

O USO DE MATERIAIS HÍBRIDOS METAL-ORGÂNICOS PARA A CAPTURA DE CO₂

Jussara Lopes de Miranda¹

Luiza Cristina de Moura²

Suzane de Sant' Ana Oliveira³

Guilherme Sales da Rocha⁴

Stevan Matheus Maranha dos Santos⁵

Química ambiental

Resumo

O aumento da concentração de CO₂ na atmosfera, relacionado ao uso de combustíveis fósseis, vem aumentando ao longo dos anos, tornando necessário cada vez mais o emprego de técnicas que auxiliem na captura desse gás. Os materiais híbridos metal-orgânico, também conhecidos como MOFs (*metal-organic frameworks*), têm se mostrado promissores para esta função, fato este relacionado à variedade de tamanho dos poros em sua estrutura, elevada área superficial, alta capacidade de adsorção, seletividade e cinética de adsorção/dessorção. Esse trabalho tem como objetivo destacar a capacidade de adsorção de CO₂ de MOFs, puros e funcionalizados. A metodologia aplicada foi um estudo de revisão da literatura de trabalhos que destaquem o potencial da captura de CO₂ por MOFs, além de inovações tecnológicas. Os resultados apresentados mostram que o aumento da capacidade de adsorção é diretamente proporcional a pressão e a temperatura empregada. A adsorção de CO₂ nas pressões acima de 20 bar foram mais elevadas que as adsorções realizadas a baixas pressões, 1 bar. Fatores como a funcionalização e a ativação dos MOFs proporcionaram um aumento na capacidade de adsorção de CO₂ por esses materiais. Esses estudos mostraram o grande potencial dos MOFs nos processos de captura de CO₂, ampliando a possibilidade de mitigação das emissões de CO₂, em prol de um desenvolvimento sustentável e de conservação do meio ambiente.

Palavras-chave: Dióxido de Carbono; MOFs; Nanomateriais; Combustíveis fósseis; Adsorção.

¹Prof. Dr. Universidade Federal do Rio de Janeiro – Departamento de Química Inorgânica, jussara@iq.ufrj.br

²Prof. Dr. Universidade Federal do Rio de Janeiro – Instituto de Química, lcmoura@acd.ufrj.br

³ Pós-doutorado no Instituto de Química da Universidade Federal do Rio de Janeiro, susan.oliver@hotmail.com

⁴Aluno de mestrado em Química do Instituto de Química da Universidade Federal do Rio de Janeiro, guilhermesales@ufrj.br

⁵Aluno de graduação em Química com atribuições tecnológicas do Instituto de Química da Universidade Federal do Rio de Janeiro, stevanmatheus@ufrj.br

INTRODUÇÃO

A captura e armazenamento do CO₂ contido no meio ambiente é um caminho para mitigação parcial das mudanças climáticas associadas às emissões antropogênicas. O processo de captura de CO₂ é constituído pelas seguintes tecnologias, a começar pela: pré-combustão, pós-combustão, oxicomustão, looping químico e a biomassa. Nessas tecnologias podem ser aplicados também os processos de separação por adsorção e absorção. Dessa forma, vem se destacando mundialmente a utilização de materiais sorventes como os híbridos metais-orgânicos, também conhecidos como MOFs (*metal-organic framework*) (MIRANDA *et al.*, 2018; YOUNAS *et al.*, 2020).

Os MOFs são formados a partir da coordenação entre íons ou *clusters* metálicos e ligantes orgânicos polifuncionais (MIRANDA *et al.*, 2018). Eles exibem diferentes distribuições de tamanhos e diâmetros de poros, podendo ser classificados como: micro, meso e macroporosos. Além disso, apresentam elevada área superficial de Langmuir (acima de 1100 de m².g⁻¹), alta porosidade (“volume livre” chegando a 90 %), grande capacidade de adsorção, seletividade e cinética de adsorção/dessorção (FARIAS, 2009). Outras vantagens nas características dos MOFs também apontadas por Farias (2009) são: estruturas ordenadas, elevada estabilidade térmica (superior a 300°C), funcionalidade química ajustável e a possibilidade de síntese de diferentes estruturas cristalinas, modulando as propriedades dos MOFs sintetizados.

Portanto, este resumo tem como objetivo apresentar uma revisão da literatura desses materiais híbridos conhecidos como MOFs, destacando principalmente a sua capacidade de adsorção de CO₂.

