

Utilização da Avaliação do Ciclo de Vida (ACV) para Cálculo Comparativo da Pegada de Carbono da Síntese de *Metal-Organics Frameworks* Mg-MOF-74

Jussara Lopes de Miranda¹

Virgílio José Martins Ferreira Filho²

Cristiano Nunes da Silva³

Dejair de Pontes Souza⁴

Dantiele Werneck de Souza Albuquerque⁵

Mariana Figueredo Jacques de Souza⁶

GRUPOS 01 | TECNOLOGIA

Química ambiental

Resumo

Uma revisão sistemática foi realizada a partir da literatura científica sobre a utilização da Avaliação do Ciclo de Vida (ACV) na síntese de *Metal-Organics Frameworks* (MOFs), onde foi constatada a escassez de trabalhos sobre essa temática. Explorando essa demanda foi realizado um estudo comparativo da Avaliação do Ciclo de Vida (ACV) da síntese do Mg-MOF-74 por duas rotas diferentes para avaliarmos a pegada de carbono de cada uma das sínteses.

Palavras-chave: *Metal-Organics Framework*; *Life Cycle Assessment*; Avaliação do Ciclo de Vida; Pegada de Carbono; Mg-MOF-74.

¹Prof. Dra. Instituto de Química da Universidade Federal do Rio de Janeiro (IQ-UFRJ) – Departamento: Química Inorgânica (DQI), jussara@iq.ufrj.br.

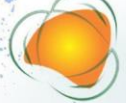
²Prof. Dr. do Instituto Alberto Luiz Coimbra de Pós-Graduação e Pesquisa de Engenharia (COPPE), da Universidade Federal do Rio de Janeiro (UFRJ) – Departamento Programa de Engenharia de Produção – (PEP), virgilio@coppe.ufrj.br.

³Aluno o Curso Pós-Doutorado no Programa de Pós-Graduação em Química (PGQu-IQ-UFRJ) e Pesquisador Dr. do Laboratório SAGE - Núcleo Prof. Rogerio Valle de Produção Sustentável do (PEP-COPPE-UFRJ), cristiano@sage.coppe.ufrj.br.

⁴Pesquisador Me. do Laboratório SAGE - Núcleo Prof. Rogerio Valle de Produção Sustentável do (PEP-COPPE-UFRJ), dejair@sage.coppe.ufrj.br.

⁵Me. pelo Programa de Pós-Graduação em Química (PGQu-IQ-UFRJ), dantiele.albuquerque@gmail.com.

⁶Aluna do Curso de Licenciatura em Química da Universidade Federal do Rio de Janeiro (IQ-UFRJ) e aluna de Iniciação Científica (IC) do Laboratório SAGE - Núcleo Prof. Rogerio Valle de Produção Sustentável do (PEP-COPPE-UFRJ), marianafjs@gmail.com.



INTRODUÇÃO

Os MOFs (“*Metal Organic Frameworks*”) ou redes metalo-orgânicas são estruturas cristalinas porosas, supramoleculares formadas a partir de íons (ou *clusters*) metálicos coordenados por moléculas orgânicas em ponte. As principais características dessa classe de materiais são: sua composição híbrida, sua elevada área superficial, presença de poros ajustáveis e resistência térmica e mecânica (TRANCHEMONTAGNE *et al*, 2008; ROWSELL e YAGHI, 2004; YAO *et al*, 2014). Consequentemente geram estruturas robustas e de grande aplicabilidade nos mais diversos segmentos, como por exemplo: catálise heterogênea, fármacos, sensores químicos, separação e armazenamento de gases, dentre outros (ROWSSELL e YAGHI, 2004).

Seus componentes podem conferir estruturas com arranjos de dimensionalidade variável, uni, bi e tridimensional, (1D, 2D e 3D) (KUMAR *et al*, 2015), perfazendo sólidos desde microporosos e mesoporosos (CALLEJA *et al*, 2014). As moléculas orgânicas que promovem a coordenação dos centros metálicos devem possuir características específicas, como: rigidez que confere estabilidade ao MOF; conter grupos funcionais (idênticos ou não) capazes de coordenar os centros metálicos, de preferência em posições opostas na molécula, e assim formar pontes entre os centros metálicos e as moléculas orgânicas. Por isso são chamados usualmente de ligantes e os mais utilizados são os ácidos carboxílicos, compostos hidroxilados, ácidos sulfônicos e anéis contendo heteroátomos (PAZ e ROCHA, 2014).

