositada na coluna (100 mg) foi determinada através de testes preliminares que demonstraram que com massas superiores de MOF (em pó) na coluna era grande a perda de carga. Posteriormente, a ativação em estufa foi realizada ativação *in situ* do MOF à temperatura de 150 °C (5 °C min⁻¹ por 20 min) com passagem de gás He (Stavitski et al., 2011). Após a ativação o MOF era resfriado a temperatura de 30 °C para a passagem do gás padrão concentrado com vazão de 10 mL min⁻¹.

A coleta das amostras de gás foi realizada antes e depois do leito adsorvente. Com a diferença entre a concentração de entrada e saída do gás é possível determinar a concentração adsorvida e a partir disso construir curvas de ruptura, calcular a capacidade de adsorção do material, indicar o momento que é iniciado a saturação do material e o tempo total de saturação (Da Costa, 2016). Pan et al. (2016) definiram como tempo de ruptura, ou início da saturação do material, o momento em que a concentração do gás de saída aumenta para 5% da concentração no gás de entrada.

Em um segundo momento, foi verificado o processo de dessorção do gás, cujo procedimento ocorre sistematicamente após a adsorção. Os testes foram realizados em sistema de ciclos para verificação da regeneração do material.

Os testes de dessorção foram realizados primeiramente com a passagem de gás He em uma vazão de 1 L min^{-1} e temperatura constante de $30 \text{ }^\circ\text{C}$ (40 min), e em um segundo momento com o aumento da temperatura até $150 \text{ }^\circ\text{C}$ (50 min). A variação dos parâmetros de dessorção foi efetuada para verificação das diferentes condições de trabalho pela combinação da temperatura e fluxo de gás de arraste (He). Para a quantificação da concentração de gases durante o teste de dessorção foi utilizado o mesmo procedimento descrito para a adsorção.

4.5. Avaliação da Purificação de Solvente Residual

Para cada síntese de MOF realizada no laboratório foram gerados 180 mL de resíduo de acetona devido às lavagens do material sintetizado (90 mL na 1ª lavagem e 90 mL na 2ª lavagem). A acetona é um produto controlado pela Polícia Federal, conforme Portaria n°. 1.274 de 25 de agosto de 2003. O uso eficiente do solvente orgânico em escala laboratorial é de extrema importância e se torna ainda mais significativo quando a produção se torna em escala industrial, devido aos maiores volumes utilizados nas lavagens e o custo envolvido (Yilmaz; Trukhan; Müller, 2012). Devido à importância do uso racional desse produto, foi avaliada a viabilidade de recuperar a acetona do resíduo gerado nas sínteses e reaproveitá-la para outras sínteses do MOF.

A recuperação da acetona foi realizada através de equipamento rotavapor equipado com banho, controlador de rotação e bomba de vácuo, conforme Figura 4.14.

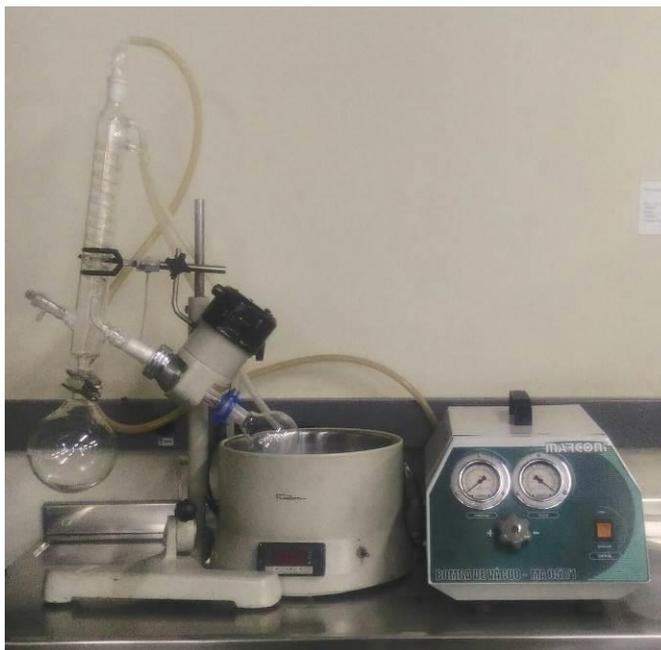


Figura 4.14. Sistema para purificação de solvente (rotavapor + bomba de vácuo).

Para que durante o processo, seja possível a remoção somente da acetona do resíduo gerado nas lavagens, a temperatura de setagem do banho foi de 56 °C (temperatura de ebulição da acetona), visto que o solvente é volátil e que no processo de purificação o mesmo será volatilizado e posteriormente condensado dentro do condensador e coletado em balão.

Após a etapa de purificação, o líquido coletado no balão foi avaliado em relação a sua pureza, através de teste com AgNO_3 0,1 mol L^{-1} para avaliar a presença ainda de íons cloreto.

A identificação de possível residual de metanol e DMF no líquido purificado foi realizada através de análise por cromatografia a gás. O equipamento utilizado foi um cromatógrafo a gás Shimadzu, Modelo GC-14B, com detector do tipo FID (*flame ionization detector*), conforme Figura 4.15. Utilizou-se uma coluna capilar Agilent, HP-INNOWax de 30 m de comprimento, 0,25 mm de diâmetro interno e 0,25 μm de espessura de filme de fase estacionária. Rampa de aquecimento de 40 °C a 180°C, o hélio foi usado como gás de arraste (10 mL min^{-1}) e o volume injetado de amostra foi de 0,5 μL em modo de injeção *Split* 1:15.



Figura 4.15. Cromatógrafo a gás da marca Shimadzu, modelo GC-14B.

Para verificação da presença de contaminantes na acetona purificada, foram analisados no cromatógrafo a gás os reagentes líquidos utilizados na síntese para identificação dos picos de cada um dos produtos puros (acetona, metanol e DMF) e seus tempos de retenção. Também foi analisado o resíduo da 2ª lavagem não purificado (contendo metanol e DMF) para comparação após a purificação do mesmo.

4.6. Avaliação do Custo de Síntese do MOF em Escala Laboratorial

Com o objetivo de avaliar o custo de síntese do MOF NH₂-MIL-53(Al) em escala laboratorial foi verificado o custo de todos os reagentes e insumos necessários para a síntese do material, o custo energético envolvido pelo uso de equipamentos durante a síntese, secagem do material a vácuo e para purificação do solvente residual e o custo para destinação adequada dos resíduos gerados. Yilmaz, Trukhan e Müller (2012) apontam os custos de matéria-prima, condições de agitação e secagem, duração e quantidade de solvente utilizado nas etapas de lavagem e filtração e rendimento da síntese como parâmetros mais críticos para produção em escala industrial.

Para avaliação do custo dos reagentes foi verificado junto aos fornecedores o preço para a compra de cada um dos produtos e calculado o valor para a quantidade utilizada na síntese. Com relação ao insumo (N₂ líquido utilizado na secagem a vácuo do material para eliminação do DMF contido nos poros) foi apurado com a PUCRS o valor pago para fornecimento do N₂ líquido pela mesma. Para determinação do custo para destinação do resíduo líquido (acetona) foi verificado com a PUCRS o valor pago para destinação desse tipo de resíduo pela mesma. E a estimativa do custo energético devido ao uso dos equipamentos durante a síntese, secagem do material a vácuo e também para a purificação do solvente (acetona) foi calculada através da Equação 4.2.

$$C = P \times t \quad (4.2)$$

Onde:

C= consumo (Wh)

P= potência (W)

t= tempo (h)

Através da Equação 4.2 calcula-se o consumo de energia de cada equipamento, utilizando a potência do aparelho e o tempo que o mesmo ficou em operação. Com o custo da tarifa energética da companhia de energia que abastece Porto Alegre/RS (CEEE) pode-se estimar o custo energético (R\$) para a síntese do material.

Devido ao estudo realizado para avaliação da purificação do solvente residual (acetona) usado nas lavagens do material sintetizado foi verificada também a diferença no custo da destinação adequada do resíduo e do processo de purificação do solvente.

5. RESULTADOS

5.1. Síntese do MOF NH₂-MIL-53(Al)

Após o processo de síntese do MOF NH₂-MIL-53(Al) conforme procedimento descrito no item 4.1, foi obtido 1,6498 g de material sólido seco demonstrando um rendimento mássico de 90,6% para a síntese de 6,5 h, conforme cálculos apresentados no Apêndice 2. Resultados inferiores de rendimento foram obtidos por Ahnfeldt et al. (2009) e Gascon et al. (2009), porém sem explicitar se o valor encontrado leva em consideração a pureza do material sintetizado. Para as sínteses de 25,5 h e 49,5 h os rendimentos foram de 96,5% e 82,9%, respectivamente.

5.2. Caracterizações do MOF Sintetizado

Para a apresentação dos resultados de caracterização do MOF sintetizado foi escolhido o MOF com tempo de reação de 6,5 h, somente para a análise de DRX e refinamento pelo Método Rietveld foi utilizado o resultado do MOF sintetizado em 25,5 h.

A morfologia e a composição elementar do MOF sintetizado foram determinadas por MEV-FEG-EDS conforme imagem apresentada na Figura 5.1. A imagem permite verificar a formação de partículas com formato alongado, conforme já observado por Sorribas et al. (2016), Seoane et al. (2013), Cheng et al. (2013) e Zornoza et al. (2011), entre outros pesquisadores. Na composição elementar, avaliada por EDS, observa-se a presença de carbono, oxigênio, nitrogênio e alumínio, como esperada para a estrutura do NH₂-MIL-53(Al) já relatada anteriormente por Gascon et al. (2009). Os demais elementos indicados são referentes à fita de cobre utilizada para fixar o sólido no porta amostra e o ouro da metalização.

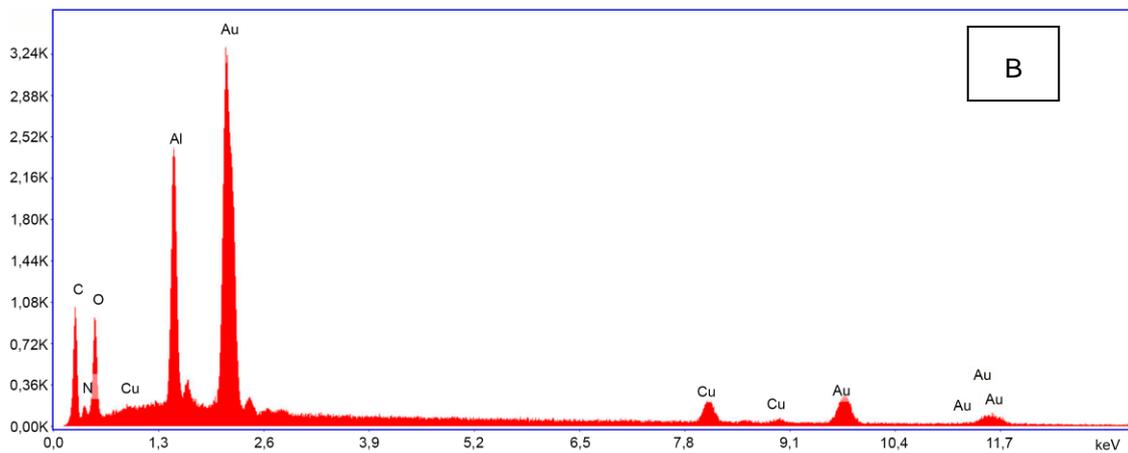
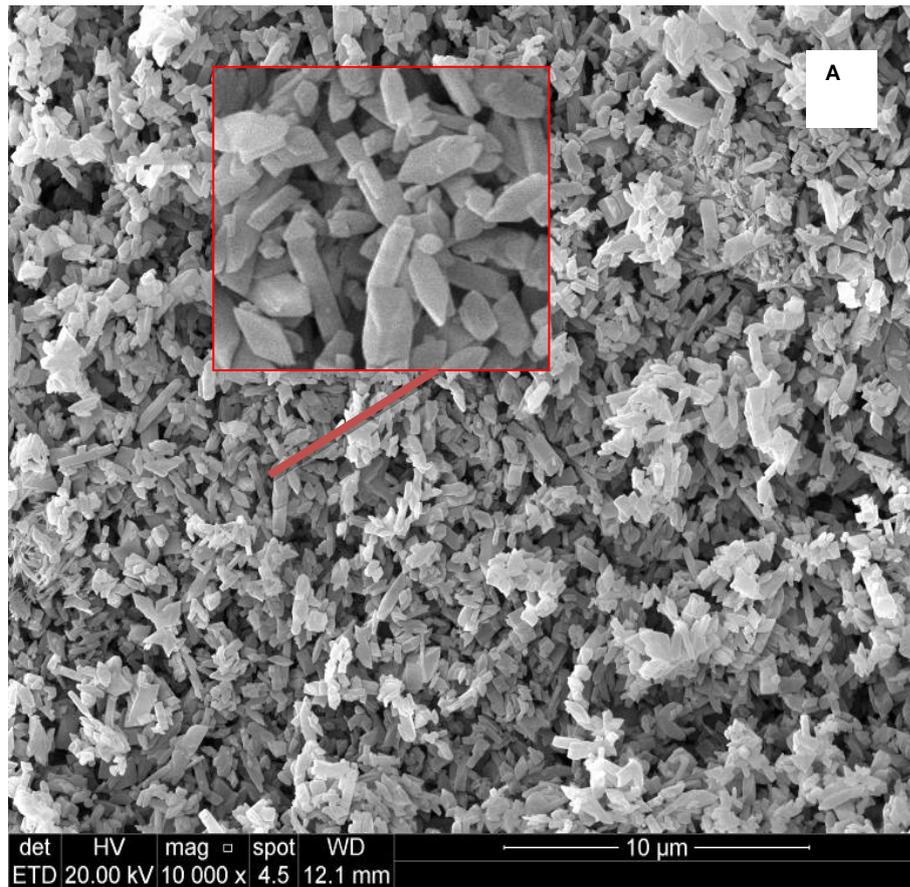