METODOLOGIA

A metodologia aplicada para a realização deste trabalho baseia-se na revisão da literatura por meio da análise de artigos científicos obtidos na base de dados *Science direct*, *Scielo* e no site *Z-library*, a partir do ano 2000. O tema dessa pesquisa é a captura de CO₂ por meio de MOF, dessa forma realizaram-se seis buscas com o seguinte conjunto de palavras-chaves: *global harm*, *CO₂ capture by MOF*, *global harm by CO₂*, *adsorption*

capacity by MOF, *CO₂ adsorption by MOF* e *CO₂ adsorption*. Após, foram selecionados apenas artigos que quantificavam a capacidade de adsorção de CO₂, excluindo aqueles que não mencionavam a adsorção de CO₂.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Um trabalho pioneiro na captura de CO₂ com MOFs foi realizado por Millward e Yaghi em 2005. Nesse trabalho, os pesquisadores selecionaram nove tipos de MOFs a fim de verificar a variação estrutural de cada um deles, bem como os atributos relacionados aos poros. De todos os materiais estudados, o MOF-177 foi o que apresentou a maior capacidade de adsorção, 33,5 mmol.g⁻¹, devido a sua elevada porosidade. Os autores mostraram que a capacidade de adsorção desse material é superior a apresentada pelas zeólitas e pelo carbono, materiais já utilizados nos processos industriais (MILLWARD E YAGHI, 2005).

Embora não tenham sido incluídos entre os MOFs estudados por Millward e Yaghi (2005), as estruturas com MIL-100(Cr) e MIL-101(Cr), que possuem grandes poros, foram estudadas por Llewellyn *et al.*, (2008). Neste trabalho, os autores realizaram um método de ativação com NH₄F, o qual proporcionou uma adsorção de CO₂ em 40 mmol.g⁻¹. Esse método corroborou para o aumento do volume de poros e da área superficial do MOF estudado, contribuindo assim para a elevação na capacidade de adsorção. Os MOFs citados acima apresentam adsorções de CO₂ elevadas. Todavia, vale destacar que a adsorção do MIL-101(Cr) foi mensurada a uma alta pressão e ele foi submetido a um processo de ativação, diferente do MOF-177 que estava em seu estado puro (Tabela 1). De acordo com Olajire (2018), o processo de ativação de MOF consiste na retirada de moléculas de solventes dos poros desses materiais, como por exemplo, H₂O e DMF, por aquecimento ou a vácuo.

Diferente dos autores anteriores, Couck *et al.*, (2009) funcionalizaram o MOF MIL-53(Al) com grupos amino, aumentando a seletividade na separação CO₂/CH₄ sem perda da capacidade de adsorção de CO₂. A funcionalização por meio da alquilamina visa aumentar a capacidade de CO₂, devido à afinidade entre essas substâncias (Tabela 1). Ademais, Hu *et al.* (2015) perceberam que a ionização de UiO-66 (Zr) - (COOH)₂ com os

íons Li^+ , N^+ e K^+ , auxiliou no aumento da capacidade e da seletividade de captação de CO_2 (Tabela 1).

Tabela 1 – Resultados de adsorção de CO_2 por MOFs, em função da temperatura e pressão

MOF	Adsorção (mmol.g^{-1})	Pressão (Bar)	Temp. (K)	REF.
177 (Zn_4O)	33,5	35	298	Millward e Yaggi, 2005
MIL-100-Cr	40	50	304	Llewelin <i>et al.</i> , 2008
USO-2-Ni, DABCO	~15	~20	298	Arstad <i>et al.</i> , 2008
MIL-53(Al) – com amina	6,7	13	303	Couck <i>et al.</i> , 2009
210 ($\text{Zn}_4\text{O}(\text{CO}_2)_6$)	54	50	298	Furukawa <i>et al.</i> , 2010
MIL-53(Al)	10,4	30	304	Liu <i>et al.</i> , 2012
Cu-TDPAT	5,89	1	298	Li <i>et al.</i> , 2011
UiO-66 (Zr)-(COOLi) ₂	0,44 / 1,36	0,15/1	298	Hu <i>et al.</i> , 2015
CPM-200-Fe/Mg	5,68	1	298	Zhai <i>et al.</i> , 2016
Mg-MOF-74	0,94	~1	298	Qasem <i>et al.</i> , 2018
MIL-102	~3,4	30	304	Ghanbari <i>et al.</i> , 2020
Ni-MOF-1	1,68	~1	273	Wang <i>et al.</i> , 2019
$\text{Cu}_3(\text{NH}_2\text{BTC})_2$	1,41	0,1	323,15	Lu <i>et al.</i> , 2019
MIL-101(V)	1,4	1	298	Xuet <i>et al.</i> , 2020
NH2-MIL-101(V)	1,9	1	298	Xuet <i>et al.</i> , 2020

A análise dos resultados de adsorção de CO_2 , apresentados na Tabela 1, mostram que o aumento da capacidade de adsorção é diretamente proporcional a pressão de trabalho. As pressões acima de 20 bar apresentam maior adsorção. Além disso, a funcionalização dos MOFs aumenta a capacidade de adsorção de CO_2 a pressões menores, 1 bar.