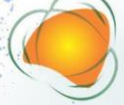
Inicialmente, o MOF não apresentava estabilidade, ocorrendo colapso da estrutura, causando a ausência de porosidade permanente. Com o avanço das pesquisas, foram desenvolvidos MOFs com estabilidade maiores e com características promissoras para diversas aplicações (ALCAÑIZ, 2012). Apesar do avanço da tecnologia na produção de MOFs, o seu processo de produção continua relativamente caro, principalmente devido ao elevado custo de energia envolvido e pela utilização de reagentes dispendiosos. Desse modo, o aprimoramento de processos que tenham como premissas a diminuição do consumo de reagentes e de energia são fundamentais para que possam ser inseridos no

Realização



Apoio





mercado. Portanto a utilização de ferramentas como a Avaliação do Ciclo de Vida – ACV (NBR ISO 14040) no aprimoramento do processo, é importante para auxiliar na elaboração de novos processos que podem ser viáveis tanto tecnicamente como economicamente.

A Avaliação do Ciclo de Vida (ACV) é uma ferramenta que permite avaliar o impacto ambiental potencial associado a um produto ou atividade durante seu ciclo de vida. Podendo assim identificar quais estágios do ciclo de vida possui maior impacto ambiental do processo que está sendo estudado, com a utilização do ACV é possível ver como melhorar o processo ou ver uma nova alternativa para o produto (COLTRO, 2007).

O objetivo deste trabalho foi utilizar a Avaliação do Ciclo de Vida (ACV) no desenvolvimento do processo de duas rotas sintéticas do Mg-MOF-74 de forma a verificar como esses processos contribuem com os impactos relacionadas a pegada de carbono, a fim de corroborar com o amadurecimento de processos mais sustentáveis do ponto de visto ambiental e econômico.

METODOLOGIA

Revisão Sistemática

Foi realizado um protocolo para a busca de artigos científicos envolvendo a utilização da Avaliação do Ciclo de Vida (ACV) da síntese de *Metal-Organic Frameworks* (MOFs). A busca foi realizada na plataforma *Web of Science*. O Tabela 01 apresenta os termos pesquisados.

Tabela 01: Termos pesquisados no Web of Science.

BUSCA	TERMOS
#1	TS=("METAL-ORGANIC FRAMEWORK*" OR "MOF")
#2	TS=("LIFE CYCLE" OR "LCA" OR "LCC")

Após essa etapa foi feito o uso do operador “AND” para construir a expressão utilizada em nossa revisão. Depois disso foi feita uma seleção de conteúdo com a leitura desses artigos

Realização



Apoio



para verificar se realmente os artigos tratavam do termo proposto ou se eram apenas abordagens exploratórias. O período dessa revisão sistemática foi até 10/06/2022.

Metodologia da Avaliação do Ciclo de Vida (ACV)

Este estudo de Avaliação do Ciclo de Vida (ACV) comparativo de dois Mg-MOF-74 selecionados, um sintetizado pelo grupo LACQUA (Laboratório de Catálise e Química Ambiental) do Instituto de Química da Universidade Federal do Rio de Janeiro (IQ-UFRJ) (ALBUQUERQUE, 2015) e outro bastante referenciado em outros trabalhos da literatura (GLOVER,2011).

O trabalho foi fundamentado através das normas ISO 14040 e a 14044 (ABNT NBR ISO 14040, 2001; ABNT NBR ISO 14044, 2001), para a Avaliação do Ciclo de Vida (ACV) para os dois processos sintéticos realizados em laboratório. Para isso os balanços de massa foram feitos com os valores estequiométricos e os processos de produção dos reagentes, solventes e produção de energia para o sistema energético brasileiro foram retirados da base de dados *ecoinvent v.3.6*. A unidade funcional escolhida foi de 1,0 kg de Mg-MOF-74 produzido, em ambas as rotas. Os dados de consumo de energia de cada processo foi feito através da potência de cada equipamento utilizado.

O fluxograma dos dois processos se encontram nas Figuras 01 e 02, respectivamente. O estudo da ACV foi realizado utilizando a metodologia *Recipe* para avaliação dos potenciais impactos ambientais para a pegada de carbono.

