



UFRJ

**UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO DE JANEIRO
INSTITUTO DE QUÍMICA**

**SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DO MATERIAL HÍBRIDO
METAL-ORGÂNICO, Mg-MOF-74, E SUA APLICAÇÃO EM
MEMBRANA POLIMÉRICA PARA A CAPTURA DE CO₂**

Dantiele Werneck de Souza Albuquerque

Dissertação de Mestrado apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Química, Instituto de Química, Universidade Federal do Rio de Janeiro – UFRJ, como parte dos requisitos necessários à obtenção do título de Mestre em Ciências.

Orientadora: Dr.^a Jussara Lopes de Miranda

Rio de Janeiro
Novembro de 2015

Dantiele Werneck de Souza Albuquerque

SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DO MATERIAL HÍBRIDO METAL-ORGÂNICO, Mg-MOF-74, E SUA APLICAÇÃO EM MEMBRANA POLIMÉRICA PARA A CAPTURA DE CO₂

Dissertação de Mestrado submetida ao Programa de Pós-Graduação em Química, Instituto de Química, Universidade Federal do Rio de Janeiro – UFRJ, como parte dos requisitos necessários à obtenção do título de Mestre em Ciências.

Aprovada em 27 de Novembro de 2015.

Prof.^a Jussara Lopes de Miranda, Dr.^a, IQ/UFRJ

Prof.^a Emerson Schwingel Ribeiro, Dr., IQ/UFRJ

Prof.^a Tatiana Felix Ferreira, Dr.^a, EQ/UFRJ

A345

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 / Dantiele Werneck de Souza Albuquerque – Rio de Janeiro: UFRJ/IQ, 2015.

145 f.

Orientador: Jussara Lopes de Miranda

Dissertação (Mestrado em Ciências) - Universidade Federal do Rio de Janeiro, Instituto de Química, Programa de Pós-Graduação em Química, 2016.

1. MOFs. 2. Captura de CO₂. 3. Mg-MOF-74. 4. Membrana. 5. MMMs. I. Miranda, Jussara Lopes de. (Orient.). II. Universidade Federal do Rio de Janeiro. Instituto de Química. Programa de Pós-Graduação em Química. III. Título.

CDD: 546

Ao meu marido, pelo apoio e cumplicidade.
As minhas filhas, pelo sacrifício da ausência.

AGRADECIMENTOS

A Deus, que mesmo sendo capaz de trilhar os caminhos não poupa esforços em seguir vigilante.

Ao meu marido, pela imensa cumplicidade.

As minhas filhas, que através do imenso amor foram capazes de driblar a privação da presença.

A minha família, pelo apoio que permitiu perseverar no propósito.

À Professora Jussara Lopes de Miranda, pela confiança e aceitação no grupo, e por todo suporte necessário à realização do trabalho.

Aos integrantes do grupo *LACQUA*, pelo trabalho em equipe vivenciado em laboratório.

Aos professores, funcionários e alunos do curso de Pós-Graduação em Química da UFRJ, pelo apoio e incentivo.

Aos professores e alunos do PAM-Membranas da COPPE/UFRJ, especialmente à professora Helen Ferraz e a aluna de IC Juliana Paranhos, pela colaboração na dissertação de mestrado.

Ao Programa de Recursos Humanos “Químico do Petróleo e Biocombustíveis”- PRH01 pela concessão da bolsa.

Aos demais que tenham contribuído direta ou indiretamente para o sucesso e conclusão do presente trabalho, seja dispondo de subsídios tecnológicos e/ou intelectuais, Muito Obrigada.

“A preocupação com o ambiente
não é mais apenas uma dentre várias questões.
É o contexto em que se desenvolve todo o restante –
nossas vidas, nossos negócios,
nossa política”.

(Fritjof Capra)

RESUMO

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. Rio de Janeiro, 2015. Dissertação (Mestrado em Química). Instituto de Química Universidade Federal do Rio de Janeiro.

Tecnologias promissoras de captura e separação de gases vêm se destacando com o desenvolvimento de novos materiais adsorventes como os *MOFs* - “Metal Organic Frameworks” ou materiais híbridos metal-orgânicos. As membranas de matrizes mistas (MMM) representam também uma nova abordagem combinando matriz polimérica à partícula funcionalizada. As MMMs possuem grande seletividade, proporcionando condições bastante favoráveis à captura de CO₂. Neste trabalho, foram sintetizados o material híbrido, Mg-MOF-74 e membranas de matrizes mistas (MMM), com Mg-MOF-74 disperso em poliuretano (PU). Foram utilizados os métodos solvotermal de síntese para o Mg-MOF-74 e o de evaporação de solvente para as membranas. Foram realizadas sínteses do MOF com variações no tempo reacional, na proporção molar dos reagentes e no processo de ativação. Já para as membranas, foram realizadas variações na composição de PU e MOF, nas faixas de 10 e 12%, e 10 e 28%, respectivamente, perfazendo a síntese de materiais inéditos. A caracterização dos materiais foi realizada por difração de raios-X de pó, espectroscopia no infravermelho, análise termogravimétrica, microscopia eletrônica de varredura, espectroscopia de energia dispersiva, além das análises de permeabilidade de gases, como CO₂ e N₂, e capacidade de adsorção de gases, como CO₂ e CH₄. Foi realizado o estudo do reuso do Mg-MOF-74, através de ciclos de adsorção por volumetria, de CO₂ e CH₄ a 14 e 40 bar e temperatura ambiente, observando um melhor desempenho para a amostra submetida a pressão de 14 bar e ativada com metanol. A capacidade de adsorção de CO₂ para o Mg-MOF-74 dessa amostra foi de aproximadamente 7,33 mmol/g e 7,24 mmol/g, nos respectivos ciclos. Já para o CH₄, foram 4,44 mmol/g e 4,39 mmol/g. As MMMs apresentaram ótima dispersão e homogeneidade dos MOFs na matriz polimérica, e resultados de permeabilidade satisfatória e superiores ao CO₂ em relação ao N₂. A matriz polimérica 10% PU-10%Mg-MOF74 apresentou um aumento de 50% de seletividade de CO₂ em relação ao polímero representando um diferencial para o processo de permeação de gases. Esses materiais mostraram-se promissores e de grande aplicabilidade em tecnologias de captura de CO₂ ou separação deste gás presente em misturas gasosas.

Palavras-chave: MOFs, captura de CO₂, Mg-MOF-74, membrana, MMMs.

ABSTRACT

Albuquerque, Dantiele Werneck de Souza. SYNTHESIS AND CHARACTERIZATION OF HYBRID METAL-ORGANIC MATERIAL, Mg-MOF-74, AND YOUR APPLICATION IN POLYMER MEMBRANE FOR THE PROCESS OF CO₂ CAPTURE. Rio de Janeiro, 2015. Dissertation (Master in Chemistry). Institute of Chemistry Federal University of Rio de Janeiro.

Promising technologies of capture and separation of gases have been highlighted with the development of new adsorbent materials such as MOFs - "Metal Organic Frameworks" or metal-organic hybrid materials. The mixed matrix membranes (MMM) are new materials that combine a polymeric matrix and functionalized particle. MMMs have great selectivity and provide very favorable conditions for CO₂ capture. In this work, there were synthesized the hybrid material, Mg-MOF-74, and also mixed matrix membranes (MMMs) containing Mg-MOF-74 dispersed in polyurethane (PU). Solvothermal method was used for the synthesis of Mg-MOF-74 and solvent evaporation for the membranes. MOF's syntheses were performed in different conditions of reaction time, reactant molar ratio and activation process. For mixed matrix membranes, the composition varied between 10 and 12% of PU with 10 or 28% of MOF, obtaining novel materials. The characterization of materials was carried out by X-ray diffraction powder, infrared spectroscopy, thermal analysis, scanning electron microscopy, energy dispersive spectroscopy, in addition to gas permeability analysis and CO₂ adsorption capacity. Furthermore, reuse studies with Mg-MOF-74 were performed for CO₂ and CH₄ by adsorption cycles in 14 and 40 bar and room temperature. Mg-MOF-74 activated with methanol and analyzed at 14 bar presented the best result in relation to reuse. The adsorption capacity of CO₂ for Mg-MOF-74 were 7.33 mmol/g and 7.24 mmol/g for the first and second cycle while for CH₄ were 4.44 mmol/g and 4.39 mmol/g. MMMs exhibited good dispersion and homogeneity of MOFs in the polymer matrix and results in a satisfactory permeability to CO₂ relative to N₂. The best result for the MMM synthesized in this work showed an increase of 50% of selectivity in relation to CO₂ for 10%PU-10%MOF-74-Mg compared to the polymer. These materials have proved to be promising and of great applicability in CO₂ capture technologies and in separation processes for this gas in mixture of gases.

Keywords: MOFs, CO₂ capture, Mg-MOF-74, membrane, MMM.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1: Ilustração do efeito estufa (Fonte: http://www.reciclecarbono.com.br/problema.htm)	25
Figura 2: Ilustração da média dos níveis mensais da concentração de CO ₂ em ppm (Adaptado de Fonte: http://www.climate.gov/news-features/featured-images/monthly-carbon-dioxide-levels-hit-new-milestone)	26
Figura 3: Emissões antropogênicas dos GEEs em 2010 (adaptado do CO ₂ EMISSIONS FROM FUEL COMBUSTION (OECD/IEA, 2013))	29
Figura 4: Esquemas dos cenários de captura de CO ₂ (Adaptado do IPCC, 2005)	29
Figura 5: Esquema para captura de CO ₂ no cenário de pós-combustão (Adaptado do IPCC, 2005)	30
Figura 6: Esquema para captura de CO ₂ no cenário de pré-combustão (Adaptado do IPCC, 2005)	32
Figura 7: Esquema para captura de CO ₂ no cenário de oxcombustão (Adaptado do IPCC, 2005)	33
Figura 8: Esquema para captura de CO ₂ no cenário de processos industriais (Adaptado do IPCC, 2005)	34
Figura 9: Roteiro das previsões de captura e armazenamento de CO ₂ a nível mundial entre 2015 e 2050 (Adaptado do CCS, 2013 - OECD/IEA 2013)	35
Figura 10: Tecnologias de captura de CO ₂ utilizadas nos projetos de CCS	38
Figura 11: Fórmulas estruturais dos solventes amino-alcoolados mais utilizados no processo de absorção química de gases no processamento do petróleo	39
Figura 12: Esquema de captura de CO ₂ por absorção (Fonte: adaptado de CO ₂ CRC)	39
Figura 13: Esquema da separação por destilação criogênica (Adaptado de IPCC, 2005)	42
Figura 14: Esquema da combustão por <i>looping</i> químico (Adaptado de CO ₂ CRC)	43
Figura 15: Esquema de captura de CO ₂ por adsorção (Fonte: adaptado de CO ₂ CRC)	46

Figura 16: Classificação das isotermas de adsorção segundo a IUPAC (Fonte: LESSA, 2012)	48
Figura 17: Esquema geral do processo de separação e captura de CO ₂ por membranas (Adaptado de Khalilpour et al 2014)	53
Figura 18: Célula unitária do Mg-MOF-74 (Extraído de Janiak e Vieth, 2010)	60
Figura 19: Fórmula estrutural do Mg-MOF-74 (Extraído da base CSD)	61
Figura 20: Esquema de formação do poliuretano (Extraído de RIBEIRO, 2012)	66
Figura 21: Ilustração do procedimento de preparo da membrana (Adaptado de Zornoza et al, 2013)	70
Figura 22: Ilustração do procedimento de preparo da MMM-MOF (Adaptado de Zornoza et al, 2013)	71
Figura 23: Esquema do sistema de sorção de gases, IMI (COSTA, 2014. Adaptado do Manual operacional IMI Hiden Isochema)	74
Figura 24: Esquema do sistema de permeação de gases (Adaptado de OLIVEIRA, 2012)	75
Figura 25: Foto do sistema de permeação de gases (Fonte: PAM-Membranas).	76
Figura 26: Difratogramas de raios-X de pó do Mg-MOF-74: (a) síntese 1, (b) síntese 2, (c) síntese 3, (d) síntese 6, (e) síntese 7, (f) sínteses 8 e 9, (g) síntese 10, (h) síntese 11, (i) síntese 12, (j) síntese 13, (k) síntese 14, (l) síntese 15, (m) síntese 16, (n) síntese 17, (o) síntese 18, (p) síntese 19, (q) síntese 20, (r) síntese 21, (s) Padrão da base CSD	79
Figura 27: Imagem do Mg-MOF-74 (a) e após filtração (b)	81
Figura 28: Difratogramas de raios-X de pó do Mg-MOF-74 pós-síntese, (a) síntese 2, (b) síntese 6, (c) síntese 8 e 9, (d) síntese 20 e (e) Padrão da base CSD	82
Figura 29: Difratograma de raios-X de pó do Mg-MOF-74, (a) pós-síntese, (b) ativado 130°C/4h, (c) ativado 150°C/6h, (d) ativado 180°C/6h, sob vácuo de 1 atm	84
Figura 30: Difratograma de raios-X de pó do Mg-MOF-74 da síntese 6, (a) ativado com metanol, 140°C/3h, (b) pós-síntese, (c) padrão da base CSD	85
Figura 31 Difratograma de raios-X de pó do Mg-MOF-74 da síntese 8 e 9, (a) ativado com DMF e metanol, 140°C/3h, (b) pós-síntese, (c) padrão da base CSD	85
Figura 32: Difratograma de raios-X de pó do Mg-MOF-74 da síntese 20, (a) ativado com metanol, 140°C/3h, (b) pós-síntese, (c) padrão da base CSD	86

Figura 33: Espectros no infravermelho do Mg-MOF-74 (síntese 20), (a) pós-síntese e (b) ativado com metanol a 140°C por 3 horas e sob vácuo de 1 atm _____	88
Figura 34: Espectros no infravermelho, (a) ácido 2,5-dihidroxitereftálico, e do Mg-MOF-74 (síntese 20), (b) pós-síntese e (c) ativado com metanol a 140°C por 3 horas e sob vácuo de 1 atm _____	89
Figura 35: Modos de coordenação do ácido carboxílico (Nakamoto, 1986) _____	90
Figura 36: Espectros no infravermelho, (a) ácido 2,5-dihidroxitereftálico, e do Mg-MOF-74 (síntese 20), (b) pós-síntese e (c) ativado com metanol a 140°C por 3 horas e sob vácuo de 1 atm _____	91
Figura 37: Espectros no infravermelho do Mg-MOF-74 da síntese 8 e 9, (a) pós-síntese, e (b) ativado a 140°C por 3 horas, sob vácuo de 1 atm _____	92
Figura 38: Curva termogravimétrica do Mg-MOF-74 ativado, sínteses 8 e 9 _____	94
Figura 39: Curva termogravimétrica do Mg-MOF-74 ativado, síntese 20 _____	96
Figura 40: Imagens de MEV do Mg-MOF-74, pós-síntese _____	98
Figura 41: Imagem de MEV do Mg-MOF-74 (Extraída de WU et al, 2013) _____	99
Figura 42: Imagem de MEV do Mg-MOF-74 (esquerda) e espectro de EDS (direita), *Au – utilizado no processo de metalização da amostra _____	100
Figura 43: Imagem de MEV do Mg-MOF-74 (esquerda) e espectro de EDS (direita), *Au – utilizado no processo de metalização da amostra _____	100
Figura 44: Imagem da membrana de Poliuretano, 10%PU _____	101
Figura 45: Imagem da membrana de matriz mista 10%PU+10%Mg-MOF-74 _____	102
Figura 46: Imagem de MEV da membrana de poliuretano puro (10%PU), seção superior a esquerda com aproximação em 200X, e seção transversal a direita com aproximação em 500X _____	104
Figura 47: Imagem de MEV da MMM-10%PU-10%MOF-74, seção superior a esquerda com aproximação em 500X, e seção transversal a direita com aproximação em 1000X _____	105
Figura 48: Imagem de MEV da MMM-10%PU-28%MOF-74, seção superior a esquerda com aproximação em 500X, e seção transversal a direita com aproximação em 1000X _____	105

Figura 49: Imagem de MEV da MMM-12%PU-28%MOF-74, seção superior a esquerda com aproximação em 500X, e seção transversal a direita com aproximação em 500X _____	106
Figura 50: Imagem de MEV da membrana de matriz mista -10% PU e 28% Mg-MOF-74 (esquerda) e espectro de EDS (direita), *Au – utilizado no processo de metalização da amostra _____	107
Figura 51: Imagem de MEV da membrana de matriz mista -12% PU e 28% Mg-MOF-74 (esquerda) e espectro de EDS (direita), *Au – utilizado no processo de metalização da amostra _____	107
Figura 52 Gráficos de permeabilidade de CO ₂ (esquerda) e N ₂ (direita) nas membranas poliméricas e matrizes mistas, a 25°C e 4 bar _____	109
Figura 53: Gráfico da seletividade entre CO ₂ /N ₂ nas membranas, a 25°C e 4 bar _____	111
Figura 54: Gráfico da pressão de CO ₂ , de 0 a 2500 segundos, na região do permeado da membrana de PU puro, MMM-10%PU-10%MOF e MMM-10%PU-28%MOF, a 25°C e 4 bar _____	113
Figura 55: Gráfico da pressão de N ₂ , de 0 a 2500 segundos, na região do permeado da membrana de PU puro, MMM-10%PU-10%MOF e MMM-10%PU-28%MOF, a 25°C e 4 bar _____	113
Figura 56: Isotermas de adsorção de CO ₂ , de 0 a 14 bar, a temperatura ambiente, (a) Mg-MOF-74 das sínteses 8 e 9, pré-tratado a 120°C por 3 horas; (b) Mg-MOF-74 das sínteses 8 e 9, pré-tratado a 250°C por 6 horas _____	117
Figura 57: Isotermas de adsorção de CO ₂ (esquerda) e CH ₄ (direita) do Mg-MOF-74, sínteses 8 e 9, 25°C de 0 a 14 bar _____	118
Figura 58: Isotermas de adsorção de CO ₂ (esquerda) e CH ₄ (direita) do Mg-MOF-74, síntese 20, 25°C de 0 a 14 bar _____	119
Figura 59: Isotermas de adsorção de CO ₂ (esquerda) e CH ₄ (direita) do Mg-MOF-74, síntese 20, 25°C de 0 a 40 bar _____	120
Figura 60: Curva termogravimétrica da membrana de poliuretano (10% PU) _____	139

LISTA DE TABELAS

Tabela 1: Vantagens e desvantagens das tecnologias para a captura de CO ₂ _____	37
Tabela 2: Quadro resumo dos processos de absorção a partir de componentes específicos com suas vantagens e desvantagens _____	41
Tabela 3: Características da fisissorção e quimissorção (RUTHVEN, 2008) _____	44
Tabela 4: Vantagens e desvantagens de tecnologias de separação de gases baseadas na adsorção _____	46
Tabela 5: Características dos materiais de acordo com o tipo de isoterma de adsorção segundo a IUPAC _____	49
Tabela 6: Dados da literatura sobre a capacidade de adsorção de MOFs _____	58
Tabela 7: Relação dos principais polímeros utilizados industrialmente na formação de membranas para permeação de gases (Extraído de OLIVEIRA, 2012) _____	65
Tabela 8: Quadro resumo das condições de sínteses realizadas para a obtenção do Mg-MOF-74 _____	78
Tabela 9: Condições de síntese e ativação do Mg-MOF-74 _____	80
Tabela 10: Números de onda dos estiramentos da ligação do grupo carboxilato _____	89
Tabela 11: Classificação do modo de coordenação do carboxilato ao metal _____	90
Tabela 12: Números de ondas e atribuições do Mg-MOF-74 da síntese 8 e 9 _____	93
Tabela 13: Perdas de massa e atribuições dos fragmentos presentes no Mg-MOF-74 ativado com DMF e metanol, 140°C durante 3 horas, sob vácuo de 1 atm _____	95
Tabela 14: Perdas de massa e atribuições dos fragmentos presentes no Mg-MOF-74, síntese 20, ativado com metanol, 140°C durante 3 horas, sob vácuo de 1 atm _____	97
Tabela 15: Dados do teste de permeabilidade e seletividade da membrana polimérica e das membranas de matrizes mista (MMM-MOF-74) com CO ₂ e N ₂ , a 25°C e 4 bar _____	108
Tabela 16: Valores percentuais de redução da permeabilidade de CO ₂ e N ₂ nas membranas de matrizes mistas geradas no presente trabalho, a 25°C e 4 bar _____	110

Tabela 17: Dados da pressão, em psig, de CO₂ e N₂ na região do permeado das membranas de PU e MMMs e o tempo, de 0 a 2500 segundos, a 25°C e 4 bar __ 112

Tabela 18: Percentual de rendimento da seletividade nas MMM-10%PU-10%MOF e MMM-12%PU-28%MOF, a 25°C e 4 bar _____ 114

Tabela 19: Comparação dos resultados das membranas poliméricas e de matrizes mistas compostas por Mg-MOF-74 _____ 115

Tabela 20: Relação das concentrações adsorvidas pelo Mg-MOF-74 de CO₂ e CH₄
_____ 121

LISTA DE SIGLAS

AR3 – *Third Assessment Report*, Terceiro Relatório do IPCC

AR4 – *Fourth Assessment Report*, Quarto Relatório do IPCC

AR5 – *Fifth Assessment Report*, Quinto Relatório do IPCC

CCS – Carbon dioxide Capture and Storage, Captura e Armazenamento de CO₂

GEEs – Gases de efeito estufa

GN – Gás Natural

Gt - Gigatonelada

IEA – *International Energy Agency*, Agência Internacional de Energia

IPCC - *Intergovernmental Panel on Climate Change*, Painel Intergovernamental sobre Mudanças Climáticas

MDEA - Monodietanolamina

MEA – Monoetanolamina

MMM – Membrana de Matriz Mista

MOFs – *Metal-Organic Frameworks*, Materiais Híbridos Metal-Orgânicos

Mt - Megatonela

NOAA – *National Oceanic and Atmospheric Administration*, Administração Oceânica e Atmosférica Nacional

OCDE – *Organisation for Economic Co-operation and Development*, Organização para a Cooperação e Desenvolvimento Econômico

PBMC – Painel Brasileiro de Mudanças Climáticas

ppm – Partes por milhão

ppmv – Partes por milhão em volume

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO	20
2 OBJETIVOS	23
2.1 OBJETIVOS GERAIS	23
2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS	23
3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	24
3.1 CONTEXTO CLIMÁTICO ATUAL	24
3.2 CAPTURA DE CO ₂	28
3.2.1 Captura de CO₂ – Pós-Combustão	30
3.2.2 Captura de CO₂ – Pré-Combustão	31
3.2.3 Captura de CO₂ – Oxicombustão	32
3.2.4 Captura de CO₂ – Processos Industriais	33
3.3 TECNOLOGIAS DE CAPTURA DE CO ₂	37
3.3.1 Absorção	38
3.3.2 Destilação Criogênica	41
3.3.3 Combustão por looping químico	42
3.3.4 Adsorção	44
3.3.4.1 Isotermas de Adsorção	47
3.3.4.2 Materiais Adsorventes	49
3.3.4.2.1 Zeolitos	50
3.3.4.2.2 Carvão Ativado	50
3.3.4.2.3 MOFs	51
3.3.4.2.4 Membranas	51

3.3.5 Separação por membranas	52
4 MOFS	54
4.1 METODOLOGIAS DE SÍNTESE	56
4.2 ADSORÇÃO DE GASES	57
4.3 Mg- MOF-74	59
4.4 MEMBRANAS DE MATRIZ MISTA – MMM	63
4.4.1 Poliuretano	66
5 PARTE EXPERIMENTAL	68
5.1 REAGENTES E SOLVENTES	68
5.1.1 Mg-MOF-74	68
5.1.2 Membrana Polimérica	68
5.1.3 Membrana de Matriz Mista – MMM-MOF	68
5.2 METODOLOGIA DE SÍNTESE E ATIVAÇÃO DO MOF	69
5.2.1 Síntese do Mg-MOF-74	69
5.2.2 Ativação do Mg-MOF-74	69
5.3 METODOLOGIA DE SÍNTESE DAS MEMBRANAS	70
5.3.1 Síntese da Membrana de Poliuretano (PU)	70
5.3.2 Síntese da Membrana de Matriz Mista (MMM-MOF-74)	71
5.4 CARACTERIZAÇÃO	72
5.4.1 Difração de Raios – X de pó	72
5.4.2 Espectrometria de Absorção na Região do Infravermelho	72
5.4.3 Análise Termogravimétrica	72
5.4.4 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)	73
5.4.5 Espectrometria de Energia Dispersiva de Raios-X (EDS)	73

5.4.6 Sorção de Gases	73
5.4.7 Permeabilidade e Seletividade das Membranas	75
6 RESULTADOS E DISCUSSÃO	78
6.1 Mg-MOF-74	78
6.1.1 Síntese do Mg-MOF-74	78
6.1.2 Ativação do Mg-MOF-74	81
6.2 CARACTERIZAÇÃO DO Mg-MOF-74	82
6.2.1 Difração de Raios-X	82
6.2.1.1 Síntese	82
6.2.1.2 Ativação	83
6.2.2 Espectroscopia na Região do Infravermelho	87
6.2.3 Análise Termogravimétrica	94
6.2.4 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)	98
6.2.5 Espectrometria de Energia Dispersiva de Raios-X (EDS)	100
6.3 MEMBRANAS	101
6.3.1 Síntese	101
6.3.1.1 Membrana Polimérica (PU)	101
6.3.1.2 Membrana de Matriz Mista (MMM-MOF-74)	102
6.3.2 Caracterização	103
6.3.2.1 Membrana Polimérica (PU)	103
6.3.2.1.1 Análise Termogravimétrica	103
6.3.2.1.2 Espectroscopia na Região do Infravermelho - ATR	103
6.3.2.1.3 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)	103
6.3.2.2 Membrana de Matriz Mista (MMM-MOF-74)	104
6.3.2.2.1 Espectroscopia na Região do Infravermelho - ATR	104
6.3.2.2.2 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)	105

6.3.2.2.3 Espectrometria de Energia Dispersiva de Raios-X (EDS)	106
6.4 PERMEABILIDADE E SELETIVIDADE	108
6.4.1 Análise Comparativa	115
6.5 SORÇÃO DE GASES	117
6.5.1 Isotermas de Adsorção	117
6.5.2 Estudo do Reuso do Mg-MOF-74	118
CONCLUSÕES	123
PERSPECTIVAS	125
REFERÊNCIAS	126
ANEXOS	139

1 INTRODUÇÃO

O avanço tecnológico e o advento dos processos industriais a partir da Revolução Industrial em meados do século XIX oferecem ao homem domínio da energia, ou seja, a capacidade de produzi-la e utilizá-la. Assim, a sociedade juntamente com seus bens de consumo demanda energia para funcionar e produzir.

Com o crescimento populacional exacerbado, a demanda energética alcança patamares também muito elevados. A matriz energética mundial se concentra basicamente em combustíveis fósseis, na sua maioria carvão, petróleo e gás natural. Juntamente com os benefícios gerados pela utilização desta fonte energética, têm-se também os prejuízos que recaem sobre o meio ambiente. Durante a combustão, estes produtos emitem os chamados gases do efeito estufa (GEEs), dentre os mais conhecidos e em maior quantidade está o dióxido de carbono (CO_2) e o metano (CH_4). É fato que, a utilização destas fontes de energia é indispensável e, por conseguinte não deixarão de fazer parte do cotidiano da sociedade. Em função da combustão dessas fontes de energia, emissões atmosféricas afetam todo o planeta gerando um desequilíbrio e instabilidade climática o que leva ao cenário de aquecimento global.

De acordo com o Primeiro Relatório de Avaliação Nacional do Painel Brasileiro de Mudanças Climáticas (PBMC, 2012), o clima é controlado por uma série de fatores, denominados agentes climáticos. Estes podem participar do sistema climático natural ou serem provenientes da atividade antrópica. Certo agente climático pode contribuir para aquecer o planeta, como por exemplo, o aumento na concentração de gases de efeito estufa causado por emissões antrópicas. Segundo Peng e Dan (2015), fatores climáticos podem exercer um controle direto na troca de carbono com a atmosfera terrestre, principalmente através do balanço entre a fotossíntese, a respiração, a evolução da cobertura vegetal e distúrbios de incêndio.

O Painel Intergovernamental sobre Mudanças Climáticas (*“Intergovernmental Panel on Climate Change”*, IPCC) concluiu que a maior parte do aumento observado na temperatura média global, desde meados do século XX, se deve ao aumento nas concentrações de GEEs, oriundo das atividades antropogênicas, principalmente, durante o processo de queima de combustíveis fósseis para a geração de energia

(AKOREDE et al, 2012; IPCC, 2007), em função da crescente demanda mundial de energia. Entre as várias fontes de energia, o carvão é o combustível com maior proporção de carbono, seguido de petróleo e gás natural (LOW et al, 2013).

A elevação da concentração de CO₂ atmosférico e consequente aquecimento global são evidentes, a temperatura da superfície terrestre já aumentou 0,8°C durante o século XX e, de acordo com o terceiro relatório do IPCC (AR3, 2001), a previsão é aumentar de 1,4 a 5,8°C durante o século XXI. Infelizmente, até que as concentrações dos GEEs estejam estabilizadas, o aquecimento global tenderá a elevação (DHILLON e WUEHLISCH, 2013).

As principais fontes de emissões de CO₂ são as usinas termelétricas e as plantas industriais (como siderúrgicas e refinarias), e de acordo com a Agência Internacional de Energia (*“International Energy Agency”*, IEA), a concentração de CO₂ atmosférico global aumentou de 280 partes por milhão em volume (ppmv) para 394 ppmv, em 2012, desde o período pré-industrial, alcançando a marca de 400 ppm em 2014. A IEA e a Organização para a Cooperação Econômica e Desenvolvimento (*“Organisation for Economic Co-operation and Development, OCDE”*) preveem que a captura e armazenamento de CO₂ (*“Carbon dioxide Capture and Storage”*, CCS) seja capaz de reduzir em até 14% o seu volume de emissão (LEE e PARK, 2015).

Um projeto de CCS é uma estratégia de mitigação das emissões de CO₂ a partir de grandes fontes pontuais. Na sua totalidade envolve os processos de captura, compressão, transporte e armazenamento do CO₂. Tem como objetivo principal desenvolver energia eficiente e implantar comercialmente tecnologias capazes de permitir o uso de combustíveis fósseis, através da redução das emissões de CO₂ para o meio ambiente. Nos últimos anos, o mundo confirma o desejo de gerenciar as emissões de carbono, porém, mesmo perfazendo um conceito simples, o CCS encontra barreiras para sua implantação comercial por duas razões básicas. A primeira delas é a incerteza sobre a fuga de CO₂ dos locais de armazenamento, e a segunda, são os custos da etapa de captura. Mesmo diante do desenvolvimento tecnológico atual, as tecnologias para a etapa de captura possuem um custo elevado, superando os custos de emissão (LOW et al, 2013; XU e HEDIN, 2014).

Existem três cenários principais de geração de CO₂, nos quais são abordadas as diversas tecnologias de captura de CO₂, são eles: pré-combustão, oxcombustão e pós-combustão (LOW et al, 2013; XU e HEDIN, 2014). Compondo um quarto cenário, temos também os processos industriais. Processos estes que englobam uma grande variedade de segmentos e representam 50% da concentração de CO₂ que deveriam ser capturados, como: indústrias de papel, de cimento, ferro e aço, produção de produtos químicos, produção de amônia, produção de gás de síntese (GONZÁLEZ-SALAZAR, 2015; IPCC, 2005), indústria de energia elétrica, a partir de centrais térmicas também são componentes marcantes deste quarto cenário (MARCO-LOZAR et al, 2014).

Globalmente, 240 bilhões de toneladas de CO₂ poderiam ser capturados até 2050, o que se aproxima do previsto pelo IPCC (2014), o qual estimou uma redução de mais de 50% das emissões de CO₂ aos níveis de 2009 até 2050. Dessa forma, sem a tecnologia envolvida nos projetos de CCS, o custo para satisfazer esse objetivo de redução global seria 70% maior que os 50% anteriores (LEE e PARK, 2015).

Entre as várias tecnologias utilizadas para a captura de CO₂, temos a absorção, adsorção, utilização de membranas, métodos criogênicos, além de sistema de algas e microalgas. O processo com base na tecnologia de absorção ainda é o mais utilizado embora possua alguns pontos negativos, como elevada demanda energética e problemas de corrosão de equipamentos. A adsorção seletiva em meios sólidos tem sido considerada um método bastante promissor devido à alta capacidade de adsorção do sólido, bem como baixo custo energético para regeneração do adsorvente utilizado, além da capacidade do mesmo de promover processos multicíclicos de adsorção-dessorção (HAN et al, 2014; MUCHAN et al, 2013).

Sendo assim, a adsorção vem sendo um dos métodos mais promissores e competitivos na captura de CO₂, devido à sua baixa demanda energética e ampla aplicabilidade sob diversas condições. Materiais robustos e reutilizáveis que sejam capazes de adsorver grandes quantidades de CO₂ são os mais desejados e apropriados. Nesta linha, os materiais híbridos metal-orgânicos ou "*Metal Organic Frameworks*" (MOFs) têm recebido uma atenção significativa, devido às elevadas áreas superficiais, aos grandes volumes livres em estruturas de poros ajustáveis, e à alta estabilidade química e mecânica (UZUM e KESKIN, 2014).

2 OBJETIVOS

2.1 OBJETIVOS GERAIS:

O objetivo geral deste trabalho foi a síntese e caracterização do Mg-MOF-74 e membranas de matrizes mistas (MMM), composta pelo MOF e poliuretano (PU) para a captura ou separação de CO₂.

2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS:

O objetivo principal foi avaliar o comportamento do Mg-MOF-74 frente a adsorção de gases como CO₂ e CH₄, e a permeabilidade e seletividade das MMMs através de análises de permeação de gases como CO₂ e N₂. Dentre os objetivos específicos deste estudo, podem ser citados:

- Síntese e caracterização de estruturas híbridas metal-orgânicas de magnésio (Mg-MOF-74);
- Síntese e caracterização de membranas de matrizes mistas a partir do Mg-MOF-74 e poliuretano;
- Otimização das condições experimentais de síntese e ativação do MOF, com variação: da proporção molar e estequiométrica da reação, do tempo reacional, do solvente, com a finalidade de se obter melhor rendimento a nível qualitativo e quantitativo do produto;
- Realização, por método volumétrico, de isotermas de adsorção de CO₂ e CH₄, para o Mg-MOF-74;
- Ensaios de permeabilidade de gases, como CO₂ e N₂ nas membranas de matriz mista visando avaliar a seletividade das mesmas.

3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1 CONTEXTO CLIMÁTICO ATUAL

O clima da Terra passa constantemente por mudanças em virtude de uma enorme variedade de fatores. Dentre alguns se incluem: mudanças na órbita da Terra, na intensidade do Sol, nas correntes oceânicas, as emissões vulcânicas, e as alterações nas concentrações de gases de efeito estufa (GEEs) (FLORIDES e CHRISTODOULIDES, 2009).

O efeito estufa é um fenômeno natural e, portanto, necessário, pois permite, há milhões de anos, a sobrevivência de todas as espécies na Terra, através da manutenção da estabilidade do clima e dos ecossistemas. Os GEEs presentes naturalmente na atmosfera, como vapor de água, dióxido de carbono (CO_2), metano (CH_4), e ozônio (O_3), absorvem energia, proveniente do Sol, e irradiam uma grande proporção dessa energia de volta para a superfície da Terra, tornando o planeta aquecido. Sendo assim, esse fenômeno tem sido capaz de manter a temperatura da superfície da Terra em torno de 20°C (AKOREDE et al, 2012). Quando se tem um excesso de gases, oriundos da poluição das grandes cidades e pólos industriais, por exemplo, estes impedem a saída dos raios ultravioletas, aprisionando-os na superfície terrestre e ocasionando a elevação da temperatura acima do que é previsto no processo natural. O calor excessivo afeta os ecossistemas, pois o mesmo não é dissipado na mesma proporção na qual se incide sob a forma de energia solar.

Os três principais gases de efeito estufa são: CO_2 , CH_4 e óxido nitroso (N_2O), sendo CO_2 considerado o mais importante, pois é lançado a atmosfera em maiores quantidades (MUCHAN et al, 2013). Carvão, petróleo e usinas de energia movidas a gás natural são os principais contribuintes para a emissão destes gases, que são obviamente desastrosos para o meio ambiente (HAN et al, 2014).