Figura 5.1. Imagem MEV-FEG (A) e espectro de EDS (B) do MOF NH₂-MIL-53(Al) sintetizado.

Através da análise do espectro de EDS, elemental e por FAAS foi possível fazer uma estimativa dos elementos pertencentes à estrutura do NH₂-MIL-53(Al), que está apresentada na Tabela 5.1. Segundo Gascon et al. (2009), a composição para o material seco (% m/m) para os elementos pertencentes à estrutura do MOF

sintetizado é de 48,6% para C, 33,9% para O, 8,25% para Al, 4,5% para N e 3,5% para H, sendo a fórmula da célula unitária $\text{Al}(\text{OH})[\text{O}_2\text{C}-\text{C}_6\text{H}_3\text{NH}_2-\text{CO}_2]$.

Tabela 5.1. Resultado dos elementos obtidos através de espectro de EDS, análise elementar e FAAS do MOF $\text{NH}_2\text{-MIL-53}(\text{Al})$, dados teórico e de literatura (Gascon et al., 2009).

Elemento	% Peso Experimental EDS	Erro (%)	Análise Elementar (% bs)	Análise por FAAS (%)	Desvio Padrão (%)	% Peso Teórico	% Peso Literatura
C	40,6	9,4	38,7	-	2,8	43,2	48,6
N	9,8	21,8	5,9	-	0,3	6,3	4,5
O	33,3	11,2	43,1**	-	3,0	36,0	33,9
Al	14,0	4,4	-	9,2	0,7	12,2	8,25
H	2,3*	-	3,1	-	0,2	2,3	3,5

Legenda: * O valor obtido para H foi calculado através da relação mássica entre os elementos da estrutura do MOF; ** O valor obtido para O foi calculado por diferença ($100-\text{C}+\text{H}+\text{N}+\text{Al}$); bs – base seca.

Fazendo uma comparação entre os resultados obtidos na análise de EDS, elementar e por FAAS, os dados relatados pela literatura (Gascon et al., 2009) e utilizando uma relação mássica dos elementos contidos na fórmula da célula unitária, onde espera-se uma composição (% m/m) de 43,2 para C, 36,0 para O, 12,2 para Al, 6,3 para N e 2,3 para H, verifica-se que os valores obtidos foram próximos do esperado.

Análise de mapeamento também foi realizada utilizando o equipamento MEV-FEG-EDS para verificação da homogeneidade na distribuição dos elementos no material sólido sintetizado. Conforme pode ser observado na Figura 5.2, os elementos detectados foram os componentes da amostra (carbono, oxigênio, alumínio e nitrogênio) e inclusive um residual de íons cloreto, de um dos reagentes da síntese ($\text{AlCl}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$).

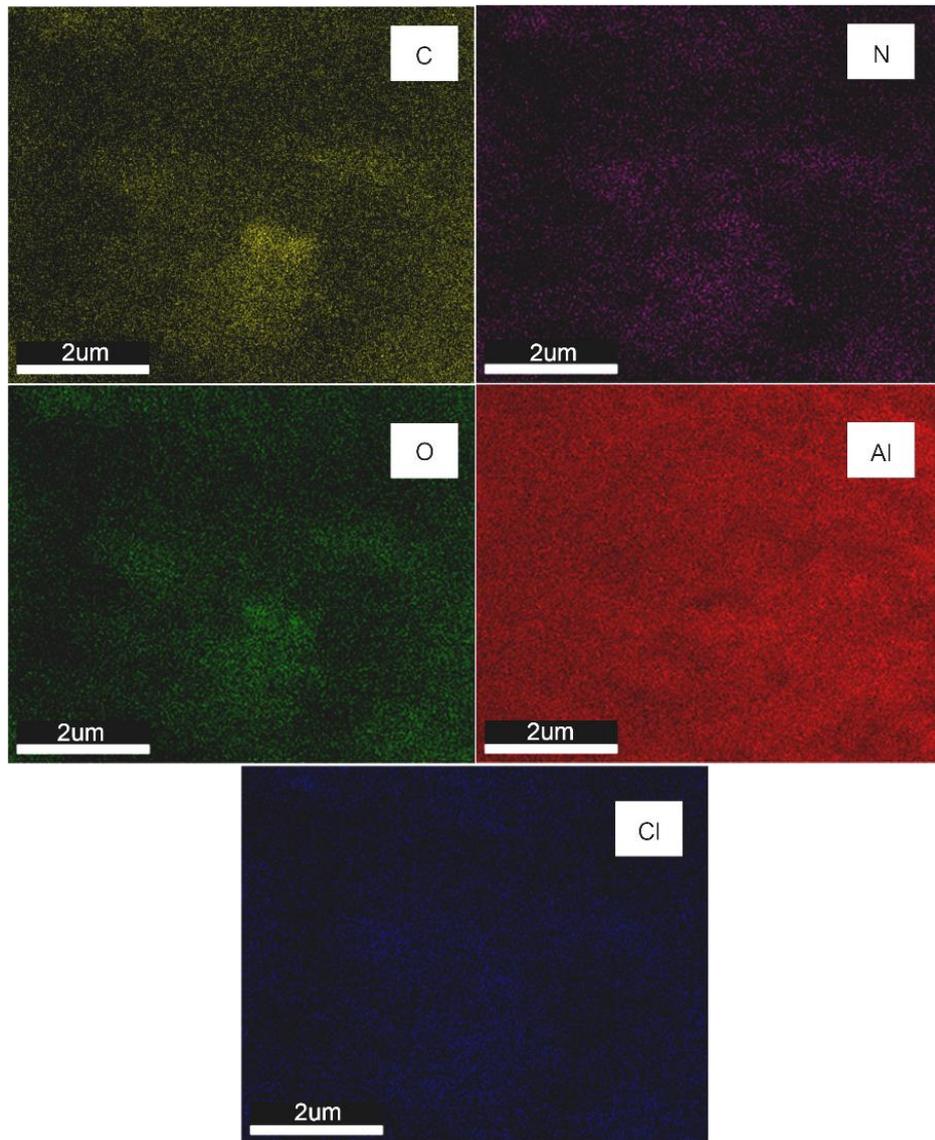


Figura 5.2. Imagem MEV-FEG-EDS do MOF NH₂-MIL-53(Al) sintetizado (Carbono em amarelo, nitrogênio em lilás, oxigênio em verde, alumínio em vermelho e cloro em azul).

Através das imagens apresentadas na Figura 5.2 é possível observar uma distribuição homogênea dos elementos constituintes do MOF e um pequeno residual de íons cloreto misturado no material sólido seco, de aproximadamente 1%. A presença de íons cloreto no material sintetizado é pequena, mas esse resultado demonstra que o teste realizado com AgNO₃ após as lavagens do MOF com acetona, não garantiu a remoção completa de íons cloreto.

Os resultados obtidos através da análise de fluorescência de raios X do MOF sintetizado apresentaram como óxido predominante o Al₂O₃ com teor de 95% (Al é

expresso em forma de óxido na análise de FRX) e Cl em 3,98%. O que demonstra a presença de aproximadamente 50% de Al na amostra de MOF, uma pequena quantidade de Cl ainda presente e outros elementos minoritários (1,02%). Carbono, nitrogênio e hidrogênio não são detectados por FRX.

A Figura 5.3 apresenta o espectro da análise por FTIR do MOF sintetizado.

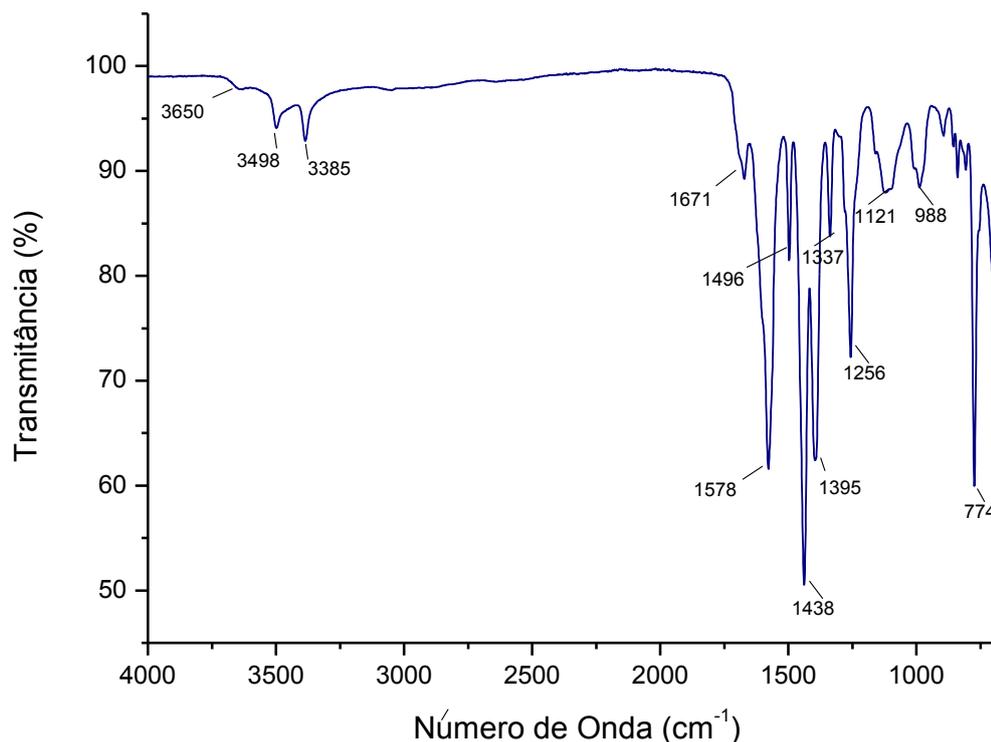


Figura 5.3. Espectro FTIR do MOF NH₂-MIL-53(Al) sintetizado.