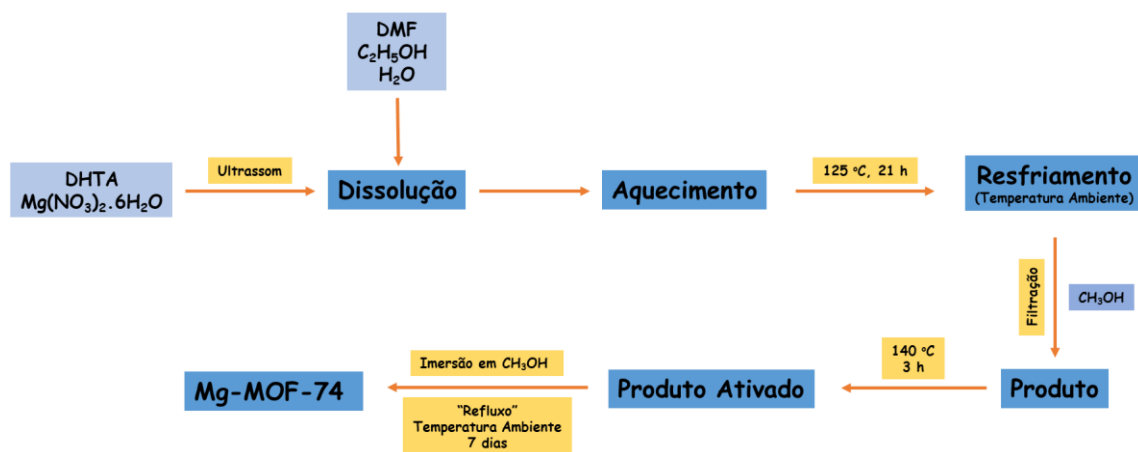


Figura 01: Fluxograma do processo realizado por Dantielle Albuquerque.

Realização

Apoio

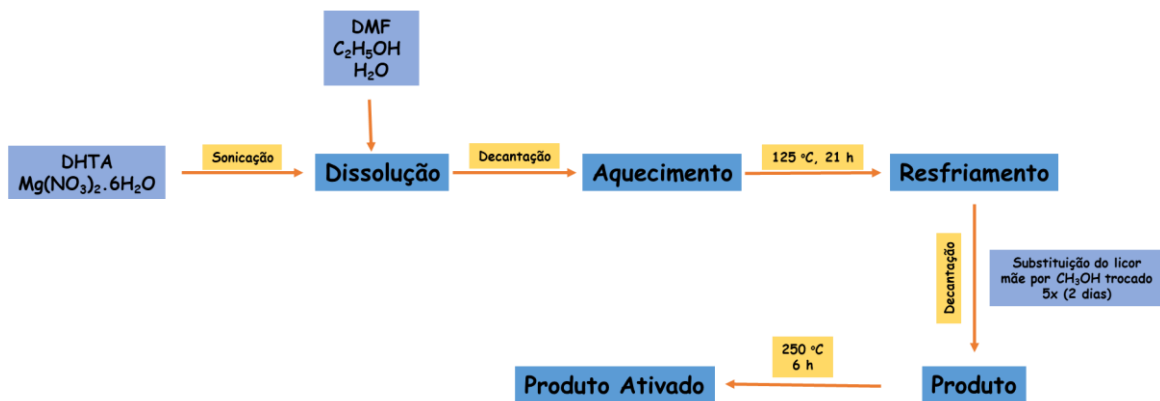
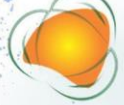


Figura 02: Fluxograma do processo realizado por Glover.

Para o mapeamento dos processos, o balanço de massa, a obtenção do Inventário de Ciclo de Vida (ICV) e da Avaliação de Impactos de Ciclo de Vida (AICV), foi utilizado o software *Umberto LCA+* (Hamburgo, Alemanha). Esses estudos foram conduzidos no SAGE - Núcleo Rogério Valle de Produção Sustentável, pertencente à COPPE/UFRJ.

R ESULTADOS E D ISCUSSÃO

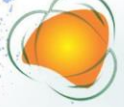
Revisão Sistemática da Literatura

Os resultados quantitativos para cada conjunto de palavras-chave separadamente foram de 81.057 artigos para a Busca #1 e 155.935 para a Busca #2. Como o resultado final após o uso do operador “AND” para construir a expressão utilizada em nossa revisão, obtemos 119 artigos. Depois da etapa de seleção restaram apenas 3 artigos (GRANDE, 2017; PICCINNO, 2016; NUSS, 2014). Evidenciando a escassez de trabalhos científicos com esse tema.