A Figura 1 ilustra o esquema do efeito estufa na atmosfera terrestre.

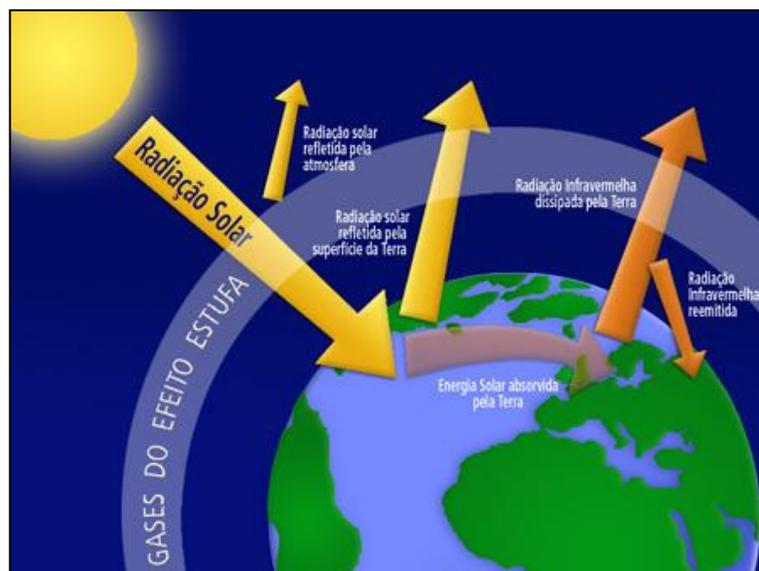


Figura 1: Ilustração do efeito estufa (Fonte: <http://www.reciclecarbono.com.br/problema.htm>).

As evidências sobre as mudanças climáticas associadas aos GEEs são inúmeras, e manifestam-se por todo o mundo, ganhando, assim, um contexto global (ZEVENHOVEN e BEYENE, 2011). Dentre elas temos: variações de temperatura, precipitação, cobertura de neve, alteração do nível do mar e eventos climáticos extremos. O impacto pode ser esperado em termos de uma maior incidência e/ou magnitude de furacões, inundações e secas, afetando assim a produtividade, os ecossistemas naturais, a agricultura, pastagens, florestas e a sociedade em geral. As atividades relacionadas com a produção, o consumo e a utilização de energia são, de modo geral, os grandes responsáveis pela emissão de CO₂ e as mudanças climáticas globais (DHILLON e WUEHLISCH, 2013).

O Painel Intergovernamental de Mudanças Climáticas (*"Intergovernmental Panel on Climate Change"*, IPCC) concluiu em seu quarto relatório de avaliação (*Fourth Assessment Report - AR4*), publicado em 2007, que a maior parte do aumento observado nas temperaturas médias globais desde meados do século XX é, provavelmente, devido ao aumento observado das concentrações de gases de efeito estufa, oriundos das atividades antropogênicas. Esse fato gera alterações climáticas e efeitos adversos sobre o universo, como o aquecimento global.

Já no quinto relatório de avaliação (*Fifth Assessment Report - AR5*), o mais recente relatório do IPCC, publicado em 2014, fica claro que as emissões de gases de efeito estufa, relativas às atividades antropogênicas, aumentaram desde a era pré-industrial, impulsionado pelo crescimento econômico e populacional. Neste é

amplamente difundido a utilização de energia renovável, a fim de dissociar o desenvolvimento econômico da emissão de poluentes, desenvolvendo a sustentabilidade da economia e benefícios ambientais diversos.

A Administração Oceânica e Atmosférica Nacional (“*National Oceanic and Atmospheric Administration*”, NOAA) é uma organização integrante do Departamento de Comércio dos Estados Unidos da América, e trata de assuntos sobre meteorologia, oceanos, atmosfera e clima, adverte sobre os perigos nos mares relacionados ao clima, orienta sobre a proteção dos oceanos e recursos litorâneos, desenvolvendo a compreensão do meio ambiente.

Cientistas da NOAA relataram que, em março de 2015, a média global do nível de CO₂ na atmosfera esteve acima de 400 partes por milhão (ppm). Registro esse, que até então não tinha sido observado antes do século XX, e que esteve em torno de 300 ppm na atmosfera da Terra. A ilustração gráfica, na Figura 2, mostra a evolução dos níveis de CO₂, registrados desde 1980 aos dias atuais (Fonte: <http://www.climate.gov>).

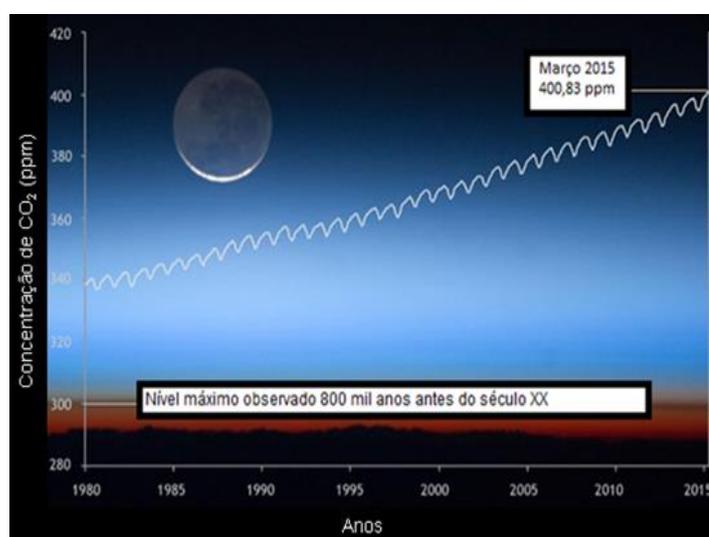


Figura 2: Ilustração da média dos níveis mensais da concentração de CO₂ em ppm (Adaptado de Fonte: <http://www.climate.gov/news-features/featured-images/monthly-carbon-dioxide-levels-hit-new-milestone>).

O gráfico evidencia que a sociedade em geral, através da utilização dos combustíveis fósseis, tem causado a elevação nas concentrações de CO₂ atmosféricos, fazendo-o subir mais de 120 ppm desde os tempos pré-industriais (1750-1800), cuja concentração era de 280 ppm, sendo que o máximo observado ficou em 300 ppm.

A contínua emissão de GEEs causará aquecimento constante e mudanças de longa duração em todos os componentes do sistema climático, aumentando assim a probabilidade de impactos graves, generalizados e irreversíveis para os seres humanos e todos os ecossistemas. O abrandamento destas alterações climáticas exigiria reduções substanciais nas emissões atmosféricas, embora seja decorrente principalmente, pelo tamanho da população, a atividade econômica, estilo de vida, uso de energia, uso da terra, tecnologia e política climática. Sendo assim, o futuro do clima dependerá do aquecimento causado por emissões antrópicas do passado, bem como as futuras emissões antrópicas em conjunto com a variabilidade climática natural.

Mesmo que cessem as emissões de GEEs, muitos aspectos das alterações climáticas e seus impactos continuarão sendo observados e vivenciados por séculos. O aquecimento se perpetuará além de 2100, em todos os cenários mundiais. A menos que se adotem medidas mitigadoras, como a remoção de CO₂ da atmosfera, a consequência do aquecimento global em função do desequilíbrio do clima, contribuirá para mudanças irreversíveis no planeta.

No AR5 do IPCC (2014), as estratégias de mitigação são todas voltadas para a implantação de novas tecnologias, conscientização ambiental e políticas públicas. Assim, a energia renovável torna-se a opção dominante e sustentável de abastecimento energético até 2050, tendo a perspectiva de redução dos níveis de concentração dos GEEs, estimada em resultados obtidos com a evolução e utilização de tecnologias, aliadas aos processos de captura e armazenamento de carbono (“*Carbon dioxide Capture and Storage*”, CCS).

As concentrações de CO₂ atmosférico têm continuado a crescer desde a publicação do AR4 (2007) para mais de 390 ppm ou 39% acima dos níveis pré-industriais até o final de 2010 (IPCC, 2007). Mesmo que as emissões de CO₂ permaneçam as mesmas, sua concentração ainda aumentará para 700 ppm até 2100. Em consequência disso, a temperatura média global aumentaria em cerca de 1,9°C ao longo dos próximos 100 anos (AKOREDE et al., 2012).

Com isso, de acordo com o IPCC no AR5 (2014), a perspectiva é limitar a temperatura média global para que suba no máximo 2°C acima dos valores pré-industriais, a fim de alcançar um aumento na faixa de 2 a 2,4°C na temperatura de equilíbrio. Assim as concentrações de GEE se estabilizariam na faixa de 445 a 490 ppm, considerando CO₂ atmosférico. Isto por sua vez implicaria em reduzir as

emissões mundiais de CO₂ de 50 a 85% abaixo dos níveis registrados no ano de 2000 até 2050, e continuar reduzindo até 2015.

3.2 CAPTURA DE CO₂

A captura de CO₂ é apresentada pelo IPCC como uma importante alternativa para reduzir as emissões de CO₂ antropogênico (IPCC, 2005). No AR4 (2007), a constatação da ação direta do homem no aumento das emissões de GEEs impôs medidas urgentes de mitigação e adaptação à problemática do aquecimento global, e com isso as diversas alterações e instabilidade no clima de todo o planeta. Ainda neste, e reafirmado pelo AR5 (2014), foi identificada uma série de maneiras de se reduzir as emissões a partir das fontes de energia, dentre elas a utilização de processos CCS, a fim de evitar o descarte para a atmosfera.

Segundo o relatório especial sobre CO₂ do IPCC (*Special Report on Carbon Dioxide Capture and Storage*), publicado em 2005, um processo de captura e armazenamento de CO₂ envolve primeiramente a captura do CO₂, sendo aliada a um processo de separação, seguida das etapas de transporte e armazenamento, em local apropriado, do CO₂. A mais importante aplicação de um projeto de CCS é, incontestavelmente, em usinas de combustíveis fósseis. Tais plantas emitem grandes quantidades de CO₂ sendo responsáveis por cerca de 40% do total das emissões de CO₂, juntamente com usinas movidas a carvão (IPCC, 2005; HE et al, 2009).

A captura de CO₂ produz uma corrente concentrada deste, que pode então ser transportado para um local de armazenagem e assim, permanecer isolado da atmosfera. A tecnologia é mais adequada para grandes fontes pontuais de emissão de CO₂. A aplicação é frequentemente discutida em relação à captura nas usinas de energia, pois estas são as maiores fontes estacionárias de emissões de CO₂ (IEAGHG, 2008). O gráfico da Figura 3 apresenta as emissões dos GEEs, ilustrando a preponderância do setor de energia.

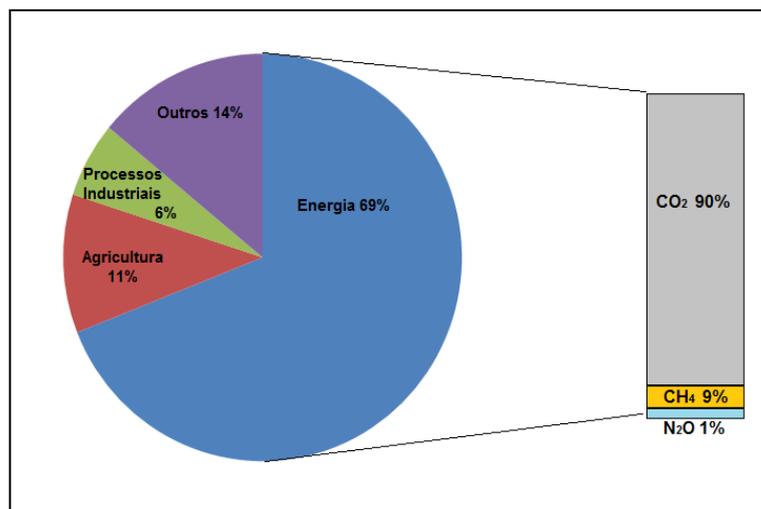


Figura 3: Emissões antropogênicas dos GEEs em 2010 (adaptado do CO₂ EMISSIONS FROM FUEL COMBUSTION (OECD/IEA, 2013)).

Em uma escala global, projeto de CCS é capaz de reduzir o custo global de mitigação das mudanças climáticas e diversificar a abordagem de redução de emissão dos GEEs. É estimado, para 2050, como um dos maiores contribuintes na redução de emissões, logo após as melhorias de eficiência energética (HEDIN et al, 2013).

A corrente de gases provenientes dos processos de combustão compõe quatro cenários distintos, pós-combustão, pré-combustão, oxicomustão e processos Industriais, ilustrados na Figura 4.

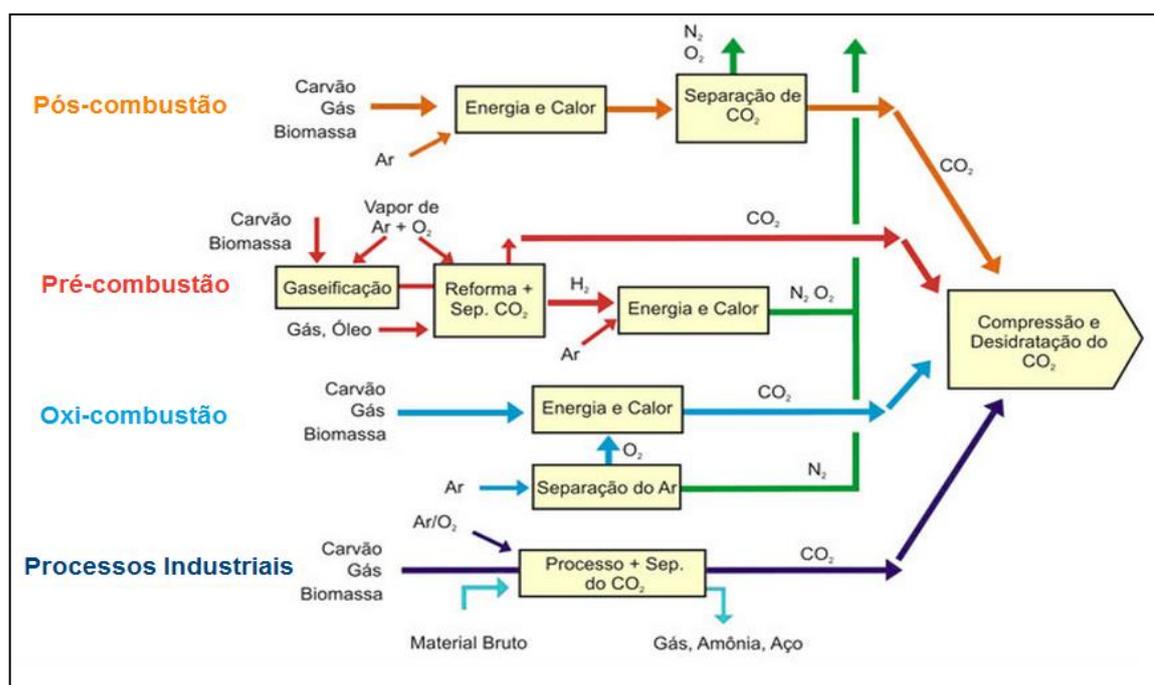


Figura 4: Esquemas dos cenários de captura de CO₂ (Adaptado do IPCC, 2005).

3.2.1 Captura de CO₂ – Pós-Combustão

No cenário de pós-combustão para a captura de CO₂, os gases da combustão produzidos por combustíveis fósseis ou biomassa, passam através de um equipamento que promove a separação do CO₂ dos demais gases presentes, geralmente por processo químico (IPCC, 2005).

Este cenário é o mais comum nas indústrias que adotam um projeto CCS, pela facilidade de incorporá-lo à planta industrial. Além disso, a baixa demanda energética e possibilidade de retroalimentação do processo também favorecem. Segundo Cuéllar-Franca e Azapagic (2015), as tecnologias referentes a este cenário podem ser usadas para remover o CO₂ de vários segmentos industriais, como usinas de energia, produção de óxido de etileno, cimento, combustíveis, ferro e aço, bem como biogás.

As tecnologias disponíveis atualmente para este cenário são de baixa complexidade. Para a etapa de separação, em geral é empregado a tecnologia de absorção. Materiais adsorventes, recolhendo CO₂ por adsorção/dessorção também estão sendo utilizados, assim como tecnologias de membranas e criogenia (LEE e PARK, 2015).

A tecnologia de absorção química por solventes requer a recuperação do solvente, refletindo na demanda financeira e uma energia adicional entre 25-30% na operação da planta, porém encontra-se tão bem consolidada que hoje em dia ainda se torna um embate na escolha ou substituição por novas tecnologias. A Figura 5 esquematiza a separação de CO₂ nos processos pós-combustão.

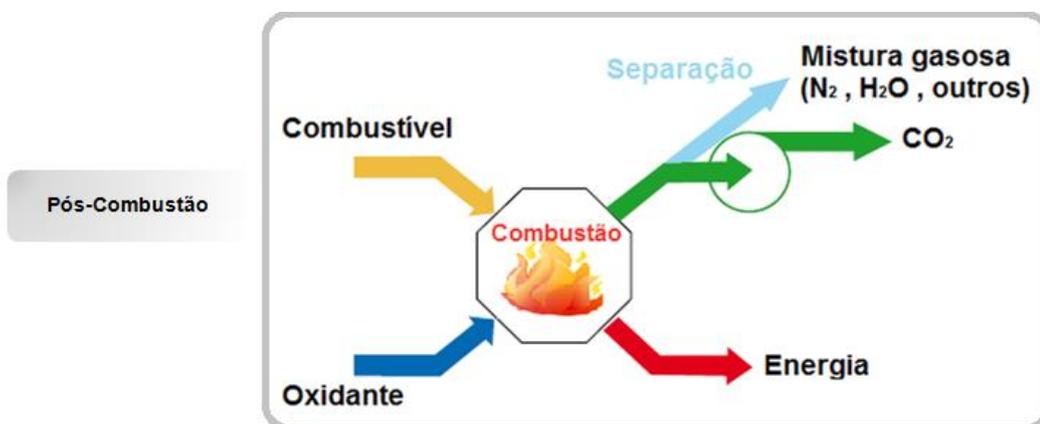


Figura 5: Esquema para captura de CO₂ no cenário de pós-combustão (Adaptado do IPCC, 2005).

3.2.2 Captura de CO₂ – Pré-Combustão

No cenário de pré-combustão para captura de CO₂, o carbono presente no combustível é convertido a metano, que através da reação de reforma a vapor, forma o gás de síntese, constituído de CO e H₂ (“syngas”) (IPCC, 2005). O monóxido de carbono (CO) é convertido a CO₂ e H₂, através da sua reação com vapor d’água, conhecida como reação de deslocamento de água (“water gas shift”). O CO₂ é então separado, geralmente por processo de absorção física ou química, resultando em um combustível rico em H₂ podendo ser utilizado em caldeiras, fornos, turbinas a gás, motores e as células de combustível (SREENIVASULU et al, 2015). Estima-se um rendimento 90% no processo de conversão dos gases, favorecendo sua aplicabilidade devido à geração de coprodutos.

A pré-combustão, muitas vezes, está associada ao processo de ciclo combinado com gaseificação integrada (*Integrated Gasification Combined Cycles-IGCC*) que combina gaseificação de carvão com uma central de ciclo combinado. O carvão é gaseificado com ar ou com oxigênio para produzir gás combustível que, após a limpeza, é queimado numa turbina de gás para produzir eletricidade. Os gases de escape da turbina de gás passam através de um gerador de recuperação de calor - uma caldeira de vapor - que aciona uma turbina a vapor para gerar eletricidade extra. A eficiência de um IGCC depende de vários fatores, incluindo o grau de gaseificação, a temperatura da turbina de gás, o meio de gaseificação (ar ou oxigênio e/ou de vapor), o modo de alimentação e a quantidade de eletricidade que é gerada na turbina de gás proporcional a produzida na turbina a vapor. As tecnologias empregadas neste cenário podem ser comercialmente utilizadas em várias aplicações industriais, tais como a produção de hidrogênio e amônia, a partir de hidrocarbonetos (IEAGHG, 2008).

A captura de pré-combustão por absorção química com solventes orgânicos incorre em sanções de energia para a regeneração destes, como a MEA (monoetanolamina), por exemplo. A tecnologia de absorção com solventes físicos, por conseguinte, é mais adequada ao desempenho a elevada pressão. Estes demandam menos energia, pois são capazes de se regenerar com redução de pressão ao invés de calor, além disso, também são mais eficientes para fluxos concentrados de CO₂ (CUÉLLAR-FRANCA e AZAPAGIC, 2015). O processo de captura de pré-combustão é ilustrado na Figura 6.



Figura 6: Esquema para captura de CO₂ no cenário de pré-combustão (Adaptado do IPCC, 2005).

3.2.3 Captura de CO₂ – Oxicombustão

No cenário de oxicombustão para captura de CO₂ é utilizado oxigênio quase puro para a conversão do combustível ao invés de ar, o que resulta em um gás de combustão basicamente composto por CO₂ e água (H₂O). Existe a opção de se utilizar, como oxidante, oxigênio enriquecido com os gases da própria câmara de combustão. Este recurso do reciclo promove o controle da temperatura da chama limitando-a na faixa de 1300-1400°C, que é excessivamente elevada na faixa de 3500°C, e gera um produto de elevada concentração de CO₂ (SREENIVASULU et al, 2015; IPCC, 2005; PERRIN et al, 2013).

Durante décadas este cenário para a captura tem contribuído para a melhoria da eficiência, da flexibilidade, das emissões e o custo de muitos processos industriais, como por exemplo, a produção de vidro e indústria metalúrgica. Mais recentemente, vem se transformando numa opção competitiva para a captura de CO₂ em vários processos industriais. A desvantagem destes sistemas em usinas de carvão é a utilização de grande área, pois perfaz um projeto de grande porte para atender a produção de oxigênio e purificação do gás de combustão. Sua grande vantagem é a eliminação de compostos nitrogenados, tais como NO e NO₂, além da redução de particulados do gás de combustão (PERRIN et al, 2013; CUÉLLAR-FRANCA e AZAPAGIC, 2015).

Outra grande desvantagem do processo de oxidação é a demanda de oxigênio e os impactos ambientais gerados por esse consumo. As emissões de CO_2 também são elevadas, associadas com essa elevada demanda energética devido aos processos de separação (CUÉLLAR-FRANCA e AZAPAGIC, 2015).

O processo de captura de oxidação é ilustrado na Figura 7.

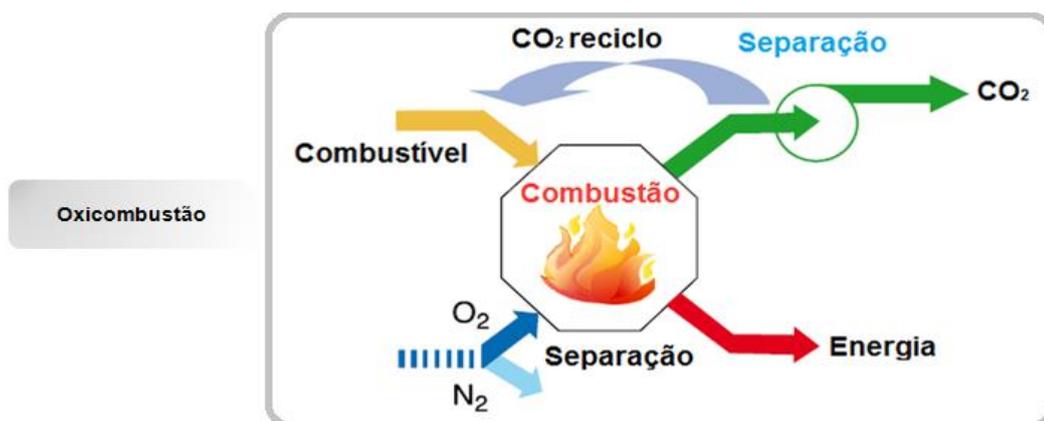


Figura 7: Esquema para captura de CO_2 no cenário de oxidação (Adaptado do IPCC, 2005).

3.2.4 Captura de CO_2 – Processos Industriais

Processos industriais diversos, de elevado potencial geradores de gases de combustão, compõem um quarto cenário de captura de CO_2 segundo o IPCC e ilustrado pela Figura 8.

A produção industrial, incluindo ferro e aço, produtos químicos e petroquímicos, minerais não-metálicos, e celulose e papel, é responsável por 26% do total das emissões globais. As emissões provenientes de grandes fontes estacionárias, como a geração de calor e eletricidade, e produção de combustível, sugerem que esses setores industriais também ofereçam um potencial significativo para a implementação de projeto CCS (IEAGHG, 2008).

Sem incentivo ou exigência legal para capturar e/ou armazenar CO_2 , a maior parte deste gás que é capturado é ventilado para a atmosfera. Alguns processos industriais como purificação de gás natural e a produção de gás de síntese, rico em H_2 , para a fabricação de amônia, álcoois e combustíveis líquidos sintéticos podem ter seus efluentes gasosos submetidos à tecnologia de captura de CO_2 . A maioria das técnicas empregadas na captura de CO_2 para os exemplos mencionados são semelhantes aos utilizados na captura pré-combustão. Dentre outras correntes de

processos industriais, que constituem fontes de CO₂, mas que se encontram em desenvolvimento para a captura, podem ser citados as produções de cimento e de aço e os processos de fermentação para a produção de alimentos e bebidas. O CO₂ pode ser capturado dos processos industriais através das técnicas que são comuns aos cenários de captura de pós-combustão, de captura de pré-combustão e de captura de oxicomustão (IPCC, 2005).

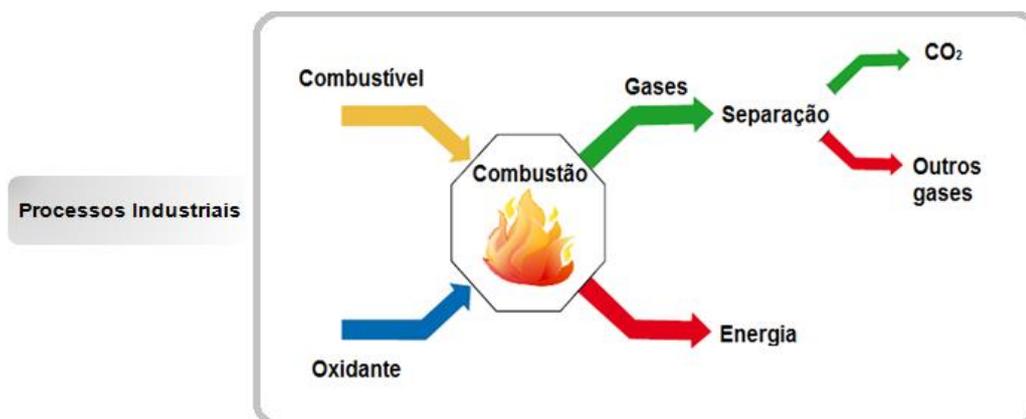


Figura 8: Esquema para captura de CO₂ no cenário de processos industriais (Adaptado do IPCC, 2005).

Nas operações industriais, os contaminantes presentes são diversos, e dependem do segmento e setor de operação. O gás de purga da produção de óxido de etileno, por exemplo, contém, além de CO₂, N₂, oxigênio (O₂) e etileno (C₂H₄). Já nas unidades de exploração de petróleo, o CO₂ aparece associado a hidrocarbonetos (em especial o CH₄, N₂ e ácido sulfídrico (H₂S)). A composição típica do gás natural (GN) brasileiro no campo de Marlim, na Bacia de Campos, tem teores de CO₂ abaixo de 1%, já o GN dos campos do pré-sal tem teor de CO₂ mais elevado, variando-se de 5% até 70%. Sendo assim, o emprego da tecnologia de captura de CO₂ deve ser aplicado de acordo com a composição da matéria-prima a ser tratada (MONTEIRO, 2009). Stachera (2008) relata que na indústria da construção civil a composição do cimento permite estimar 1 tonelada de CO₂ por tonelada de clínquer formado, representando 7% da emissão anual de CO₂.

Segundo a IEA (2013b), em 2011, foram relatadas emissões de CO₂ na ordem de mais de sete gigatoneladas (Gt), em alguns setores industriais como: cimento, ferro e aço, produtos químicos e refino. Estes segmentos industriais foram responsáveis por um quinto do total de 31 Gt de CO₂ emitido globalmente. Essas emissões devem crescer aproximadamente 35% até 2050 com as políticas atuais,

principalmente devido ao aumento do consumo e infraestrutura, além da importância de *commodities* como aço, cimento, combustível líquido e produtos químicos para o crescimento da economia. Materiais como aço, concreto e fibras de carbono também são fundamentais para as cadeias de outras tecnologias de baixo carbono de abastecimento, como por exemplo, energia eólica e nuclear. O aumento na produção de materiais e combustíveis ocasionará o aumento das emissões de CO₂, não sendo capaz de limitar o aumento da temperatura global em 2°C, em contrapartida o crescimento econômico estará promovendo o desenvolvimento.

Uma análise do IEA coloca o projeto de CCS como parte integrante de qualquer cenário de atenuação da temperatura global. A expectativa é de que a taxa de captura e armazenamento de CO₂ cresça a partir das dezenas de megatoneladas (Mt) de CO₂ capturado em 2013, para milhares de Mt de CO₂ em 2050. Para tal, a massa total acumulada de aproximadamente 120 Gt de CO₂ teria de ser capturada e armazenada entre 2015 e 2050, em todas as regiões do globo conforme representação gráfica da Figura 9.

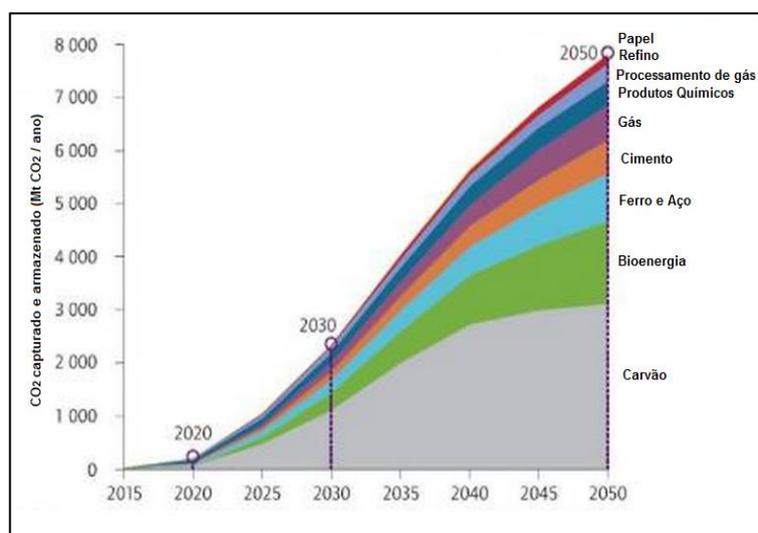


Figura 9: Roteiro das previsões de captura e armazenamento de CO₂ a nível mundial entre 2015 e 2050 (Adaptado do CCS, 2013 - OECD/IEA2013).

Baseado nas previsões do IEA são propostas algumas metas, a fim de capturar CO₂ de processos industriais:

META 1: Até 2020, estima-se a captura de CO₂ em vários setores. Isto implica que vários projetos se encontram em estágio avançado de planejamento, gerando a captura e armazenamento com segurança e eficácia de mais de 50 Mt de CO₂/ano.

META 2: Em 2030 os projetos de CCS serão mais utilizados para reduzir as emissões no setor de geração de energia e industrial, estimando um armazenamento superior a 2.000 Mt de CO₂/ano.

META 3: Em 2050 os projetos de CCS serão amplamente utilizados para reduzir as emissões em todos os processos de geração de energia e outros processos industriais, a nível mundial, com mais de 7.000 Mt de CO₂/ano armazenado.

Plantas industriais que capturam até 1Mt de CO₂/ano operam hoje com processamento de gás, refino, produtos químicos e biocombustíveis, setores estes com grande vantagem em termos de maturidade técnica e que têm desenvolvido tecnologias para aproveitar a demanda comercial de CO₂ barato e mantendo relativamente baixo os custos específicos da captura de CO₂ (Fonte:<http://www.iea.org>).

No Brasil, foi instituída a Política Nacional sobre a Mudança do Clima (PNMC), em 2009, por meio da Lei nº 12.187/2009, que oficializou o compromisso voluntário do país junto à Convenção-Quadro da ONU sobre Mudança do Clima de redução de emissões de gases de efeito estufa entre 36,1% e 38,9% das emissões projetadas até 2020, metas essas que estão sendo discutidas para serem apresentadas na COP21- Conferência das Partes sobre mudanças climáticas, que será realizada em dezembro de 2015, em Paris (www.mma.gov.br).

As principais vantagens e desvantagens para a captura de CO₂, em cada um dos cenários descritos anteriormente, são apresentadas na Tabela 1.

Tabela 1: Vantagens e desvantagens das tecnologias para a captura de CO₂

Cenário	Vantagens	Desvantagens
Pós-combustão	Alta eficiência de captura; Alta seletividade; Viabilidade de <i>scale-up</i> ; Aplicável a plantas pré-existentes com maior facilidade.	Elevado consumo energético; Baixa pressão do gás de exaustão; Baixa pressão parcial de CO ₂ ; Presença de NO _x , SO _x e O ₂ .
Pré-combustão	Gás de síntese com alta pressão e elevada concentração; Aplicável a plantas de gaseificação de carvão e GN.	Aplicável, principalmente, em unidades novas; Custo elevado de equipamentos.
Oxi-combustão	Corrente rica em CO ₂ .	Elevado custo operacional; Limitação tecnológica dos equipamentos; Necessidade de reciclo para manutenção do ciclo térmico.
Processos Industriais	Aplicável às plantas pré-existentes.	Baixa pressão da corrente gasosa contendo CO ₂ ; Baixa pressão parcial de CO ₂ ; Presença de NO _x , SO _x e O ₂ .

3.3 TECNOLOGIAS DE CAPTURA DE CO₂

As tecnologias de captura de CO₂ e suas aplicabilidades estão diretamente relacionadas aos seguintes fatores: a natureza do processo industrial, a concentração de CO₂ existente na mistura gasosa, os componentes químicos do meio (vapor d'água e/ou espécies ácidas) e as condições físicas do meio em que se encontra (temperatura e pressão, por exemplo) (WILCOX, 2012).

A separação do CO₂ é o primeiro passo de um projeto de CCS e o que demanda maior energia, com isso desperta grande interesse tecnológico no desenvolvimento de novos métodos e materiais de captura (HE et al, 2009). Algumas das tecnologias mais utilizadas nesta etapa, como: absorção, separação criogênica, adsorção, combustão por *looping* químico e membranas, são representadas na Figura 10.

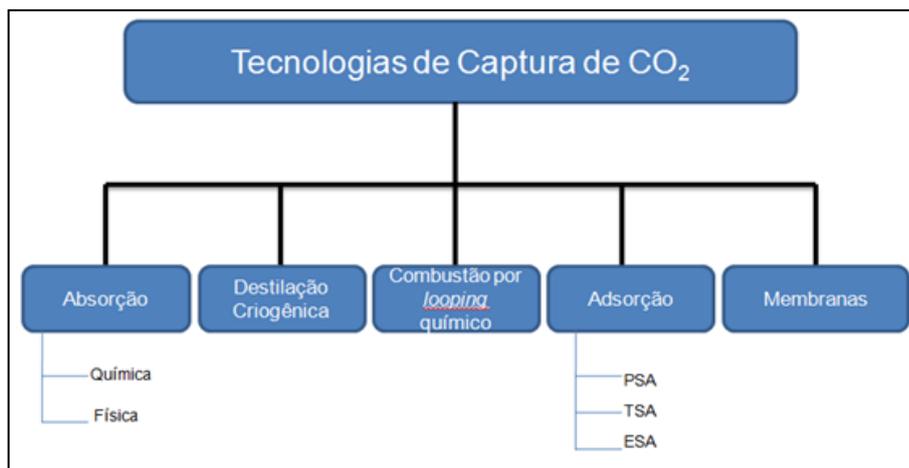


Figura 10: Tecnologias de captura de CO₂ utilizadas nos projetos de CCS.

Diferentes tecnologias tais como a absorção física e química, separação criogênica, adsorção e membranas podem ser utilizadas para a captura de CO₂. Pesquisas sobre algumas tecnologias emergentes, como a captura de membranas, líquidos iônicos e estruturas metal-orgânicas (MOFs), estão em andamento com o objetivo de reduzir o consumo de energia e captura no investimento de capital (ZHANG et al, 2014).