A partir do espectro FTIR é possível observar duas bandas em 3.498 e 3.385 cm^{-1} devidas ao estiramento N-H do grupo NH₂ do MOF e em 3.650 cm^{-1} ao grupo OH, já mencionados anteriormente por Rodenas et al. (2014), Zornoza et al. (2011) e Ahnfeldt et al. (2009). As bandas em 988 e 1121 cm^{-1} podem ser atribuídas à ligação Al-O (Wang et al., 2012; Kosanović et al., 2011). As bandas localizadas em 1.578 e 1.496 cm^{-1} e 1.438 e 1.395 cm^{-1} são devidas as vibrações de estiramento assimétrico e simétrico do grupo carbonila (C=O) da função ácido carboxílico com coordenação do Al, respectivamente (Cheng et al., 2013; Chen et al., 2013; Loiseau et al., 2004). O pico obtido em 1.671 cm^{-1} pode estar atribuído à presença de moléculas de DMF contidas nos poros do material sólido (Cheng et al., 2013; Ahnfeldt et al., 2009), ou pela presença de ligante encapsulado nos poros do pó

sintetizado, que conforme Chen et al. (2013; 2012) apresenta pico na região de $1.690-1.670\text{ cm}^{-1}$ (Seoane et al., 2013).

O resultado da análise termogravimétrica do MOF sintetizado está apresentado na Figura 5.4, onde é possível verificar a perda de peso do material com relação ao aumento de temperatura em atmosfera de nitrogênio. A análise de TGA indica a perda de peso entre as temperaturas de dessorção das moléculas hóspedes e a temperatura de decomposição da estrutura (Rowsell; Yaghi, 2004).

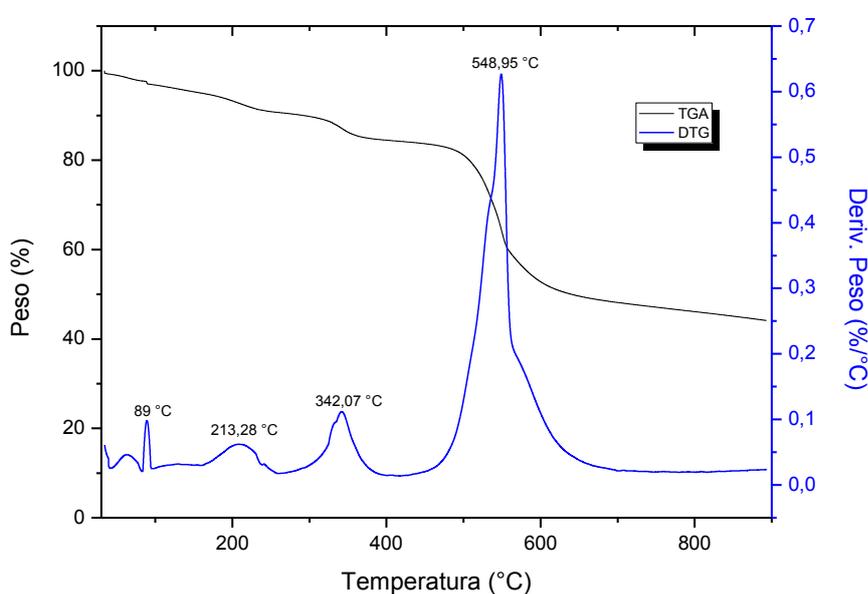


Figura 5.4. Termograma do MOF $\text{NH}_2\text{-MIL-53(Al)}$ sintetizado.

A partir dessa análise foi possível observar um evento térmico em $89\text{ }^\circ\text{C}$, relacionado à perda de água, em seguida uma segunda perda de massa é observada a $213,28\text{ }^\circ\text{C}$ atribuída à liberação de solvente (DMF) presente no interior dos poros do material (Chen et al., 2013; 2012; Cheng et al., 2013). O evento térmico ocorrido em temperatura mais elevada ($548,95\text{ }^\circ\text{C}$) está relacionado com a decomposição do ligante orgânico da estrutura ($\text{NH}_2(\text{BDC})$) (Chen et al., 2013). Também é possível observar na Figura 5.4 que a decomposição não foi completa do material, pois não houve estabilização da curva termogravimétrica, o que indicaria a eliminação completa do ligante orgânico e a permanência somente de um produto amorfo de óxido de alumínio (Al_2O_3) (Ahnfeldt et al., 2009; Loiseau et al., 2004). O evento térmico ocorrido em $342,07\text{ }^\circ\text{C}$ está atribuído a presença de $\text{NH}_2(\text{BDC})$ nos poros do material sólido (Loiseau et al., 2004), conforme pode ser observado na

Figura 5.5, referente a análise térmica do ligante orgânico ($\text{NH}_2(\text{BDC})$) utilizado na síntese do MOF. Esses resultados demonstram que as etapas de remoção de ligante ocluído nos poros do material durante o processo de síntese e a remoção de DMF residual não foram eficientes.

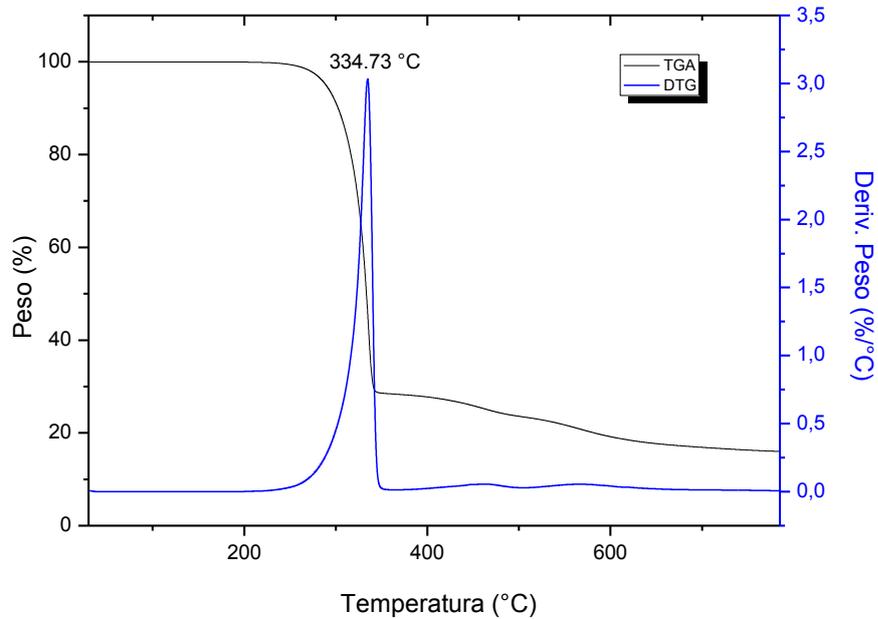


Figura 5.5. Termograma do reagente $\text{NH}_2(\text{BDC})$.

Análise complementar de EDS foi realizada com o resíduo da análise termogravimétrica para verificação da decomposição completa do ligante orgânico no material sólido sintetizado ($\text{NH}_2(\text{BDC})$) e está apresentada na Figura 5.6.

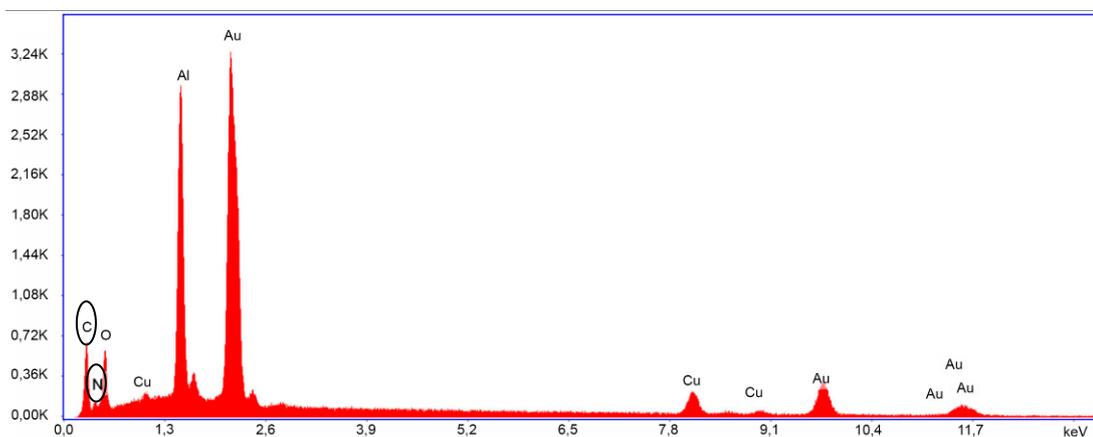


Figura 5.6. Espectro de EDS do resíduo da análise termogravimétrica do MOF $\text{NH}_2\text{-MIL-53(Al)}$.

Conforme pode ser observado no espectro EDS do resíduo, ainda é possível verificar a presença dos elementos: carbono e nitrogênio, o que confirma a decomposição incompleta do ligante orgânico da estrutura do MOF sintetizado. Os elementos Au e Cu também indicados na Figura 5.6 são referentes à metalização e a fita para deposição do material no porta amostra, respectivamente.

Para análise dos resultados de DRX do MOF sintetizado e confirmação da estrutura formada, foi realizado refinamento pelo Método Rietveld investigando a possível presença das quatro fases já relatadas anteriormente por Couck et al. (2012) e Serra-Crespo et al. (2012). As quatro fases investigadas foram: NH₂-MIL-53(Al) em sua forma NP com baixa adsorção de CO₂; NH₂-MIL-53(Al) vazio, em sua forma VNP; NH₂-MIL-53(Al) em sua forma LP com elevada adsorção de CO₂; e NH₂-MIL-53(Al) em sua forma NP com elevada adsorção de CO₂. Após o refinamento dos resultados, somente a forma NP com baixa adsorção de CO₂ foi confirmada. A fase VNP pode estar presente na amostra, porém sem confirmação inequívoca a partir dos refinamentos.

O gráfico do ajuste para o MOF sintetizado em tempo de síntese de 25,5 h (MOF com picos mais cristalinos e em maior conformidade com o esperado para a estrutura NH₂-MIL-53(Al)) é apresentado na figura 5.7. Nele são observados os pontos experimentais da amostra com pontos pretos, o ajuste da estrutura do MOF em vermelho, o erro (experimental – calculado) em azul e as reflexões de Bragg em verde.

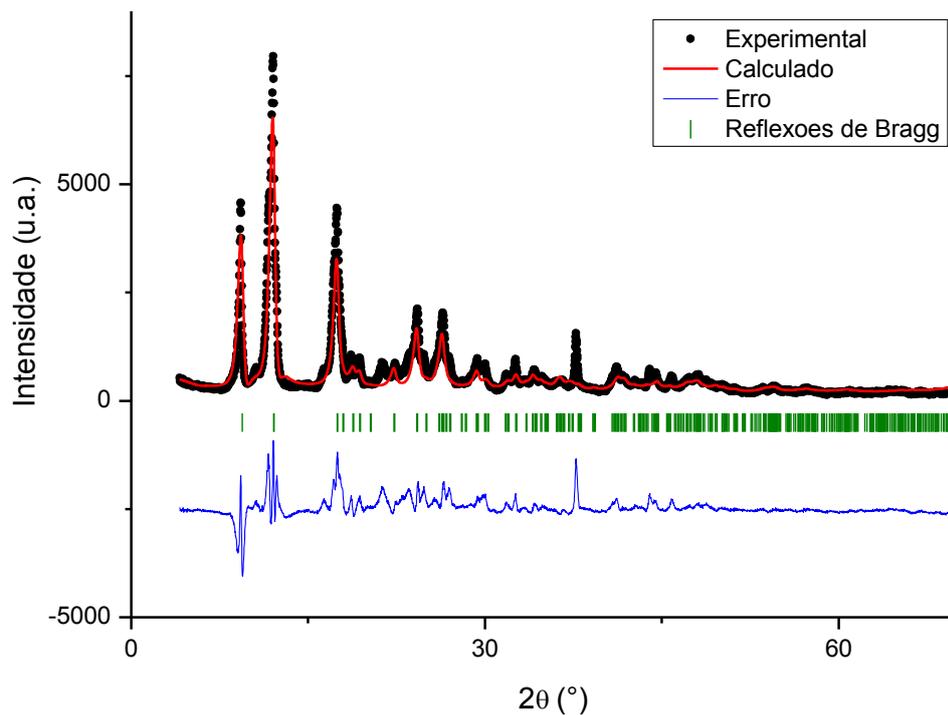


Figura 5.7. Difratoograma de DRX do MOF NH₂-MIL-53(Al) sintetizado.