Um resultado interessante obtido pela Revisão Sistemática da literatura, mostrado na Figura 03, foi que em números relativos há um crescente aumento do número de trabalhos que estão associados a combinação dos temas Avaliação do Ciclo de Vida (ACV) e *Metal-Organic Frameworks* (MOFs), a partir do ano de 2017, com uma ligeira queda em 2019, provavelmente relacionada ao primeiro ano de pandemia global do coronavírus (COVID-19). Isso demonstra a importância recente desse tema e vislumbra novos estudos, como o

Realização

Apoio



desenvolvido neste trabalho.

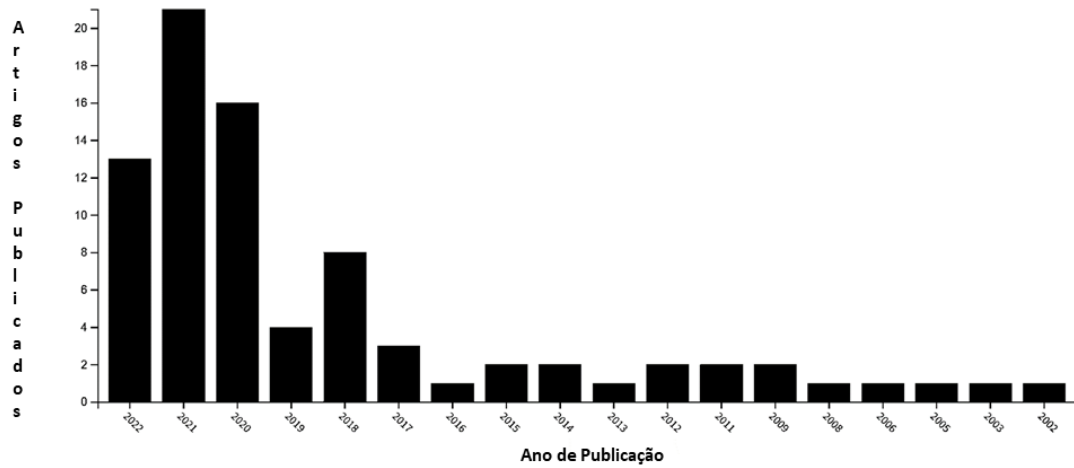


Figura 03: Ano da publicação relacionada às combinações dos temas pesquisados.

Análise do Inventário de Ciclo de Vida (ICV) para o Mg-MOF-74

As Figuras 04 e 05 mostram os projetos elaborados no software *Umberto LCA+* para os materiais sintetizados, por Albuquerque e Glover, respectivamente. Através deles é possível calcular o Inventário de Ciclo de Vida (ICV) para a pegada de carbono.

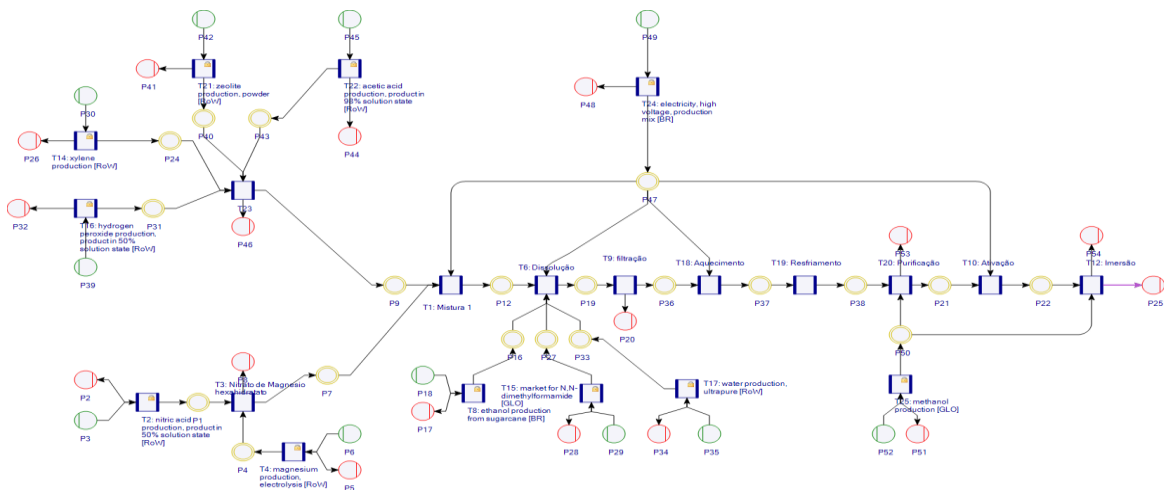


Figura 04: Projeto feito no software *Umberto LCA+* para o Mg-MOF-74 sintetizado por Dantielle Albuquerque.