3.3.1 Absorção

A tecnologia de absorção é o processo mais atual e amplamente utilizado para separação de CO₂ do efluente gasoso no processamento de petróleo. A absorção pode ser classificada como física ou química dependendo da interação entre o solvente e o soluto. A absorção física é relacionada a elevadas pressões e baixa temperatura, e a absorção química depende da reação química entre o gás de interesse e o solvente (THIRUVENKATACHARI et al, 2009). A absorção química com solventes amino-alcoolados é a mais aplicada aos processos de captura de pós-combustão de CO₂. Dentre os solventes mais utilizados destacam-se a monoetanolamina (MEA), dietanolamina (DEA), metiletanolamina (MDEA), representadas na Figura 11.

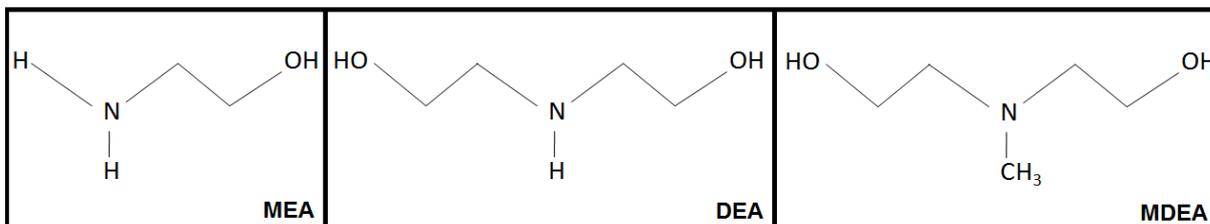


Figura 11: Fórmulas estruturais dos solventes amino-alcoolados mais utilizados no processo de absorção química de gases no processamento do petróleo.

O processo à base de aminas líquidas é aplicado na separação de gases ácidos e ricos em nitrogênio, com base na reversibilidade da reação ácido-base do CO_2 com as aminas. O CO_2 age como soluto e reage quimicamente com as aminas-alcooladas a baixas temperaturas, enquanto que o nitrogênio não. Assim o CO_2 , relativamente puro, é recuperado com o aumento de temperatura. Os solventes são corrosivos, devendo, portanto, ser diluídos, o que gera uma grande perda térmica por aquecimento e arrefecimento (HEDIN et al, 2013).

Os gases da exaustão gerados na indústria química também podem ser tratados pelo processo de absorção. Inicialmente são resfriados para a remoção de particulados e outras impurezas, seguindo para a torre absorvedora (THIRUVENKATACHARI et al, 2009). O processo de absorção química pode ser compreendido a partir do esquema representado na Figura 12.

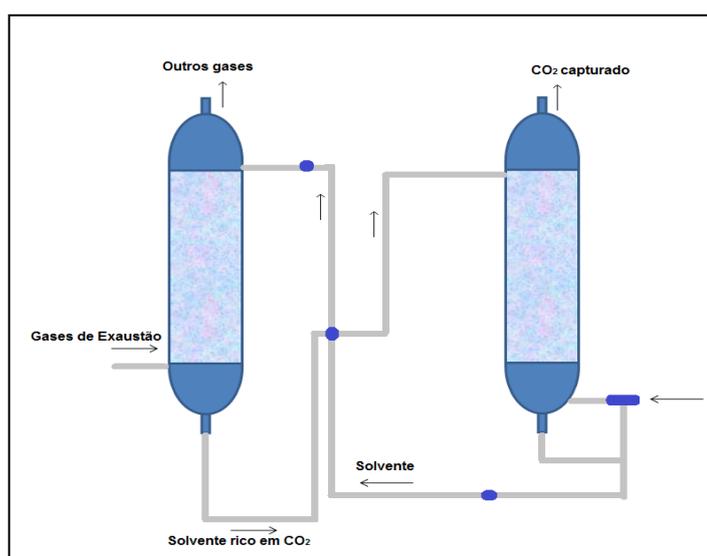


Figura 12: Esquema de captura de CO_2 por absorção (Fonte: adaptado de CO_2 CRC).

Conforme o esquema de captura de CO₂ por absorção química na Figura 12, a primeira torre promove a absorção do gás de interesse, denominada torre absorvedora, e a segunda a regeneração do solvente. A corrente dos gases de exaustão entra na base da torre absorvedora e o solvente a base de aminas entra no topo, neste contra fluxo o solvente reage com o CO₂ e sai pela base da torre absorvedora seguindo para a torre de regeneração, e outros gases são liberados para a atmosfera. Uma vez na torre de regeneração, o solvente rico em CO₂ é aquecido, segundo Thiruvengkatachari et al (2009) por volta de 120°C, ocorrendo à liberação do gás pelo topo da torre e, por conseguinte capturado, e o solvente liberado pela base da torre que através do reciclo retorna a torre absorvedora para dar continuidade ao processo de captura de CO₂.

Além do problema da corrosão, existem outras desvantagens, como: a degradação por oxidação da solução de amina, a formação de espuma na interface gás-líquido, e o elevado consumo de energia para a regeneração do solvente (MUCHAN et al, 2013; LEE et al, 2012; PLAZA et al, 2010). Sendo esta última o principal inconveniente do método, reduzindo a praticidade da tecnologia (BABU et al, 2013; GONZÁLEZ-SALAZAR, 2015).

Mesmo sendo o processo de absorção química o mais adequado para a remoção de CO₂ de gases ácidos, se faz necessárias modificações significativas para minimizar suas desvantagens. Com isso o desenvolvimento de tecnologias alternativas de baixo custo pode ser crucial para fornecer uma rota mais barata, mais segura e com condições mais favoráveis à captura de CO₂ a uma escala global (DINDA, 2013), além da obtenção de solventes com características físicas e químicas favoráveis, tais como baixa volatilidade, elevada estabilidade térmica, menor taxa de corrosão e viscosidade, baixa pressão de vapor, taxa de reação rápida com CO₂, alta capacidade dinâmica de absorção, disponibilidade e custo aceitável (GONZÁLEZ-SALAZAR, 2015).

Além das aminas e amônia utilizadas na absorção química, o Selexol (dimetil-éter de polietilenoglicol), o Rectisol (metanol a baixas temperaturas) e solventes fluorados também podem ser utilizados para o processo de absorção física, e vem sendo amplamente comercializados (THIRUVENKATACHARI et al, 2009; HAN JU et al, 2015; GARCIA et al, 2011).

Na Tabela 2, abaixo, segue o resumo comparativo entre os processos de absorção com suas respectivas vantagens, extraído e adaptado segundo Pan et al (2012).

Tabela 2: Quadro resumo dos processos de absorção a partir de componentes específicos com suas vantagens e desvantagens.

Processo	Componentes	Vantagem	Desvantagem
Físico	Selexol	Baixa pressão de vapor e toxicidade.	Baixa capacidade de absorção.
	Rectisol	Baixa corrosão.	
	Purisol	Baixo consumo energético.	
Químico	Aminas-alcooladas (MEA, DEA, MDEA)	Alta capacidade de absorção; Operação a baixas pressões e temperaturas; Facilmente adaptável em plantas pré-existentes.	Equipamentos sujeitos a corrosão; Elevado consumo energético; Requer grandes áreas; Degradação das aminas.
	Líquidos iônicos	Baixa pressão de vapor; Atóxico; Estabilidade térmica; Alta polaridade.	Alta viscosidade; Elevado gasto energético para regeneração; Custo elevado.

3.3.2 Destilação Criogênica

A destilação criogênica é um processo de separação aplicável a correntes gasosas, a partir de componentes com pressões de vapor distintas. Neste, o fluxo de gás é liquefeito, passa por compressores, e posteriormente resfriado. Ou seja, alta pressão elevada e temperatura reduzida, seguido por destilação.

É viável comercialmente para correntes gasosas que contenham altas concentrações de CO₂ (THIRUVENKATACHARI et al, 2009), acima de 50%, e pressão elevada. Porém, o processo de refrigeração envolve grande quantidade de energia, não sendo muito difundido industrialmente devido a esse elevado custo operacional.

Zang et al (2014), conseguiu aliar o processo de destilação criogênica a membranas híbridas e concluiu que o gasto energético é menor, assim como a ocupação de área pela membrana. Com isso a junção dessas tecnologias mostra uma aplicação promissora para a captura dos gases de combustão no cenário de

pós-combustão, devido ao consumo de energia relativamente mais baixo pelo produto.

Na Figura 13 segue a ilustração do esquema da tecnologia de destilação criogênica, discriminando as operações unitárias envolvidas no processo.

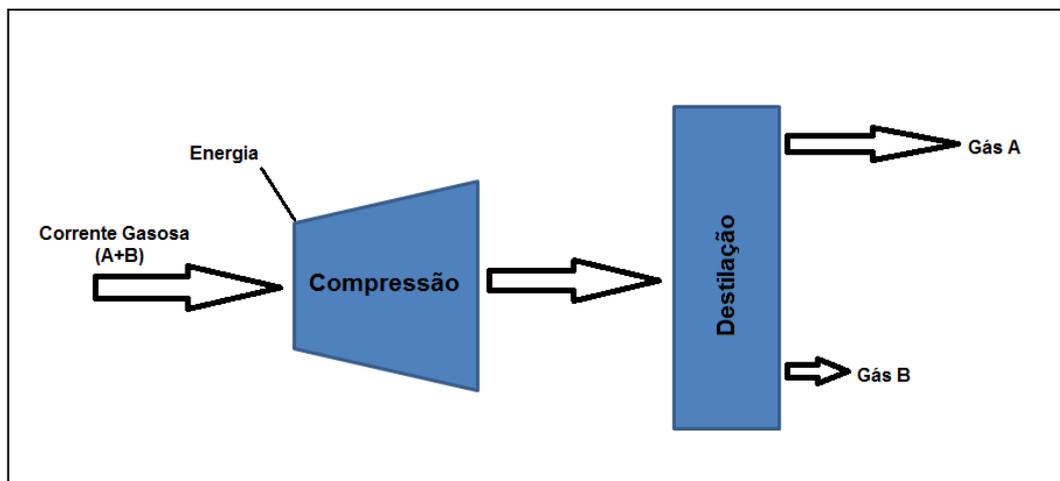


Figura 13: Esquema da separação por destilação criogênica (Adaptado de IPCC, 2005).

De acordo com o processo, a redução da temperatura dos gases de combustão ocorre de maneira muito intensa, em termos de energia. Esse fato implica numa série de adversidades como: (i) a formação de sólido e dificuldade de manuseamento, (ii) permuta de calor e expansão do gás a pressões e temperaturas baixas e (iii) grandes volumes de gás de combustão para compressão e arrefecimento (GONZÁLEZ-SALAZAR, 2015).

3.3.3 Combustão por looping químico

A combustão por looping químico (*Chemical Looping Combustion, CLC*) tem como premissa dividir a combustão do hidrocarboneto ou do combustível carbonáceo em mais de uma etapa, com reações de oxidação e redução, tendo um óxido metálico funcionando como transportador de oxigênio, circulando entre dois reatores.

É um processo tipicamente aplicável ao cenário de captura por oxidação, no qual a separação de oxigênio do ar se dá pela fixação do oxigênio como um óxido metálico, perfazendo uma grande vantagem sobre os demais processos por

ser dispensável uma planta de separação de ar (IPCC, 2005). A Figura 14 ilustra o esquema do processo.

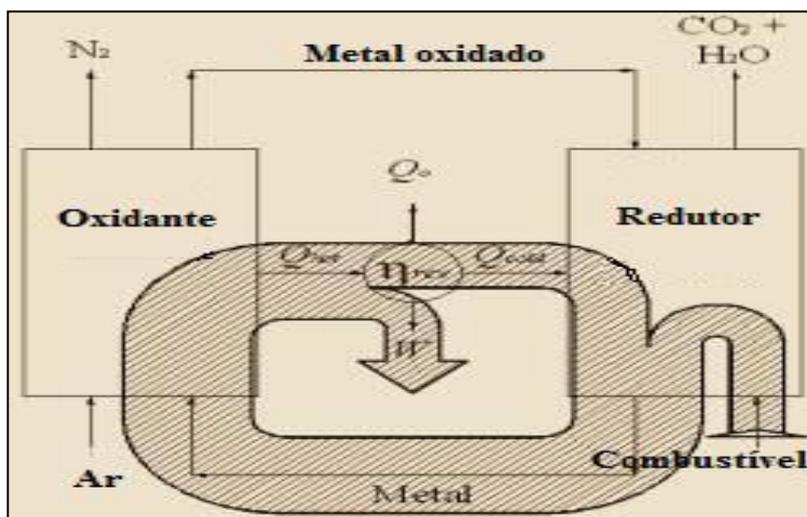


Figura 14: Esquema da combustão por *looping* químico (Adaptado de CO₂CRC).

O processo se dá em circuito fechado com dois reatores, onde a reação entre o combustível e oxigênio é realizada no segundo reator através do oxigênio proveniente do óxido metálico no primeiro reator, numa atmosfera de redução causada pela presença do hidrocarboneto ou do combustível carbonáceo. O ciclo se fecha com o metal sendo convertido de volta ao seu estado de óxido metálico no primeiro reator.

Esse sistema com dois reatores favorece que o CO₂ não seja diluído com o nitrogênio gasoso, mas obtido praticamente puro após sua separação da água, sem que seja necessária energia adicional e equipamento externo para tal, gerando menos custo ao processo. A taxa de reciclagem do material sólido entre os dois reatores e o tempo médio de sólidos de residência em cada reator, controla o balanço de calor e os níveis de temperatura em cada reator.

3.3.4 Adsorção

A adsorção configura-se por moléculas contidas em misturas líquidas ou gasosas, denominadas adsorvato, aderirem à superfície de um sólido adsorvente. Este fenômeno envolve um processo de equilíbrio dinâmico, conforme o aumento da concentração e acumulação de adsorvato sobre a superfície do adsorvente caracteriza-se o processo de separação.

Nos cenários de captura de CO₂, a adsorção e a dessorção possuem importâncias equivalentes, pois o material designado à captura deve ser regenerado ao volume inicial para a efetiva redução dos níveis de CO₂ atmosféricos (WILCOX, 2012).

O fenômeno da adsorção é termodinamicamente favorável sendo um processo exotérmico. Dependendo da força de interação entre as moléculas do adsorvato e as do adsorvente, podemos classificar a adsorção em dois tipos: fisissorção - fenômeno físico via forças intermoleculares fracas, tipo van der Waals, sobre a superfície do adsorvente; e quimissorção – fenômeno químico decorrente de ligações covalentes mais intensas. Na Tabela 3 segue o resumo das características dos processos de adsorção.

Tabela 3: Características da fisissorção e quimissorção (RUTHVEN, 2008).

Fisissorção	Quimissorção
Baixo calor de adsorção	Alto calor de adsorção
Ocorre de forma não específica	É altamente específica
Pode ocorrer em mono ou em multicamada	Ocorre somente em monocamada
Ocorre sem dissociação da espécie adsorvida	Normalmente ocorre com dissociação da espécie adsorvida
Significativa a temperaturas baixas	É possível em larga faixa de temperatura
Rápida e reversível	Pode ser lenta e irreversível
Ocorre sem a transferência de elétrons, apesar de haver polarização em alguns casos	A transferência de elétrons possibilita uma ligação química com o adsorvente

Segundo Nijem et al (2012), a fisissorção facilita o armazenamento de H₂ e a captura de CO₂, e tem se demonstrado um processo muito promissor, pois é mais barato que os métodos convencionais que utilizam amônia e aminas sólidas funcionalizadas.

A adsorção representa uma alternativa com grandes vantagens no mercado. Existem vários tipos de adsorventes que podem ser utilizados nesta técnica, como por exemplo, carvão ativado, zeolito, SBA-15 de sílica com porosidade intermédia, nanotubos de carbono, e peneira molecular mesoporosa MCM-41 (MUCHAN et al, 2013).

Os processos de adsorção podem operar com diversos arranjos e ciclos diferentes, podendo se classificar em:

(i) PSA (*Pressure Swing Adsorption*) – processo com modulação de pressão, um ou mais gases são adsorvidos a altas pressões e dessorvidos a baixas pressões;

(ii) TSA (*Temperature Swing Adsorption*) – neste há a modulação da temperatura, a etapa de adsorção ocorre à baixa temperatura seguida da dessorção com aumento da temperatura ou a pressão reduzida;

(iii) ESA (*Electric Swing Adsorption*) – há variação de corrente elétrica nas etapas de adsorção e dessorção com baixa voltagem passando através do leito do adsorvente; (iv) VSA (*Vacuum Swing Adsorption*) – processo com modulação de vácuo, semelhante ao PSA, sendo a regeneração do adsorvente na etapa de dessorção através da redução de pressão, já a adsorção ocorre à temperatura ou pressão ambiente. Em ambos, a mistura de gás é pressurizada durante certos períodos do ciclo de adsorção (HEDIN et al, 2013).

A combinação entre a modulação da pressão e do vácuo nas etapas do processo através do PVSA (*Pressure/Vacuum Swing Adsorption*) encontra-se em estudo devido à baixa energia do processo e relativa simplicidade (LEE e PARK, 2015; MARING e WEBLEY, 2013).

Na Tabela 4 estão relacionadas as vantagens e desvantagens dos processos de adsorção descritos anteriormente.

Tabela 4: Vantagens e desvantagens de tecnologias de separação de gases baseadas na adsorção.

Processo	Vantagens	Desvantagens
PSA	Ciclos rápidos.	Ineficiente para recuperar o extrato com alta pureza.
VSA	Adequado a espécies adsorvidas sem uso de temperatura; Possibilita maior concentração e recuperação do extrato; Ciclos rápidos.	Requer maior energia devido ao vácuo.
TSA	Aquecimento do leito realizado pela energia gerada no processo, através do ar quente.	Pode levar ao envelhecimento precoce do adsorvente.
ESA	Aquecimento do adsorvente ocorre de forma direta e objetiva; Viável para concentrar correntes diluídas do adsorvato.	Necessita de energia elétrica para aquecimento; Requer adsorvente com extenso intervalo de valores de condutividade elétrica.

O esquema geral de um processo de adsorção e as etapas relativas ao ciclo de operação segue ilustrado na Figura 15.



Figura 15: Esquema de captura de CO₂ por adsorção (Fonte: adaptado de CO₂CRC).

É possível observar que o processo de adsorção opera sob um ciclo de três etapas, sendo elas: (i) a adsorção do CO₂ propriamente dita; (ii) a remoção de impurezas, outros gases presentes; e (iii) a dessorção do CO₂, através da alteração das condições do sistema representando a captura do CO₂.

3.3.4.1 Isotermas de Adsorção

As isotermas de adsorção deste trabalho representam a relação de equilíbrio entre as moléculas de CO₂ na fase fluida e na fase adsorvida a uma dada temperatura, a qual é fundamental para avaliar e comparar o comportamento das diversas espécies de materiais adsorventes.

Através de técnicas experimentais se estuda esse estado de equilíbrio, durante o processo, seja com variação de pressão no fluido livre (método volumétrico) ou com aumento de peso do adsorvente (método gravimétrico).

O perfil da isoterma de adsorção está relacionado às interações do CO₂ com o fluido confinado nos poros do material adsorvente, com as interações entre o CO₂ e as paredes dos poros, e no caso de materiais microporosos, as interações entre as paredes dos poros também podem influenciar o processo de sorção (WILCOX, 2012).

A União Internacional de Química Pura e Aplicada (IUPAC - *International Union of Pure and Applied Chemistry*) determinou uma classificação dos materiais de acordo com o tamanho dos poros, sendo microporoso aquele com diâmetro de poros médio até 2 nm, mesoporoso entre 2-50 nm e macroporoso superior a 50 nm. Em 1985, classificou também as isotermas de adsorção em seis tipos: o tipo I se refere reversibilidade dos processos, sendo a adsorção e a dessorção representadas numa única curva; o tipo II se refere à adsorção em multicamadas; o tipo III não é muito favorável nem comum, mas ocorrem quando as interações entre o fluido e as paredes dos poros são fracas; o tipo IV são isotermas comuns em casos de materiais que apresentam histerese, como a condensação do gás no interior dos poros; o tipo V apresenta histerese e condensação, porém no primeiro estágio se comporta como o tipo III, no qual a interação entre o fluido e a superfície do material é fraca, já no segundo estágio a interação entre as moléculas do fluido são superiores a interação do fluido com a superfície do poro; o tipo VI representa um processo com várias etapas (WILCOX, 2012).

A Figura 16 apresenta a ilustração do perfil das isotermas de adsorção e as classificações segundo a IUPAC, designando seis tipos de isotermas.

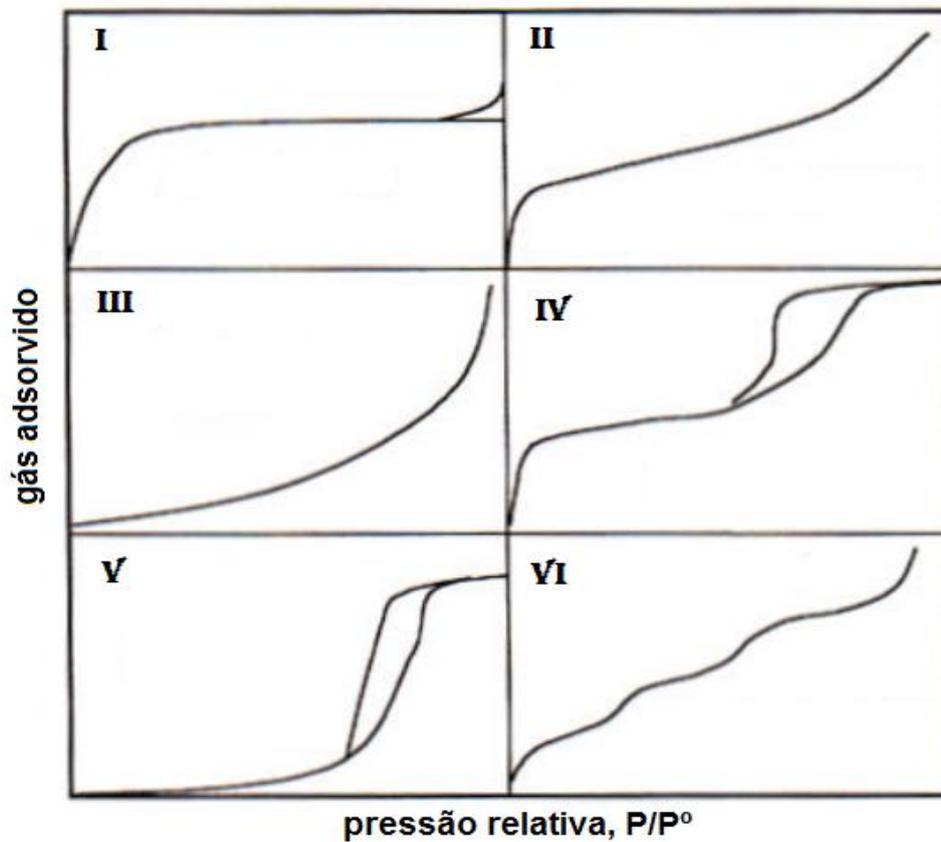


Figura 16: Classificação das isotermas de adsorção segundo a IUPAC (Fonte: LESSA, 2012).

A partir das isotermas é possível estimar e caracterizar as espécies de materiais quanto à dimensão de seus poros, e assim classificá-los de acordo com a Tabela 5.

Tabela 5: Características dos materiais de acordo com o tipo de isoterma de adsorção segundo a IUPAC.

Classificação	Característica
Tipo I	Característico para adsorção de gases em sólidos microporosos (carbono ativado, zeólitos e MOFs).
Tipo II	Característicos de adsorção em multicamadas de sólidos com extensa variação de tamanho de poros, principalmente com intervalos entre mesoporosos e macroporosos.
Tipo III	Característico de sólidos macroporosos e ocorre quando as interações entre as moléculas adsorvidas são mais fortes que as interações adsorvato-superfície do adsorvente.
Tipo IV	Característico de adsorção em multicamadas com condensação capilar na região dos mesoporosos, ou seja, materiais que apresentam a formação de duas camadas adsorvidas.
Tipo V	Semelhante ao tipo III.
Tipo VI	Característico da adsorção de gases nobres em sólidos com superfície altamente uniforme.

3.3.4.2 Materiais Adsorventes

As propriedades das partículas adsorvidas (tamanho, peso molecular e polaridade) e do adsorvente (polaridade, tamanho e espaçamento de poro) são fatores determinantes da qualidade e eficiência do processo de adsorção (MARCOLOZAR et al, 2014). Sendo um processo exotérmico, a regeneração dos adsorventes ocorre com o processo de dessorção, com influência da temperatura e/ou pressão. Adsorventes sólidos podem ser excelentes substitutos a tecnologia a base de aminas (TORRISI et al, 2013) possuindo grande vantagem sobre os solventes líquidos, principalmente quanto à economia de água durante o seu processo de regeneração. Além desta vantagem a adsorção é uma tecnologia de separação com potencial para reduzir o custo de captura de CO₂ pós-combustão (PLAZA et al, 2011).

Kaithwas et al (2012) e González et al (2013) especificam algumas características do material adsorvente, a fim de obter a eficiência máxima do processo. São elas: a elevada seletividade e capacidade de adsorção de CO₂, o baixo custo, a receptividade à funcionalização, a facilidade de regeneração, a alta estabilidade, a grande superfície da área e a estrutura de poros facilmente modificada.

Dentre os adsorventes mais utilizados e comumente difundidos nos processos de captura, podem-se destacar: as zeólitos, o carvão ativado, as estruturas híbridas metalorgânicas e as membranas.

3.3.4.2.1 Zeólitos

Os zeólitos são materiais cristalinos e microporosos da classe dos aluminossilicatos que ocorrem naturalmente, podendo também ser sintetizados em laboratório. Possuem dimensões de poros uniformes variando entre 0,5-1,2 nm, têm sido amplamente estudados para a captura de CO₂ devido ao seu efeito de peneiramento molecular e a forte interação eletrostática entre CO₂ e os cátions de metais alcalinos que os compõem, tais como Li, Na e Al (LEE e PARK, 2015).

Vários estudos têm indicado esses materiais como excelentes adsorventes para aplicações na tecnologia de captura de pós-combustão, sendo, portanto frequentemente utilizado como referência. O desempenho de adsorção destes pode ser potencializado mediante a criação de espaços internos para sediar o CO₂, e melhorar as interações eletrostáticas entre o gás e o adsorvente através da inserção de cátions extras na estrutura do zeólito (MANGANO et al, 2013).

3.3.4.2.2 Carvão ativado

O carvão ativado tem sido muito utilizado como adsorvente em uma ampla variedade de aplicações industriais, devido à sua elevada porosidade, à grande disponibilidade e ao baixo custo de síntese em relação a outros materiais, que os tornam ótimos candidatos aos processos de captura de CO₂, tanto para a pós-combustão como pré-combustão. A sua capacidade de adsorção é determinada pela sua estrutura de poros e influenciada pelas propriedades químicas da superfície, uma vez que realiza a fisissorção. Estudos comprovam que a capacidade sorbiva e a estabilidade após diversos ciclos de adsorção e dessorção, tornam estes materiais adsorventes viáveis para a captura de CO₂ (SUN et al, 2013). Segundo Plaza et al (2010), outra vantagem importante é o baixo custo do processo em virtude da baixa demanda energética na etapa de regeneração.

3.3.4.2.3 MOFs

Os compostos metal-orgânicos (“*Metal Organic Frameworks*”) ou MOFs são materiais híbridos porosos, que compõem uma classe relativamente nova de adsorventes, e são construídos a partir de íons metálicos e ligantes orgânicos em ponte. Têm despertado bastante interesse científico nos últimos anos como materiais promissores na área de captura de CO₂. A sua estrutura consiste em redes híbridas orgânica-inorgânicas que conferem alta porosidade e elevada área superficial, sendo diferencial em relação aos materiais de carvão ativado e zeólitos. A modificação estrutural e alteração de suas propriedades funcionais podem ser realizadas através do controle da dimensão dos poros e a forma dos canais de adsorção, construindo assim um adsorvente com as propriedades desejadas (MANGANO et al, 2013).

A flexibilidade com que a geometria, o tamanho e a funcionalidade dos constituintes podem ser variados, leva a mais de 20.000 diferentes MOFs relatados e estudados, com registros de áreas de superfície específicas na ordem de 1000 a 10.000 m²/g (LEE e PARK, 2015).

Uma discussão mais detalhada sobre MOFs será realizada no capítulo seguinte, onde serão abordados os MOFs sintetizados neste estudo.

3.3.4.2.4 Membranas

As membranas estão disponíveis sob várias formas, orgânicas (polímero) ou inorgânicas (carbono, zeólito, cerâmica ou metálica), porosas ou não porosas. As membranas agem como filtros separando gases de uma mistura, gerando um permeado rico do gás de interesse. Oferecem vantagens como, alta pureza do produto, baixo custo de manutenção e de capital e processamento contínuo. Já como desvantagens, riscos de entupimento, desfavorável a baixas concentrações e restrição a altas temperaturas (SREENIVASULU et al, 2015).

Dentre as tecnologias de captura de CO₂ as membranas podem ser utilizadas nos cenários de pré, pós e oxicombustão, devido a flexibilidade de seus mecanismos de atuação. Sendo as membranas inorgânicas de cerâmicas e as orgânicas poliméricas mais utilizadas no cenário de pós-combustão (LI et al, 2011).

As membranas microporosas de sílica possuem elevada estabilidade química, térmica e estrutural, tendo, portanto se demonstrado como materiais atrativos para a separação de gases. Nas membranas líquidas suportadas (SLM), o líquido pode ser disperso em suporte poroso ou não, o gás de combustão contendo o CO₂ é adsorvido física ou quimicamente pelo líquido e passa através da membrana para separação (SREENIVASULU et al, 2015).

3.3.5 Separação por membranas

Os processos de separação com membranas podem ser empregados nas mais diversas áreas, algumas delas: farmacêutica, indústrias químicas e alimentos. Apresentam inúmeras vantagens em relação aos processos tradicionais, sendo a mais atraente a economia de energia e o ajuste de composição mediante a aplicação (CARVALHO et al, 2009).

O mecanismo que envolve a separação por membranas baseia-se na diferença das interações físicas ou químicas entre o gás e a membrana. O método de separação de gás utilizando membrana é relativamente novo, envolvendo alta seletividade. A tecnologia de membrana aplicada aos gases de combustão pode ser competitiva apenas se a concentração de CO₂ for superior a 10% (THIRUVENKATACHARI et al. 2009).

Membranas poliméricas são atraentes para separação de gases devido a sua permeabilidade seletiva e baixo custo de produção (SCHOLES et al, 2015). A membrana de carbono vem se destacando dentro da classe, sendo geradas por aquecimento. Pode ter excelente desempenho, porém o processo ainda requer melhorias, pois afeta a fragilidade e o custo do processo (POWELL e QIAO, 2006).

As membranas inorgânicas são mais resistentes mecanicamente, química e termicamente que as orgânicas, o que as tornam mais atraentes pelo mercado. As de cerâmicas constituem a categoria mais utilizada. Segundo Zhao et al (2014) estabilidade a longo prazo em altas pressões e temperaturas elevadas, ainda são requisitos desafiadores para as membranas.

De acordo com Powell et al (2006) e Chew et al (2010), algumas características e propriedades são essenciais para que uma membrana seja aplicável ao processo de captura de CO₂, são elas:

- Alta permeabilidade ao CO₂;
- Elevada seletividade;
- Termicamente e quimicamente resistente;
- Resistente à plastificação e ao envelhecimento;
- Rentável.

No esquema da Figura 17 é possível observar a ideia geral do processo de separação de gases através do mecanismo das membranas.

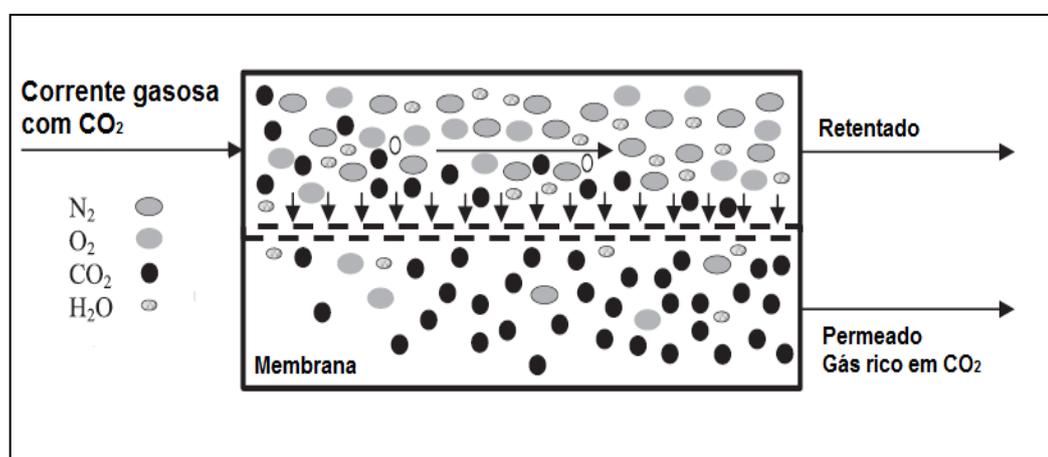


Figura 17: Esquema geral do processo de separação e captura de CO₂ por membranas (Adaptado de Khalilpour et al 2014).

Diferente das tecnologias de solventes de pós-combustão para captura de CO₂, a tecnologia de membranas envolve o mecanismo de separação física conforme mostrado na Figura 17. Nesta os componentes com maior interação permearão, ou seja, passarão pela barreira composta pela membrana semipermeável, sendo chamada de permeado. A corrente que não permeia cuja composição possui menos interação com a membrana é chamada de retentado, sendo que no processo de captura de CO₂ o produto de interesse é o permeado (HABERT et al, 2006).

Dentre as principais vantagens de separação por membrana incluem a modularidade, a facilidade de instalação, a flexibilidade de operação e manutenção, e, na maioria dos casos, o baixo custo de investimento, bem como menor consumo de energia, assim como um menor número de processos químicos em comparação com os de separação convencionais (KHALILPOUR et al, 2014).

4 MOFs

Os MOFs (*“Metal Organic Frameworks”*) são estruturas cristalinas porosas, supramoleculares formadas a partir de íons metálicos coordenados por moléculas orgânicas em ponte. As principais características dessa classe de materiais são: a composição híbrida, a elevada área superficial, os poros ajustáveis e as excelentes propriedades térmicas e mecânicas (TRANCHEMONTAGNE et al, 2008; ROWSELL e YAGHI, 2004; YAO et al, 2014).

Segundo Janiak e Vieth (2010), apenas na última década foi acompanhado o crescimento quase exponencial em publicações quanto às diversas topologias estruturais e potenciais aplicações desses materiais, embora os primeiros relatos sobre os MOFs datem do final de 1950 e 1960, segundo Alcañiz et al (2012) na figura dos polímeros de coordenação.

É possível perceber dentre a comunidade científica, que os polímeros de coordenação (PCPs) são considerados os precursores dos MOFs, através principalmente de estudos relatados por Hoskins e Robson (JANIAK E VIETH, 2010). Segundo Xing (2009), Robson e seus colaboradores, em 1990, sintetizaram uma estrutura porosa $[\text{Cu}^{\text{I}} \{\text{C}(\text{C}_6\text{H}_4\text{CN})_4\}]^+$ na qual ânions poderiam ser reversivelmente inseridos e retirados dos poros. Além deste, Fujita e seus colaboradores, em 1994, foram os primeiros a mencionar o potencial uso destes materiais em catálise, através do material $[\text{Cd}(\text{NO}_3)_2(4,4'\text{-bpy})_2]_n$.

A partir de então, o termo MOF foi introduzido por Yaghi e seus colaboradores, através da estrutura do MOF-5, publicado em 1995, como estruturas com conexão tridimensional porosa de coordenação (ALCAÑIZ et al, 2012), e segundo Ramos et al (2014) ressaltando além da porosidade, as atividades catalíticas da estrutura, com uma abordagem até então não realizada em nenhum outro trabalho. Li e seus colaboradores também reproduziram o MOF-5, estrutura 3-D, cúbica e porosa, com grupamentos de Zn_4O e ácido tereftálico como ligante, $[\text{Zn}_4\text{O}(\text{bdc})_3]$, sendo um marco para o início do desenvolvimento de materiais com porosidade permanente, e estabilidades química e térmica (RAMOS et al, 2014).

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 até mesoporosos (CALLEJA et al, 2014).

As moléculas orgânicas que promovem a coordenação dos centros metálicos devem possuir características específicas, como: rigidez conferindo 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).