Estes estudos almejam uma boa relação custo-benefício nas tecnologias de captura e armazenamento de CO_2 , ampliando a possibilidade de mitigação das emissões de CO_2 , em prol de um desenvolvimento sustentável e de conservação do meio ambiente.

CONSIDERAÇÕES FINAIS

Com base nas informações apresentadas, a captura de CO_2 por MOFs está diretamente correlacionada à temperatura e a pressão dos processos utilizados. Estratégias como ativação e funcionalização dos MOFs aumentam o poder de captura de CO_2 .

REFERÊNCIAS

- ARSTAD, Bjørnar et al. Amine functionalized metal organic frameworks (MOFs) as adsorbents for carbon dioxide. **Adsorption**, v. 14, n. 6, p. 755-762, 2008.
- COUCK, Sarah et al. An Amine-Functionalized MIL-53 Metal–Organic Framework with Large Separation Power for CO₂ and CH₄. **J. Am. Chem. Soc.**, v. 131, n. 18, p. 6326-6327, 2009.
- FARIAS, R. F. **Química de coordenação: fundamentos e atualidades**. 2. ed. São Paulo: Átomo, p. 393, 2009.
- FURUKAWA, Hiroyasu et al. Ultrahigh porosity in metal-organic frameworks. **Science**, v. 329, n. 5990, p. 424-428, 2010.
- GHANBARI, Taravat; ABNISA, Faisal; DAUD, Wan Mohd Ashri Wan. A review on production of metal organic frameworks (MOF) for CO₂ adsorption. **Science of The Total Environment**, v. 707, p. 135090, 2020.
- HU, Zhigang et al. Ionized Zr-MOFs for highly efficient post-combustion CO₂ capture. **Chemical Engineering Science**, v. 124, p. 61-69, 2015.
- LLEWELLYN, Philip L. et al. High uptakes of CO₂ and CH₄ in mesoporous metal-organic frameworks mil-100 and mil-101. **Langmuir**, v. 24, n. 14, p. 7245-7250, 2008.
- LI, Baiyan et al. Enhanced binding affinity, remarkable selectivity, and high capacity of CO₂ by dual functionalization of a rht-type metal–organic framework. **Angewandte Chemie International Edition**, v. 51, n. 6, p. 1412-1415, 2012.
- LIU, Jian et al. Progress in adsorption-based CO₂ capture by metal–organic frameworks. **Chemical Society Reviews**, v. 41, n. 6, p. 2308-2322, 2012.
- LU, Xue-ting et al. Preparation of metal-organic frameworks Cu₃(BTC)₂ with amino-functionalization for CO₂ adsorption. **Journal of Fuel Chemistry and Technology**, v. 47, n. 3, p. 338-343, 2019.
- MILLWARD, Andrew R.; YAGHI, Omar M. Metal–organic frameworks with exceptionally high capacity for storage of carbon dioxide at room temperature. **Journal of the American Chemical Society**, v. 127, n. 51, p. 17998-17999, 2005.
- MIRANDA, J. L.; MOURA, L. C.; FERREIRA, H. B. P.; ABREU, T. O Antropoceno e o CO₂: Processos de Captura e Conversão. **Revista Virtual de Química**. 10, 2018.
- OLAJIRE, Abass A. Synthesis chemistry of metal-organic frameworks for CO₂ capture and conversion for sustainable energy future. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 92, p. 570-607, 2018.
- QASEM, N. A.A.; BEN-MANSOUR, R. Adsorption breakthrough and cycling stability of carbon dioxide separation from CO₂/N₂/H₂O mixture under ambient conditions using 13X and Mg-MOF-74. **Applied Energy**, v. 230, p. 1093-1107, 2018.
- YOUNAS, Mohammad et al. Recent progress and remaining challenges in post-combustion CO₂ capture using metal-organic frameworks (MOFs). **Progress in Energy and Combustion Science**, v. 80, p. 100849, 2020.
- XU, Qionghao et al. Synthesis, characterization, and CO₂ adsorption properties of metal–organic framework NH₂–MIL–101 (V). **Materials Letters**, v. 264, p. 127402, 2020.
- WANG, Lulu et al. A new microporous metal-organic framework with a novel trinuclear nickel cluster for selective CO₂ adsorption. **Inorg. Chem. Comm.**, v. 104, p. 78-82, 2019.
- ZHAI, Quan-Guo et al. Systematic and dramatic tuning on gas sorption performance in heterometallic metal–organic frameworks. **Journal of the American Chemical Society**, v. 138, n. 8, p. 2524-2527, 2016.