Realização

Apoio

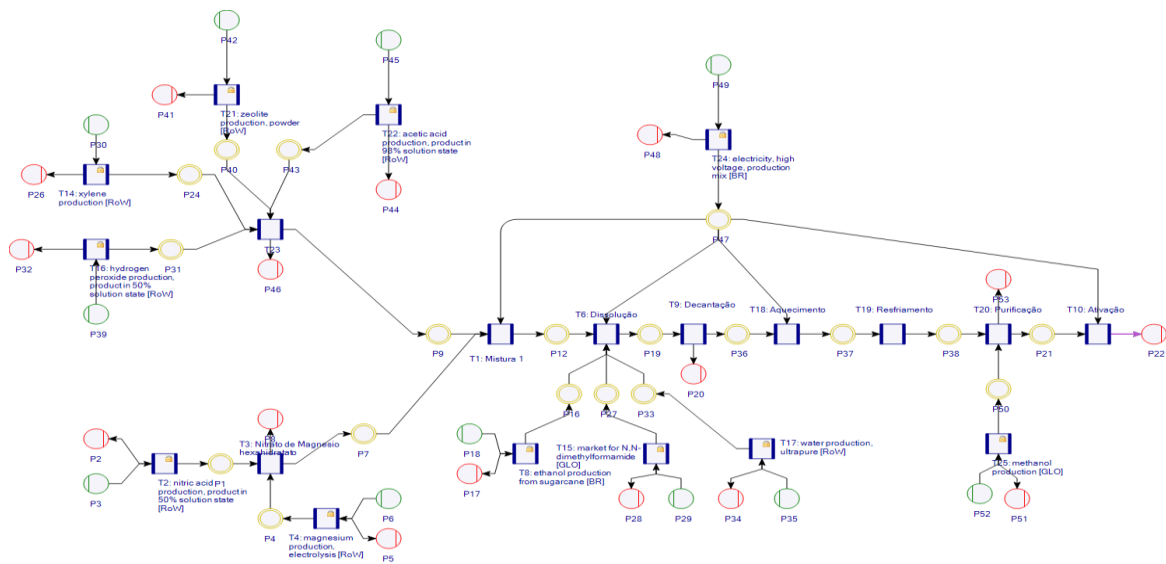


Figura 05: Projeto feito no software *Umberto LCA+* para o Mg-MOF-74 sintetizado por Grant Glover.

As Figuras 06 e 07 mostram o gráfico da pegada de carbono para os materiais sintetizados, por Albuquerque e Glover, respectivamente.

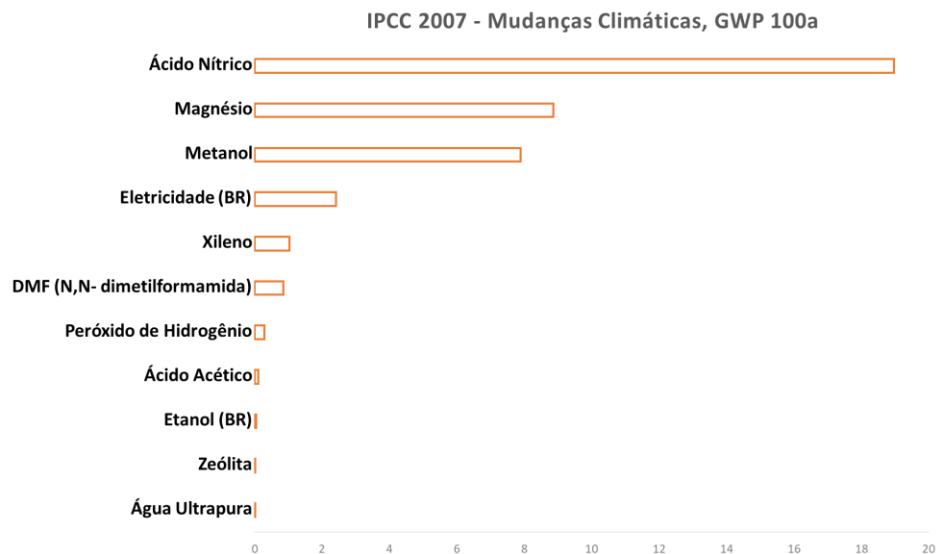


Figura 06: Gráfico da pegada de carbono para o Mg-MOF-74 sintetizado por Dantielle Albuquerque.