De acordo com Rowsell e Yaghi (2004), o mais importante é a forma com as quais os metais e as moléculas orgânicas encontram-se coordenadas, e não quais são as espécies, propriamente ditas. Conseqüentemente 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.

Inicialmente, o MOF exibia uma estabilidade muito pobre, e de fácil colapso resultando na ausência de porosidade permanente. Ao longo do tempo, foram desenvolvidos MOFs com estabilidade aceitável e características promissoras (ALCAÑIZ, 2012). Hoje em dia os MOFs já são preparados industrialmente, por exemplo, pela *BASF (Badische Anilin & Soda Fabrik - Fábrica de Anilina e Soda de Baden)*, e disponível comercialmente através da empresa *Aldrich* (JANIAK e VIETH, 2010).

Até o presente momento, a nomenclatura tem sido gerada através de um acrônimo, geralmente referente ao laboratório ou instituição da descoberta, ou também indicando e classificando o tipo de material, seguido de um número. Segue alguns dos acrônimos mais citados:

- MIL-n = material desenvolvido pelo Instituto Lavoisier;
- UIO-n = University of Oslo;
- KHUST-n = Hong Kong University of Science and Technology;
- COF-n = Covalent Organic Framework;

- RPF-n = Rare Earth Polymeric Framework;
- ZIF-n = Zeolitic Imidazole Framework;
- CPO-n = Coordination Polymer of Oslo;
- IRMOF-n = iso-reticular *Metal Organic Framework*.

4.1 METODOLOGIAS DE SÍNTESE

Em geral, para a síntese de MOFs é utilizado como fonte metálica, um sal do metal precursor, e como ligante orgânico, um ácido carboxílico ou ligantes imidazólicos. Os parâmetros decisivos avaliados na síntese são o pH, a concentração dos precursores e a temperatura (SILVA, 2012). Segue as metodologias usuais de síntese para os MOFs:

Evaporação lenta e/ou difusão de solventes: tem como princípio básico a dissolução do sal metálico e o ligante orgânico em um solvente apropriado. O sistema pode ser mantido aberto ou fechado, a temperatura ambiente ou próximas a 0 °C. É simples e eficaz, porém é lento e oferece baixo rendimento.

Solvotermal/Hidrotermal: a mistura reacional é colocada em um reator (geralmente de aço revestido com copo de Teflon), aquecido a temperaturas superiores ao ponto de ebulição do solvente (solvente orgânico ou água, ou mistura deles), gerando um ambiente sob condição de pressão. Pode ser realizado com ou sem agitação, rampas variáveis de aquecimento ou arrefecimento, ou seja, é um método que permite a variação das condições reacionais tendo em vista o crescimento dos cristais.

Microondas: neste a mistura reacional é acondicionada em reator fechado e levada ao microondas para a etapa de aquecimento. O seu grande diferencial é proporcionar um aquecimento mais rápido e uniforme, com a formação de cristais mais definidos, e reduzindo a formação de resíduos e produtos secundários.

Ionotermal: a composição do meio reacional se dá por substâncias de elevada estabilidade e pressão de vapor reduzida, geralmente líquidos iônicos (HATIMONDI, 2012).

Eletroquímica: metodologia desempenhada com auxílio de uma célula eletroquímica utilizando cobre, na composição da placa metálica e ligante orgânico dissolvido em metanol (HATIMONDI, 2012).

Embora exista essa grande variedade, geralmente os métodos mais utilizados são o hidrotermal ou o solvotermal, nos quais os cristais se formam em ambiente aquecido, contendo solvente e o metal precursor. Parte dos solventes utilizados na síntese permanece nos poros do MOF, assim o procedimento de evacuação desses poros para que essas estruturas se tornem hábeis a receber moléculas “hospedeiras” se faz necessário, e recebe o nome de processo de ativação (UZUM e KESKIN, 2014).

4.2 ADSORÇÃO DE GASES

A adsorção é um dos métodos promissores e mais competitivos das tecnologias de captura de CO₂, devido à sua baixa exigência de energia e aplicabilidade numa ampla gama de condições de funcionamento. Materiais robustos e reutilizáveis que sejam capazes de adsorver grandes quantidades de gás é o mais apropriado e requerido (UZUM e KESKIN, 2014). Assim, devido ao grande volume livre de estrutura, elevada área superficial e superfície de poros, e calor de adsorção moderado, os MOFs vêm se destacando.

As interações moleculares gerais entre o MOF e seus átomos hospedeiros podem ocorrer através de interações do tipo: Van der Waals, dipolo-dipolo e dipolo induzido. A identificação dos sítios de adsorção é extremamente importante para ajustar os locais de adsorção e atingir o desempenho máximo do processo (UZUM e KESKIN, 2014).

A atração da comunidade científica no desenvolvimento de materiais adsorventes, principalmente relacionado à adsorção de gases perfaz um longo caminho, desde a intitulação dos MOFs. Rosi et al (2003) publicou a aplicação do MOF-5 para armazenamento de hidrogênio, capaz de adsorver 4,5% do seu peso, a 78 K, e 1% à temperatura ambiente e pressão de 20 bar. Foi identificado dois sítios de adsorção, um no átomo de zinco e outro no ligante BDC. Trabalhos posteriores com a MOF-5 obtiveram uma capacidade de armazenamento de 7,1% a 77 K e 40 bar, 10% a 100 bar.

Cho et al (2012), sintetizou o Co-MOF-74 e conseguiu resultados bastante satisfatórios de adsorção de CO₂ e N₂, na ordem de 288 mg/g e 1,7 mg/g, a 25°C e 1 bar, respectivamente. A seletividade de CO₂ em relação ao N₂ foi de 25:1, estimado em função do forte momento quadrupolar que envolve a interação MOF-CO₂, ao contrário do N₂.

Abid et al (2012) investigou a síntese do UIO-66 variando o solvente do processo de ativação a fim de aumentar sua estrutura porosa e otimizar seu desempenho na adsorção. Conseguiu alcançar níveis mais elevados de adsorção para CO₂ que CH₄, 8,1 e 3,6 mmol/g, respectivamente, a 273K, 988 KPa.

A Tabela 6 mostra a capacidade de adsorção de vários MOFs para capturar o CO₂ em diferentes condições de temperatura e pressão segundo dados retirados da literatura.

Tabela 6: Dados da literatura sobre a capacidade de adsorção de MOFs.

MOF	Taxa de captura de CO ₂	Pressão	Temperatura	Referência
MIL-101(Cr)	390 cm ³ /cm ³	5 MPa	298 K	Cao et al, (2013).
MOF-5	22 mmol/g	3,5 MPa	298 K	Cao et al, (2013).
Mg ₂ (dobdc)	2,0 mmol/g	39 Pa	25°C	Cao et al, (2013).
Cu ₃ (BTC) ₂	4,1 mmol/g	1 bar	298K	Wu et al, (2013).
MOF-177	0,8 mmol/g	1 bar	298K	Wu et al, (2013).
MOF-505	3,3 mmol/g	1 bar	298K	Wu et al, (2013).
MOF-5	4 wt%	1 bar	298K	Wu et al, (2013).
Zr-MOF	182 ccg ⁻¹	0,98 MPa	273 K	Abid et al, (2012).
Ni-MOF-74	11 wt%	0,1 bar	303 K	Uzum e Keskin, (2014).
ZTF-1	5,6 mmol/g	1 bar	273 K	Uzum e Keskin, (2014).
Bio-MOF-11	6 mmol/g	1 bar	273 K	Uzum e Keskin, (2014).
Zn(dtp)	99 cm ³ /g	1 atm	195 K	Li et al, (2011).
Zn ₃ (ntp) ₂	151 cm ³ /g	1 atm	195 K	Li et al, (2011).

Cu(bdc-OH)	52 cm ³ /g	1 atm	296 K	Li et al, (2011).
Sc₂(bdc)₃	4,0 mmol/g	30 bar	304 K	Li et al, (2011).
ZnPO-MOF	48 ccg ⁻¹	1 atm	273 K	Abid et al, (2012).
IMOF₃	110 ccg ⁻¹	1 atm	253 K	Abid et al, (2012).
C₉₄H_{81.50}N₇O₃₀Zn₄	22,5 ccg ⁻¹	1 atm	298 K	Abid et al, (2012).
Cr₃F(H₂O)₂O(bdc)₃	40 mmol/g	5,0 MPa	304 K	Llewellyn et al, (2008).

4.3 Mg- MOF-74

O Mg-MOF-74 é um dos membros de uma série isoestrutural, M-MOF-74, onde M pode ser representado por uma grande variedade de metais divalentes como: Zn, Co, Ni, Mn, Fe, Cu, além do próprio Mg. Possui uma representação vasta, dentre M₂(dobdc) ou M₂(dhtp), ambos em razão da nomenclatura do ligante orgânico utilizado na síntese, o ácido 2,5-dihidróxitereftálico-1,4-benzenodicarboxílico ou ácido 2,5-dihidroxitereftálico, respectivamente (DIETZEL et al, 2008; GARCÍA e SÁNCHEZ, 2014; YAO et al, 2014). Ainda é possível encontrá-lo como CPO-27-M comum a “*Coordination Polymers of Oslo*” de acordo com Rosi et al (2005).

Dentre os metais utilizados para a síntese do MOF-74, o Zn foi o pioneiro da série, gerando o Zn-MOF-74. Apesar do interesse por outros membros da série, o Zn reúne características mais favoráveis ao desenvolvimento e síntese do IRMOF-74, como capacidade de gerar materiais estáveis termicamente, com boa atividade catalítica e facilidade de combinação com outros metais. As semelhanças químicas entre Zn e Cd permitiram também a síntese dos MOFs isoestruturais. Os isótopos do Cd possuem propriedades de RMN que proporcionam a possibilidade de estudar a interação entre os sítios metálicos abertos e as interações com o adsorbato e/ou com o reagente, até agora bastante limitado tanto pelo caráter paramagnético de alguns íons metálicos ou pela pequena sensibilidade de RMN de alguns outros isótopos de metais já conhecidos na série (GARCÍA e SANCHEZ, 2014).

O Catena-[[μ_8 -2,5-dicarboxilatobenzeno-1,4-diolato)-di- μ_2 -magnésio octahidratado], ou CPO-27-Mg foi caracterizado por difração de raio-X de pó, cujos picos característicos podem ser visualizados em torno de $6,7^\circ$ e $11,7^\circ$ (2θ). Os dados e o difratograma encontram-se disponíveis na base de dados cristalográficos CSD (*Cambridge Structural Database*) (DIETZEL et al, 2008).

A estrutura cristalina, romboédrica, do Mg-MOF-74 consiste em um arranjo paralelo de canais hexagonais 1D (unidimensional), com poros de aproximadamente 1,2 nm de diâmetro, através do empacotamento 3D (tridimensional) de cadeias helicoidais O_5Mg conectadas pelo ligante orgânico, o ácido 2,5-dihidroxitereftálico (NIJEM et al, 2010; VALVEKENS et al, 2014; JANIÁK e VIETH, 2010).

Inicialmente, o metal se coordena ao oxigênio octaedricamente, sendo cinco átomos de oxigênio provenientes dos grupos carboxilato e do hidróxido do ligante orgânico, e um proveniente da água, solvente da síntese. Com o processo de ativação o metal perde o oxigênio da água e assume um arranjo piramidal quadrático. Neste arranjo, o cátion magnésio passa a ter cinco átomos de oxigênios em sua esfera de coordenação, provenientes do ligante orgânico, e assim desenvolve sítios metálicos insaturados conferindo características de ácido de Lewis (WU et al, 2013; VALENZANO et al, 2010). A Figura 18 ilustra através da célula unitária do Mg-MOF-74, a estrutura hexagonal do poro e a coordenação do metal.

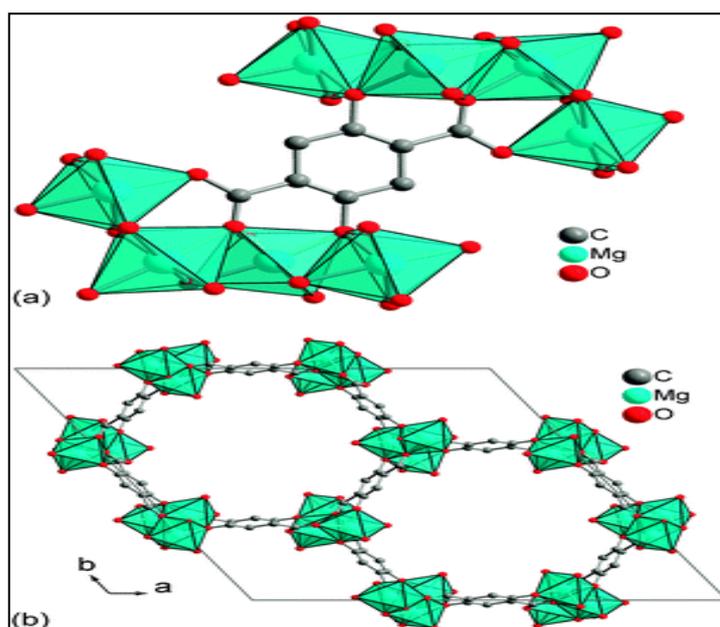


Figura 18: Célula unitária do Mg-MOF-74 (Extraído de Janiak e Vieth, 2010).

A Figura 19 representa a fórmula estrutural do Mg-MOF-74 e ilustra as ligações existentes na esfera de coordenação do metal.

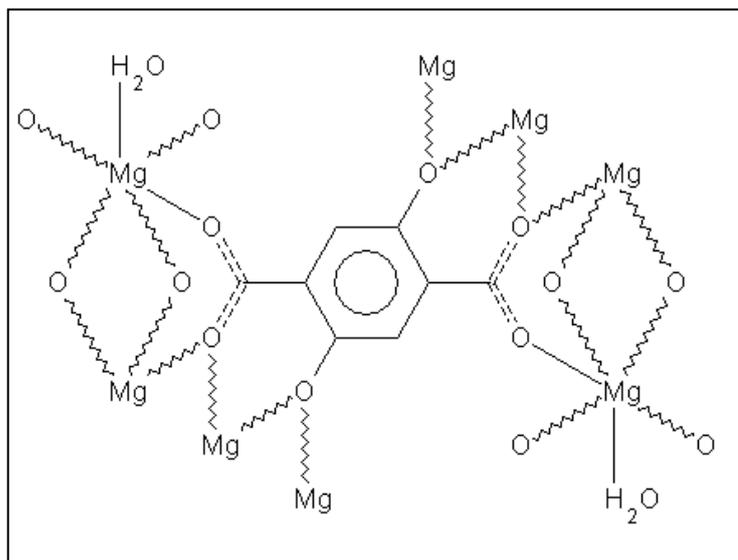


Figura 19: Fórmula estrutural do Mg-MOF-74 (Extraído da base CSD).

A síntese do Mg-MOF-74 é realizada usualmente pelo método solvotermal, embora o método assistido por micro-ondas também seja relatado por alguns autores (WU et al, 2013) e a ativação ocorre através de processo térmico sob vácuo. Sua caracterização ocorre através de difração de raio-X no pó, espectroscopia na região do infravermelho, análise térmica e microscopia eletrônica de varredura.

O solvente contido nos canais depois da síntese é removido por tratamento térmico sem prejuízos para a estrutura, o que resulta na estrutura dita ativada. Uma característica dessa estrutura ativada é a presença de uma elevada concentração de cátions metálicos coordenados. Esses sítios metálicos insaturados são os principais sítios de coordenação para outras moléculas, agindo como aceptores de elétrons (CALLEJA et al, 2014) o que representa uma vantagem única da série (GLOVER et al, 2011). Outras moléculas podem atuar como bases de Lewis, como água, CO₂, NO e CO, interagindo fortemente com o cátion metálico, sendo este, por conseguinte o ácido de Lewis (GUASCH et al, 2015). Os MOFs da série M-MOF-74 possuem elevada afinidade pelo CO₂, pois seus sítios metálicos insaturados e eletronicamente deficientes estão aptos a aceitar prontamente seus elétrons dos orbitais “d” (UZUM e KESKIN, 2014).

São conhecidos como MOFs que possuem sítios metálicos abertos ou sítios metálicos insaturados, pois se assumiu que estes desempenham um papel significativo no armazenamento e transporte molecular, altamente seletivo e específico. Além de sítios de adsorção podem ser aplicados como sensores e catalisadores.

Enquanto catalisadores, seus sítios catalíticos podem ser os próprios centros metálicos insaturados ou quaisquer grupamentos ativos ligados a sua estrutura. Esses MOFs também podem servir como matrizes hospedeiras encapsulando os catalisadores tradicionais, tais como metais, nanopartículas de óxido de metal, e catalisadores moleculares (YAO et al, 2014), conferindo assim grande flexibilidade em sua estrutura.

Segundo García e Sanchez (2014) algumas razões importantes ocasionam grande interesse nos materiais isoestruturais desta série:

- A presença de sítios metálicos abertos, propriamente dito;
- A versatilidade no preparo de materiais com os diferentes metais da série ou a mistura deles;
- A grande estabilidade térmica e química sob condição ambiente ou presença de água;
- A possibilidade de preparo a temperatura ambiente;
- O elevado calor de adsorção para gases como H₂;
- A alta eficiência na separação de moléculas com tamanhos similares.

A atenção dada a esses MOFs tem aumentado com o decorrer dos anos que pode ser comprovada a partir de publicações recentes, as quais aumentaram tanto a diversidade na composição das espécies da série, quanto os campos de aplicação dos MOF-74. Foram relatados novos materiais a base de cobre e manganês, Cu-MOF-74 e Mn-MOF-74, a partir de 2,5-ditiolbenzenodicarboxilato como ligante, desenvolvendo potencial para a condutividade, e os IRMOF-74 sintetizados a partir de novos ligantes orgânicos e/ou funcionalizados, podendo gerar poros de até 10nm em sua estrutura, dimensão ainda não relatada pela literatura (GARCÍA e SANCHEZ, 2014).

O Mg-MOF-74 é um dos melhores adsorventes para CO₂ e separação de gases a baixas pressões, o que os tornam eficientes para aplicação como sensores de gases. No entanto, sua característica ácida sugere caráter hidrofílico. Moléculas de água possuem caráter básico superior ao CO₂, logo os sítios metálicos quando expostos a umidade, por exemplo, serão preferencialmente ocupados por moléculas de água (PENTYALA et al, 2014), o que neste caso apresenta-se como desvantagem do material.

4.4 MEMBRANAS DE MATRIZ MISTA – MMM

O processo de separação por membranas é um método com custo energético viável, uma vez que não envolve qualquer transformação de fase, além disso, os equipamentos necessários são simples, fáceis de operar, controlar e ampliar (VENNA e CARREON, 2015).

As membranas poliméricas são limitadas quanto à permeabilidade, seletividade e baixo custo, já as membranas inorgânicas são caras, frágeis e de difícil escalonamento. Assim, membranas de matrizes mistas (MMMs) com características híbridas de materiais poliméricos e inorgânicos foram desenvolvidas como alternativa para superar essas limitações. São consideradas membranas inorgânicas incorporadas a uma matriz polimérica (SHAHID, 2015), e ditas heterogêneas. Elas agregam as vantagens de cada material que a compõem, como: alta seletividade das cargas dispersas, propriedades mecânicas e vantagem econômica, sendo essa relativa ao baixo custo dos polímeros (OLIVEIRA, 2012).

Neste tipo de membrana é aconselhável que as partículas inorgânicas estejam bem ligadas ao polímero evitando espaços vazios, e conseqüentemente não reduzam a seletividade.

Vários materiais inorgânicos podem ser adicionados às membranas poliméricas, e estas utilizadas no processo de captura de CO₂. Partículas capazes de melhorar a separação ou aumentar o volume livre das membranas facilitando a permeação (OLIVEIRA, 2012). Dentre eles encontram-se os zeólitos, carbono ativado, MOFs, e outros (REZAKAZEMI et al, 2014). A finalidade destes materiais é melhorar a permeabilidade e seletividade, restringindo de forma eficaz as alterações

do polímero a elevadas pressões parciais de CO_2 , suprimindo a possibilidade de plastificação.

O conceito de unir dois ou mais materiais diferentes com propriedades distintas surgiu em 1970 com o trabalho de Paul e Kemp, sendo considerado pioneiro na síntese de MMMs para a separação de gases. Foi incorporado o zeolito 5A em matriz polimérica de polidimetilsiloxano (PDMS). A adição, mesmo que em pequenas quantidades, destas peneiras moleculares na matriz polimérica significou um aumento na seletividade, para separação de CO_2/CH_4 (REZAKAZEMI et al, 2014).

Incorporar partículas sólidas na membrana pode ocasionar três efeitos sobre as permeabilidades: as partículas podem atuar como peneiras moleculares que alteram as permeabilidades, elas podem perturbar a estrutura polimérica aumentando a permeabilidade, ou elas podem atuar como barreira reduzindo a permeabilidade (POWELL e QIAO, 2006). Assim, o preparo das MMMs requer uma técnica adequada e que proporcione a formação de um produto com forte interação entre seus componentes, evitando a formação de espaços entre as fases orgânica e inorgânica.

Existem diversos tipos de materiais capazes de compor uma matriz polimérica para gerar uma MMM. No entanto, os MOFs (“Metal Organic Frameworks”) vêm atraindo a atenção de pesquisadores por ser um material cristalino microporoso e que reúne propriedades altamente desejáveis para a separação de gases como CO_2 .

Membranas poliméricas de PDMS (poli(dimetilsiloxano)) vêm sendo utilizadas na separação de gases mais leves como nitrogênio, e na recuperação de hidrocarbonetos pesados da corrente de gás natural. O PDMS apresenta matriz polimérica com elevada mobilidade, sendo que o processo de solubilização do gás sobrepõe ao de difusão, facilitando a permeação do CO_2 em relação ao CH_4 (AMBROSI, 2012). Já MMM utilizando MOFs e PDMS como matriz polimérica, demonstra boa interação entre ambos, devido a grande flexibilidade da cadeia polimérica. Isso faz com que a separação de gases seja aumentada com a incorporação do MOF ao polímero (VENNA e CARREON, 2015).

MMMs com MOFs vislumbram uma nova área de pesquisa com poucos relatos disponíveis. Relatos de MMM composta de poliacetato de vinila (PVAc) e MOF composto de cobre e de ácido tereftálico (TPA-Cu), exibiram resultados de seletividade de CO_2/N_2 , na ordem de ~35 para 15% CuTPA-PVAc, sendo que para

a membrana PVAc pura foi ~32. Já a MMM de 50% ZIF-8 / Matrimid®, para seletividade de CO₂/CH₄, foi de ~124, sendo que para Matrimid® puro foi de ~43 (LI et al, 2011).

Bae e Long (2013) sintetizaram membranas de matrizes mista a partir do Mg-MOF-74, e PDMS (polidimetilsiloxano), XLPEO (óxido de polietileno reticulado) e PI (poli-imida). Eles focaram os estudos para a remoção de CO₂ dos gases de combustão, e observaram melhorias significativas na permeabilidade de CO₂ e na seletividade de CO₂/N₂, em comparação às membranas isentas do MOF. Semelhante ao presente trabalho, os resultados servirão de base para a análise daqueles obtidos com os testes de permeação de gases nas MMM-MOF74.

Segundo Shahid (2015), diversos polímeros têm sido investigados para a separação de gases, como policarbonato (PC), acetato de celulose (AC), polímidas (PI) e polissulfonas (PSF). Na Tabela 7 encontram-se listados alguns dos polímeros mais utilizados na formação de membranas para permeação de gases.

Tabela 7: Relação dos principais polímeros utilizados industrialmente na formação de membranas para permeação de gases (Extraído de OLIVEIRA, 2012).

POLÍMEROS ELASTOMÉRICOS	POLÍMEROS VÍTREOS
Poli-dimetilsiloxano (PDMS)	Acetato de celulose (AC)
	Poliperfluordioxol
	Policarbonatos (PC)
Copolímeros de óxido de etileno/óxido de propileno - amida	Polímidas (PI)
	Polissulfona (PSF)
	Poli(óxido de fenileno) (PPO)

Os polímeros elastoméricos possuem elevada permeabilidade e sua seletividade é influenciada pela diferença de condensabilidade das espécies gasosas. Nos polímeros vítreos, a permeabilidade está relacionada com o diâmetro molecular, quanto menor, mais permeável, já a seletividade está relacionada dimensão molecular (OLIVEIRA, 2012).

As polímidas (PI) são sintetizadas a partir de um monômero dianidro e uma diamina, sendo obtida com grande variedade em virtude da mesma variedade de monômeros existentes. Estas possuem excelentes propriedades de separação de

CO₂/CH₄, suportam altas pressões em virtude de suas propriedades mecânicas, porém são suscetíveis a plastificação, o que reduz o processo de separação e a seletividade consequentemente (AMBROSI, 2012).

4.4.1 Poliuretano

Os poliuretanos fazem parte de um grupo de polímeros com extensa variabilidade de estruturas, devido à flexibilidade na combinação de seus componentes (AMROLLAHI et al, 2011), e compostos pelo grupo uretano. Na Figura 20 encontra-se ilustrada o esquema de formação do poliuretano.

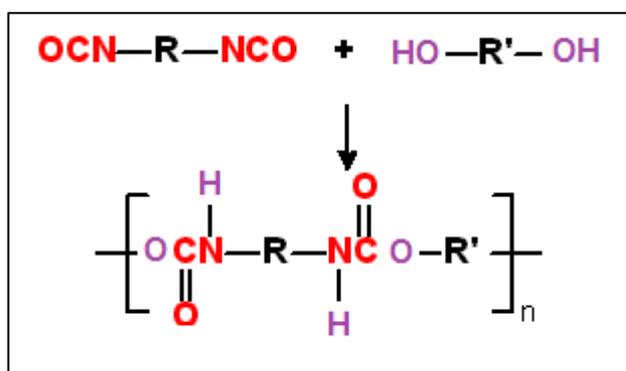


Figura 20: Esquema de formação do poliuretano (Extraído de RIBEIRO, 2012).

Os poliuretanos são formados pela reação de poliisocianatos com compostos hidroxilados (poliol), formando blocos intermediários denominados pré-polímeros. A estes podem ser adicionados dióis, trióis ou diaminas de baixa massa molar com a função de expandir a cadeia. Logo, manipulando estes componentes é possível controlar a estrutura e gerar polímeros com propriedades bastante específicas (OLIVEIRA, 2012).

A morfologia do poliuretano pode ser afetada pela segregação das fases que compõem a cadeia do polímero. As cadeias de poliuretano são compostas de segmentos “flexíveis” e “rígidos” que influenciam suas propriedades térmicas e mecânicas. As mesmas podem ser ajustadas através de duas estratégias, modificando seus blocos construtores básicos: o poliéter ou poliéster, o diisocianato, e o extensor de cadeia, ou introduzindo componentes inorgânicos em sua matriz. Pequenas quantidades de carga são suficientes para agregar incrementos

satisfatórios as suas propriedades, reduzindo custo e o peso dos produtos finais. (AYRES E ORÉFICE, 2007).

Uma área de aplicação que vêm se destacando para esses materiais é a de separação de gases, mediante a formação da membrana polimérica. A permeação de gases em materiais não-porosos, como polímeros, está ganhando importância tecnológica em aplicações industriais. O poliuretano vem sendo estudado, principalmente, para separar misturas de gases, como CO₂ e N₂, podendo ser utilizadas na captura de CO₂ do petróleo, remoção de He do gás natural e recuperação de H₂ das plantas de amônia, por exemplo. As principais propriedades requeridas pelas membranas para separação de gases são alta capacidade de permeação, estabilidade térmica, resistência química e resistência mecânica. Diante destas, os poliuretanos se enquadram como bons pretendentes ao propósito devido ao seu bom desempenho a baixas temperaturas e à alta segregação das fases de sua cadeia. (COUTINHO et al, 2004)

O poliuretano elastomérico (utilizado no presente trabalho) possui elevada flexibilidade da cadeia, temperatura de transição vítrea abaixo da temperatura ambiente, logo boa permeabilidade (RIBEIRO, 2012). Além disso, interage fortemente com compostos aromáticos (RAMOS, 2012), o que nos leva a estimar um bom desempenho quanto à permeação e, conseqüentemente, a separação de gases, uma vez que a partícula formadora das MMMs provém de compostos aromáticos, Mg-MOF-74.

5 PARTE EXPERIMENTAL

5.1 REAGENTES E SOLVENTES

5.1.1 Mg-MOF-74

Para a síntese e ativação do Mg-MOF-74 foram utilizados os seguintes reagentes:

- Nitrato de magnésio hexaidratado, $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, *Sigma Aldrich*;
- Ácido 2,5-dihidroxi-1,4-benzenodicarboxílico ou ácido 2,5-dihidroxitereftálico (DHTA), $\text{C}_8\text{O}_6\text{H}_6$, *Sigma Aldrich*;
- N,N-dimetilformamida (DMF), $\text{C}_3\text{H}_7\text{NO}$, *Sigma Aldrich*;
- Etanol (EtOH), $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$, *Sigma Aldrich*;
- Água deionizada, H_2O ;
- Metanol, CH_3OH , *Sigma Aldrich*.

5.1.2 Membrana Polimérica

Para a preparação das membranas foram utilizados os seguintes reagentes:

- Poliuretano (PU), Basf;
- Tetraidrofurano (THF), $\text{C}_4\text{H}_8\text{O}$, Sigma Aldrich.

5.1.3 Membrana de Matriz Mista – MMM-MOF

Para a preparação da MMM-MOF foram utilizados os seguintes reagentes:

- Poliuretano (PU), Basf;
- Mg-MOF-74 (sintetizado no presente trabalho);
- Tetraidrofurano (THF), $\text{C}_4\text{H}_8\text{O}$, Sigma Aldrich.

5.2 METODOLOGIA DE SÍNTESE E ATIVAÇÃO DO MOF

5.2.1 Síntese do Mg-MOF-74

O procedimento adotado para a síntese do Mg-MOF-74 foi o método solvotérmico, descrito por Glover et al (2011), seguido de algumas modificações a fim de otimizar o processo. Como fonte de magnésio foi utilizado nitrato de magnésio hexaidratado e como fonte de ligante orgânico, o ácido 2,5-dihidroxitereftálico. A fórmula molecular do Mg-MOF-74 é $Mg_2(C_8O_6H_8)$.

Foram pesados 1,9 mmol do nitrato de magnésio e 0,6 mmol do ácido dihidroxitereftálico e dissolvidos, em banho de ultrassom, na seguinte mistura de solventes: 45 mL de DMF, 3 mL de EtOH e 3 mL de H₂O deionizada, perfazendo a proporção de 15:1:1 em volume, respectivamente. A solução foi acondicionada em autoclave revestida com copo de teflon, com capacidade de 125 mL, e aquecida a 125°C durante 21 horas. Após atingir a temperatura ambiente o produto foi retirado com auxílio de aproximadamente 50 mL de metanol, retido por filtração e acondicionado a temperatura ambiente.

Foram realizadas sínteses com base nas seguintes modificações: proporção molar metal:ligante de 2:1 e tempo reacional de 26 horas.

5.2.2 Ativação do Mg-MOF-74

O processo de ativação do Mg-MOF-74 consiste no seu aquecimento a 250°C por 6 horas, sob vácuo (1 atm), de acordo com Glover et al (2011). Porém, a fim de que o produto mantivesse sua cristalinidade e reduzisse o teor de impurezas foram realizadas variações nesta etapa.

Sendo assim, a imersão foi testada de duas maneiras. Uma com metanol apenas, e outra com a mistura de metanol com DMF, na proporção 1:1. Ambas mantidas em refluxo, por sete dias, a temperatura ambiente com trocas diárias.

Além da variação do solvente, foram realizadas variações na temperatura e tempo de aquecimento, como: 180°C por 6 horas, 150°C por 6 horas, 130°C por 4 horas, e 140°C por 3 horas, sob vácuo (1 atm).

Os resultados foram acompanhados por análises de difração de raios-X, sendo adotado como procedimento padrão o aquecimento a 140°C por 3 horas, sob vácuo (1atm).

5.3 METODOLOGIA DE SÍNTESE DAS MEMBRANAS

5.3.1 Síntese da Membrana de Poliuretano (PU)

O preparo das membranas poliméricas foi realizado segundo relatado por Zornoza et al (2013), utilizando poliuretano (PU) como polímero e tetraidrofurano (THF) como solvente. Foram sintetizadas membranas de 10 e 12% em composição de polímero, considerando 30 gramas de solução. A ilustração do procedimento adotado para o preparo da membrana poliuretano é mostrado na Figura 21.

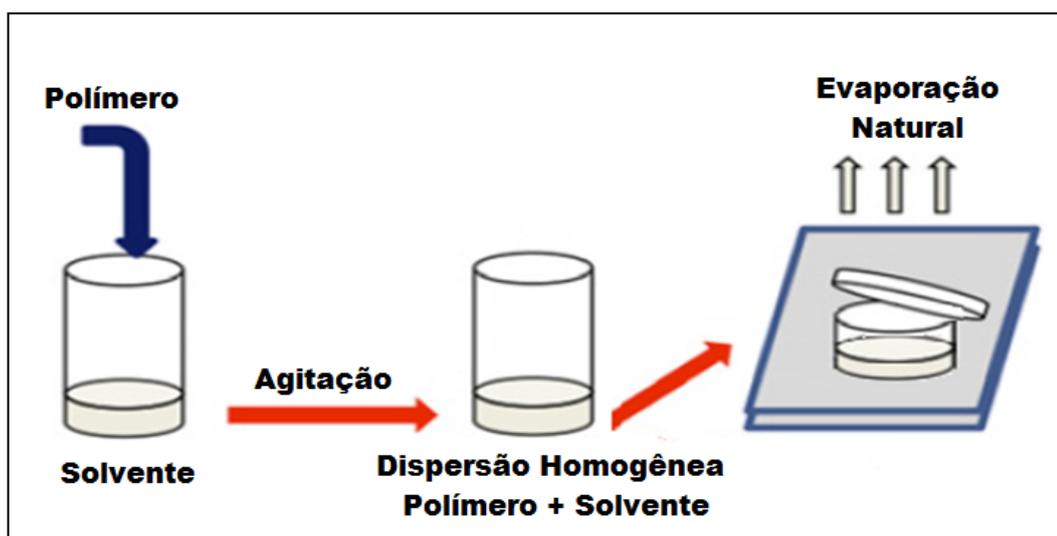


Figura 21: Ilustração do procedimento de preparo da membrana (Adaptado de Zornoza et al, 2013).

O polímero e o solvente foram pesados, colocados em frasco lacrado e submetidos à agitação magnética por 12 horas aproximadamente, a temperatura ambiente. Após total solubilização do PU, a solução foi vertida em uma placa de teflon de 12 centímetros, levemente tampada para favorecer a volatilização do solvente de maneira branda, evitando bolhas na membrana. Foi levada à capela para secar a temperatura ambiente.

O processo de evaporação de solvente dura em média 24 horas, porém, é perceptível quando a membrana atinge sua fase final, pois a mesma se desprende facilmente do recipiente. Foi, então, retirada da placa, identificada e armazenada a condição ambiente.

5.3.2 Síntese da Membrana de Matriz Mista (MMM-MOF-74)

O preparo das membranas de matrizes mistas foi realizado segundo relatado por Zornoza et al (2013), utilizando poliuretano (PU) como polímero e tetraidrofurano (THF) como solvente. Foram sintetizadas membranas com composições de 10%PU e 10%MOF, 10%PU e 28%MOF e 12% PU e 28%MOF, e considerando 30 gramas de solução. Foi utilizado o Mg-MOF-74 das sínteses 8 e 9, devido a maior quantidade obtida.

A Ilustração, apresentada na Figura 22, esquematiza o procedimento adotado para o preparo da MMM-MOF-74.