Conforme pode ser observado na Figura 5.7, os picos de Bragg do MOF na forma NP com baixa adsorção de CO₂ foram adequadamente indexados. O parâmetro de qualidade de ajuste R_{wp} resultou em 41,9 %. Contudo, a análise visual do gráfico de ajuste aponta que diversos picos não foram completamente ajustados e outros apresentam-se como picos múltiplos, o que indica a presença de impurezas da amostra, necessitando ajustar o processo de síntese.

Através do espectro de RMN de ¹³C para o MOF sintetizado (Figura 5.8) é possível observar, conforme relatado por Ahnfeldt et al. (2009), quatro sinais entre 149,6 e 117 ppm devido aos átomos de carbono do anel aromático e um sinal devido ao grupo carboxílico em 172 ppm. No espectro também é possível identificar três sinais adicionais causados pelas moléculas do DMF em 29,1, 35,2 e 163,4 ppm.

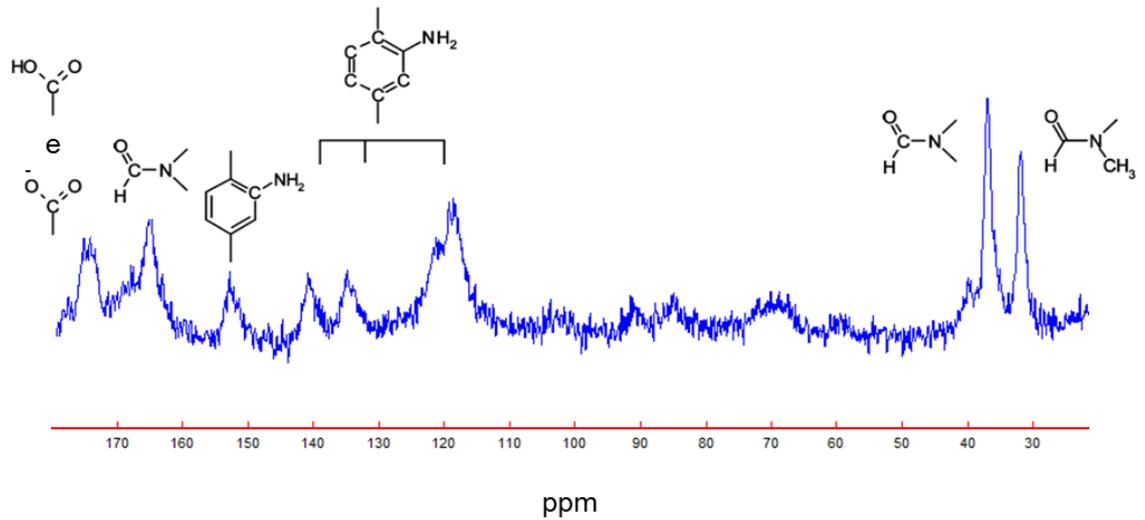


Figura 5.8. Espectro de RMN de ^{13}C do MOF $\text{NH}_2\text{-MIL-53(Al)}$ sintetizado.

O MOF sintetizado apresentou quanto à análise de adsorção e dessorção de N_2 uma isoterma do tipo II de acordo com a classificação da IUPAC (Figura 5.9), demonstrando um comportamento de material não poroso ou macroporoso (Do Nascimento et al., 2014), semelhante ao apresentado por Chen et al. (2012) e diferente da isoterma tipo I característica de sólidos microporosos (Do Nascimento et al., 2014).

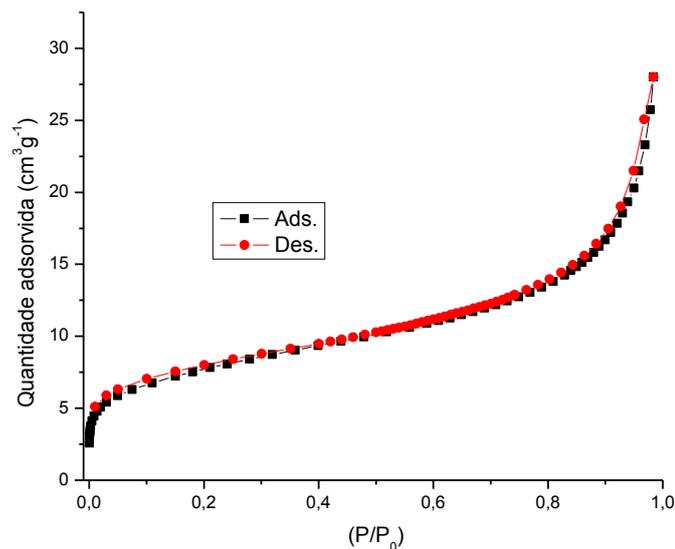


Figura 5.9. Isotherma de adsorção (ads.) e dessorção (des.) de N_2 do MOF $\text{NH}_2\text{-MIL-53(Al)}$ sintetizado.

Com os resultados da isoterma foi possível determinar a área superficial específica (S_{BET}) do material sintetizado através do método de Brunauer, Emmett e

Teller (BET) e o volume de poro (V_{meso}) pelo método de Barret, Joyner e Halenda (BJH).

Os resultados obtidos para o MOF sintetizado de $S_{\text{BET}}=27\pm 2 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ e $V_{\text{meso}}=0,04\pm 0,005 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$ são inferiores aos encontrados para o MOF $\text{NH}_2\text{-MIL-53(Al)}$ por Tien-Binh et al. (2015) ($S_{\text{BET}}= 760 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ e $V_{\text{meso}}= 0,115 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$), Chen et al. (2013) ($S_{\text{BET}}= 840 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ e $V_{\text{meso}}= 0,137 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$) e Chen et al. (2012) ($S_{\text{BET}}= 735 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ e $V_{\text{meso}}= 0,105 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$). Analisando os resultados das propriedades físicas do MOF sintetizado e relacionando com os resultados obtidos com a análise térmica, pode-se atribuir os valores obtidos estarem abaixo do esperado a presença de ligante ocluído no poro, ocasionando uma adsorção menor de N_2 . Necessitando dessa forma, ajustar o processo de síntese para melhorar o desempenho do material sintetizado.

A densidade do MOF sintetizado pode ser calculada através da massa utilizada na coluna e o volume ocupado pelo leito, sendo de $0,37 \text{ g cm}^{-3}$, muito similar ao $0,35 \text{ g cm}^{-3}$ (densidade aparente) relatado por Tien-Binh et al. (2015) para a estrutura $\text{NH}_2\text{-MIL-53(Al)}$.

A capacidade de adsorção de umidade do MOF sintetizado no laboratório foi possível ser determinada conforme Figura 5.10, demonstrando que a adsorção ocorre de forma mais acentuada nas primeiras 2 h e a saturação do material (aproximadamente 12%) a partir de 18 h de exposição ao meio.

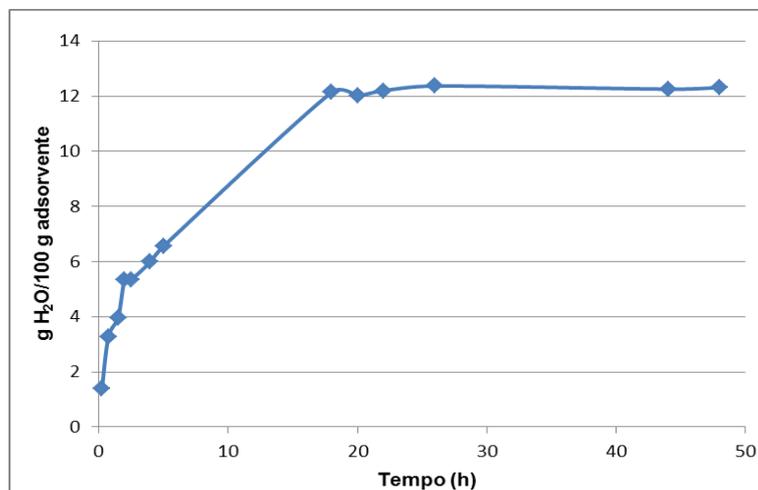


Figura 5.10. Adsorção de umidade no MOF $\text{NH}_2\text{-MIL-53(Al)}$ sintetizado.

Quando comparado o valor obtido para adsorção de umidade para o MOF sintetizado e o valor apresentado por Yilmaz, Trukhan e Müller (2012) para o padrão comercial do MOF MIL-53(Al) produzido pela BASF e adquirido pela Sigma-Aldrich, denominado Basolite® A100 (aproximadamente 12%) em umidade relativa de 75%, verifica-se que os valores são similares.

5.3. Avaliação da Adsorção e Dessorção de CO₂ no MOF Sintetizado

Os testes para verificação da capacidade de adsorção de CO₂ do MOF sintetizado (em pó) foram realizados conforme descrito no item 4.3.4, sendo primeiramente ativado em estufa e após *in situ*. As ativações são necessárias para garantir que o material esteja livre de umidade e também de qualquer residual de DMF. A curva de ruptura de adsorção de CO₂ obtida com o padrão gasoso A em leito fixo do MOF sintetizado está apresentada na Figura 5.11 e demonstra a afinidade do material sintetizado com o CO₂.

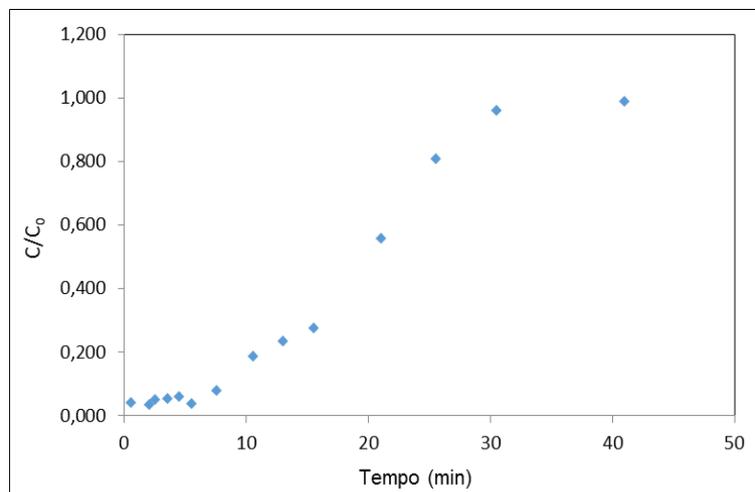


Figura 5.11. Curva de ruptura de adsorção de CO₂ em leito fixo de MOF NH₂-MIL-53(Al) sintetizado. Legenda: C/C₀ – Concentração de CO₂ após a passagem pela coluna contendo MOF/Concentração de CO₂ na entrada da coluna.

Através dos resultados obtidos durante os testes de adsorção foi possível calcular o momento em que é iniciada a saturação (3,05 min), o tempo total de saturação (30,7 min) e a capacidade de adsorção de CO₂ para o MOF sintetizado, como sendo 0,13 mmol g⁻¹. O valor encontrado para a capacidade de adsorção do

MOF sintetizado é menor que o $0,83 \text{ mmol g}^{-1}$ relatado por Couck et al. (2009) e possivelmente esta relacionado com a S_{BET} obtida também ser inferior ao esperado. Através das técnicas utilizadas no trabalho para caracterização e já comentadas anteriormente, atribui-se o valor menor de capacidade de adsorção do material sintetizado, a presença de ligante ocluído nos poros, o que provavelmente reduziu a adsorção de CO_2 durante os testes.

Para verificação da capacidade de regeneração do material sintetizado, o teste de adsorção foi realizado novamente na mesma fração de MOF. Entre os dois testes, o material foi novamente ativado *in situ*, para garantir a mesma condição para ambos os ensaios. As curvas de ruptura de adsorção de CO_2 dos dois ciclos de testes estão apresentadas na Figura 5.12.