IPCC 2007 - Mudanças Climáticas, GWP 100a

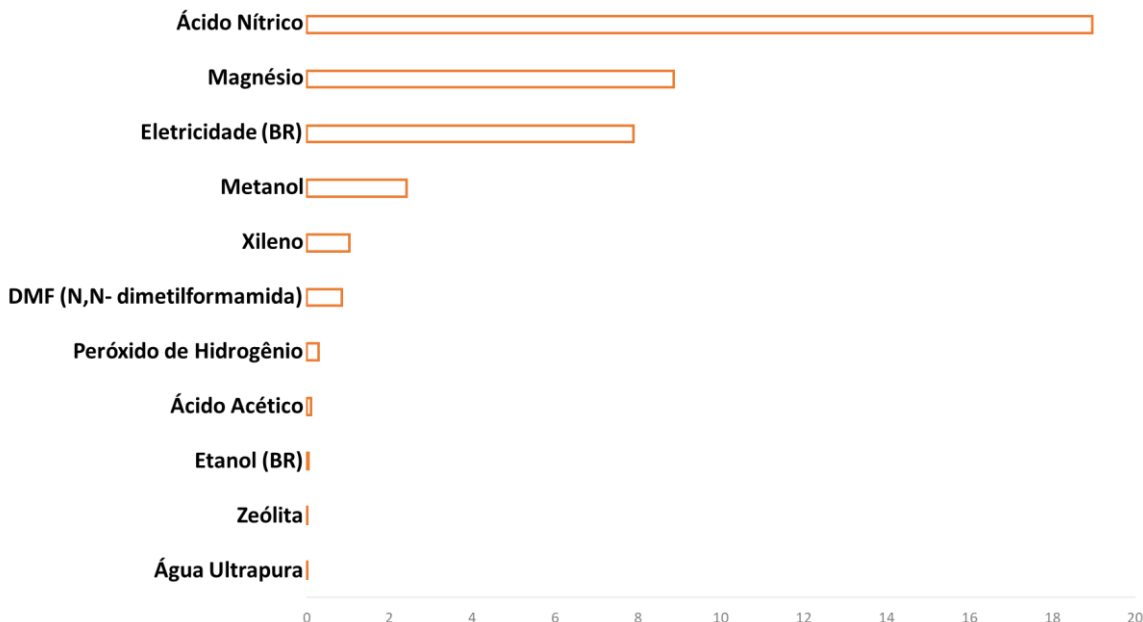


Figura 07: Gráfico da pegada de carbono para o Mg-MOF-74 sintetizado por Grant Glover.

No Tabela 02 se resume a pegada de carbono dos dois processos de síntese estudados neste trabalho.

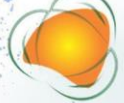
Tabela 02: Resultado da pegada de carbono para os Mg-MOF-74 sintetizados.

MOF	IPCC 2007	MUDANÇAS CLIMÁTICAS, GWP 100A
DANTIELLE ALBUQUERQUE	40,46	
GRANT GLOVER	39,04	

Em relação à pegada de carbono, não houve muita diferença entre uma rota em relação a outra. Para o cenário de Albuquerque, a etapa de ativação gasta metade do tempo em relação à mesma etapa no processo de Glover, enquanto em relação consumo de solvente, a síntese de Glover gasta menos. Mesmo a rota proposta por Albuquerque levar numericamente uma vantagem (conforme podemos observar na Tabela 02) a redução do consumo energia desta síntese não foi significativo para reduzir a pegada de carbono de

Realização

Apoio



uma relação ao seu consumo de solvente. Observando as Figuras 06 e 07, podemos observar que os processos que mais contribuem para o aumento da pegada de carbono nesse estudo são: a produção de reagentes (ácido nítrico e magnésio, principalmente), consumo de eletricidade e consumo de solvente (principalmente o metanol) em ambos os cenários. É importante salientar que esse estudo é exploratório, que outras categorias de impacto devem ser consideradas nos próximos trabalhos.