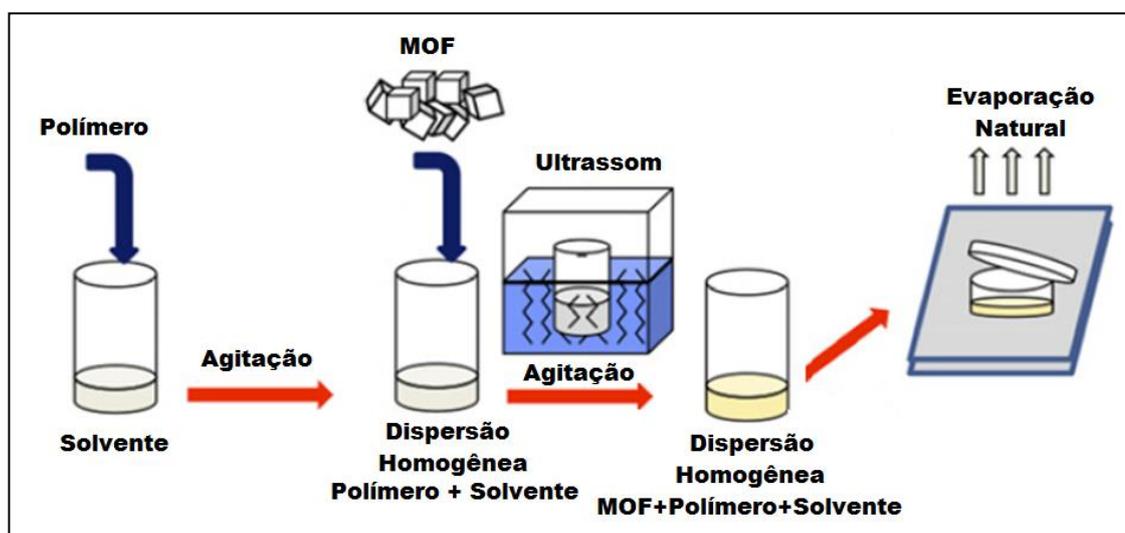


Figura 22: Ilustração do procedimento de preparo da MMM-MOF (Adaptado de Zornoza et al, 2013).

O polímero e o solvente foram pesados, colocados em um frasco lacrado e submetidos à agitação magnética durante 12 horas, a temperatura ambiente. Após total solubilização do polímero, foi adicionado o MOF e a mistura levada ao banho ultrassônico com frequência de 60 Hz por aproximadamente 30 minutos, retornando a agitação magnética por mais 12 horas para completar a dispersão. Ao final, a solução resultante foi vertida em uma placa de teflon de 12 centímetros, levemente

tampada para aguardar a evaporação do solvente. Foi levada à capela para secar a temperatura ambiente. Analogamente, a membrana mista foi removida após ter se desprendido da placa de teflon.

5.4 CARACTERIZAÇÃO

5.4.1 Difração de Raios – X de pó

Os materiais foram caracterizados por difração de raios X pelo método de pó, a temperatura ambiente, em um difratômetro Rigaku modelo Ultima IV na faixa 2θ entre 5 a 50° . A velocidade de varredura foi de $0,05^\circ 2\theta \text{ min}^{-1}$, utilizando como fonte de radiação Cu, com filtro kbeta de Ni. Estas análises foram realizadas no laboratório de tecnologia de hidrogênio da EQ/UFRJ.

5.4.2 Espectrometria de Absorção na Região do Infravermelho

Os espectros no infravermelho foram obtidos para o Mg-MOF-74, através de pastilhas de KBr (0,5% m/m) contendo a amostra, 16 varreduras com resolução de $4,00 \text{ cm}^{-1}$ na região de 4000 a 400 cm^{-1} . A análise foi realizada no laboratório do grupo LACQUA – IQ/UFRJ em um espectrofotômetro Nicolet 6700 FT-IR.

Os espectros no infravermelho foram obtidos para as membranas poliméricas e de matriz mista, utilizando refletância total atenuada (ATR), 16 varreduras com resolução de $4,00 \text{ cm}^{-1}$ na região de 4000 a 600 cm^{-1} . A análise foi realizada no laboratório Multiusuários (LAB-628) do IQ/UFRJ em um espectrofotômetro Nicolet 6700 FT-IR.

5.4.3 Análise Termogravimétrica

A análise termogravimétrica foi conduzida em termoanalisador com detector TGA – 50, Shimadzu, no qual aproximadamente 10 mg de amostra foram aquecidas em cadinho de platina sob atmosfera de nitrogênio a taxa de 30 mL min^{-1} e variação de temperatura de 5°C a 600°C , com taxa de elevação de temperatura de 5°C min^{-1} .

5.4.4 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

Foi utilizado o microscópio eletrônico de transmissão, modelo G2-20-FEI 2006. As amostras (cerca de 10 mg) foram colocadas sobre o compartimento de análise e submetidas ao processo de metalização com ouro. Para análise da seção transversal, no caso das membranas, as amostras foram submetidas ao processo de fratura criogênica, com nitrogênio líquido, e em seguida metalizadas com uma fina camada de ouro. As análises foram realizadas no Laboratório de Microscopia do PAM-Membranas da COPPE/UFRJ.

5.4.5 Espectrometria de Energia Dispersiva de Raios-X (EDS)

Em conjunto com a análise de MEV foram realizadas análises por espectrometria de energia dispersa de raios-X (EDS), no MOF e nas MMM-MOF-74.

Utilizando o sistema Noran, *System Six*, fabricante Thermo. Realizado no Laboratório Multiusuário de Microscopia Eletrônica da Engenharia Metalúrgica da COPPE/UFRJ.

5.4.6 Sorção de Gases

Os testes de sorção de gases, CO₂ e metano, foram realizados na unidade de adsorção de gases IMI (*Intelligent Manometric Instrument*) – Hiden Isochema do grupo LACQUA - IQ/UFRJ. As medidas manométricas de sorção de gás realizadas pelo sistema IMI são baseadas na diferença de pressão entre o volume de dosagem, V1 (volume fixo) e o volume do reator contendo a amostra, V2. A Figura 23 mostra o esquema do sistema manométrico de adsorção de gases – IMI.

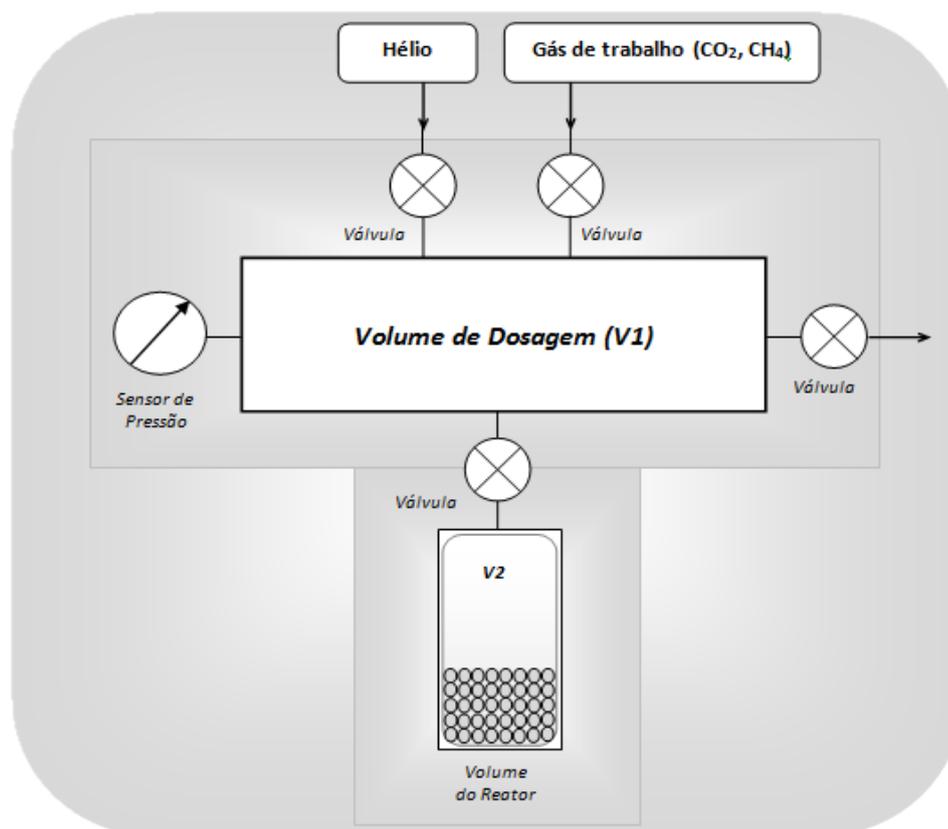


Figura 23: Esquema do sistema de sorção de gases, IMI (COSTA, 2014. Adaptado do Manual operacional IMI Hiden Isochema).

O número de moles de gás, n , no sistema de adsorção IMI, de volume V , é dado pela lei dos gases reais:

$$n = \frac{pV}{ZRT} \quad (\text{Equação 3})$$

Durante um ensaio de sorção, uma alíquota de gás é fornecida a partir do volume de dosagem, $V1$, para o reator, $V2$, através da abertura de uma válvula de separação. Na ausência de adsorção, a queda instantânea da pressão inicial, p_1 , à pressão final, p_2 , é dada pelo seguinte balanço molar:

$$\frac{p_1 V_1}{ZRT} = \frac{p_2 (V_1 + V_2)}{ZRT} \quad (\text{Equação 4})$$

A queda de pressão além p_2 indica que a adsorção ocorreu. A quantidade de gás adsorvido, Δn , é calculada a partir da pressão de equilíbrio final, p_3 .

$$\Delta n = \frac{p_1 V_1}{ZRT} - \frac{p_3 (V_1 + V_2)}{ZRT} \quad (\text{Equação 5})$$

5.4.7 Permeabilidade e Seletividade das Membranas

As análises de permeabilidade e seletividade de CO_2 das membranas de PU e das MMM-MOF-74 foram realizadas no equipamento de sistema de permeação de gases. Realizado no laboratório do PAM-Membranas da COPPE/UFRJ.

As propriedades de transporte das membranas foram analisadas através de testes de permeação ao nitrogênio e gás carbônico, ambos com alto grau de pureza. Os experimentos de permeabilidade foram realizados em uma unidade de permeação de gases, conforme ilustrado na Figura 24.

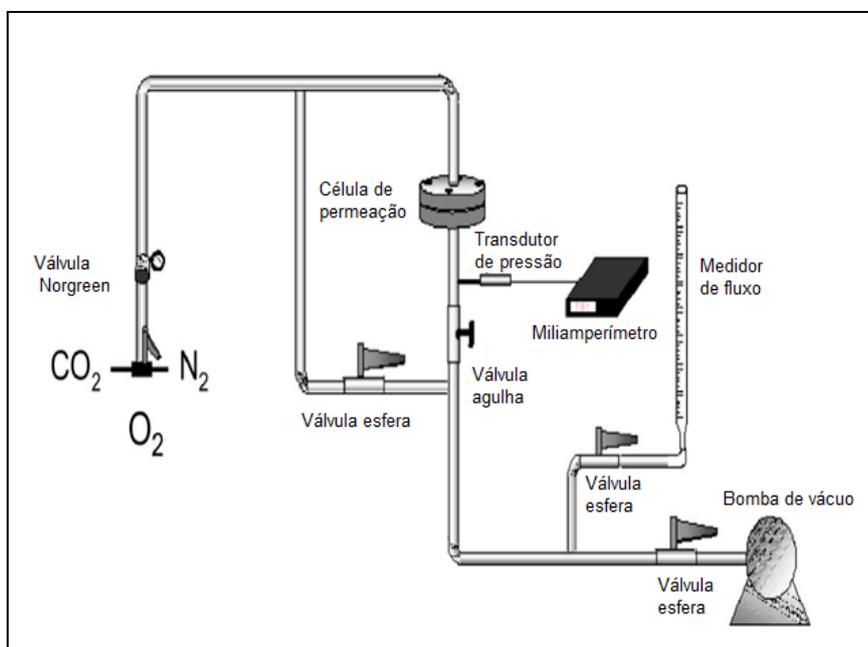


Figura 24: Esquema do sistema de permeação de gases (Adaptado de OLIVEIRA, 2012).

Nesta unidade, a membrana é colocada na célula de permeação, com área de permeação equivalente a $7,07\text{cm}^2$, e permanece totalmente fechada. Uma vez no sistema, a membrana é submetida à permeação do gás de interesse, que se encontra puro, no caso do presente trabalho, CO_2 e N_2 , e a pressão de 4 bar. A diferença de pressão na região do permeado é monitorada com um transdutor de pressão e armazenado os dados de corrente elétrica em um sistema de aquisição de dados chamado de IQLogger Vm-40, que envia os dados para o programa Logchart. Esses dados são convertidos em pressão por meio de uma curva de calibração do sistema. A Figura 25 mostra a foto do sistema de permeação de gases do laboratório do PAM-Membranas da COPPE/UFRJ.



Figura 25: Foto do sistema de permeação de gases (Fonte: PAM-Membranas).

A Equação 6 representa como pode ser calculada a permeabilidade de uma membrana, considerando as condições padrão de temperatura e pressão.

$$P = \frac{ql}{A(p_1 - p_2)} \quad (\text{Equação 6})$$

Onde:

- P = permeabilidade da membrana expressa em *Barrer*;
- q = vazão de permeado que passa através da membrana (cm^3/s);
- l = espessura da membrana (cm);
- p_1 e p_2 = pressões absolutas da alimentação e do permeado, respectivamente (cm de Hg);
- A = área efetiva da membrana (cm^2).

As unidades mais utilizadas para a permeabilidade são GPU (“*Gas Permeation Unit*”), equivalente a $10^6 \text{ cm}^3(\text{CNTP}).\text{cm}^{-2}.\text{s}^{-1}.\text{cm Hg}^{-1}$) e *Barrer* (correspondente a $10^{-10} \text{ cm}^3 (\text{CNTP}).\text{cm}.\text{cm}^{-2}.\text{s}^{-1}.\text{cmHg}^{-1}$), que convertida para a unidade SI ($\text{mols}^{-1}\text{m}^{-1}\text{Pa}^{-1}$) é igual a $3,35 \times 10^{-16} \text{ mol.m}^{-1}.\text{Pa}^{-1}.\text{s}^{-1}$.

Já a Equação 7 representa como pode ser calculada a seletividade ideal ($\alpha_{A/B}$) das membranas para separação de gases a partir das permeabilidades de cada gás puro.

$$\alpha_{A/B} = \frac{P_A}{P_B} \quad (\text{Equação 7})$$

6 RESULTADOS E DISCUSSÃO

6.1 Mg-MOF-74

6.1.1 Síntese do Mg-MOF-74

Foram realizadas vinte e uma sínteses com variações e adaptações na metodologia a fim de obter um material mais cristalino, com menor teor de impurezas possível e, portanto, mais eficiente ao processo de captura de CO₂.

Na Tabela 8 segue o resumo das sínteses realizadas com as respectivas condições.

Tabela 8: Quadro resumo das condições de sínteses realizadas para a obtenção do Mg-MOF-74.

Síntese	Razão Molar (metal:ligante)	Solventes (mL) DMF:H ₂ O:EtOH	Temperatura (°C)	Tempo (horas)
1, 2	3:1	45;3;3	125	21
3	3:1	45;3;3	125	21
4	3:1	7,5;0,5;0,5	125	21
5	3:1	X;3;3	125	21
6 "scale up"	3:1	135;9;9	125	21
7	3:1	15;1;1	125	21
8,9	3:1	45;3;3	125	21
10	3:1	45;3;3	125	21
11, 12	3:1	45;3;3	125	21
13 "scale up"	3:1	405;27;27	125	21
14 a 19	3:1	45;3;3	125	21
20 "scale up"	2:1	300;20;20	125	26
21 "scale up"	2:1	300;20;20	125	32

A fim de caracterizar os materiais obtidos, foram realizados ensaios de difração de raio-X de pó logo após a síntese. Na Figura 26 encontram-se todos os difratogramas gerados através dos ensaios.

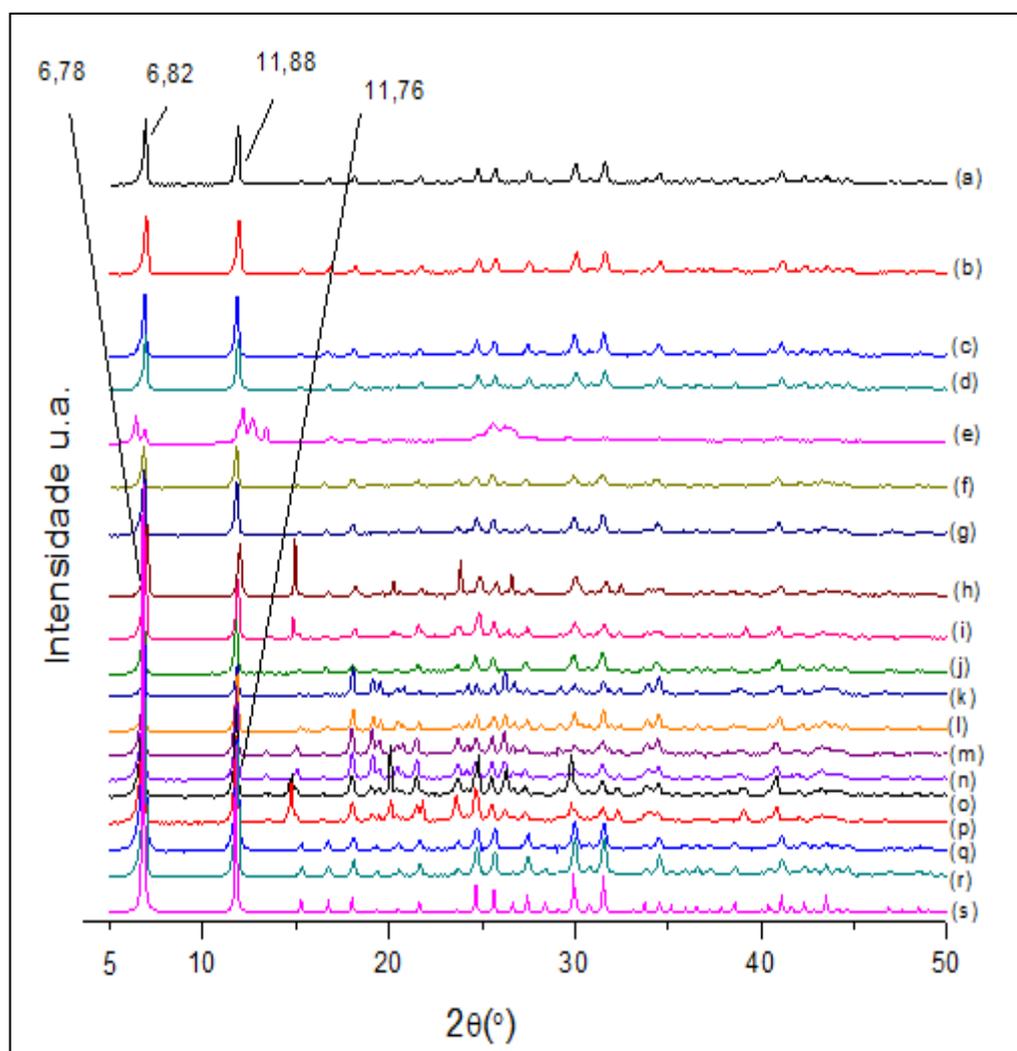


Figura 26: Difratogramas de raios-X de pó do Mg-MOF-74: (a) síntese 1, (b) síntese 2, (c) síntese 3, (d) síntese 6, (e) síntese 7, (f) sínteses 8 e 9, (g) síntese 10, (h) síntese 11, (i) síntese 12, (j) síntese 13, (k) síntese 14, (l) síntese 15, (m) síntese 16, (n) síntese 17, (o) síntese 18, (p) síntese 19, (q) síntese 20, (r) síntese 21, (s) Padrão da base CSD.

As sínteses de número 4 e 5 foram mal sucedidas por não terem apresentado precipitado. Na síntese de número 7 houve formação de precipitado, porém não foi caracterizado como Mg-MOF-74, pois está discordante do padrão como pode ser observado na Figura 30. Possivelmente estas sínteses sofreram a influência do volume de solventes utilizados, uma vez que tiveram como objetivo a redução dos solventes, mais especificamente do DMF.

Na Tabela 9 encontram-se listadas algumas sínteses e suas respectivas condicionantes, selecionadas de acordo com o desempenho obtido.

Tabela 9: Condições de síntese e ativação do Mg-MOF-74.

Síntese		sint 2	sint 6	Sint 8, 9	sint 20
Metal: Mg(NO ₃) ₂ .6H ₂ O(mmol)		1,90	4,50	15,2	6,00
Ligante: Ácido 2,5-dihidroxitereftálico (mmol)		0,60	1,50	4,8	3,00
Solvente (mL)	DMF	45	135	360	225
	H ₂ O	3	9	24	15
	EtOH	3	9	24	15
Tempo (h)		21	21	21	26
Temperatura (°C)		125	125	125	125
Ativação		Imersão MetOH 250°C/6h	Refluxo MetOH 140°C/3h	Refluxo DMF/MetOH 140°C/3h	Refluxo MetOH 140°C/3h
Rendimento Bruto (%)		76,81	84,71	90,30	90,07

Dentre as sínteses da Tabela 8, a síntese 2 foi reproduzida conforme a literatura (GLOVER et al, 2011), e as demais com modificações na escala e ativação, sendo a modificação do processo de ativação justificado adiante conforme otimização da metodologia.

Os percentuais de rendimento bruto foram calculados a partir do MOF após a síntese, e seco a temperatura ambiente. Alguns dos rendimentos foram superiores aos relatados por Nijem et al (2010), que realizou a síntese com proporção molar metal:ligante, 2:1, e uma mistura de solventes diferenciada (1,4-epóxibutano ou THF, solução de hidróxido de sódio 1 molar (1M) e água destilada), obtendo rendimento de 83%.

O Mg-MOF-74 apresenta-se como um pó de coloração amarela, logo após a síntese e seguido de filtração. Esta descrição está de acordo com o relatado por Bao et al (2011). Na Figura 27 são apresentadas as imagens do produto obtido na síntese (Figura 27a), e o produto após filtração (Figura 27b).

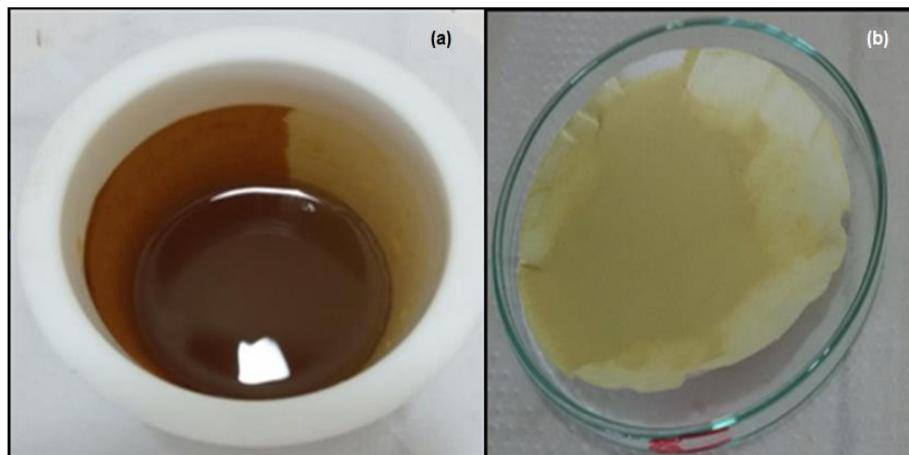


Figura 27: Imagem do Mg-MOF-74 (a) e após filtração (b).

6.1.2 Ativação do Mg-MOF-74

O processo de ativação do Mg-MOF-74 foi realizado com aquecimento a 250°C por 6 horas, sob vácuo (1 atm), conforme Glover et al (2011). No entanto, foi observada a mudança de cor do material com perda de cristalinidade, confirmada pela análise de difração de raios-X de pó. Assim, foram realizadas as seguintes variações de temperatura e tempo de exposição: 180°C por 6 horas, 150°C por 6 horas, 140°C por 3 horas, e 130°C por 4 horas, sob vácuo (1 atm).

Para auxiliar no processo de ativação e corroborar com a remoção de impureza nos poros do material, foram realizadas modificações no processo de imersão em solvente, uma vez não informada nos trabalhos relatados. Sendo assim, o material obtido após a síntese foi imerso em solvente e colocado em refluxo à temperatura ambiente, por sete dias com trocas diárias do solvente, Foi utilizado somente metanol como solvente e também uma mistura de 1:1 de metanol e DMF.

As amostras foram analisadas por difração de raios-X de pó, julgando o aquecimento de 140°C por 3 horas e sob vácuo (1atm), àquele capaz desobstruir os poros mais efetivamente, sem acarretar na perda de cristalinidade do material, independente das opções de solventes utilizados.

6.2 CARACTERIZAÇÃO DO Mg-MOF-74

6.2.1 Difração de Raios-X

6.2.1.1 Síntese

Nas sínteses realizadas, foram identificadas a formação do Mg-MOF-74 através da comparação dos difratogramas de raios-X de pó, obtidos do material pós-síntese com o padrão do Mg-MOF-74 disponível na base de dados cristalográficos CSD (*Cambridge Structural Database*). Também é possível observar a presença dos picos característicos em torno de $6,7^\circ$ e $11,7^\circ$ (2θ), conforme relatado por Wu et al (2013).

A Figura 28 apresenta o difratograma de raios-X de pó das amostras de Mg-MOF-74 pós-síntese, das sínteses mencionadas na Tabela 9.

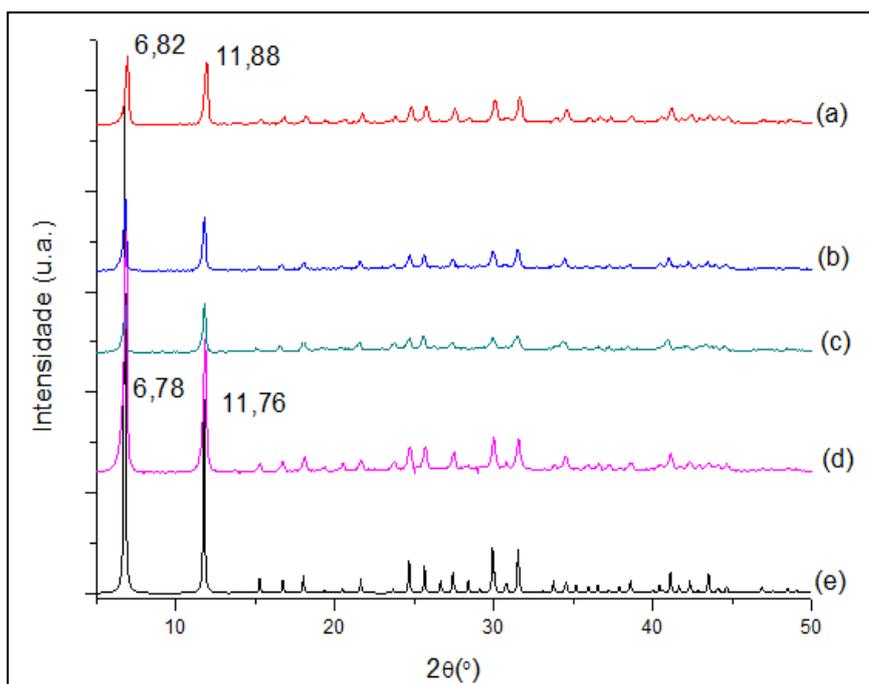


Figura 28: Difratogramas de raios-X de pó do Mg-MOF-74 pós-síntese, (a) síntese 2, (b) síntese 6, (c) síntese 8 e 9, (d) síntese 20 e (e) Padrão da base CSD.

É possível observar que os difratogramas de raios-X de todas as sínteses revelam a cristalinidade dos materiais obtidos em virtude dos picos finos e bem definidos. Apenas no difratograma da síntese 2 é possível observar o deslocamento, embora discreto, dos picos característicos do Mg-MOF-74, que são em torno de $6,7^\circ$ e $11,7^\circ$ (2θ), conforme literatura citada anteriormente.

Além disso, verificamos que o aumento de escala, a proporção molar dos reagentes e o tempo reacional, não acarretaram prejuízos à estrutura dos materiais; ao contrário, apresentaram picos característicos das estruturas, concordantes com o padrão do Mg-MOF-74.

O difratograma da síntese 20, Figura 32d, revela uma intensidade dos picos em $6,78^\circ$ e $11,76^\circ$ (2θ), superior aos demais. Este material foi obtido a partir da proporção molar 2:1 dos reagentes, metal:ligante, e tempo reacional de 26 horas, diferentemente das demais. A influência do tempo reacional na síntese pode ser relacionada ao estudo de Haque e Jhung (2011), a respeito de um dos análogos da série, CPO-27-Zn, que observou o aumento da cristalinidade do MOF, através de difração de raios-X, conforme o aumento do tempo reacional.

Apesar dos difratogramas revelarem intensidades relativas dos picos menores que o padrão, verifica-se que o desempenho da metodologia de síntese foi satisfatório, e que as modificações, quanto à proporção molar dos reagentes e tempo reacional, não foram capazes de comprometer a estrutura cristalina do material.

6.2.1.2 Ativação

Foi observada perda da cristalinidade do Mg-MOF-74 obtido na síntese 2 durante a ativação, quando desempenhada conforme a literatura. Portanto, no Mg-MOF-74 obtido na síntese 3, utilizada como teste, foram realizadas variações na temperatura e no tempo de ativação a fim de propor um padrão aplicado as demais.

A Figura 29 ilustra os resultados obtidos com a otimização do processo de ativação, realizado com aquecimento sob vácuo de 1 atm.

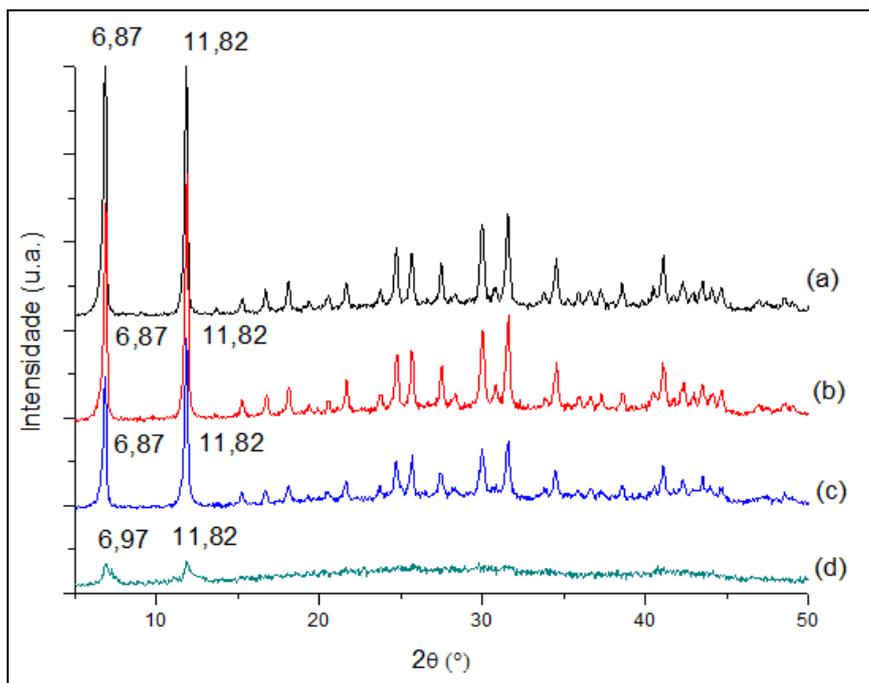


Figura 29: Difratoograma de raios-X de pó do Mg-MOF-74, (a) pós-síntese, (b) ativado 130°C/4h, (c) ativado 150°C/6h, (d) ativado 180°C/6h, sob vácuo de 1 atm.

Na Figura 29d é possível observar que a ativação por aquecimento do Mg-MOF-74, obtido na síntese 3, a 180°C por 6 horas, sob vácuo, promove a perda de cristalinidade da estrutura. Com o aquecimento a 150°C por 6 horas, Figura 29c, os picos característicos, em 6,87° e 11,82° (2θ), têm suas intensidades relativas reduzidas, porém, ainda se encontram presentes. Já com o aquecimento a 130°C por 4 horas, o difratograma revela que não houve deslocamento dos picos característicos em relação ao Mg-MOF-74 pós-síntese, Figura 29a, tendo porém uma ligeira redução do pico em 6,87° (2θ). Sendo assim e aliado às demais análises de caracterização da amostra, julgou-se mais acertado adotar o aquecimento de 140°C por 3 horas, sob vácuo de 1 atm, como condição para as demais sínteses.

Os difratogramas obtidos dos MOFs das sínteses descritas na Tabela 9 encontram-se ilustrados nas Figuras 30, 31 e 32.

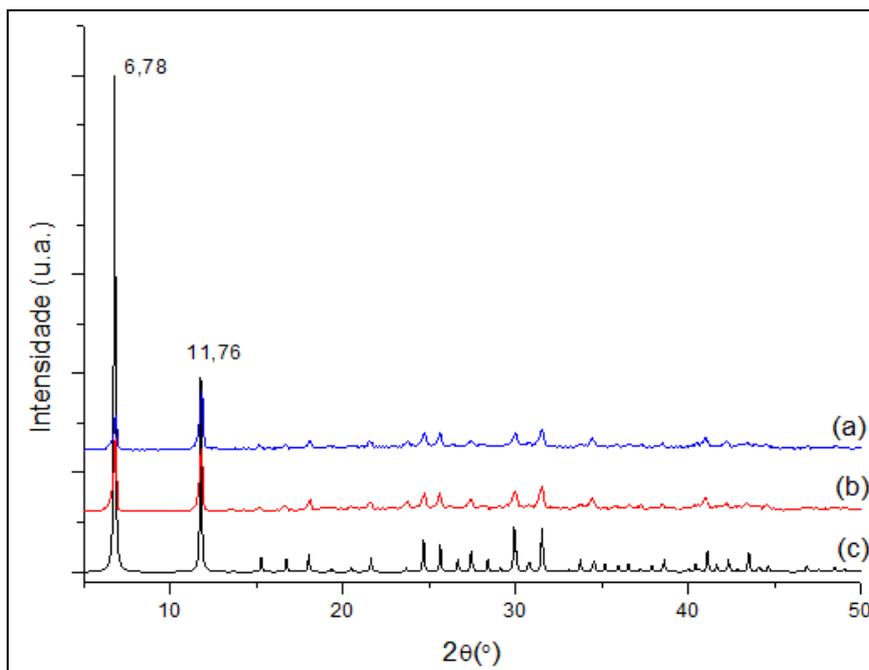


Figura 30: Difratoograma de raios-X de pó do Mg-MOF-74 da síntese 6, (a) ativado com metanol, 140°C/3h, (b) pós-síntese, (c) padrão da base CSD.

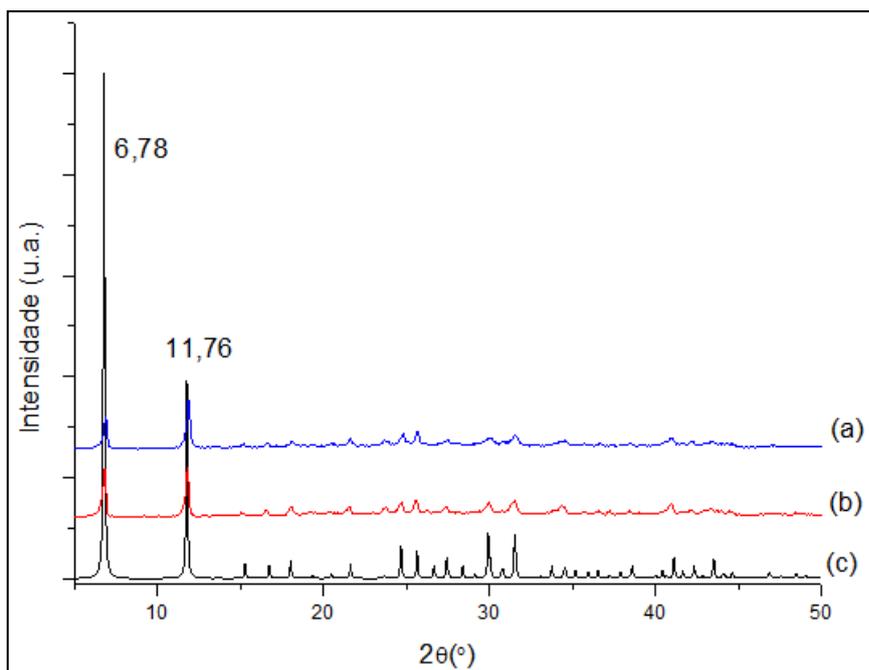


Figura 31 Difratoograma de raios-X de pó do Mg-MOF-74 da síntese 8 e 9, (a) ativado com DMF e metanol, 140°C/3h, (b) pós-síntese, (c) padrão da base CSD.

Nos difratogramas de raios-X de pó das Figuras 30 e 31, é possível perceber que embora metodologia de ativação distintas, não houve deslocamento dos picos característicos do Mg-MOF-74, 6,78° e 11,76° (2θ), do padrão em relação ao MOF pós-síntese. Contudo, se observa a redução da cristalinidade dos materiais ativados, em acentuado no MOF da síntese 6, Figura 30, que no da síntese 8 e 9, Figura 31.