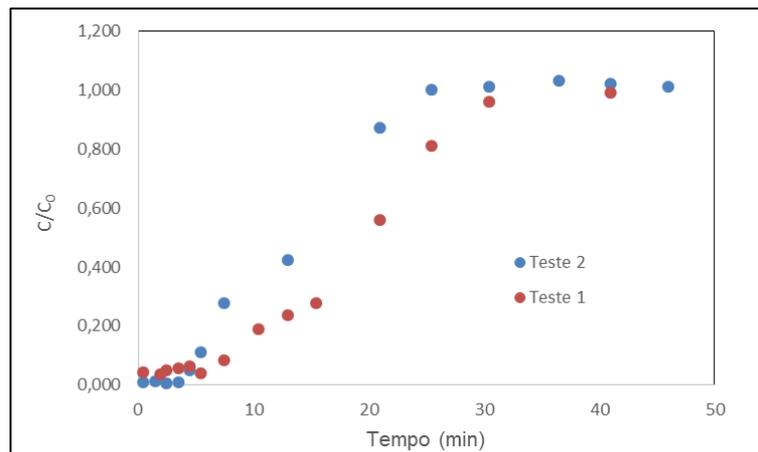


Figura 5.12. Curvas de ruptura de adsorção de CO_2 em leito fixo de MOF $\text{NH}_2\text{-MIL-53(Al)}$ sintetizado, em ciclos (teste 1 e 2).

Conforme pode ser observado na Figura 5.12, o Teste 2 apresentou uma diferença na capacidade de adsorção de CO_2 do MOF ($0,11 \text{ mmol g}^{-1}$) quando comparado ao Teste 1 ($0,13 \text{ mmol g}^{-1}$), o que conforme Ahnfeldt et al. (2009) pode estar atribuída a presença de moléculas hóspedes, ocasionando assim testes não reproduzíveis. Staviski et al. (2009) destacam que a regeneração do adsorvente é um fator importante, pois determina uma grande parte do custo operacional do processo de separação adsortiva.

Com relação à seletividade do material sintetizado durante os testes de adsorção é possível observar na Figura 5.13 que ocorreu competição entre os gases

presentes no padrão gasoso (CO, CH₄ e CO₂), porém o CO₂ demonstrou ser o gás com maior afinidade com o MOF sintetizado, conforme já relatado por Stavitski et al. (2011) e Couck et al. (2009), o que pode ser observado no gráfico, visto que o CO₂ (curva com pontos em verde) é o gás com maior tempo de adsorção no leito. Também é possível observar na Figura 5.13 que após 20 min de teste, a concentração de CO e CH₄ após a passagem pela coluna contendo MOF é superior a concentração dos mesmos na entrada da coluna ($C/C_0 > 1$), devido a expulsão desses gases dos poros do material para a adsorção de CO₂, que possui maior afinidade com o material, até o momento da saturação do MOF, conforme já relatado por Couck et al. (2009).

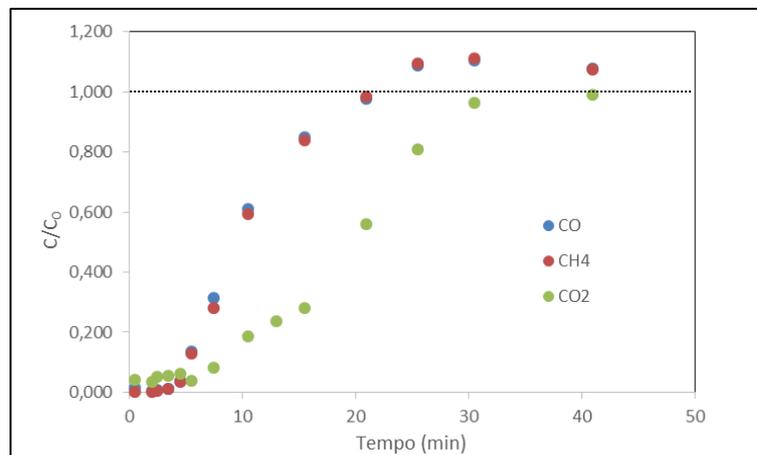


Figura 5.13. Curvas de ruptura de adsorção de CO, CH₄ e CO₂ em leito fixo de MOF NH₂-MIL-53(Al) sintetizado.

Para obtenção de melhores resultados de adsorção de CO₂ faz-se necessário ajustar o processo de síntese do MOF e garantir a completa eliminação de possíveis moléculas hóspedes nos poros e impurezas no material sintetizado.

Para verificação do processo de dessorção de CO₂ do MOF sintetizado, primeiramente manteve-se o fluxo de gás He em 1 L min⁻¹ e temperatura controlada de 30 °C durante 40 min e após a temperatura foi elevada até 150 °C (procedimento de ativação – 50 min). Os resultados do teste de dessorção podem ser observados na Figura 5.14.

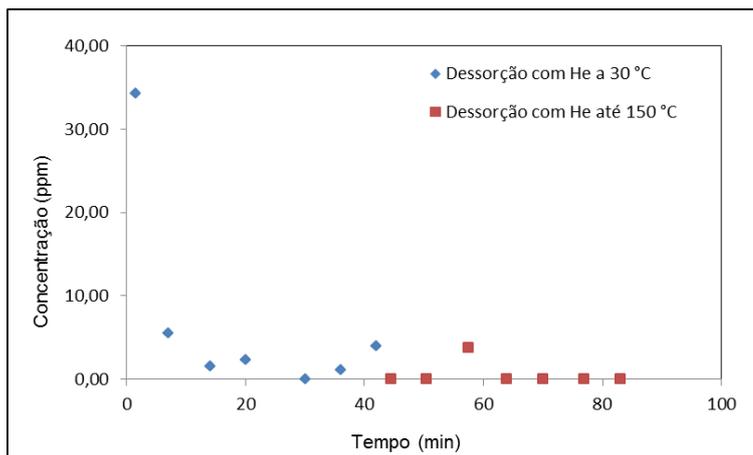


Figura 5.14. Curvas de dessorção de CO₂ a partir de purga com He em temperatura controlada (azul) e a partir de purga com He e aquecimento até 150 °C (laranja), em leito fixo de MOF NH₂-MIL-53(Al) sintetizado.

Os testes de dessorção demonstraram que o material sintetizado dessorve grande parte do CO₂ adsorvido sem necessidade de aquecimento. A elevação de temperatura pode ser realizada para acelerar o processo de regeneração do material, conforme já relatado por Stavitski et al. (2011).

5.4. Avaliação da Purificação de Solvente Residual

Para avaliação da viabilidade de purificação do solvente residual (acetona) gerado nas sínteses, foram utilizados os extratos das duas lavagens realizadas no processo de síntese. Serão denominados extratos os líquidos gerados durante as lavagens do material sintetizado utilizando acetona. Ambos os líquidos foram purificados em equipamento rotavapor com banho em temperatura de 56 °C e 20 rpm por 1,5 h. Antes do processo de purificação, todo o sistema foi limpo e ambientado com acetona pura, para garantir que os líquidos não fossem contaminados durante o processo. Durante a purificação foi possível verificar que existiram perdas por volatilização da acetona, visto que do volume inicial dos extratos, em torno de 60% foram purificados, 10% permaneceu como resíduo e os outros 30% se perderam (foram volatilizados) durante o processo de purificação.

Os extratos purificados foram testados com AgNO₃ 0,1 mol L⁻¹, não apresentando a formação de precipitados, ou seja sem a presença significativa de íons cloreto.

Os líquidos purificados (1ª e 2ª lavagem) foram analisados por cromatografia a gás para identificação de possíveis contaminantes ainda presentes e também foi analisado o extrato da 2ª lavagem não purificado. Para comparação dos picos e dos tempos de retenção encontrados nas amostras foram analisados os reagentes líquidos puros utilizados nas sínteses (acetona, metanol e DMF). Para a acetona verificou-se a presença de um segundo pico, com tempo de retenção de 2,392 min, de menor intensidade provavelmente devido a presença de um contaminante.

Os resultados das injeções dos reagentes líquidos puros estão apresentados na Tabela 5.2.

Tabela 5.2. Resultado das análises cromatográficas dos reagentes líquidos puros.

Acetona Pura		Metanol Puro		DMF Puro	
tr (min)	Área (u.a.)	tr (min)	Área (u.a.)	tr (min)	Área (u.a.)
1,946	9.047.874	-	-	-	-
2,392	3.533	2,551	9.331.290	-	-
-	-	-	-	10,560	21.539.004

Legenda: tr – Tempo de retenção.

Para verificar a influência da presença de metanol residual na acetona purificada, volumes variáveis de metanol (10 µL, 30 µL e 60 µL) foram adicionados a balão volumétrico de 5 mL e completado o volume com acetona pura, obtendo dessa forma soluções de acetona contendo metanol em concentrações de 0,002%, 0,006% e 0,012%, respectivamente. Os resultados das análises das amostras de acetona com adição de metanol estão apresentados na Tabela 5.3.

Tabela 5.3. Resultado das análises cromatográficas das amostras de acetona com metanol.

Amostra	tr (min)	Área (u.a.)	tr (min)	Área (u.a.)
Acetona com 0,002% de Metanol	1,951	11.169.468	2,405	162.607
Acetona com 0,006% de Metanol	1,951	10.593.258	2,408	256.309
Acetona com 0,012% de Metanol	1,951	10.671.714	2,414	427.383

Legenda: tr – Tempo de retenção.

Após a análise dos resultados observou-se que existe uma contribuição crescente em um dos picos já existentes na acetona (tr = 2,405 min), com o

aumento da concentração do metanol. A presença do pico com $t_r = 2,392$ min na acetona pura sugere a presença de metanol no reagente líquido puro (ver Tabela 5.2), como contaminante.

Dessa forma, para poder estimar semi-quantitativamente a possível contribuição de metanol (%) nas amostras purificadas foi realizada uma relação entre as áreas obtidas para a acetona contendo metanol em diferentes concentrações, utilizando a curva apresentada na Figura 5.15.

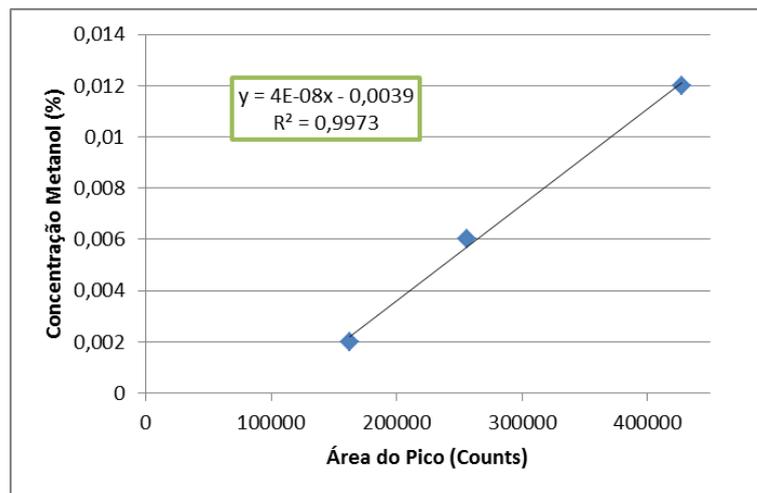


Figura 5.15. Curva utilizada para cálculo da estimativa de contribuição do metanol (%) nas amostras purificadas.

Os extratos purificados (1ª e 2ª lavagem) e o extrato 2ª lavagem não purificado foram analisados por cromatografia a gás e os resultados estão apresentados na Tabela 5.4.

Tabela 5.4. Resultado das análises cromatográficas dos extratos purificados e não purificado.

Extrato não purificado (2ª Lavagem)		Extrato purificado (1ª Lavagem)		Extrato purificado (2ª Lavagem)	
tr (min)	Área (u.a.)	tr (min)	Área (u.a.)	tr (min)	Área (u.a.)
1,965	10.956.356	1,966	10.267.149	1,961	10.398.283
2,414	13.211	2,407	6.550	2,404	12.861
10,176	13.511	-	-	-	-

Legenda: tr – Tempo de retenção.

Avaliando os resultados apresentados na Tabela 5.4 é possível verificar que no extrato não purificado existe a presença de DMF e metanol, devido à existência de picos nos $t_r = 10,176$ min e $2,414$ min, respectivamente.