CONSIDERAÇÕES FINAIS

Em relação a pegada de carbono, a redução do consumo de energia elétrica para o cenário de Albuquerque, foi compensada pelo seu maior consumo de solvente e no cenário de Glover foi justamente o contrário, de uma maneira geral isso foi um fator determinante que faz com que a diferença entre a pegada de carbono entre as duas rotas não seja grande, apesar que numericamente a síntese de Albuquerque teve um impacto menor nesse fator de impacto. A Avaliação do Ciclo de Vida (ACV) se mostrou uma ferramenta robusta para o cálculo da pegada de carbono dos Mg-MOF-74.

AGRADECIMENTOS

Ao Laboratório SAGE - Núcleo Prof. Rogerio Valle de Produção Sustentável do Programa de Engenharia de Produção do Instituto Alberto Luiz Coimbra de Pós-Graduação e Pesquisa de Engenharia (COPPE), da Universidade Federal do Rio de Janeiro (PEP-COPPE-UFRJ) e ao LACQUA (Laboratório de Catálise e Química Ambiental) do Instituto de Química da Universidade Federal do Rio de Janeiro (IQ-UFRJ).

Realização



Apoio



R EFERÊNCIAS

ALBUQUERQUE, Dantiele Werneck de Souza. **SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DO MATERIAL HÍBRIDO METAL-ORGÂNICO, Mg-MOF-74, E SUA APLICAÇÃO EM MEMBRANA POLIMÉRICA PARA A CAPTURA DE CO₂**. 2015. 146 f. Dissertação (Mestrado) - Programa de Pós-Graduação em Química, Instituto de Química, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2015.

ALCAÑIZ, J. J. **Engineering of Metal Organic Framework Catalysts**. Tese (PhD - Engenharia Química) - Universidade Politécnica de Valencia geboren te Elche, Espanha, 2013.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **NBR ISO 14040**: Gestão ambiental - Avaliação do ciclo de vida - Princípios e estrutura. Rio de Janeiro: Abnt, 2001. 10 p.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **NBR ISO 14044**: Gestão ambiental - Avaliação do ciclo de vida — Requisitos e orientações. Rio de Janeiro: Abnt, 2009. 46 p.

CALLEJA, G.; SANZ, R.; ORCAJO, G.; BRIONES, D.; LEO, P.; MARTÍNEZ, F.. Copper-based MOF-74 material as effective acid catalyst in Friedel–Crafts acylation of anisole. **Catalysis Today**, [S.L.], v. 227, p. 130-137, maio 2014. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.cattod.2013.11.062>.

COLTRO, Leda. **Avaliação do ciclo de vida como instrumento de gestão**. Campinas: Cetea/Ital, 2007. 72 p.

DIETZEL, Pascal D. C.; BESIKIOTIS, Vasileios; BLOM, Richard. Application of metal–organic frameworks with coordinatively unsaturated metal sites in storage and separation of methane and carbon dioxide. **Journal Of Materials Chemistry**, [S.L.], v. 19, n. 39, p. 7362, 2009. Royal Society of Chemistry (RSC). <http://dx.doi.org/10.1039/b911242a>.

GLOVER, T. Grant; PETERSON, Gregory W.; SCHINDLER, Bryan J.; BRITT, David; YAGHI, Omar. MOF-74 building unit has a direct impact on toxic gas adsorption. **Chemical Engineering Science**, [S.L.], v. 66, n. 2, p. 163-170, jan. 2011. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.ces.2010.10.002>.

GRANDE, Carlos A.; BLOM, Richard; SPJELKAVIK, Aud; MOREAU, Valentine; PAYET, Jérôme. Life-cycle assessment as a tool for eco-design of metal-organic frameworks (MOFs). **Sustainable Materials And Technologies**, [S.L.], v. 14, p. 11-18, dez. 2017. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.susmat.2017.10.002>.

HU, Jingying; GU, Xiangming; LIN, Li-Chiang; BAKSHI, Bhavik R.. Toward Sustainable Metal–Organic Frameworks for Post-Combustion Carbon Capture by Life Cycle Assessment and Molecular Simulation. **Acs Sustainable Chemistry & Engineering**, [S.L.], v. 9, n. 36, p. 12132-12141, 1 set. 2021. American Chemical Society (ACS). <http://dx.doi.org/10.1021/acssuschemeng.1c03473>.