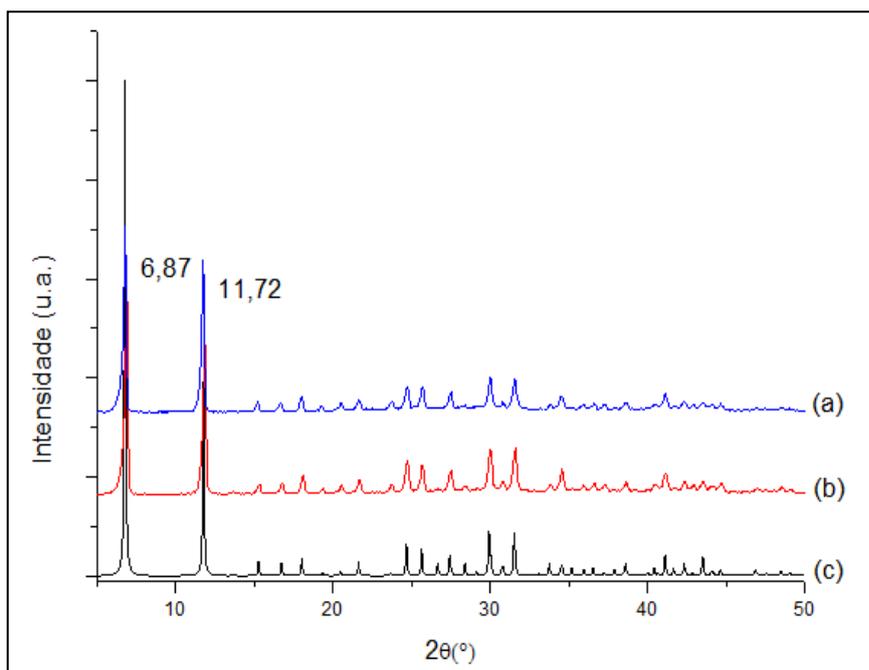


Figura 32: Difratograma de raios-X de pó do Mg-MOF-74 da síntese 20, (a) ativado com metanol, 140°C/3h, (b) pós-síntese, (c) padrão da base CSD.

No Mg-MOF-74 ativado da síntese 20, Figura 32a, os picos característicos encontram-se ligeiramente deslocados e com uma discreta redução das intensidades relativas, contudo foi possível manter a cristalinidade do material.

Dentre os três casos expostos é possível observar que a cristalinidade do Mg-MOF-74 obtido com a modificação do tempo de reação e proporção molar, metal:ligante, na síntese 20 foi superior as demais. Fato que vem a corroborar com o trabalho de Haque e Jung (2011), no qual estuda, dentre outras condicionantes, o aumento da cristalinidade proporcional ao tempo de reação.

O processo de ativação teve como objetivo a evacuação e desobstrução dos poros do MOF, o que pode acarretar no deslocamento dos picos característicos dentro da faixa 2θ (°). Esta etapa requer uma conduta bastante criteriosa, quanto à obtenção de um produto final com elevada porosidade e, portanto satisfatório ao processo de captura de CO₂.

Diante das variações na metodologia de síntese e ativação apresentadas, ainda não foi possível obter o resultado tão satisfatório quanto o esperado, cientes de que as condicionantes dos processos ainda precisam de melhorias e adequações quanto às possibilidades atuais. No entanto, as amostras foram utilizadas para obtenção de isotermas de adsorção de CO₂ e CH₄ e formação de membranas de matrizes mistas, a fim de avaliar o comportamento diante do processo de adsorção e captura de gases.

6.2.2 Espectroscopia na Região do Infravermelho

Foram obtidos espectros de absorção na região do infravermelho das amostras logo após a síntese, nos quais foi possível caracterizar a presença do Mg-MOF-74, através da presença das bandas relativas aos estiramentos das ligações do mesmo, corroborando com os respectivos difratogramas. Alguns destes encontram-se no anexo B.

Os espectros de absorção na região do infravermelho obtidos com o Mg-MOF-74 pós-síntese e ativado mostraram-se concordantes com o perfil dos espectros do Mg-MOF-74 exibidos na literatura por Wang et al (2015) e do seu análogo, CPO-27-Mn, por Yao et al (2014).

A Figura 33 mostra a caracterização do Mg-MOF-74 pós-síntese, obtido na síntese 20, através da técnica de espectrometria na região do infravermelho. Na síntese 20 foi utilizada a mesma metodologia de ativação da síntese 6, metanol e aquecimento a 140°C durante 3 horas, sob vácuo, que conseqüentemente observou-se um comportamento análogo, sendo portanto, analisado em um único espectro no presente trabalho.

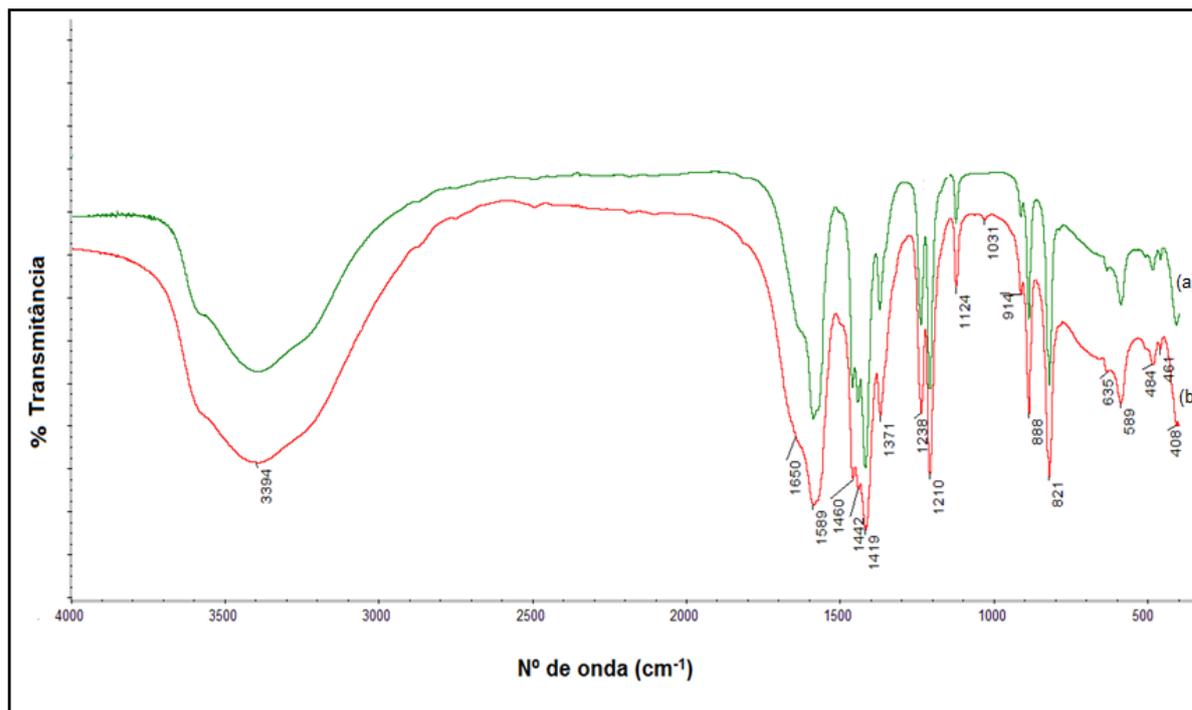


Figura 33: Espectros no infravermelho do Mg-MOF-74 (síntese 20), (a) pós-síntese e (b) ativado com metanol a 140°C por 3 horas e sob vácuo de 1 atm.

Na região 4000-400 cm^{-1} , foram observadas todas as bandas características do MOF-74, conforme descrito por Rowsell e Yaghi (2006), ao análogo Zn-MOF-74, e Valenzano et al (2012) ao análogo CPO-27-Ni.

Em $\sim 3400 \text{ cm}^{-1}$, é observada uma banda larga, que pode ser atribuída ao estiramento da ligação -OH, em decorrência das ligações hidrogênicas provenientes da interação intermolecular entre os solventes (SILVERSTEIN, 1994). É nesse número de onda, mais especificamente, que se atribui a presença de moléculas de água, o que vem a corroborar com a estrutura do Mg-MOF-74, uma vez que seu centro metálico possui ligação com uma molécula de água.

No intervalo de $\sim 3100 \text{ cm}^{-1}$ a $\sim 2800 \text{ cm}^{-1}$ são observadas bandas, que foram atribuídas às vibrações aromáticas e alifáticas do $\nu(\text{C-H})$ do ácido 2,5-dihidroxitereftálico.

A Figura 34 mostra os espectros de absorção na região de 4000-400 cm^{-1} do Mg-MOF-74 e do ligante orgânico, o ácido 2,5-dihidroxitereftálico.

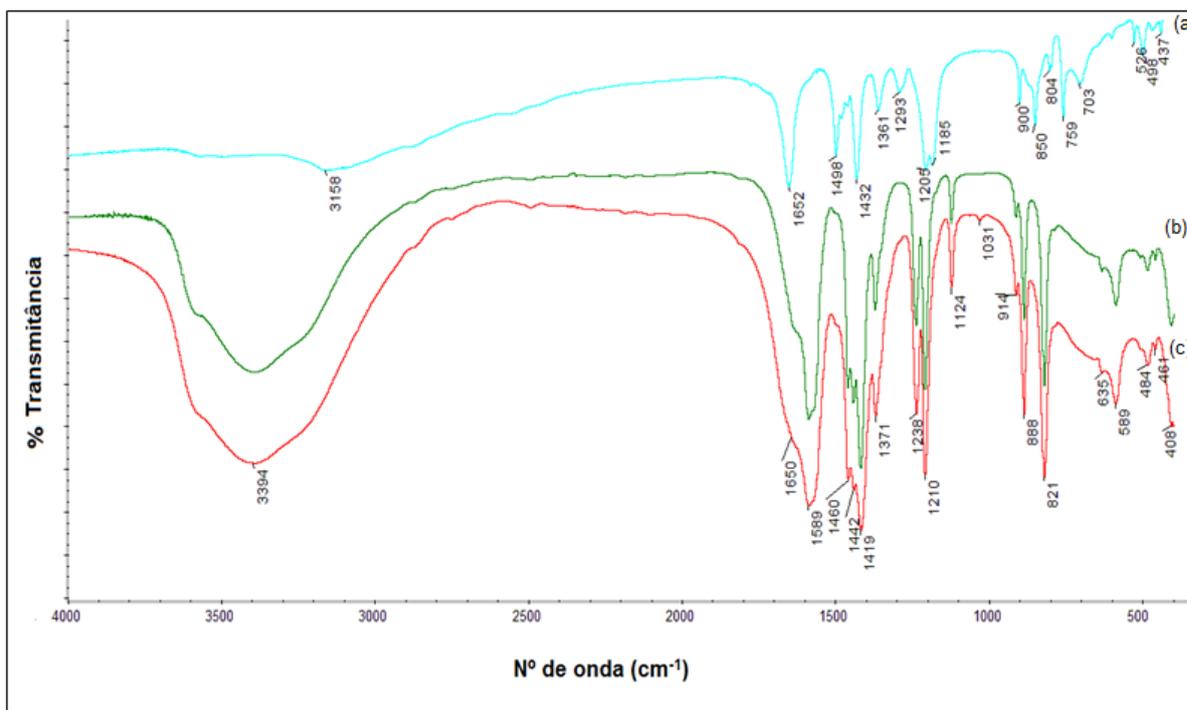


Figura 34: Espectros no infravermelho, (a) ácido 2,5-dihidroxitereftálico, e do Mg-MOF-74 (síntese 20), (b) pós-síntese e (c) ativado com metanol a 140°C por 3 horas e sob vácuo de 1 atm.

A região de 1800-400 cm^{-1} do espectro no infravermelho é característica de bandas relativas aos estiramentos, assimétrico ($\nu_{\text{as}}\text{COO}^-$) e simétrico ($\nu_{\text{s}}\text{COO}^-$) da ligação do grupo carboxilato, as quais podem ser observadas em $\sim 1460 \text{ cm}^{-1}$ e $\sim 1419 \text{ cm}^{-1}$, respectivamente (VALENZANO et al, 2012).

Em comparação aos estiramentos do mesmo grupo no espectro do ligante, $\nu_{\text{as}}\text{COO}^-$: 1498 cm^{-1} e $\nu_{\text{s}}\text{COO}^-$: 1432 cm^{-1} , é observada uma ligeira diminuição nos valores dos números de onda, o que justifica o metal e o ligante se coordenarem.

A Tabela 10 mostra os valores de números de onda relativos aos estiramentos do grupo carboxilato no ligante orgânico em comparação ao Mg-MOF-74 sintetizado no presente trabalho.

Tabela 10: Números de onda dos estiramentos da ligação do grupo carboxilato.

Ligante	Mg-MOF-74	Atribuição
$\sim 1498 \text{ cm}^{-1}$	$\sim 1460 \text{ cm}^{-1}$	$\nu_{\text{as}}\text{COO}^-$
$\sim 1432 \text{ cm}^{-1}$	$\sim 1419 \text{ cm}^{-1}$	$\nu_{\text{s}}\text{COO}^-$

Um ligante como o ácido 2,5-dihidroxitereftálico pode se coordenar ao metal de três formas possíveis: monodentado (I), bidentado ou quelato (II) e ponte (III). Os modos de coordenação de um ácido carboxílico são mostrados na Figura 35.

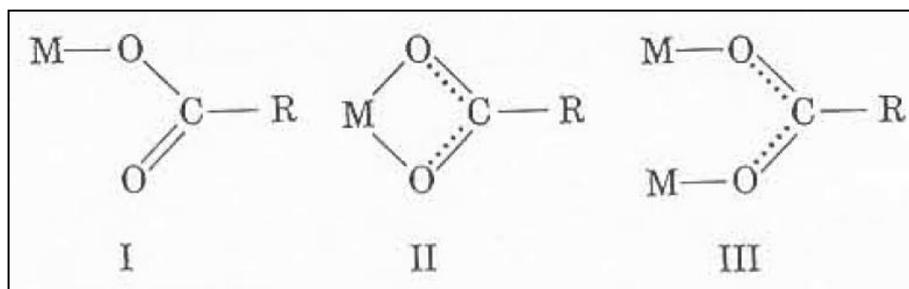


Figura 35: Modos de coordenação do ácido carboxílico (Nakamoto, 1986).

Na Tabela 11, encontram-se listados as classificações do modo de coordenação do carboxilato ao metal para os Mg-MOF-74 pós-síntese, deste trabalho.

Tabela 11: Classificação do modo de coordenação do carboxilato ao metal.

Composto	$\Delta\nu$ COO ⁻	Modo de Coordenação
Ligante	66 cm ⁻¹	Carboxilato iônico livre
Mg-MOF-74 pós-síntese	41 cm ⁻¹	Bidentado

O valor de $\Delta\nu$ COO⁻ encontrado é relativo ao carboxilato bidentado, ou seja, coordenado a dois centros metálicos diferentes, o que está de acordo com a estrutura do Mg-MOF-74.

As bandas em ~1650 cm⁻¹, ~1589 cm⁻¹ e ~484 cm⁻¹ foram atribuídas aos estiramentos relativos às vibrações do anel aromático, sendo os dois primeiros aos modos de alongamento e o subsequente a deformação do anel (VALENZANO et al, 2012). Porém, a primeira banda é sugestiva da sobreposição das bandas referentes aos estiramentos da ligação do grupamento carbonila do DMF, ainda presente no interior dos poros (SILVERSTEIN, 1994), e do ligante livre nos poros, conforme comparação entre os espectros.

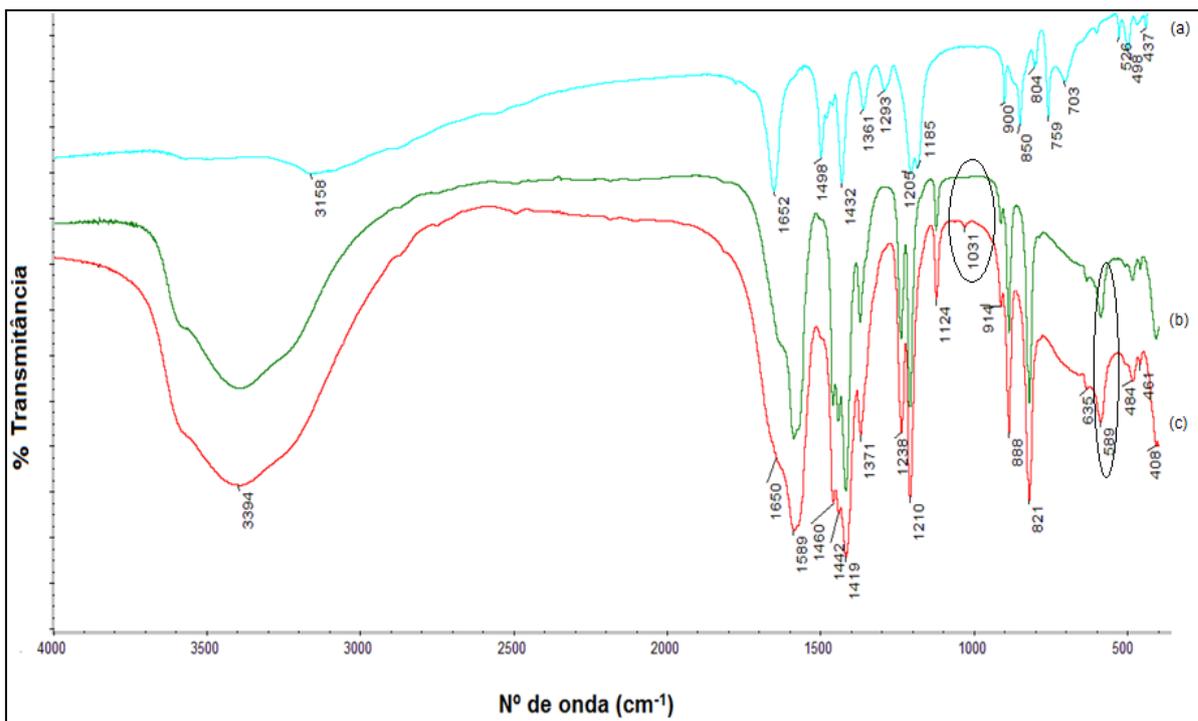


Figura 36: Espectros no infravermelho, (a) ácido 2,5-dihidroxitereftálico, e do Mg-MOF-74 (síntese 20), (b) pós-síntese e (c) ativado com metanol a 140°C por 3 horas e sob vácuo de 1 atm.

No espectro da Figura 36, é possível observar uma banda fraca em 1031cm^{-1} , característica do estiramento da ligação C-O correspondente ao metanol (VILLAJOS et al, 2015; SILVERSTEIN, 1994). O mesmo foi utilizado no processo de ativação, assim, é possível concluir que este processo requer melhorias e otimização, visto não ter sido tão eficiente quanto o esperado na eliminação de solvente dos poros.

Na região de $700\text{-}500\text{ cm}^{-1}$ observa-se uma banda em $\sim 589\text{ cm}^{-1}$ que foi atribuída ao estiramento da ligação Mg-O, concordante com o observado em 580 cm^{-1} por Cao et al (2013).

A Figura 37 ilustra os espectros de absorção no infravermelho do Mg-MOF-74 obtidos na síntese 8 e 9, do material logo após a síntese, e ativado com DMF e metanol, a 140°C por 3 horas, sob vácuo de 1 atm.

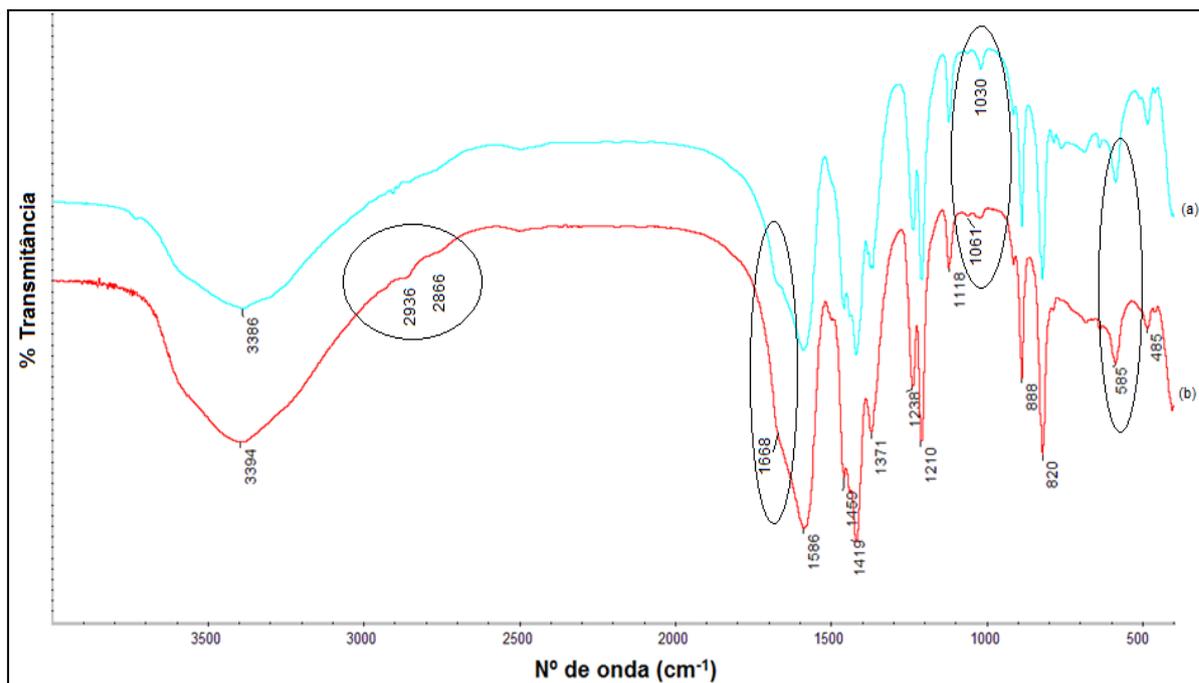


Figura 37: Espectros no infravermelho do Mg-MOF-74 da síntese 8 e 9, (a) pós-síntese, e (b) ativado a 140°C por 3 horas, sob vácuo de 1 atm.

Na Figura 37 é possível observar todas as bandas características do Mg-MOF-74 de maneira análoga ao MOF da síntese 20. Como resultado do método de ativação diferenciado, com metanol e DMF, pode ser observada a banda característica do estiramento da ligação C-O de DMF em $\sim 1668 \text{ cm}^{-1}$.

As bandas características do Mg-MOF-74 se mantêm após o processo de ativação, garantindo, assim, que a integridade da estrutura foi mantida, principalmente pela banda observada em $\sim 585 \text{ cm}^{-1}$ atribuída a ligação Mg-O.

No intervalo de $\sim 3100 \text{ cm}^{-1}$ a $\sim 2800 \text{ cm}^{-1}$ são observadas as bandas atribuídas às vibrações aromáticas e alifáticas do $\nu(\text{C-H})$ do ácido 2,5-dihidróxitereftálico.

As bandas observadas em $\sim 1030 \text{ cm}^{-1}$ e $\sim 1061 \text{ cm}^{-1}$ foram atribuídas aos estiramentos C-O das moléculas de metanol e etanol, respectivamente (SILVERSTEIN, 1994). Embora seja perceptível a redução de ambas as bandas entre os espectros do MOF pós-síntese e do MOF ativado, o método de ativação ainda requer melhorias e otimização para uma remoção mais eficaz destes solventes.

Na Tabela 12 encontram-se listados os números de ondas e as atribuições aos fragmentos mediante análise dos espectros do Mg-MOF-74 obtido nas sínteses 8 e 9.

Tabela 12: Números de ondas e atribuições do Mg-MOF-74 da síntese 8 e 9.

Números de onda (cm ⁻¹)	Atribuição	Referência
~3394	v (-OH) coordenado (água)	SILVERSTEIN, 1994
~2936	v _{as} CH ₂	SILVERSTEIN, 1994
~2866	v _s CH ₂	SILVERSTEIN, 1994
~1668	v (C-O) _{DMF}	SILVERSTEIN, 1994
~1586	v (C=C) _{anel aromático}	VALENZANO et al, 2012; SILVERSTEIN, 1994.
~1459	v _{as} COO ⁻	VALENZANO et al, 2012
~1419	v _s COO ⁻	VALENZANO et al, 2012
~1061	v (C-O) _{etanol}	SILVERSTEIN, 1994
~1030	v (C-O) metanol	SILVERSTEIN, 1994
~585	v (Mg-O)	CAO et al, 2013
~485	δ _{anel aromático}	VALENZANO et al, 2012

Mediante a análise dos materiais sintetizados com métodos de ativação diferenciados, concluiu-se que melhorias e adequações ainda são necessárias. A ativação com metanol e DMF deixou muito mais resíduo nos poros do MOF que o procedimento somente com metanol, possivelmente em decorrência da temperatura utilizada que não foi capaz de remover todo o solvente presente. Este fato é facilmente observado com a banda em ~1668 cm⁻¹, característica de resíduo de DMF.

Ambos os materiais das sínteses 8 e 9, e da 20 foram utilizados para análise de sorção de gases, em razão das metodologias diferenciadas de ativação e de síntese, assim como o quantitativo obtido ao final da caracterização. O mesmo não foi possível com o material da síntese 6, servindo portanto para auxiliar nesta primeira etapa do trabalho de caracterização do MOF.

6.2.3 Análise Termogravimétrica

Na curva termogravimétrica, Figura 38, obtida com o Mg-MOF-74, das sínteses 8 e 9, ativado com DMF e metanol, a 140°C durante 3 horas, foi possível visualizar três perdas de massas. A primeira perda ocorreu entre 33° e 150°C, atribuída à água e aos solventes utilizados na síntese, calculado em ~14,5%. A segunda perda, entre 150° e 370°C devido a moléculas de solventes e ligante livre, presentes nos sítios abertos do MOF, calculado em ~18,6%. A partir de 370°C já se caracteriza a degradação do ligante orgânico da estrutura do MOF, e assim estimando a decomposição do Mg-MOF-74.

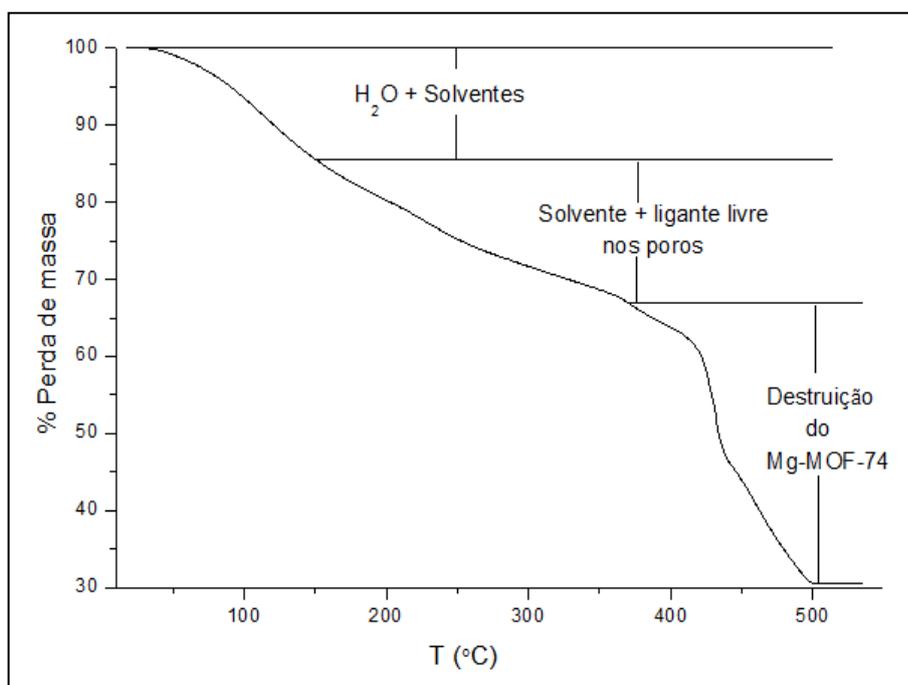


Figura 38: Curva termogravimétrica do Mg-MOF-74 ativado, sínteses 8 e 9.

A Tabela 13 apresenta as principais perdas de massa do Mg-MOF-74, descritas e ilustradas na curva termogravimétrica da Figura 38.

Tabela 13: Perdas de massa e atribuições dos fragmentos presentes no Mg-MOF-74 ativado com DMF e metanol, 140°C durante 3 horas, sob vácuo de 1 atm.

Faixa de temperatura (°C)	Perda de massa (%)	Atribuição
33 – 150	14,5	H ₂ O e solventes
150 – 370	18,6	Solvente e ligante livre nos poros
370 - 500	36,9	Decomposição do Mg-MOF-74
> 500	30	Óxido de magnésio

Os dados observados estão concordantes com os relatados na literatura para o Mg-MOF-74 (CHO et al, 2012). A estabilidade térmica do Mg-MOF-74 pode ser estimada em 370° C, bem próxima a relatada por Britt et al (2009), estimada em 400° C. Também não foi possível observar uma perda constante entre a remoção dos solventes e o colapso da estrutura, concordante com o observado por Märcz et al (2012) em um dos análogos do CPO-27-M.

A última perda de massa caracteriza o colapso da estrutura, sendo característica desse tipo de material a decomposição em óxido de magnésio (CAO et al, 2013). Estudo dos análogos, Zn-MOF-74 e Cd-MOF-74, realizados por García e Sanchez (2014), também comprovam que estes se decompõem em ZnO e CdO, respectivamente, sugerindo ser uma característica das espécies M-MOF-74 ou CPO-27-M em geral.

Embora ativado, é possível perceber que ainda há água presente no Mg-MOF-74. Tal fato pode ser corroborado pelas análises absorção na região do infravermelho. Contudo, uma das ligações do centro metálico do MOF é com a água. Assim, o processo de ativação destas espécies conta com a remoção dessas moléculas de água para gerar o sítio ativo insaturado do metal e promover a adsorção de outras moléculas. Dessa forma, a água presente pode estar nos poros ou coordenada ao metal. De acordo com o termograma, o processo de ativação poderia ter sido realizado a temperaturas maiores que 150°C, a fim de remover essa água retida. Porém, constatou-se que a temperaturas mais elevadas de ativação, ocorre perda de cristalinidade no material, o que confere prejuízo ao objetivo do trabalho, que é o de sintetizar materiais propícios à captura de CO₂. Sendo assim, optou-se por manter a cristalinidade da estrutura, promovendo a ativação a

temperaturas menores, e trabalhar a pressões mais elevadas no processo de adsorção que as observadas na literatura.

A Figura 39 mostra a análise térmica do Mg-MOF-74, da síntese 20, ativado com metanol, 140°C durante 3 horas, sob vácuo de 1 atm. A primeira perda ocorreu entre 31° e 147°C, atribuída à água e aos solventes utilizados na síntese, calculado em ~22,5%. A segunda perda, entre 147° e 287°C devido a moléculas de ligante livre e solventes presentes nos sítios abertos do MOF, calculado em ~16,0%. A última perda de massa ocorreu entre 400° e 500°C, característica da degradação do ligante orgânico da estrutura do Mg-MOF-74, calculada em 31,5%. Então, a partir de 400°C estima-se a decomposição do Mg-MOF-74.

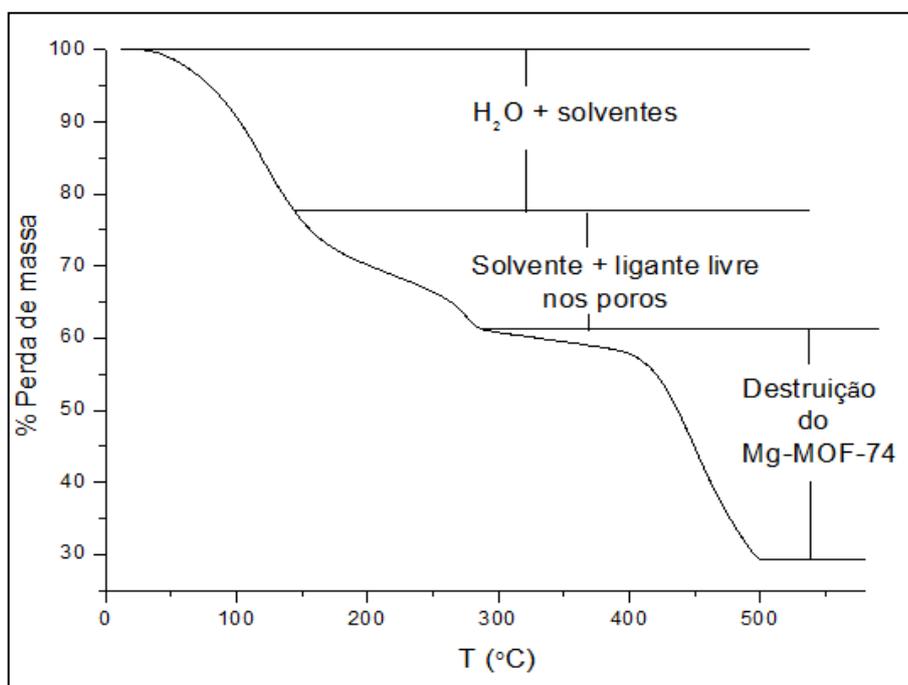


Figura 39: Curva termogravimétrica do Mg-MOF-74 ativado, síntese 20.

A Tabela 13 apresenta as principais perdas de massa do Mg-MOF-74, descritas e ilustradas na curva termogravimétrica da Figura 39.

Tabela 14: Perdas de massa e atribuições dos fragmentos presentes no Mg-MOF-74, síntese 20, ativado com metanol, 140°C durante 3 horas, sob vácuo de 1 atm.

Faixa de temperatura (°C)	Perda de massa (%)	Atribuição
31 – 147	22,5	H ₂ O e solventes
147 – 287	16,0	Solvente e ligante livre nos poros
400 – 500	31,5	Decomposição do Mg-MOF-74
> 500	30,0	Óxido de magnésio

Na curva termogravimétrica do Mg-MOF-74 ativado com metanol, obtido na síntese 20, observa-se que as perdas de massa estão mais definidas e concordantes com a literatura. Neste, a estabilidade térmica estimada encontra-se superior ao Mg-MOF-74 das sínteses 8 e 9, e com isso mais próximo do relatado por Britt et al (2009), 400°C.

As amostras do Mg-MOF-74 das sínteses 8, 9, e 20 que apresentaram bom perfil de difratograma, ativadas a 140°C por três horas, foram utilizadas para a obtenção das isotermas de adsorção de CO₂ e CH₄, e a formação de membranas de matrizes mistas. Deve-se observar, contudo, que estes materiais ainda apresentam material adsorvido nos poros sugerindo melhorias e otimização no processo de ativação, possivelmente com modificação na etapa de aquecimento.

6.2.4 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

As imagens do Mg-MOF-74 foram obtidas logo após sua síntese. A Figura 40, Mg-MOF-74 obtido na síntese 20, mostra que os sólidos obtidos apresentaram forma bem definida. Para melhor definição das imagens foram utilizadas aproximações de 2000 a 10.000X.