Com relação ao extrato purificado da 1ª lavagem, como o mesmo foi gerado antes das etapas que utilizaram metanol e DMF, não foi verificado o aparecimento do pico do DMF, conforme já esperado. Por outro lado, o pico associado ao metanol, presente nesta amostra, confirma que a acetona pura utilizada já possuía em sua composição uma pequena concentração de metanol. Este processo de purificação não garantiu à mesma pureza a acetona purificada, quando comparada com o reagente líquido puro (ver Tabela 5.2).

Para o extrato purificado proveniente da 2ª lavagem, ou seja, após o uso de metanol e DMF, também não foi verificado o pico característico do DMF, o que demonstra que a purificação foi eficiente na remoção do DMF. A área correspondente ao pico de contribuição do metanol é pequena quando comparada com as concentrações de metanol da curva construída (Figura 5.15), o que demonstra que a concentração do metanol é pequena. Comparando as áreas encontradas para as amostras de acetona purificadas, verificou-se que o aumento de área no extrato purificado da 2ª lavagem representa aproximadamente o dobro da área do extrato da 1ª lavagem. Por estimativa representa uma contribuição de apenas 0,00008% de metanol na acetona purificada proveniente da 2ª lavagem. E quando comparados os extratos não purificado e purificado da 2ª lavagem, verifica-se que a área correspondente ao metanol, não possui significativa redução após o processo de purificação, o que demonstra que a purificação não foi eficiente na remoção de metanol. Analisando os resultados obtidos conclui-se que a acetona purificada pode ser reutilizada, porém avaliando a pureza necessária que o uso pretendido requer.

5.5. Avaliação do Custo de Síntese do MOF em Escala Laboratorial

Através do levantamento de custos foi possível estimar o valor relativo ao consumo de reagentes utilizados na síntese, conforme observado na Tabela 5.5.

Tabela 5.5. Custo de síntese relativo ao consumo de reagentes.

Reagente	Quantidade	Custo (R\$)
AlCl ₃ .6H ₂ O	1,97 g	0,3
NH ₂ (BDC)	1,5 g	26,34
Acetona	0,18 L	16,2
DMF	0,032 L	14,4
Metanol	0,030 L	1,74
Total		58,98

Com relação ao uso de N₂ líquido foi informado pela PUCRS que o custo de fornecimento do mesmo é de R\$ 7,50/L. Para o processo de secagem a vácuo do MOF utilizou-se aproximadamente 1,8 L de N₂ líquido, dessa forma o custo envolvido para esse insumo é de R\$ 13,50.

Para o destino adequado de resíduo (acetona) a PUCRS informou que o custo envolvido é de R\$ 4,75/kg. Como se faz necessário o descarte de aproximadamente 180 mL para cada síntese e esse volume de resíduo representa em torno de 0,102 kg, o custo envolvido é de R\$ 0,48.

Devido os testes de variação do tempo de síntese para obtenção do MOF, foi verificado o custo energético envolvido em cada uma das sínteses avaliadas (6,5 h, 25,5 h e 49,5 h) e os valores obtidos estão apresentados nas Tabelas 5.6, 5.7 e 5.8, respectivamente. O valor da tarifa energética praticada em Porto Alegre/RS pela CEEE para a classe residencial, comercial e industrial é de R\$ 0,396990 kWh sem impostos (CEEE, 2017) e foi utilizada nos cálculos para obtenção dos custos.

Tabela 5.6. Custo de síntese (6,5 h) relativo ao consumo de energia.

Equipamento	P (W)	t (h)	Custo (R\$)
Estufa	1500	37	22,03
Centrífuga	550	1	0,22
Bomba de vácuo	200	1,45	0,12
Estufa a vácuo	800	9,75	3,1
Total			25,47

Tabela 5.7. Custo de síntese (25,5 h) relativo ao consumo de energia.

Equipamento	P (W)	t (h)	Custo (R\$)
Estufa	1500	56	33,35
Centrífuga	550	1	0,22
Bomba de vácuo	200	1,45	0,12
Estufa a vácuo	800	9,75	3,1
Total			36,79

Tabela 5.8. Custo de síntese (49,5 h) relativo ao consumo de energia.

Equipamento	P (W)	t (h)	Custo (R\$)
Estufa	1500	80	47,64
Centrífuga	550	1	0,22
Bomba de vácuo	200	1,45	0,12
Estufa a vácuo	800	9,75	3,1
Total			51,08

Como é possível observar nas Tabelas apresentadas acima, o custo energético envolvido na etapa de síntese em diferentes tempos (6,5 h, 25,5 h e 49,5 h) está associado ao maior tempo de estufa, visto que as demais etapas subsequentes são as mesmas e com a mesma duração de tempo.

Para a avaliação do impacto no custo de síntese com relação a purificação do solvente para posterior reaproveitamento do mesmo, foi avaliado o custo energético envolvido no processo de purificação da acetona e está apresentado na Tabela 5.9.

Tabela 5.9. Custo de purificação do solvente (acetona).

Equipamento	P (W)	t (h)	Custo (R\$)
Banho	1200	2	0,95
Controlador de Rotação	130	2	0,1
Bomba de vácuo	200	2	0,16
Total			1,21

Pelo custo associado a purificação da acetona gerada na síntese, apresentado na Tabela 5.9, podemos concluir que comparando com o valor atribuído a destinação adequada dos 180 mL gerados de resíduo (R\$ 0,48), economicamente, o descarte adequada do resíduo é mais viável. Lembrando que do volume inicial de solvente residual gerado nas sínteses somente 60% estão disponíveis após o processo de purificação para reuso e que a pureza deve ser levada em consideração dependendo do uso pretendido. No entanto, em uma escala industrial estes resultados devem ser reavaliados.

Considerando os custos envolvidos com reagentes, insumo (N₂ líquido), destinação de resíduo e energia elétrica é possível estimar o custo de síntese do MOF em escala laboratorial para cada uma das sínteses realizadas, conforme pode ser observado na Tabela 5.10.

Tabela 5.10. Custo final de síntese do MOF NH₂-MIL-53(Al).

Item	Custo (R\$)		
	Síntese 6,5 h	Síntese 25,5 h	Síntese 49,5 h
Reagentes	58,98	58,98	58,98
Insumo	13,50	13,50	13,50
Destino Resíduo	0,48	0,48	0,48
Energia Elétrica	25,47	36,79	51,08
Total	98,43	109,75	124,04

Comparando os custos obtidos para as sínteses do MOF NH₂-MIL-53(Al) em escala laboratorial apresentados na Tabela 5.11, com o valor comercial do padrão do MOF MIL-53(Al) produzido pela BASF e adquirido pela Sigma-Aldrich, denominado Basolite[®] A100 (R\$ 1.958,00 para 10 g) (Sigma-Aldrich, 2017). Pode-se estimar que para a mesma massa de MOF (10 g) o custo para a síntese do MOF em laboratório representa 30% (6,5 h), 34% (25,5 h) e 38% (49,5 h) do valor do padrão comercial não funcionalizado, ou seja, em média 34%. Nessa avaliação não foi considerada o custo de mão de obra e de infraestrutura.

O estudo de custos também possibilitou estimar a parcela de contribuição de cada um dos itens avaliados no custo total de síntese. Sendo o item reagentes a parcela de maior contribuição (%) no custo final do MOF, seguido da energia elétrica, insumo e por último o destino de resíduo, conforme pode ser observado na Tabela 5.11.

Tabela 5.11. Contribuição (%) por item avaliado no custo final de síntese do MOF NH₂-MIL-53(Al).

Item	Contribuição no Custo Final (%)		
	Síntese 6,5 h	Síntese 25,5 h	Síntese 49,5 h
Reagentes	59,9	53,8	47,5
Insumo	13,7	12,3	10,9
Destino Resíduo	0,5	0,4	0,4
Energia Elétrica	25,9	33,5	41,2
Total	100		

A estimativa de custos para obtenção do MOF NH₂-MIL-53(Al) em escala laboratorial foi realizada utilizando as condições descritas no trabalho. Em caso de mudança do processo de síntese (inclusão e/ou aumento no tempo das etapas), nova avaliação deverá ser realizada para adequar os valores calculados.

6. CONCLUSÕES

Com relação a síntese e caracterização do material sintetizado:

- O MOF apresentou características semelhantes ao reportado pela literatura, com rendimento mássico médio total de 90%;
- A presença de impurezas e de ligante ocluído nos poros do MOF, ocasionaram menores S_{BET} e V_{meso} e picos não característicos ao MOF na análise de DRX.
- As sínteses com diferentes tempos apresentaram resultados semelhantes. Para o refinamento pelo Método Rietveld foi utilizado o MOF sintetizado em 25,5 h devido a amostra ter apresentado picos mais cristalinos em maior conformidade com o esperado para a estrutura $\text{NH}_2\text{-MIL-53(Al)}$.

O sistema de testes construído para realização das análises de adsorção/dessorção mostrou-se satisfatório.

Os testes de adsorção demonstraram que o MOF sintetizado possui maior afinidade com o CO_2 , quando comparado aos outros gases (CH_4 e CO). Capacidade de adsorção ($0,13 \text{ mmol g}^{-1}$) menor em relação ao valor apresentado pela literatura e com variação na capacidade adsortiva entre os ciclos de adsorção, o que atribui-se a presença de ligante ocluído nos poros do MOF.

Os testes de dessorção demonstraram que o MOF sintetizado dessorve a maior parte do CO_2 adsorvido somente com purga de He em temperatura de $30 \text{ }^\circ\text{C}$. O aquecimento pode ser utilizado para acelerar o processo de dessorção.

A acetona pura utilizada no processo de síntese do MOF apresentou provável presença de metanol como contaminante. O processo de purificação demonstrou ser eficiente na remoção de DMF, porém não obteve o mesmo desempenho para a remoção de metanol. Sendo necessária a avaliação da pureza requerida para reuso da acetona purificada.

O custo de síntese do MOF calculado neste trabalho foi de 34% do valor do padrão comercial não funcionalizado disponível no mercado. Reagentes, seguido do consumo energético, foram os fatores de maior contribuição no custo final. O custo para purificação da acetona mostrou-se superior ao custo para destinação adequada do resíduo. No caso do processo ser otimizado e/ou para aumento de escala, os valores encontrados devem ser reavaliados.

7. PROPOSTAS PARA TRABALHOS FUTUROS

Para continuidade do trabalho faz-se necessária a melhoria no processo de síntese, principalmente com relação à remoção mais eficiente do ligante ocluído nos poros e de outras impurezas presentes no material sintetizado. O objetivo é obter um material mais puro e com melhores propriedades adsorptivas.

Refinamento pelo Método Rietveld com quantificação das fases presentes na amostra.

Realizar testes de adsorção: com maiores pressões no sistema, para poder observar a variação da estrutura NP para LP do MOF sintetizado; com outros padrões gasosos (CO_2 concentrado e com outros gases em diferentes concentrações), para melhor avaliar a capacidade de adsorção do material; e na presença de H_2O , com o intuito de verificar a influência da mesma no processo de adsorção de CO_2 .

Produzir pellets e avaliar seu uso na realização de ensaios de adsorção/dessorção de CO_2 .

8. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ABRUZZI, R. C. **Aplicação de nanopartículas de SnO₂ e zeólitas em sensores para metano de mina de carvão**. Porto Alegre. 2017. 168p. Tese (Doutorado em Engenharia e Tecnologia de Materiais). Faculdade de Engenharia, Física e Química, PUCRS, Brasil.

AHNFELDT, T. et al. Synthesis and Modification of a Functionalized 3D Open-Framework Structure with MIL-53 Topology. **Inorganic Chemistry**, v. 48, p. 3057-3064, 2009.

ANEEL. In: Atlas de Energia Elétrica do Brasil. Consumo. 2008, Parte 1, cap. 2, p. 37-48. Disponível em: <<http://www.aneel.gov.br>>. Acesso em: 06/05/2016.

ARSTAD, B. et al. Amine functionalized metal organic frameworks (MOFs) as adsorbents for carbon dioxide. **Adsorption**. v. 14, p. 755-762, 2008.