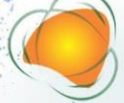
JANIAK, Christoph; VIETH, Jana K.. MOFs, MILs and more: concepts, properties and applications

Realização



Apoio





for porous coordination networks (pcns). **New Journal Of Chemistry**, [S.L.], v. 34, n. 11, p. 2366, 2010. Royal Society of Chemistry (RSC). <http://dx.doi.org/10.1039/c0nj00275e>.

KUMAR, Pawan; DEEP, Akash; KIM, Ki-Hyun; BROWN, Richard J.C.. Coordination polymers: opportunities and challenges for monitoring volatile organic compounds. **Progress In Polymer Science**, [S.L.], v. 45, p. 102-118, jun. 2015. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.progpolymsci.2015.01.002>.

LEE, Seul-Yi; PARK, Soo-Jin. A review on solid adsorbents for carbon dioxide capture. **Journal Of Industrial And Engineering Chemistry**, [S.L.], v. 23, p. 1-11, mar. 2015. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jiec.2014.09.001>.

MANGANO, E.; BRANDANI, S.; FERRARI, M.C.; AHN, H.; FRIEDRICH, D.; LOZINSKA, M.L.; WRIGHT, P.A.; KAHR, J.; MORRIS, R.; CROAD, M.. Efficient and Rapid Screening of Novel Adsorbents for Carbon Capture in the UK IGSCC Project. **Energy Procedia**, [S.L.], v. 37, p. 40-47, 2013. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.egypro.2013.05.083>.

MORE: Mecanismo online para referências, versão 2.0. Florianópolis: UFSC Rexlab, 2013. Disponível em: <http://www.more.ufsc.br/>. Acesso em 02/08/2022.

NIJEM, Nour; CANEPA, Pieremanuele; KONG, Lingzhu; WU, Haohan; LI, Jing; THONHAUSER, Timo; CHABAL, Yves J. Spectroscopic characterization of van der Waals interactions in a metal organic framework with unsaturated metal centers: mof-74:mg. **Journal Of Physics: Condensed Matter**, [S.L.], v. 24, n. 42, p. 424203, 3 out. 2012. IOP Publishing. <http://dx.doi.org/10.1088/0953-8984/24/42/424203>.

NUSS, Philip; ECKELMAN, Matthew J.. Life Cycle Assessment of Metals: a scientific synthesis. **Plos One**, [S.L.], v. 9, n. 7, p. 1-13, 7 jul. 2014. Public Library of Science (PLoS). <http://dx.doi.org/10.1371/journal.pone.0101298>.

PAZ, F. A. A.; ROCHA, J. Metal-Organic Frameworks: o que são e para que servem. **Química**, 134. Jul-Set, 2014.

PICCINNO, Fabiano; HISCHIER, Roland; SEEGER, Stefan; SOM, Claudia. From laboratory to industrial scale: a scale-up framework for chemical processes in life cycle assessment studies. **Journal Of Cleaner Production**, [S.L.], v. 135, p. 1085-1097, nov. 2016. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jclepro.2016.06.164>.

RAMOS, A. L. D.; TANASEB, S.; ROTHENBERGB, G. Redes Metalorgânicas e suas Aplicações em Catálise. *Quim. Nova*, v. 37, n. 1, p. 123-133, 2014. <https://doi.org/10.1590/S0100-40422014000100021>

TRANCHEMONTAGNE, David J.; HUNT, Joseph R.; YAGHI, Omar M.. Room temperature synthesis of metal-organic frameworks: mof-5, mof-74, mof-177, mof-199, and irmof-0. **Tetrahedron**, [S.L.], v. 64, n. 36, p. 8553-8557, set. 2008. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.tet.2008.06.036>.

UZUN, Alper; KESKIN, Seda. Site characteristics in metal organic frameworks for gas adsorption.

Realização

Apoio





Progress In Surface Science, [S.L.], v. 89, n. 1, p. 56-79, fev. 2014. Elsevier BV.
<http://dx.doi.org/10.1016/j.progsurf.2013.11.001>.

WU, Xiaofei; BAO, Zongbi; YUAN, Bin; WANG, Jun; SUN, Yingqiang; LUO, Hongmei; DENG, Shuguang. Microwave synthesis and characterization of MOF-74 (M=Ni, Mg) for gas separation. **Microporous And Mesoporous Materials**, [S.L.], v. 180, p. 114-122, nov. 2013. Elsevier BV.
<http://dx.doi.org/10.1016/j.micromeso.2013.06.023>.

Realização



Apoio