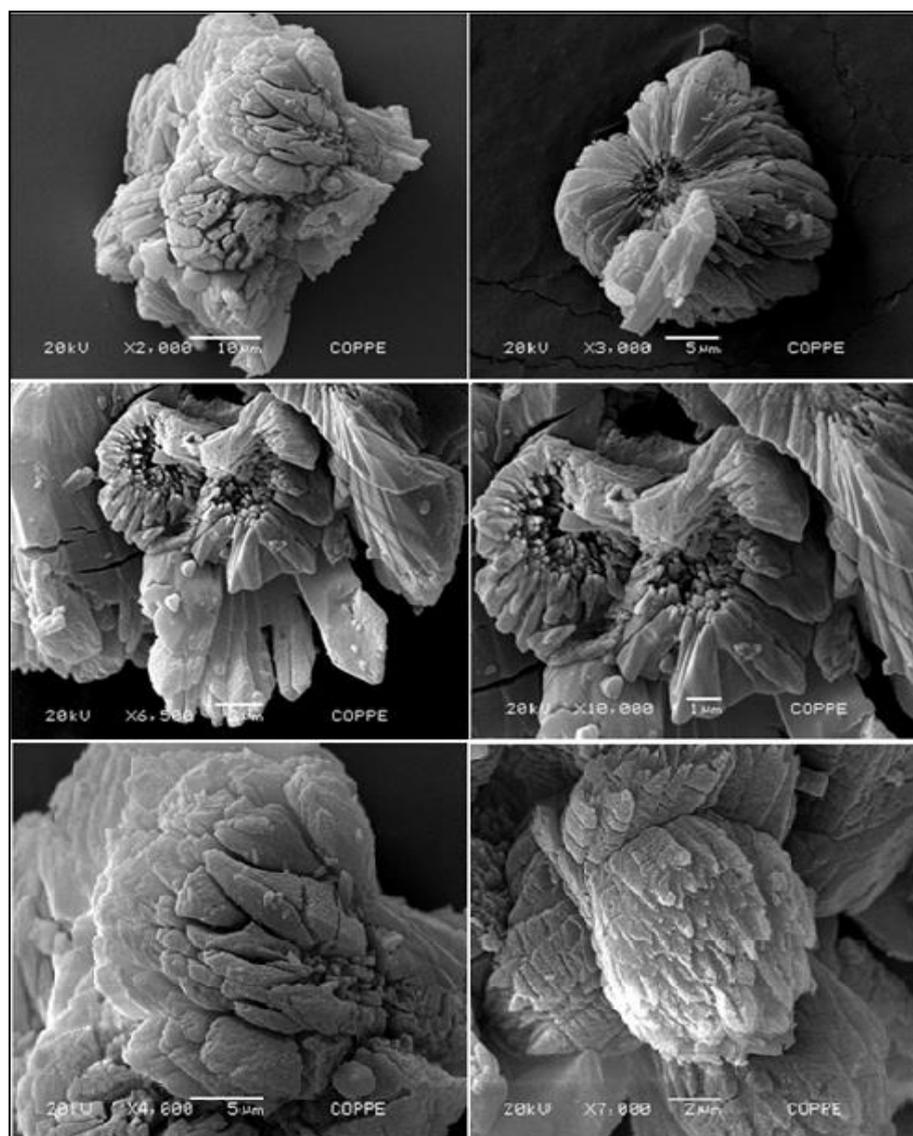


Figura 40: Imagens de MEV do Mg-MOF-74, pós-síntese.

A Figura 40 comprova que os sólidos obtidos na síntese 20 apresentam forma bem definida, romboédricos, concordante com o relatado por Janiak e Vieth (2010), e com tamanhos que variam entre 1 μm e 10 μm. Além disso, verifica-se também a cristalinidade uniforme do material e constata-se que as imagens obtidas estão

concordantes com as publicadas para esse material na literatura, sendo um indicativo que o método de síntese foi bem sucedido.

Como padrão de referência para a caracterização da amostra sintetizada, foi utilizada a imagem de MEV do Mg-MOF-74 relatada na literatura por Wu et al (2013). Nela, o autor relata a caracterização do material sintetizado por análise de difração por raios-X e descreve a morfologia da estrutura comparando-a com um análogo da série M-MOF-74. Na Figura 41, segue a imagem que serviu como base para a caracterização do material do presente trabalho.

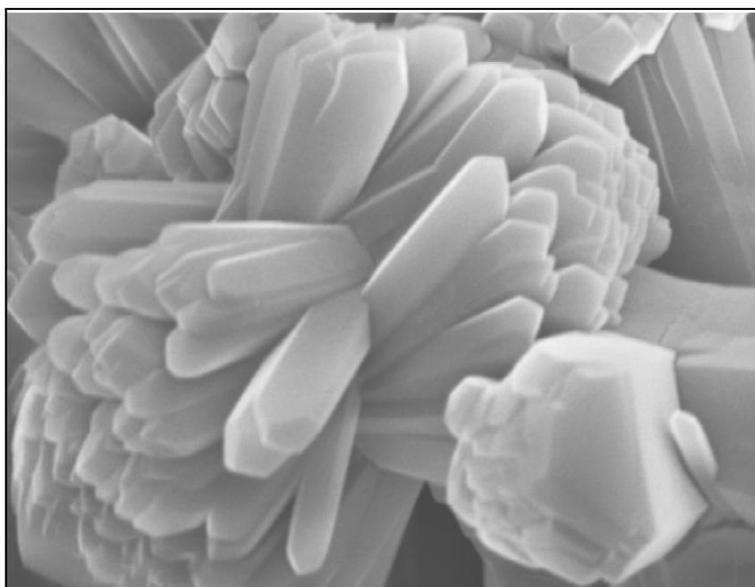


Figura 41: Imagem de MEV do Mg-MOF-74 (Extraída de WU et al, 2013).

Diferentemente do procedimento de síntese empregado neste trabalho, Wu et al (2013) mostrou imagem de MEV, com aproximação de 7000X, do Mg-MOF-74 sintetizado por procedimento assistido por microondas, um método que proporciona um aquecimento mais regular, favorecendo a uniformidade e o tamanho dos cristais. Ainda assim, as imagens de MEV do MOF-74 sintetizado neste trabalho e do MOF-74 de Wu et al (2013) são concordantes, o que mostra que o método solvotermal também é adequado para a síntese do MOF-74.

6.2.5 Espectrometria de Energia Dispersiva de Raios-X (EDS)

Foram obtidos os espectros de EDS em conjunto com as respectivas imagens de MEV, realizadas nas amostras de Mg-MOF-74, obtidas na síntese 20, logo após a síntese. Com esta análise, foi possível realizar a caracterização microscópica dos elementos químicos presentes na estrutura do MOF.

Foi possível constatar que a composição química estimada pelas análises de EDS encontra-se concordante com a presença de Mg-MOF-74. As Figuras 42 e 43 ilustram as imagens e espectros obtidos, com as devidas composições dos cristais.

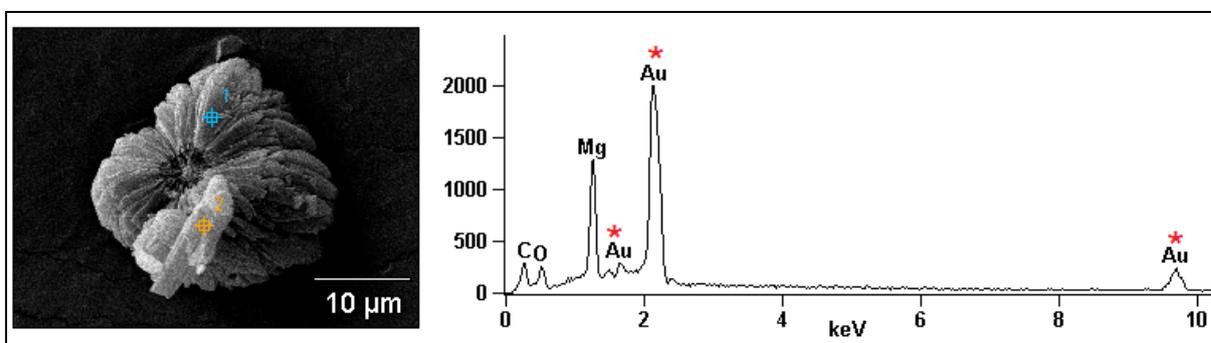


Figura 42: Imagem de MEV do Mg-MOF-74 (esquerda) e espectro de EDS (direita), *Au – utilizado no processo de metalização da amostra.

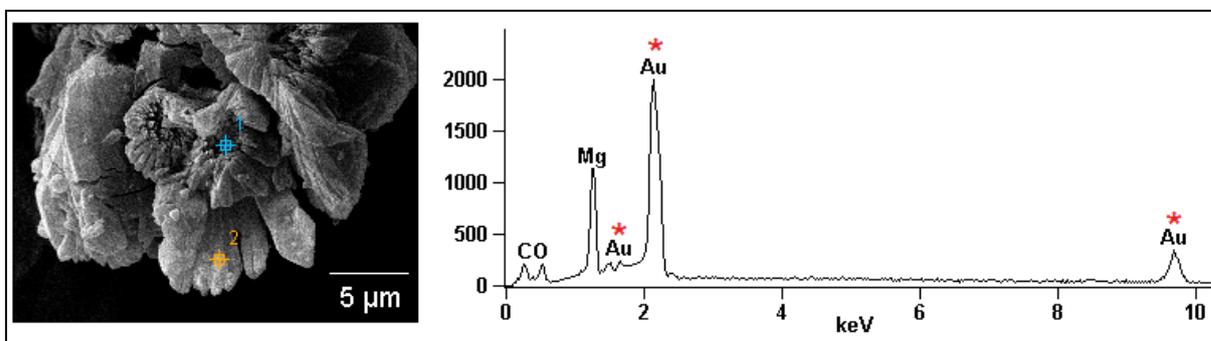


Figura 43: Imagem de MEV do Mg-MOF-74 (esquerda) e espectro de EDS (direita), *Au – utilizado no processo de metalização da amostra.

Nas imagens das Figuras 42 e 43, foi possível confirmar a formação dos cristais do Mg-MOF-74, assim como, a presença dos elementos químicos que o compõem. Em razão da capacidade de ampliação e elevada resolução das imagens, a análise permitiu uma avaliação pontual da amostra, corroborando para confiabilidade dos resultados.

6.3 MEMBRANAS

6.3.1 Síntese

6.3.1.1 Membrana Polimérica (PU)

As membranas geradas apresentaram-se flexíveis e de coloração branco-opaca, sendo utilizadas como referência para a caracterização das membranas de matrizes mistas, também foco deste trabalho. Na Figura 44 é possível visualizar a imagem de uma membrana de PU puro e bem homogêneo.



Figura 44: Imagem da membrana de Poliuretano, 10%PU.

A Figura 44 representa a membrana de poliuretano puro obtida neste trabalho. Foram obtidas membranas de composição 10 e 12% PU, ambas com características morfológicas idênticas.

6.3.1.2 Membrana de Matriz Mista (MMM-MOF-74)

As membranas de matrizes mistas com Mg-MOF-74 (MMM-MOF-74) obtidas apresentaram-se como um filme homogêneo, de fina espessura e coloração amarelo-amarronzada, que se dá pela dispersão dos cristais amarelo-amarronzadas do Mg-MOF-74. Na Figura 45 é possível visualizar a imagem de uma MMM-MOF-74.

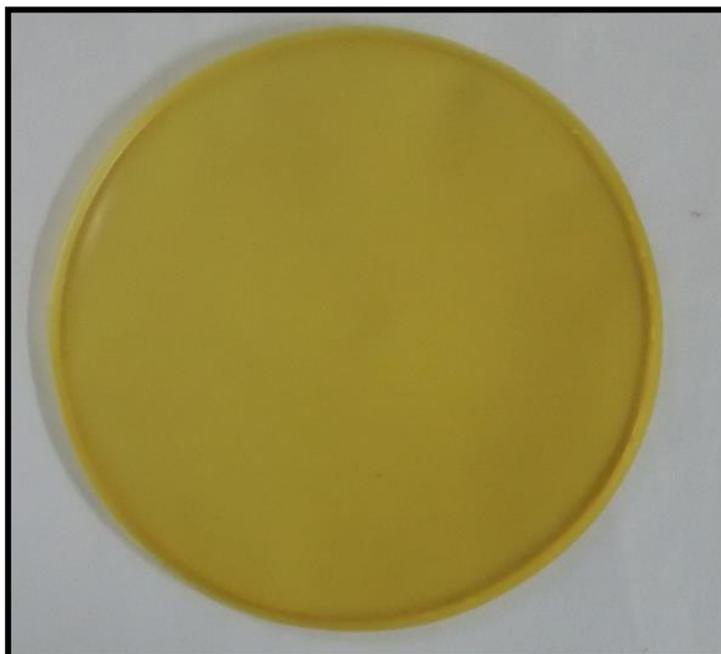


Figura 45: Imagem da membrana de matriz mista 10%PU+10%Mg-MOF-74.

A Figura 45 representa uma membrana de matriz mista composta por poliuretano e Mg-MOF-74, obtida neste trabalho. Foram obtidas MMMs de composições variadas, como: 10%PU+10%MOF, 10%PU+28%MOF e 12%PU+28%MOF, todas apresentaram as mesmas características morfológicas, sendo, portanto representadas pela imagem da MMM 10%PU+10%MOF.

A percepção de homogeneidade na coloração, aspecto uniforme, e textura macia ao toque, sugere que a dispersão do MOF se deu de maneira satisfatória, homogênea e uniforme.

6.3.2 Caracterização

6.3.2.1 Membrana Polimérica (PU)

6.3.2.1.1 Análise Termogravimétrica

Com o resultado da análise termogravimétrica da membrana de poliuretano (10%PU) foi possível comprovar uma estabilidade térmica de aproximadamente 380°C, a qual pode ser comprovada com a visualização da curva termogravimétrica no anexo A, Figura 1.

A decomposição térmica da membrana ocorreu em um estágio, na faixa de 380 a 580°C. Esta perda de massa pode ser atribuída à degradação das ligações uretano e a decomposição térmica do polioliol, caracterizando a degradação efetiva da cadeia do poliuretano. Assim podemos estimar 95% em perda de massa, e a visualização de um único estágio atribuído, provavelmente, a taxa de aquecimento da análise.

6.3.2.1.2 Espectroscopia na Região do Infravermelho – ATR

O espectro no infravermelho para a membrana de poliuretano (10%PU) foi obtido utilizando refletância total atenuada (ATR) e o mesmo encontra-se no anexo C, Figura 1. O mesmo caracteriza-se pelas bandas visualizadas nas seguintes regiões: em 3200-3500 cm^{-1} relativa ao estiramento da ligação N-H, e em 1637-1730 cm^{-1} relativa ao estiramento da ligação C=O, da carbonila. O perfil do espectro encontra-se concordante com a literatura e segue em anexo ao trabalho (OLIVEIRA, 2012).

6.3.2.1.3 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

A Figura 47 representa as imagens de MEV da membrana de poliuretano (10%PU), nas quais é possível observar que a estrutura do polímero está íntegra, homogênea e isenta de imperfeições ao longo das seções superior e transversal, com tamanhos numa faixa de 100 μm , concordante com as publicadas para esse material na literatura (OLIVEIRA, 2012).

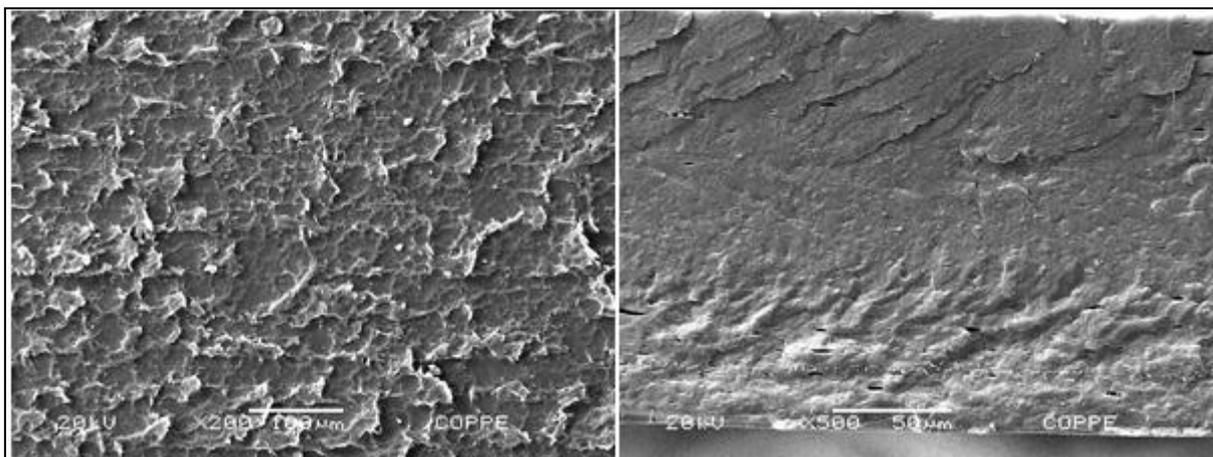


Figura 46: Imagem de MEV da membrana de poliuretano puro (10%PU), seção superior a esquerda com aproximação em 200X, e seção transversal a direita com aproximação em 500X.

Também foi gerada uma membrana de poliuretano com 12%PU, mas não se encontra ilustrada no presente trabalho em virtude da similaridade de suas características morfológicas com a 10%PU.

6.3.2.2 Membrana de Matriz Mista (MMM-MOF-74)

6.3.2.2.1 Espectroscopia na Região do Infravermelho - ATR

Os espectros no infravermelho para as membranas de matrizes mistas, compostas de poliuretano e Mg-MOF-47, foram obtidos utilizando reflectância total atenuada (ATR), e podem ser visualizados no anexo C, Figura 1. Foram caracterizados principalmente por bandas visualizadas nas seguintes regiões: em $3200-3500\text{ cm}^{-1}$ relativa ao estiramento da ligação N-H e O-H, e em $1637-1730\text{ cm}^{-1}$ relativa ao estiramento da ligação C=O, da carbonila.

6.3.2.2 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

Com a caracterização das MMM foi possível observar a homogeneidade, a ausência de imperfeições e a dispersão uniforme do MOF através do polímero. Foram geradas MMMs de composições variadas, obtendo-se materiais inéditos na literatura. São as MMMs: 10%PU e 10%MOF, 10%PU e 28%MOF e 12%PU e 28%MOF, e serão mencionadas a partir de então como, MMM-10%PU-10%MOF-74, MMM-10%PU-28%MOF-74 e MMM-10%PU-28%MOF-74, respectivamente. As Figuras de 47 a 49 ilustram as imagens obtidas das MMMs geradas no trabalho.

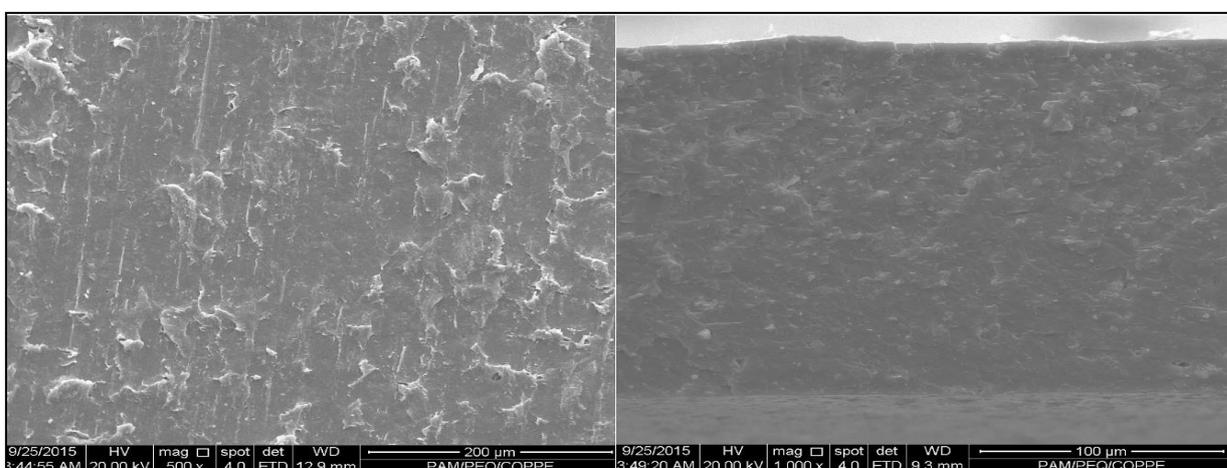


Figura 47: Imagem de MEV da MMM-10%PU-10%MOF-74, seção superior a esquerda com aproximação em 500X, e seção transversal a direita com aproximação em 1000X.

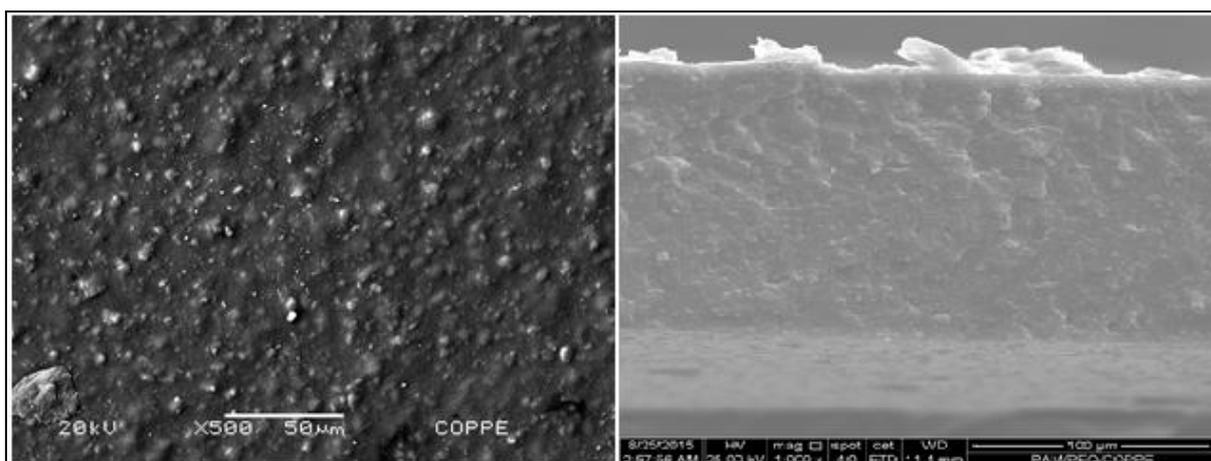


Figura 48: Imagem de MEV da MMM-10%PU-28%MOF-74, seção superior a esquerda com aproximação em 500X, e seção transversal a direita com aproximação em 1000X.

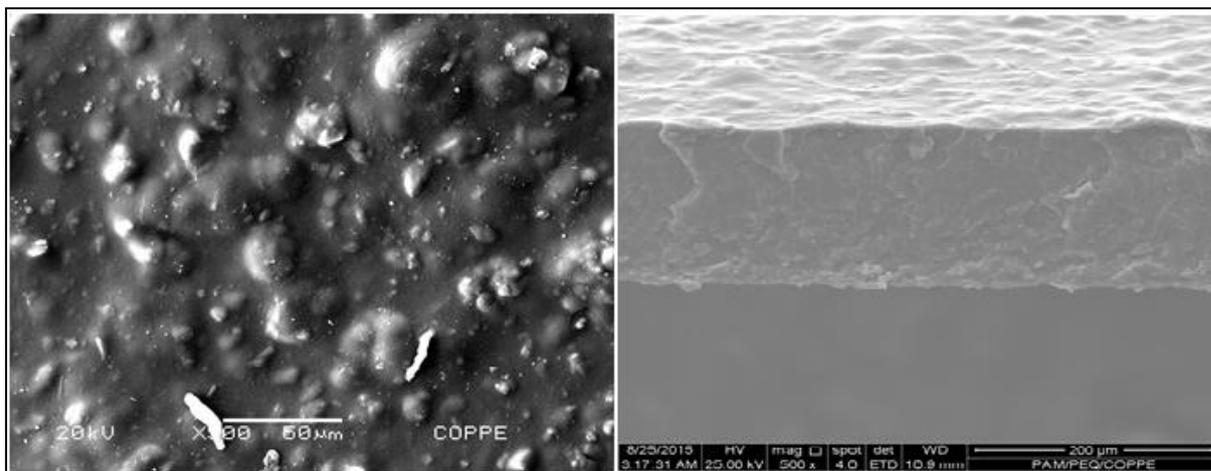


Figura 49: Imagem de MEV da MMM-12%PU-28%MOF-74, seção superior a esquerda com aproximação em 500X, e seção transversal a direita com aproximação em 500X.

Através das imagens, foi possível comprovar a boa dispersão do Mg-MOF-74 na matriz de poliuretano, conforme observado visualmente pela aparente homogeneidade e uniformidade da membrana. O Mg-MOF-74 e o poliuretano conseguiram gerar membranas de matrizes mistas corroborando com os espectros de infravermelho e, com tamanhos numa faixa de 100 μm . A ausência de fases segregadas na morfologia da seção transversal das membranas comprovam que o Mg-MOF-74 foi solubilizado com êxito na matriz polimérica. Também foi possível visualizar que não houve fragmentações nas estruturas, o que é bem satisfatório, como resultado no desempenho da metodologia de preparo da membrana.

6.3.2.2.3 Espectrometria de Energia Dispersiva de Raios-X (EDS)

Foram realizadas análises de EDS nas MMMs a fim de avaliar a dispersão do MOF na matriz polimérica, sendo possível a análise nas seguintes amostras: MMM - 12% PU + 28% Mg-MOF-74 e MMM - 10% PU + 28% Mg-MOF-74, numa faixa de 20 μm e 5 μm , respectivamente.

Os espectros de EDS, representados nas Figuras 50 e 51, se encontram em conjunto com as referentes imagens de MEV, comprovando a caracterização do Mg-MOF-74 através da presença de seus constituintes.

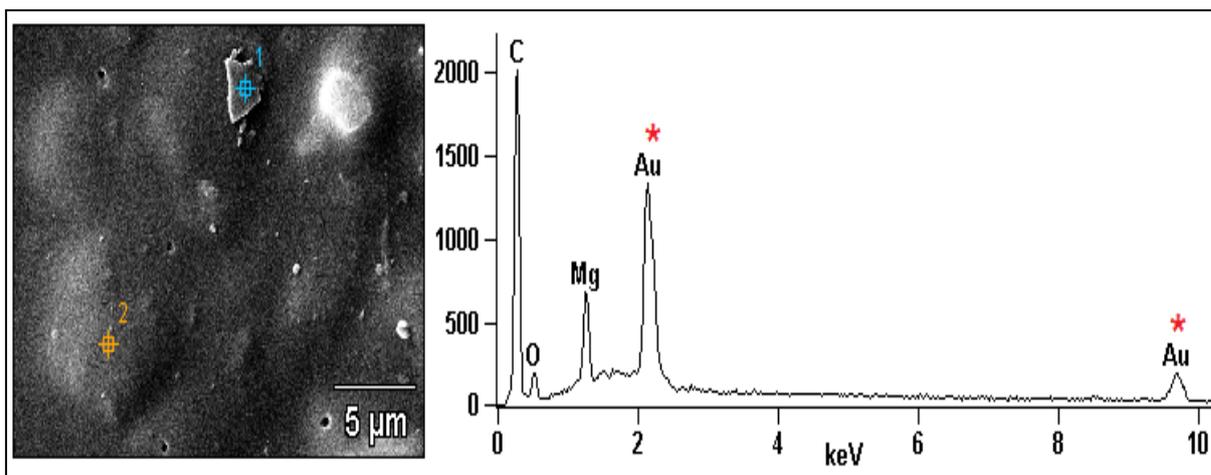


Figura 50: Imagem de MEV da membrana de matriz mista -10% PU e 28% Mg-MOF-74 (esquerda) e espectro de EDS (direita), *Au – utilizado no processo de metalização da amostra.

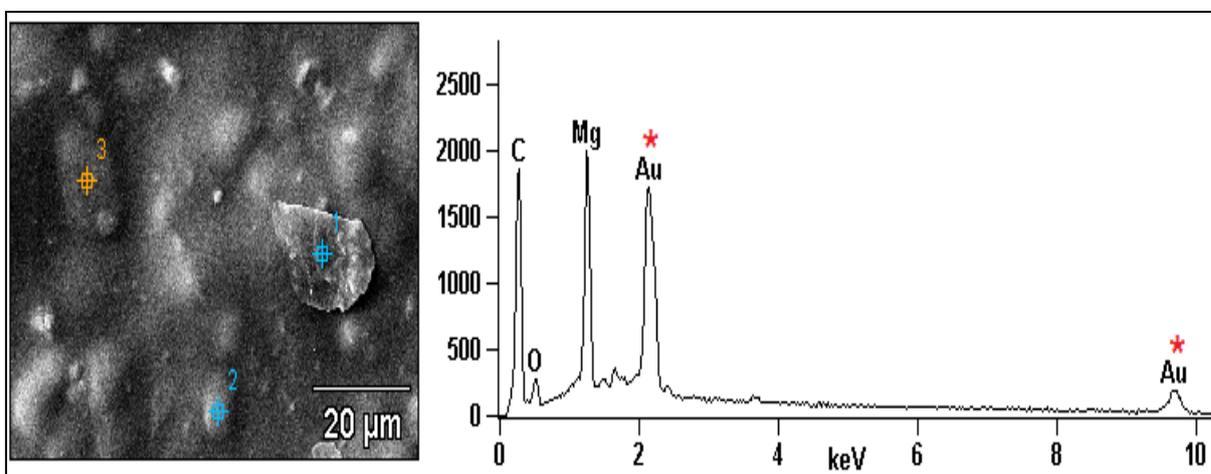


Figura 51: Imagem de MEV da membrana de matriz mista -12% PU e 28% Mg-MOF-74 (esquerda) e espectro de EDS (direita), *Au – utilizado no processo de metalização da amostra.

As MMMs de Mg-MOF-74 com PU são materiais inéditos e as imagens de MEV e espectros de EDS confirmam a presença dos constituintes estruturais do Mg-MOF-74 na matriz polimérica, e comprovam boa dispersão, coloração e uniformidade adequadas, às características morfológicas e estruturais esperadas. Sendo assim, as MMMs, com amostras das sínteses 8 e 9, foram submetidas às análises de permeabilidade e seletividade de gases, como CO₂ e N₂.

6.4 PERMEABILIDADE E SELETIVIDADE

O comportamento das membranas perante CO₂ e N₂ foi investigado através de testes de permeação dos gases puros, a temperatura ambiente e pressão de 4 bar. Os resultados de permeabilidade e seletividade ideal das membranas poliméricas e das membranas de matrizes mistas contendo Mg-MOF-74, como: 10%PU, 10%PU-10%MOF, 10%PU-28%MOF, e 12%PU-28%MOF, estão apresentados na Tabela 15 incluindo o resultado de uma membrana 12%PU, obtido por outro integrante do grupo LAQUA (RIBEIRO, 2014), que servirá de base comparativa com o presente trabalho.

Os gráficos obtidos a partir da permeação dos gases nas membranas geradas no presente trabalho encontram-se no anexo D, e mostram que a permeabilidade de CO₂ variou de 0,4 a 1,8 psig, enquanto que a de N₂ iniciou-se em 0,35 e teve um máximo registrado em 0,6 psig, informando uma permeabilidade para CO₂ muito superior ao N₂.

Na Tabela 15, podemos observar os dados de permeabilidade e seletividade das membranas.

Tabela 15: Dados do teste de permeabilidade e seletividade da membrana polimérica e das membranas de matrizes mista (MMM-MOF-74) com CO₂ e N₂, a 25°C e 4 bar.

Membrana	P N ₂	P CO ₂	α CO ₂ /N ₂	Espessura (μ m)	Condições	Ref.
10% PU	0,83±0,20	41,80±1,43	50,6	178,5	25°C 4 bar	Este trabalho
10% PU + 10% Mg-MOF-74	0,65±0,08	39,8±0,75	61,3	180,5	25°C 4 bar	Este trabalho
10% PU + 28% Mg-MOF-74	0,66±0,11	33,2±1,06	49,95	154,5	25°C 4 bar	Este trabalho
12%PU	0,85±0,05	38,24±1,01	44,74	250	25°C 4 bar	RIBEIRO, 2014
12% PU + 28% Mg-MOF-74	0,72±0,03	36,83±0,88	51,15	169,9	25°C 4 bar	Este trabalho

As membranas de matrizes mistas apresentaram resultados de permeabilidade, tanto ao CO_2 quanto ao N_2 , inferiores àqueles obtidos para as membranas poliméricas (10%PU e 12%PU) de origem. Estes dados são visualizados de maneira mais clara e objetiva através dos gráficos da Figura 52.

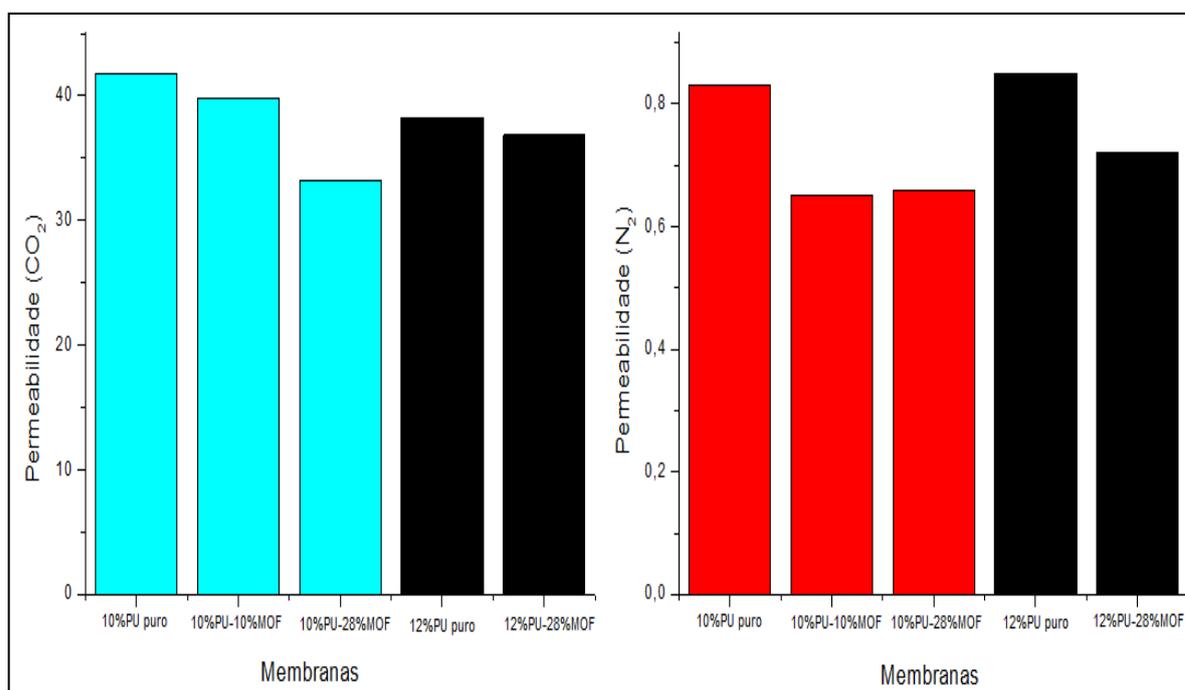


Figura 52 Gráficos de permeabilidade de CO_2 (esquerda) e N_2 (direita) nas membranas poliméricas e matrizes mistas, a 25°C e 4 bar.

Os gráficos comprovam que a incorporação do Mg-MOF-74 na matriz polimérica influenciou a permeabilidade das membranas geradas com a redução desses valores, sendo observada de forma mais acentuada para o N_2 que o CO_2 e nas membranas de composição 10%PU.

Nas membranas de 10%PU, a adição de 10% do MOF acarretou numa redução mais significativa na permeabilidade de N_2 que CO_2 . Já com a adição de 28% do MOF essa redução foi similar para ambos os gases.

Nas membranas de 12%PU, a adição de 28% do MOF acarretou numa redução da permeabilidade de N_2 maior que a de CO_2 .

Foi observado um aumento da seletividade em relação ao CO_2 para as MMMs 10%PU + 10% Mg-MOF-74 e 12% PU + 28% Mg-MOF-74 em relação às respectivas membranas poliméricas, o que mostra ser um resultado bem interessante para a separação deste gás numa mistura gasosa contendo N_2 , como as utilizadas nas

unidades de separação de ar (air separation unit) presentes no processo de captura de CO₂ por oxidcombustão.

Os valores percentuais relativos às reduções de permeabilidade das MMMs em relação às membranas de PU de origem foram calculados e encontram-se na Tabela 16, corroborando com os dados de seletividade das membranas.

Tabela 16: Valores percentuais de redução da permeabilidade de CO₂ e N₂ nas membranas de matrizes mistas geradas no presente trabalho, a 25°C e 4 bar.

Membrana	ΔP N₂	%P N₂	ΔP CO₂	%P CO₂
10% PU + 10% Mg-MOF-74	0,18	27,69	2,00	5,0
10% PU + 28% Mg-MOF-74	0,17	25,75	8,60	25,9
12% PU + 28% Mg-MOF-74	0,13	18,0	1,41	3,82

É possível notar que os percentuais de redução da permeabilidade ao N₂ e ao CO₂ para a MMM-10%PU-28%MOF foram praticamente iguais, o que acarretou numa redução da seletividade desta em relação à membrana polimérica de origem, 10%PU puro. Uma sugestão para o fato é a concentração mais elevada do MOF ter favorecido o transporte de CO₂, seja pela interação do gás com os sítios metálicos insaturados do MOF ou através das áreas de maior porosidade geradas pelas aglomerações ao longo da membrana, decorrente de uma dispersão pouco eficiente. Segundo Sotto et al (2015), a formação de áreas com pouca densidade de cadeias poliméricas resulta em membranas com alto volume de poros, pois em geral a adição de partículas promove volume livre na estrutura da membrana e com isso um aumento da permeabilidade. Porém, o mesmo não foi observado para a MMM-12%PU-28%MOF, logo, outra sugestão é o fenômeno de plastificação, que reestrutura o polímero favorecendo o afastamento das cadeias poliméricas facilitando a difusão dos permeantes, e conseqüentemente, elevando o fluxo do permeado, e reduzindo a seletividade da membrana (ALFAIA, 2015).