BAIRD, C. **Química Ambiental**. 2^a Ed. Porto Alegre: Bookman, 2002, 622p.

BAO, Z. et al. Adsorption of CO₂ and CH₄ on a magnesium-based metal organic framework. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 353, p. 549-556, 2011.

BASU, S.; Cano-Odena, A.; Vankelecom I. F. J. MOF-containing mixed-matrix membranes for CO₂/CH₄ and CO₂/N₂ binary gas mixture separations. **Separation and Purification Technology**, v. 81, p. 31-40, 2011.

BOUTIN, A. et al. Thermodynamic analysis of the breathing of amino-functionalized MIL-53(Al) upon CO₂ adsorption. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 140, p. 108-113, 2011.

BRASIL. Ministério da Justiça. Polícia Federal. Portaria nº. 1.274 de 25 de agosto de 2003. Disponível em: <<http://www.pf.gov.br/servicos-pf/produtos-quimicos/legislacao/PORTARIA1274.pdf>>. Acesso em: 01/07/2017.

CAMACHO, B. C. R. et al. Adsorption equilibrium of carbon dioxide and nitrogen on the MIL-53(Al) metal organic framework. **Separation and Purification Technology**, v. 141, p. 150-159, 2015.

CAMBRIDGE, U. O. The Cambridge Structural Database (CSD). Disponível em: <http://www.ccdc.cam.ac.uk/data_request/cif>. Acesso em: 25/04/2017.

CARO, J. Are MOF membranes better in gas separation than those made of zeolites? **Current Opinion in Chemical Engineering**, v. 1, p. 77-83, 2011.

CEEE. Tarifas e Custos de Serviços. Disponível em: <http://www.ceee.com.br/pportal/ceee/Archives/Upload/Tabela_Tarifas_Custos_de_Servicos_84812.pdf>. Acesso em: 20/01/2017.

CHEN, X. Y. et al. Amine-Functionalized MIL-53 Metal-Organic Framework in Polyimide Mixed Matrix Membranes for CO₂/CH₄ Separation. **Industrial and Engineering Chemistry Research**, v. 51, p. 6895-6906, 2012.

CHEN, X. Y. et al. Optimization of continuous phase in amino functionalized metal-organic framework (MIL-53) based co-polyimide mixed matrix membranes for CO₂/CH₄ separation. **RSC Advances**, v. 3, p. 24266-24279, 2013.

CHENG, X. et al. Size- and morphology- controlled NH₂-MIL-53(Al) prepared in DMF-water mixed solvents. **Dalton Transactions**, v. 42, p. 13698-13705, 2013.

CHOI, S.; Drese, J. H.; Jones, C. W. Adsorbent Materials for Carbon Dioxide Capture from Large Anthropogenic Point Sources. **Chemistry & Sustainability, Energy & Materials**, v. 2, p. 796-854, 2009.

DA COSTA, B. M. **Síntese de zeólitas a partir de cinzas de carvão para captura de dióxido de carbono**. Porto Alegre. 2016. 90p. Dissertação (Mestrado em

Engenharia e Tecnologia de Materiais). Faculdade de Engenharia, Física e Química, PUCRS, Brasil.

COUCK, S. et al. Adsorption and Separation of Light Gases on an Amino-Functionalized Metal-Organic Framework: An adsorption and In Situ XRD Study. **ChemSusChem**, v. 5, p. 740-750, 2012.

COUCK, S. et al. An Amine-Functionalized MIL-53 Metal-Organic Framework with Large Separation Power for CO₂ and CH₄. **Journal of the American Chemical Society**, v. 131, p. 6326-6327, 2009.

FAVVAS, E. P. et al. High purity multi-walled carbon nanotubes: Preparation, characterization and performance as filler materials in co-polyimide hollow fiber membranes. **Separation and Purification Technology**, v. 122, p. 262-269, 2014.

FERRARINI, F. S. et al. Integrated Synthesis of Zeolites Using Coal Fly Ash: Element Distribution in the Products, Washing Waters and Effluent. **Journal of the Brazilian Chemical Society**, v. 27, p. 2034-2045, 2016.

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

FLETCHER, A. J.; Thomas, K. M.; Rosseinsky, M. J. Flexibility in metal-organic framework materials: Impact on sorption properties. **Solid State Chemistry**, v. 178, p. 2491-2510, 2005.

GAAB, M. et al. The progression of Al-based metal-organic frameworks – From academic research to industrial production and applications. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 157, p. 131-136, 2012.

GASCON, J. et al. Amino-based metal-organic frameworks as stable, highly active basic catalysts. **Journal of Catalysis**, v. 261, p. 75-87, 2009.

ILL. FullProf Suite: Crystallographic tools for Rietveld, profile matching & integrated intensity refinements of X-Ray and/or neutron data. Instituto Laue-Langevin.

Disponível em: <<https://www.ill.eu/sites/fullprof/php/downloads.html>>. Acesso em: 01/11/2016.

IPCC, 2014: Climate Change 2014: Synthesis Report. Contribution of Working Groups I, II and III to the Fifth Assessment Report of the Intergovernmental Panel on Climate Change. IPCC, Geneva, Switzerland, 155p. Disponível em: <<http://www.ipcc.ch/report/ar5/syr/>>. Acesso em: 20/02/2017.

KESKIN, S.; Heest, T. M. V.; Sholl, D. S. Can metal-organic framework materials play a useful role in large-scale carbon dioxide separations? **ChemSusChem**, v. 3, p. 879-891, 2010.

KIM, J.; Kim. W. Y.; Ahn, W. -S. Amine-functionalized MIL-53(Al) for CO₂/N₂ separation: Effect of textural properties. **Fuel**, v. 102, p. 574-579, 2012.

KINAST, E. J. **Refinamento Estrutural com o Método Rietveld: Implementação e Ensaio com o Programa FullProf**. Porto Alegre. 2000. 95p. Dissertação (Mestrado em Física). Instituto de Física, UFRGS, Brasil. Disponível em: <<https://www.lume.ufrgs.br/bitstream/handle/10183/77765/000277586.pdf?sequence=1>>. Acesso em: 14/07/2017.

KOSANOVIĆ, C. et al. Study of the mechanism of formation of nano-crystalline zeolite X in heterogeneous system. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 142, p. 139-146, 2011.

KUPPLER, R. J. et al. Potential applications of metal-organic frameworks. **Coordination Chemistry Reviews**, v. 253, p. 3042-3066, 2009.

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

LIU, Y.; Liu, D.; Wang C. Bivalent metal-based MIL-53 analogues: Synthesis, properties and application. **Journal of Solid State Chemistry**, v. 223, p. 84-94, 2015.

LOISEAU, T. et al. A Rationale for the Large Breathing of the Porous Aluminum Terephthalate (MIL-53) Upon Hydration. **Chemistry – A European Journal**, v. 10, p. 1373-1382, 2004.

MACÊDO, J. A. B. **Introdução a Química Ambiental**. 1ª Ed. Juiz de Fora: Jorge Macêdo, 2002, 487p.

MOUNFIELD III, W. P.; Walton, K. S. Effect of synthesis solvent on the breathing behavior of MIL-53(Al). **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 447, p. 33-39, 2015.

DO NASCIMENTO, R. F. et al. **Adsorção: aspectos teóricos e aplicações ambientais**. 1ª Ed. Fortaleza: Imprensa Universitária, 2014, 256p.

OLAJIRE, A. A. CO₂ capture and separation technologies for end-of-pipe applications – A review. **Energy**, v. 35, p. 2610-2628, 2010.

PAN, H. et al. Effect of Surface Chemistry and Textural Properties of Activated Carbons for CH₄ Selective Adsorption through Low-Concentration Coal Bed Methane. **Journal of Chemical & Engineering Data**, v. 61, p. 2120-2127, 2016.

PAPAEFSTATHIOU, G. S.; Macgillivray L. R. Inverted metal-organic frameworks: solid-state hosts with modular functionality. **Coordination Chemistry Reviews**, v. 246, p. 169-184, 2003.

PIRES, J. C. M. et al. Recent developments on carbon capture and storage: An overview. **Chemical Engineering Research and Design**, v. 89, p. 1446-1460, 2011.

QIU, S.; Zhu, G. Molecular engineering for synthesizing novel structures of metal-organic frameworks with multifunctional properties. **Coordination Chemistry Reviews**, v. 253, p. 2891-2911, 2009.

RIBEIRO, J. S. et al. MIL-101: Adsorção de CO₂ em Diferentes Temperaturas. **Revista Virtual de Química**, v. 5, p. 1172-1184, 2014.

RODENAS, T. et al. Visualizing MOF Mixed Matrix Membranes at the Nanoscale: Towards Structure-Performance Relationships in CO₂/CH₄ Separation Over NH₂-MIL-53(Al)@PI. **Advanced Functional Materials**, v. 24, p. 249-256, 2014.

ROWSELL, J. L. C.; Yaghi, O. M. Metal-organic frameworks: a new class of porous materials. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 73, p. 3-14, 2004.

SABOUNI, R.; Kazemian H.; Sohrab R. Carbon dioxide capturing technologies: a review focusing on metal organic framework materials (MOFs). **Environmental Science Pollution Research**, v. 21, p. 5427-5449, 2014.

SEOANE, B. et al. NH₂-MIL-53(Al) and NH₂-MIL-101(Al) in sulfur-containing copolyimide mixed matrix membranes for gas separation. **Separation and Purification Technology**, v. 111, p. 72-81, 2013.

SERRA-CRESPO, P. et al. NH₂-MIL-53(Al): A High-Contrast Reversible Solid-State Nonlinear Optical Switch. **Journal of the American Chemical Society**, v. 134, p. 8314-8317, 2012.

SERRA-CRESPO, P. et al. Separation of CO₂/CH₄ mixtures over NH₂-MIL-53 - An experiment and modeling study. **Chemical Engineering Science**, v. 124, p. 96-108, 2015.

SIGMA-ALDRICH. Catálogo de Produtos Aldrich. Disponível em: <<http://www.sigmaaldrich.com/catalog/product/aldrich/688738>>. Acesso em: 17/07/2017.

SORRIBAS, S. et al. Synthesis and gas adsorption properties of mesoporous silica-NH₂-MIL-53(Al) core-shell spheres. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 225, p.116-121, 2016.

STAVITSKI, E. et al. Complexity behind CO₂ capture on NH₂-MIL-53(Al). **Langmuir**, v. 27, p. 3970-3976, 2011.

STEWART, C.; Hessami, M. A study of methods of carbon dioxide capture and sequestration - the sustainability of a photosynthetic bioreactor approach. **Energy Conversion and Management**, v. 46, p. 403-420, 2005.

STOCK, N.; Biswas, S. Synthesis of Metal-Organic Frameworks (MOFs): Routes to various MOF topologies, morphologies as composite. **Chemical Reviews**, v. 112, p. 933-969, 2012.

SUMIDA, K. et al. Carbon Dioxide Capture in Metal-Organic Frameworks. **Chemical Reviews**, v. 112, p. 724-781, 2012.

TIEN-BINH, N. et al. Polymer functionalization to enhance interface quality of mixed matrix membranes for high CO₂/CH₄ gas separation. **Journal of Materials Chemistry A**, v. 3, p. 15202-15213, 2015.

U.S. Energy Information Administration (EIA). International Energy Outlook 2016. 290p. Disponível em: <[http://www.eia.gov/outlooks/ieo/pdf/0484\(2016\).pdf](http://www.eia.gov/outlooks/ieo/pdf/0484(2016).pdf)>. Acesso em: 10/02/2017.

WANG, J. et al. Hydrothermal synthesis and characterization of alkali-activated slag-fly ash-metakaolin cementitious materials. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 155, p. 186-191, 2012.

YANG, H. et al. Progress in carbon dioxide separation and capture: A review. **Journal of Environmental Sciences**, v. 20, p. 14-27, 2008.

YILMAZ, B.; Trukhan, N.; Müller, U. Industrial Outlook on Zeolites and Metal Organic Frameworks. **Chinese Journal Catalysis**, v. 33, p. 3-10, 2012.

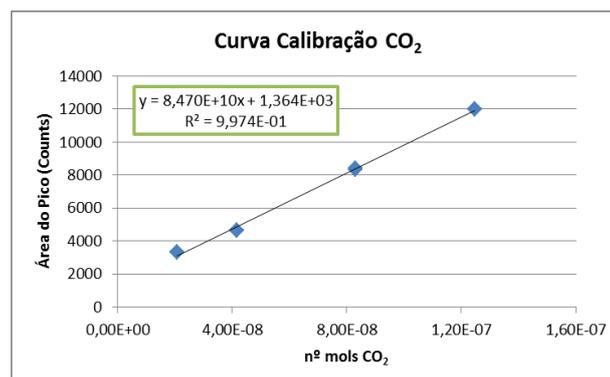
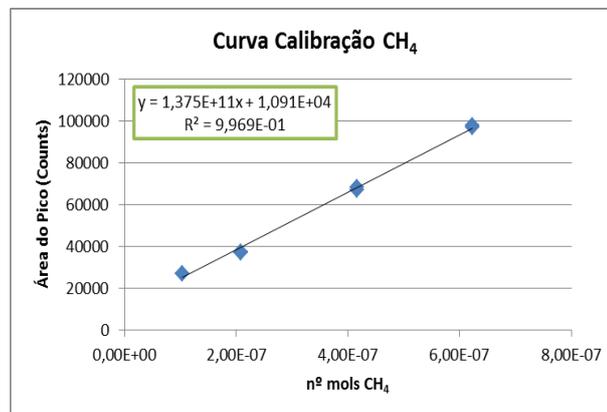
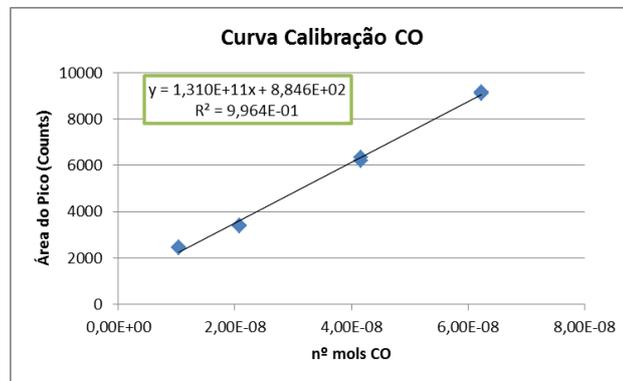
ZÁRATE, A. et al. CO₂ capture under humid conditions in NH₂-MIL-53(Al): the influence of the amine functional group. **RSC Advances**, v. 6, p. 9978-9983, 2016.

ZORNOZA, B. et al. Functionalized flexible MOFs as fillers in mixed matrix membranes for highly selective separation of CO₂ from CH₄ at elevated pressures. **Chemical Communications**, v. 47, p. 9522-9524, 2011.

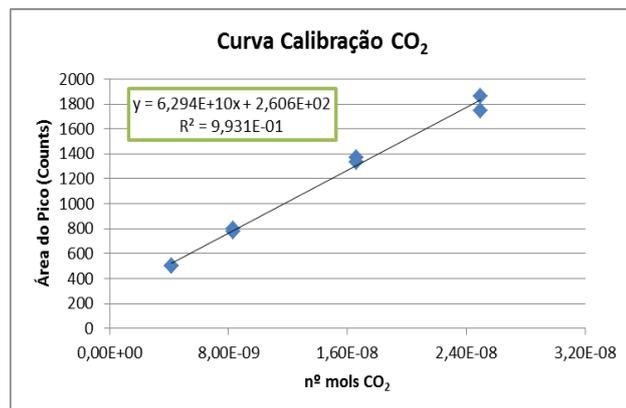
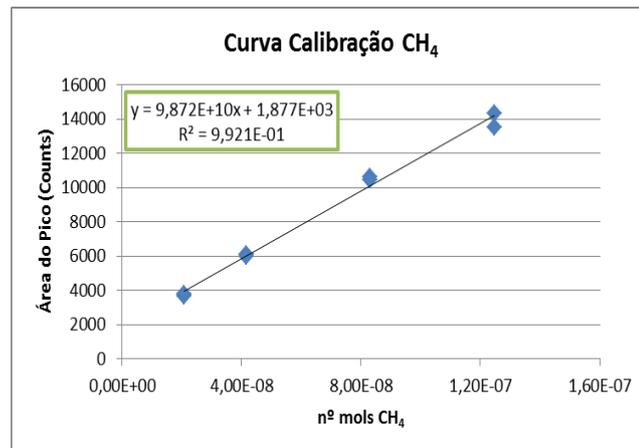
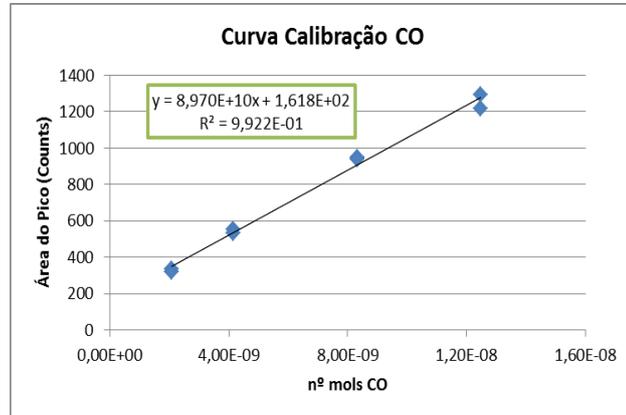
APÊNDICE

Apêndice 1

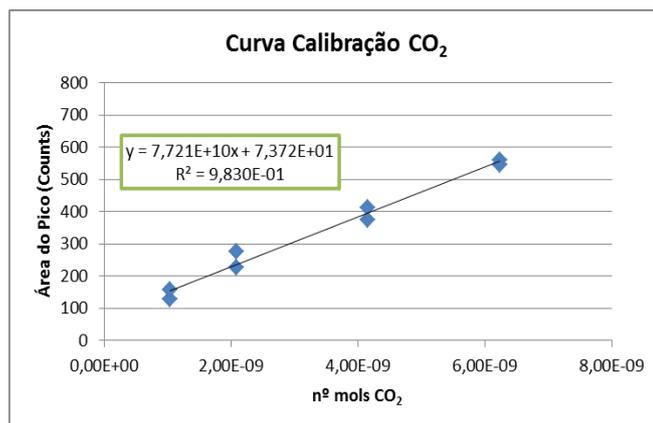
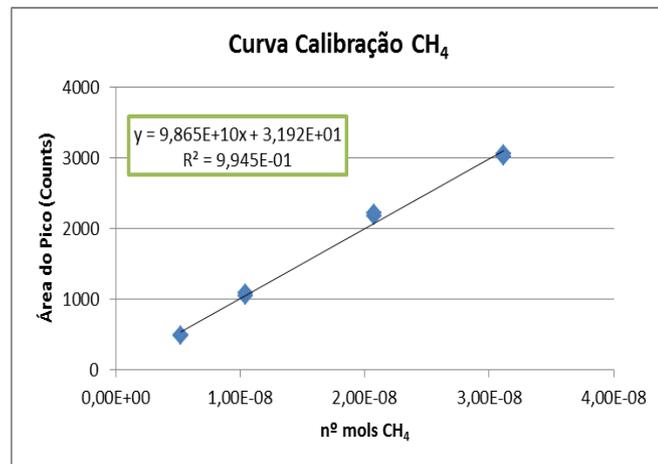
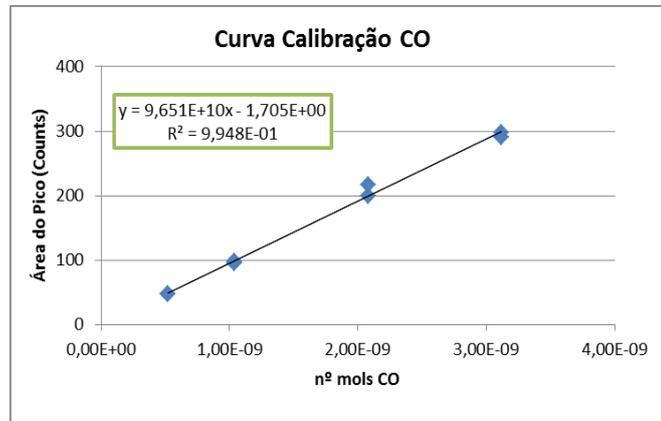
Curva de calibração do padrão gasoso A concentrado.



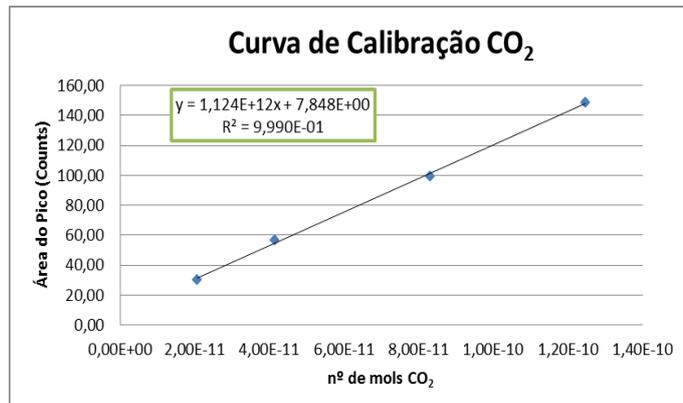
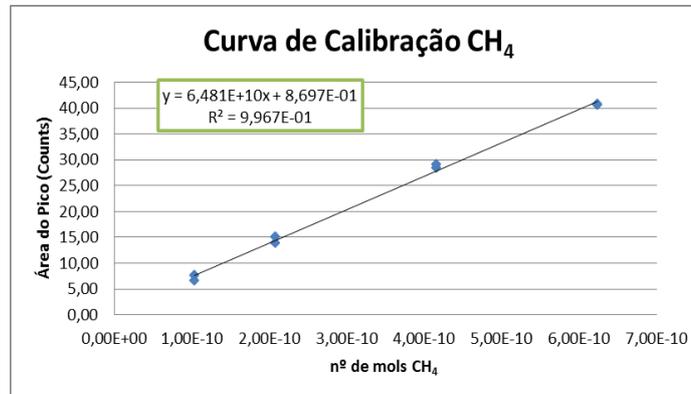
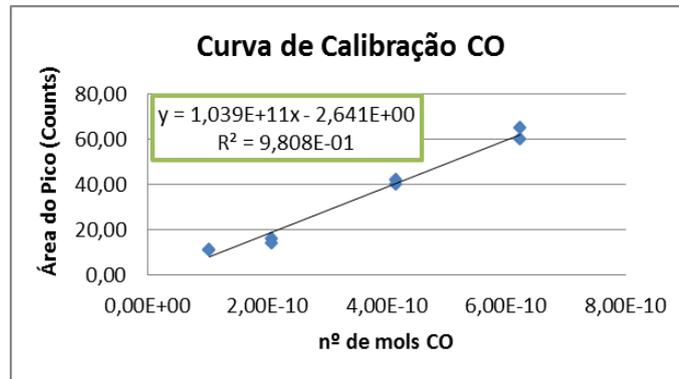
Curva de calibração do padrão gasoso A diluído 5x.



Curva de calibração do padrão gasoso A diluído 20x.



Curva de calibração do padrão gasoso A diluído 100x.



Apêndice 2

Cálculo de rendimento da síntese 6,5 h do MOF NH₂-MIL-53(Al)

1 mol AlCl₃-6H₂O ----- 241,43 g

x mol ----- 1,97 g

x = 0,0082 mol AlCl₃-6H₂O

1 mol NH₂(BDC) ----- 181,15 g

y mol ----- 1,5 g

y = 0,0083 mol NH₂(BDC)

1 mol MOF NH₂-MIL-53(Al) ----- 222 g

0,0082 mol AlCl₃-6H₂O (limitante) ----- z g

z = 1,8204 g MOF NH₂-MIL-53(Al)

1,8204 g MOF NH₂-MIL-53(Al) ----- 100% rendimento

1,6498 g MOF NH₂-MIL-53(Al) (sintetizado) ----- k%

k = 90,6% de rendimento