A relação entre as permeabilidades de N_2 e CO_2 , calculada na Tabela 16, corrobora com a seletividade calculada para as membranas, na Tabela 15, pois nota-se que quanto maior essa razão maior será a seletividade. Assim, a MMM-10%PU-10%MOF apresentou um melhor desempenho frente à permeação dos gases, o que pode ser melhor visualizado graficamente na Figura 53.

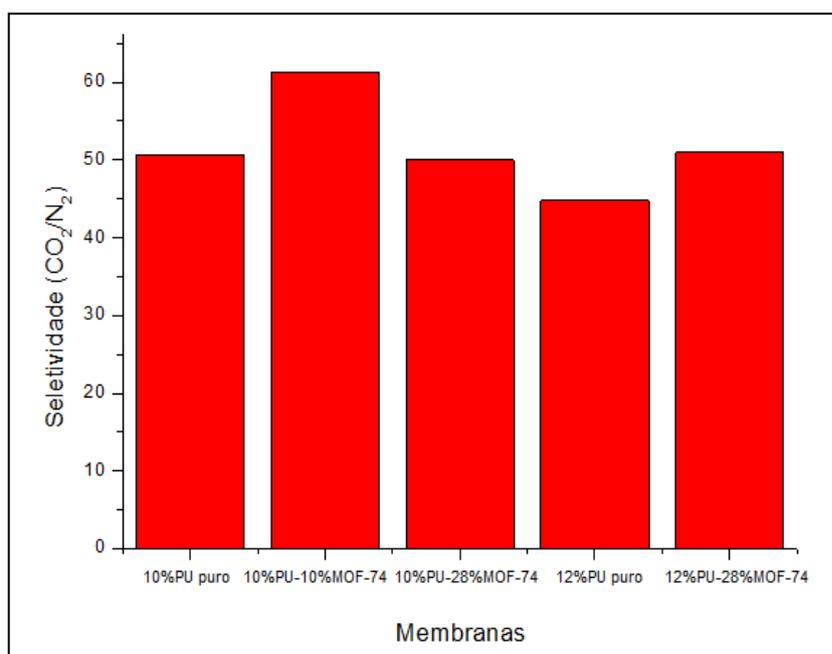


Figura 53: Gráfico da seletividade entre CO_2/N_2 nas membranas, a $25^\circ C$ e 4 bar.

Analisando o gráfico de seletividade, Figura 53, é possível perceber que a MMM-10%PU-10%MOF obteve melhor desempenho de seletividade a permeação de gases como, CO_2 e N_2 frente às demais. Além disso, para MMMs de composição 10%PU é estimado que apenas 10% do Mg-MOF-74 já seja capaz de elevar em aproximadamente 21% a seletividade da MMM em relação a membrana polimérica de origem, o que representa um excelente resultado no balanço produtividade e seletividade das MMMs.

Os resultados do presente estudo mostraram também que a adição do Mg-MOF-74 à matriz polimérica, de poliuretano, demonstrou-se uma alternativa bastante atrativa para a modificação das propriedades de permeoseletividade da membrana para a permeação de gases.

Corroborando com a avaliação de desempenho da MMM-10%PU-10%MOF, foram selecionados dados de pressão registrados na região do permeado, de cada membrana, para N_2 e CO_2 , para comparativamente justificar o melhor

comportamento ao longo do tempo em que as membranas ficaram expostas a permeação dos mesmos.

Os dados que seguem na Tabela 17 relatam a pressão do gás na região do permeado e é proporcional a sua concentração, ou seja, quanto maior a pressão registrada, maior também será a permeabilidade da membrana em relação ao gás em estudo.

Tabela 17: Dados da pressão, em psig, de CO₂ e N₂ na região do permeado das membranas de PU e MMMs e o tempo, de 0 a 2500 segundos, a 25°C e 4 bar.

Tempo (seg)	PU Puro		MMM-10%PU- 10%MOF		MMM-10%PU- 28%MOF		MMM-12%PU- 28%MOF	
	P _{CO2}	P _{N2}	P _{CO2}	P _{N2}	P _{CO2}	P _{N2}	P _{CO2}	P _{N2}
0	0,33	0,33	0,34	0,36	0,35	0,33	0,37	0,37
300	0,42	0,33	0,48	0,36	0,45	0,34	0,49	0,39
600	0,54	0,33	0,58	0,38	0,57	0,33	0,61	0,40
900	0,66	0,33	0,71	0,38	0,69	0,34	0,72	0,40
1200	0,80	0,33	0,81	0,38	0,80	0,34	0,81	0,40
1500	0,93	0,34	0,93	0,39	0,93	0,33	0,89	0,42
1800	1,06	0,35	1,04	0,39	1,05	0,33	0,98	0,42
2100	1,20	0,35	1,16	0,39	1,18	0,34	1,08	0,42
2400	1,32	0,35	1,29	0,39	1,28	0,34	1,18	0,42

Com a seleção dos dados foram construídos gráficos a fim de permitir uma melhor avaliação da permeabilidade dos gases através das membranas. A Figura 54 mostra durante o tempo de 0 a 2500 segundos o comportamento das membranas 10%PU puro, MMM-10%PU-10%MOF e MMM-10%PU-28%MOF frente à permeação de CO₂.

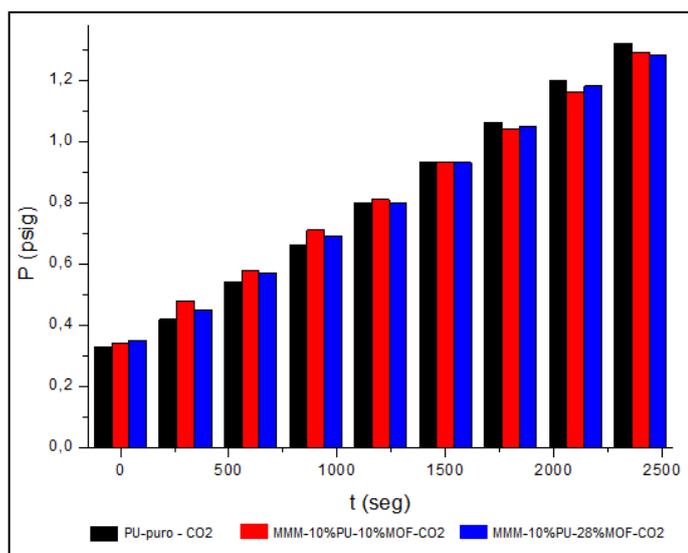


Figura 54: Gráfico da pressão de CO₂, de 0 a 2500 segundos, na região do permeado da membrana de PU puro, MMM-10%PU-10%MOF e MMM-10%PU-28%MOF, a 25°C e 4 bar.

É possível perceber que em 1500 segundos há um equilíbrio nas concentrações permeadas de CO₂, e conseqüentemente os valores de permeabilidades das membranas se igualam. Após esse período, percebe-se que a permeabilidade de CO₂ na membrana de 10%-PU puro sobrepõe às demais, concluindo que apenas 10% do MOF na membrana, já é capaz de obter bons resultados, e que acima disso, o resultado não foi considerado atrativo. A mesma análise foi realizada para o N₂, representado na Figura 55.

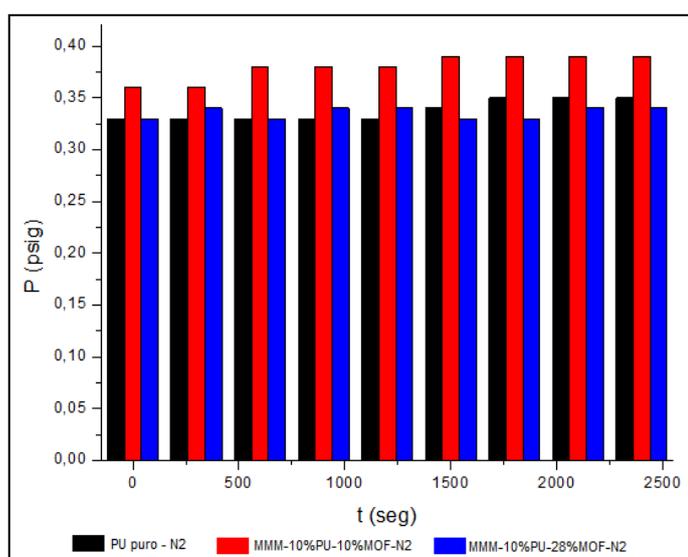


Figura 55: Gráfico da pressão de N₂, de 0 a 2500 segundos, na região do permeado da membrana de PU puro, MMM-10%PU-10%MOF e MMM-10%PU-28%MOF, a 25°C e 4 bar.

Através do gráfico, da Figura 55, é possível perceber que durante o período de 0 a 2500 segundos de permeação do N₂ os maiores valores registrados de pressão estão relacionados a MMM-10%PU-10%MOF, considerando, portanto que uma pequena adição do MOF já é capaz de obter um diferencial na matriz polimérica. A partir dos resultados obtidos para ambos os gases e a correlação com a seletividade das membranas conclui-se que a MMM-10%PU-10%MOF obteve melhor comportamento frente às demais.

Além do desempenho mais eficiente da MMM-10%PU-10%MOF, a MMM-12%PU-28%MOF também apresentou resultados superiores à membrana polimérica que lhe deu origem, a 12%PU puro. Sendo assim, na Tabela 18, foram calculados os percentuais relativos à análise comparativa entre as MMM-10%PU-10%MOF e MMM-12%PU-28%MOF.

Tabela 18: Percentual de rendimento da seletividade nas MMM-10%PU-10%MOF e MMM-12%PU-28%MOF, a 25°C e 4 bar.

Membrana	Seletividade α CO₂/N₂		Aumento da seletividade	% Rendimento
10% PU + 10% Mg-MOF-74	61,3	50,6 (10%PU)	10,7	21,15
12% PU + 28% Mg-MOF-74	51,15	44,74 (12%PU)	6,41	14,33

Os percentuais de rendimento comprovam que na MMM-10%PU-10%MOF a seletividade entre CO₂ e N₂ aumentou em aproximadamente 21%, e 14% para a MMM-12%PU-28%MOF. Com isso, é possível concluir que a MMM-12%PU-28%MOF foi capaz de reduzir à permeabilidade dos gases elevando a seletividade da membrana perante aos gases de estudo. Ainda assim, a MMM-10%PU-10%MOF obteve um aproveitamento superior estimando-se que a concentração mais elevada do MOF, 28%, possa ter favorecido o transporte dos gases em função das interações decorrentes dos sítios metálicos insaturados e assim, não ter reduzido à permeabilidade tanto quanto com a adição de 10% de MOF, pois segundo Bae e Long (2013), membranas contendo Mg-MOF-74 possuem excelente performance de separação, mediante adsorção e transporte do componente através dos poros, sendo somente insatisfatório devido a imperfeições da membrana, como rupturas ou lacunas entre os cristais.

A MMM-10%PU-10%MOF foi àquela em que se observou uma redução na permeabilidade, gerando um diferencial na propriedade de seletividade mediante a permeação de gases, CO₂ e N₂. Sendo assim, o objetivo de gerar membranas com propriedades permeoseletivas diferenciadas foi alcançado com a adição de 10% do MOF conferindo um ótimo resultado a membrana de matriz mista obtida.

6.4.1 Análise Comparativa

Como a MMM-10%PU-10%MOF foi a que apresentou os melhores resultados de permeabilidade e seletividade, foi realizada uma comparação do seu comportamento perante a permeação de gases, como CO₂ e N₂, a 25°C e 2 bar, com outro trabalho da literatura que também utilizou o Mg-MOF-74, com polímeros diferentes do poliuretano, como PDMS (poli-dimetilsiloxano), XLPEO (óxido de polietileno reticulado) e PI (poliimida – 6FDA -TMPDA).

Tabela 19: Comparação dos resultados das membranas poliméricas e de matrizes mistas compostas por Mg-MOF-74.

Membranas	<i>P</i> CO₂ (Barrers)	<i>P</i> N₂ (Barrers)	α CO₂/N₂	% Rend.	Referência Condições
10% PU	41,80	0,83	50,60	21,15	Este trabalho
MMM-10%PU-10%Mg-MOF-74	39,80	0,65	61,30		25°C 4 bar
PDMS puro	3100	330	9,5	26,3	Bae e Long, 2013
Mg-MOF-74/PDMS	2100	180	12		25°C 2 bar
XLPEO puro	380	17	22	13,6	Bae e Long, 2013
Mg-MOF-74/XLPEO	250	10	25		25°C 2 bar
PI puro	650	46	14	64,3	Bae e Long, 2013
Mg-MOF-74/ PI	850	38	23		25°C 2 bar

Em todas as membranas, é possível observar que os valores de permeabilidade obtidos para o CO₂ são superiores aos de N₂, o que justifica a maior solubilidade do CO₂ na matriz polimérica. Já os valores de permeabilidade das MMMs geradas em comparação com seus respectivos polímeros puros, nota-se

valores inferiores tanto de permeabilidade para o CO₂ quanto para o N₂, exceto para as membranas de PI.

É possível observar que embora os valores de permeabilidade obtidos pelas membranas geradas neste trabalho sejam inferiores as demais citadas por Bae e Long (2015), a seletividade relativa à permeação dos gases CO₂ e N₂ é muito superior a todas as membranas.

Sendo assim, a MMM-10%PU-10%MOF foi à membrana mais eficiente no processo de permeação de gases, pois é sugestivo que os cristais do Mg-MOF-74 tenham facilitado o transporte do CO₂ por dois fatores: área superficial e forte interação com o sítio metálico insaturado, Mg⁺².

Foi calculado o percentual de rendimento para o aumento da seletividade da membrana de matriz mista em relação ao respectivo polímero puro. Na membrana de PU, foi obtido um percentual de rendimento bastante próximo ao da membrana de PDMS, e superior ao da membrana de XPLEO, provavelmente em decorrência da natureza elastomérica dos polímeros, que, segundo PEISINO (2009), a alta permeabilidade se dá pelo volume livre obtido com a elevada flexibilidade das cadeias do polímero, sendo tanto a permeabilidade quanto a seletividade afetada pela diferença de condensabilidade das espécies gasosas, corroborando com o trabalho de Eiras (2012), que relaciona as características dos gases, como diâmetro cinético das partículas e condensabilidade para justificar o processo de separação em membranas. Já com relação à membrana de PI, nota-se que o percentual calculado para o rendimento da seletividade é muito superior a todas as membranas. Isso em parte se deve a natureza vítrea do polímero, o qual permitiu a boa dispersão do MOF na matriz polimérica e com isso a desobstrução dos poros, favorecendo a permeação do gás, conseqüentemente mais que nos demais polímeros (BAE e LONG, 2015).

Diante dos resultados obtidos ao longo do presente trabalho, além da comparação com relatos da literatura, conclui-se que o objetivo de gerar membranas com propriedades de permeabilidade e seletividades diferenciadas e melhoradas foi alcançado e com resultados bastante satisfatórios, afirmando o êxito no desempenho da metodologia de síntese através da obtenção da MMM-10%PU-10%Mg-MOF-74.

6.5 SORÇÃO DE GASES

6.5.1 Isotermas de Adsorção

Um dos estudos de adsorção de CO_2 do Mg-MOF-74 a temperatura ambiente foi realizado através de condições de pré-tratamento diferenciados. A análise foi realizada em triplicata e o material poroso utilizado foi o Mg-MOF-74 obtido nas sínteses 8 e 9, ativado com DMF e metanol, a 120°C por 3 horas. Os resultados das isotermas de adsorção do CO_2 de 0 a 14 bar são mostrados na Figura 56.

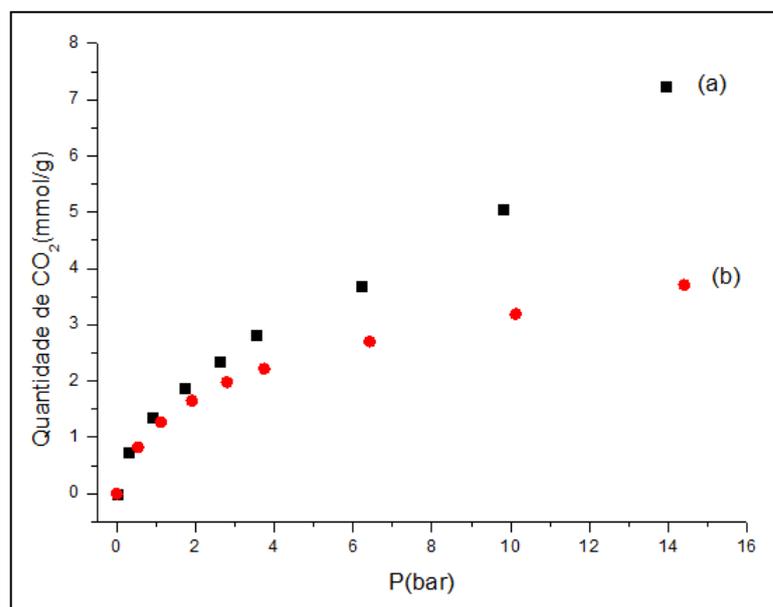


Figura 56: Isotermas de adsorção de CO_2 , de 0 a 14 bar, a temperatura ambiente, (a) Mg-MOF-74 das sínteses 8 e 9, pré-tratado a 120°C por 3 horas; (b) Mg-MOF-74 das sínteses 8 e 9, pré-tratado a 250°C por 6 horas.

Os resultados obtidos indicam que as isotermas são do tipo I, segundo classificação da IUPAC, comprovando que o material sintetizado apresenta estrutura microporosa. As capacidades de adsorção de CO_2 no Mg-MOF-74 a 14 bar nas diferentes condições de pré-tratamento, de 120°C por 3 horas e 250°C por 6 horas, foram respectivamente $\sim 7,2$ mmol/g e $\sim 3,5$ mmol/g.

O perfil da isoterma, Figura 56, é concordante com a literatura segundo Wu et al (2013), indicativa de adsorção física (fisissorção) com rápido equilíbrio e dessorção através de redução da pressão.

As condições do pré-tratamento, para o material dessa amostra, interferiram na capacidade de adsorção reduzindo a quantidade de gás adsorvida com o aumento da temperatura e tempo de exposição. Esses resultados corroboram com as análises de difração de raios-X, nas quais foi observado perda de cristalinidade do material ao tratamento térmico a temperaturas mais elevadas, como 250°C. Com isso, o fato sugere a redução na capacidade de adsorção em função de um possível colapso da estrutura em função da temperatura, e assim diminuição da porosidade do material.

6.5.2 Estudo do Reuso do Mg-MOF-74

Foi realizado um estudo do reuso do Mg-MOF-74 através de ciclos de adsorção de CO₂ e CH₄, utilizando o Mg-MOF-74 tratados com processos de ativação diferenciados, a fim de se avaliar a capacidade de reutilização do material. Na amostra das sínteses 8 e 9, ativadas com DMF e metanol, as condições foram estabelecidas em 25°C a 14 bar. Já na amostra da síntese 20, ativada com metanol, as condições foram: 25°C a 14 bar, e 25°C a 40 bar. Todas as análises foram realizadas em triplicada e ilustradas graficamente através de isotermas de adsorção.

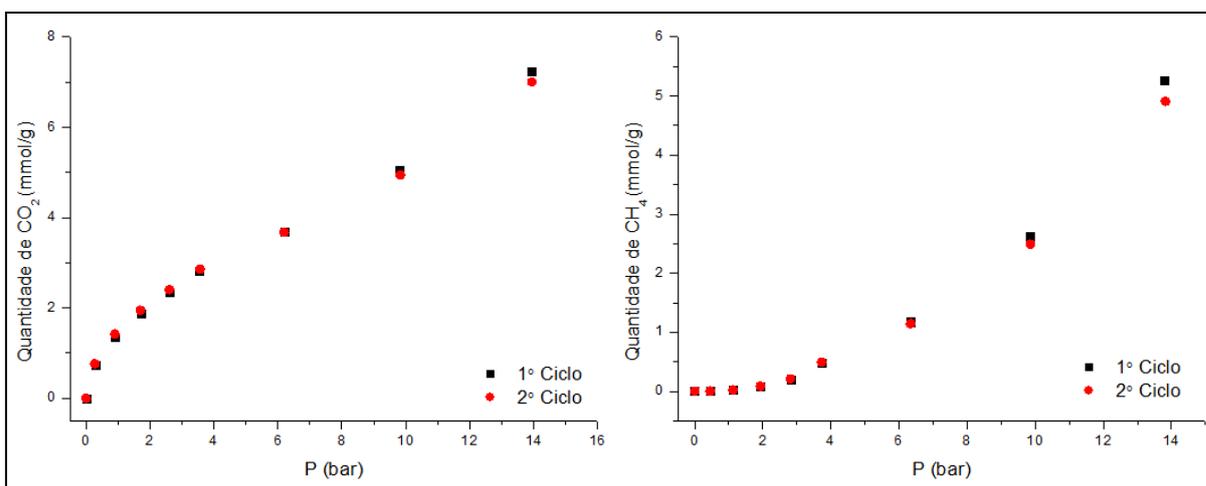


Figura 57: Isotermas de adsorção de CO₂ (esquerda) e CH₄ (direita) do Mg-MOF-74, sínteses 8 e 9, 25°C de 0 a 14 bar.

A Figura 57 ilustra as isotermas de adsorção de CO_2 e CH_4 para o Mg-MOF-74 das sínteses 8 e 9, ativado com DMF e metanol, a 120°C durante 3 horas. A amostra sofreu pré-tratamento idêntico ao da ativação, 120°C e 3 horas, no início da análise e entre os ciclos. Os ciclos foram realizados a temperatura ambiente, 25°C , e até 14 bar.

A capacidade de adsorção de CO_2 para o Mg-MOF-74, foi de aproximadamente 7,23 mmol/g, no primeiro ciclo e 7,00 mmol/g no segundo. Já para o CH_4 , foi de aproximadamente 5,27 mmol/g para o primeiro ciclo e 4,90 mmol/g para o segundo. Os resultados revelam uma redução na capacidade de adsorção do material entre os ciclos, sugerindo uma saturação dos poros, constatando que o pré-tratamento realizado entre os ciclos para a evacuação dos poros não foi o suficiente.

A fim de uma análise comparativa entre os procedimentos de ativação do Mg-MOF-74 realizados no presente trabalho, foi realizado o mesmo procedimento com a amostra ativada apenas com metanol, representada na Figura 58.

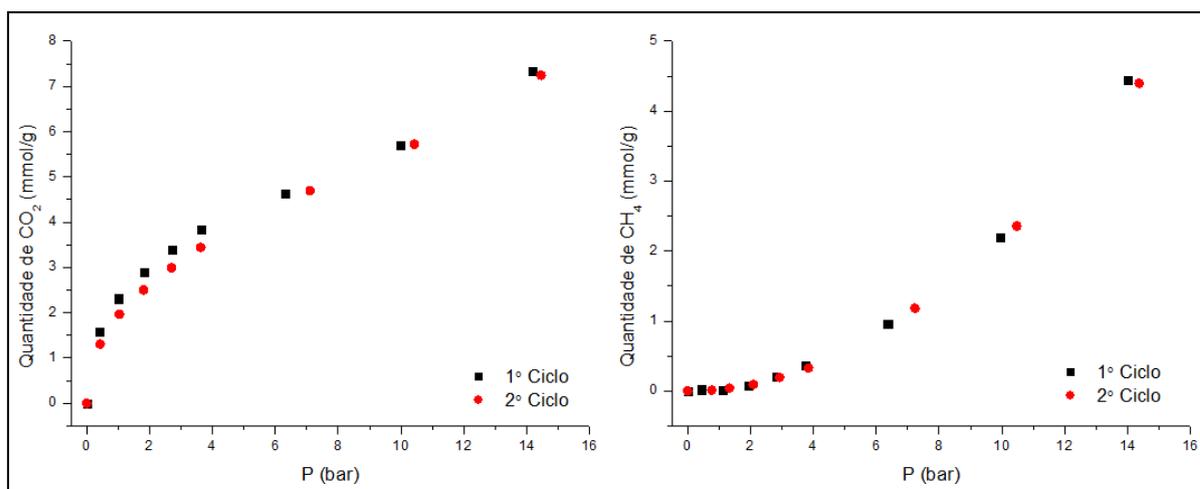


Figura 58: Isotermas de adsorção de CO_2 (esquerda) e CH_4 (direita) do Mg-MOF-74, síntese 20, 25°C de 0 a 14 bar.

A Figura 58 ilustra as isotermas de adsorção de CO_2 e CH_4 para o Mg-MOF-74 da síntese 20, ativado com metanol, análogas ao material das sínteses 8 e 9.

A capacidade de adsorção de CO_2 para o Mg-MOF-74 dessa amostra, foi de aproximadamente 7,33 mmol/g e 7,24 mmol/g, nos respectivos ciclos. Já para o CH_4 , foi 4,44 mmol/g e 4,39 mmol/g. Foi possível observar que a capacidade de adsorção de CO_2 deste material foi ligeiramente superior ao material das sínteses 8 e 9, porém

inferior para CH_4 . A partir desses valores estima-se a obstrução dos poros do Mg-MOF-74 com solvente, conforme indicado na análise de IV.

A avaliação análoga foi realizada, porém a pressões mais elevadas. Na Figura 59, encontram-se ilustradas as isotermas de adsorção de CO_2 e CH_4 para o Mg-MOF-74 da síntese 20, ativado com metanol, 25°C a 40 bar.

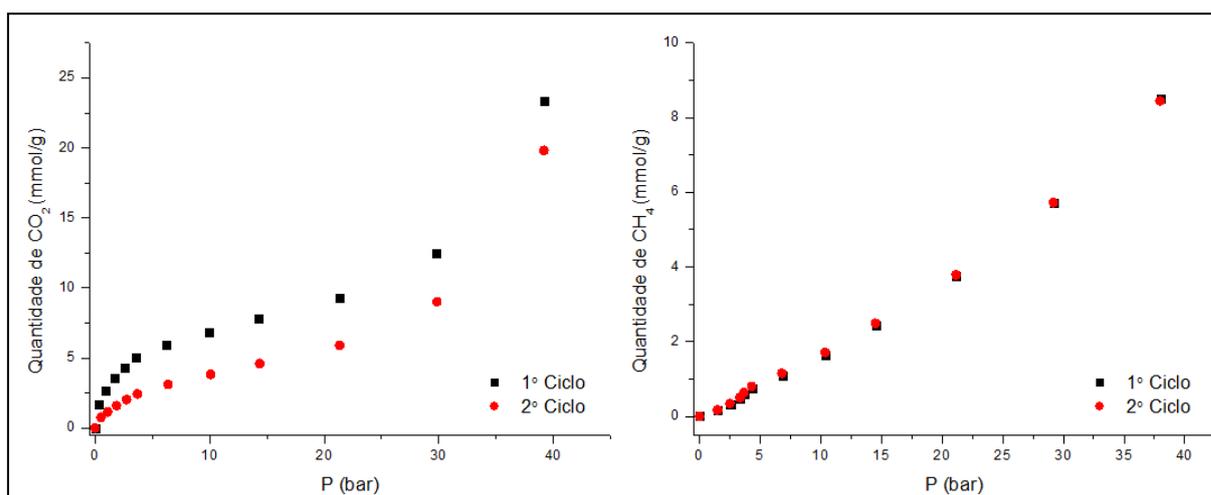


Figura 59: Isotermas de adsorção de CO_2 (esquerda) e CH_4 (direita) do Mg-MOF-74, síntese 20, 25°C de 0 a 40 bar.

A capacidade de adsorção de CO_2 para o Mg-MOF-74, foi de aproximadamente 23,3 mmol/g e 19,8 mmol/g, para cada ciclo. Já para o CH_4 , foi de aproximadamente 8,5 mmol/g e 8,4 mmol/g, respectivamente. Embora os materiais sugiram obstrução de seus poros, foi possível avaliar que a pressões mais elevadas se consegue alcançar quantidades superiores de gases adsorvidos.

Na Tabela 20, encontram-se os valores das quantidades adsorvidas para CO_2 e CH_4 , nas diferentes pressões trabalhadas, além do percentual de redução da capacidade adsorptiva calculado entre os ciclos de análise de adsorção.

Tabela 20: Relação das concentrações adsorvidas pelo Mg-MOF-74 de CO₂ e CH₄.

Pressão	Método de ativação do material	Mg-MOF-74			Redução da capacidade adsortiva
		Quantidade adsorvida (mmol/g)			
14 bar	DMF e Metanol 120°C/3 H	CO ₂	1º Ciclo	7,23	3,18%
				7,00	
		CH ₄	1º Ciclo	5,27	7,02%
				4,90	
14 bar	Metanol 120°C/3 H	CO ₂	1º Ciclo	7,33	1,2%
			2º Ciclo	7,24	
		CH ₄	1º Ciclo	4,44	1,1%
			2º Ciclo	4,39	
40 bar	Metanol 120°C/3 H	CO ₂	1º Ciclo	23,3	15,0%
			2º Ciclo	19,8	
		CH ₄	1º Ciclo	8,50	1,2%
			2º Ciclo	8,44	

É possível observar que a redução das capacidades de adsorção de CO₂ e CH₄, a pressão de 14 bar, ocorreu de forma muito mais acentuada para o Mg-MOF-74 ativado com DMF e metanol, o que justifica uma maior obstrução dos poros com os solventes.

Considerando o processo de ativação com metanol, é observado que a redução da capacidade de adsorção se deu em maior proporção a pressão mais elevada, 40 bar, e com o CO₂, justificado pela forte interação deste com os sítios metálicos insaturados do MOF, Mg⁺².

Outros trabalhos também mencionam a capacidade de CO₂ do Mg-MOF-74, porém em condições diferenciadas as do presente trabalho, como: 8,0 mmol/g, a 1 bar e a 23°C, (35,2%wt, 1 bar, 296K), mencionando trabalhos anteriores e sem as condições de síntese e/ou ativação da amostra (UZUM E KESKIN, 2014); 9,95 mmol/g para CO₂ e 1,0 mmol/g para CH₄, a 1 bar e a 298K, no entanto, o material foi sintetizado pelo método assistido por microondas (WU et al, 2013).

Em contrapartida, valores de adsorção de CO₂ superiores aos relatados por Cao et al (2013), 2,67 mmol/g de CO₂ adsorvido, a 1 bar e 60°C, foram encontrados neste trabalho, sem a necessidade de modificação do material conforme relato do autor. Segundo Bae e Long (2013), alcançaram uma quantidade de 5,31 mmol/g de CO₂ adsorvido a 36,5 bar e 25°C, enquanto que, no presente trabalho, foi possível alcançar em torno de 23 mmol/g a 40 bar. Relatos de Dietzel et al (2009) expõem

dados de adsorção de CO₂ na ordem de 11,4 mmol/g, a temperatura ambiente e alta pressão, também mostrando-se inferior ao obtido neste trabalho.

Contudo, os resultados obtidos evidenciaram um bom desempenho do Mg-MOF-74 para a adsorção de CO₂ e CH₄. Também foi possível concluir a capacidade de reuso do material visto o registro de pequenas perdas da capacidade adsortiva do mesmo diante dos ciclos estudados, atribuindo uma grande versatilidade de aplicação em membranas poliméricas para a separação e captura de gases.

7 CONCLUSÕES

As análises de difração de raios-X de pó e de espectrometria na região do infravermelho comprovaram a presença do Mg-MOF-74, assegurando assim a garantia da metodologia de síntese quanto ao seu desempenho.

As análises de MEV e EDS do Mg-MOF-74 confirmaram não só a estrutura física quanto a composição química do cristal corroborando com as demais análises de caracterização e expectativa do procedimento de síntese. Já nas membranas de matrizes mistas resultaram na comprovação de uma boa dispersão do MOF na matriz polimérica, tanto para a de composição 10%PU como a de 12%PU. Demonstraram também grande homogeneidade e, portanto compatibilidade entre os componentes.

Nas análises de permeação de gases foi obtido uma elevada permeabilidade de CO₂ em relação ao N₂, fato esse atribuído a maior afinidade e interação do primeiro com o Mg-MOF-74, além de sua maior solubilidade na matriz polimérica.

Os resultados comprovaram que as membranas de matrizes mistas com o Mg-MOF-74 tiveram um ótimo desempenho frente a permeação de gases, favorecendo uma elevada seletividade com uma quantidade reduzida de MOF em relação a matriz polimérica, o que supera as expectativas quanto ao gasto menor do material de mais alto custo na formação da membrana.

A capacidade de adsorção de CO₂ do Mg-MOF-74 a pressões mais elevadas superou a literatura, embora ainda tenha sido constatado a presença de solvente nos poros, o que apenas representou a redução dos valores de adsorção a baixa pressão. Já para CH₄ os valores obtidos superaram a literatura tanto a baixa quanto a elevadas pressões, comprovando a eficiência do processo volumétrico utilizado.

O estudo do reuso do Mg-MOF-74 realizado através dos ciclos de adsorção de CO₂ e CH₄ mostrou uma heterogeneidade nos resultados, porém foi capaz de demonstrar que a elevadas pressões é grande a capacidade de adsorção, indicando apenas uma perda pequena na capacidade de adsorção a pressões mais baixas. Sendo assim foi possível observar que a reutilização do material em tecnologias de captura e separação de gases pode trazer grandes benefícios sob o ponto de vista econômico, principalmente considerando a redução nas perdas do processo em

função da regeneração do mesmo. Além disso, o reuso de materiais adsorventes propiciam a racionalização do balanço energético e custo menor de processo, assim como minimiza possíveis impactos ambientais quanto aos recursos envolvidos.

Contudo comprovou-se que o Mg-MOF-74 pode ser aplicado para a captura de CO₂ devido sua boa capacidade de adsorção.

8 PERSPECTIVAS

Como sugestão para continuidade dos estudos dos materiais sintetizados neste trabalho, temos:

- ✓ Otimização dos processos de síntese e ativação do Mg-MOF-74, com variação de temperatura e solvente;
- ✓ Análise da área superficial do Mg-MOF-74;
- ✓ Análise da permeabilidade e seletividade das membranas de matrizes mistas - MMMs com Mg-MOF-74, através da permeação de gases, como CH₄;
- ✓ Análise das MMMs com diferentes concentrações de Mg-MOF-74 e polímeros, quanto caracterização, permeabilidade e seletividade;
- ✓ Estudo da análise de adsorção e dessorção de gases para o Mg-MOF-74, a temperaturas mais elevadas.

9 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ABID, H. R.; PHAM, G. H.; ANG, H. M.; TADE, M. O.; WANG, S. Adsorption of CH₄ and CO₂ on Zr-metal organic frameworks. **Journal of colloid and interface science**, v. 366, n. 1, p. 120-124, 2012. Disponível em: < www.sciencedirect.com>. Acesso em: 15 jan. 2015.

AKOREDE, M. F.; HIZAM, H.; ABKADIR, M. Z. A.; ARIS, I.; BUBA, S. D. Mitigating the anthropogenic global warming in the electric power industry. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 16, n. 5, p. 2747-2761, 2012. Disponível em: < www.sciencedirect.com>. Acesso em: 15 jan. 2015.

ALFAIA, R. G. S. M. **Membranas de matriz mista nanoestruturadas para transporte facilitado de CO₂**. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) - Escola de Química, COPPE/UFRJ, Universidade Federal do 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.

AMBROSI, A. **Síntese e caracterização de membranas de Poli(dimetilsiloxano) e de triacetato de celulose para separação de gases**. Dissertação (Mestrado em Engenharia) - Universidade do Rio Grande do Sul, Escola de Engenharia, 2012.

AMROLLAHI, M.; SADEGHI, G. M. M.; KASHCOOLI, Y. Investigation of novel polyurethane elastomeric networks based on polybutadiene-ol/polypropyleneoxide mixture and their structure–properties relationship. **Materials & Design**, v. 32, n. 7, p. 3933-3941, 2011. Disponível em: < www.sciencedirect.com>. Acesso em: 18 set. 2015.

AYRES, E.; ORÉFICE, R. L. Nanocompósitos derivados de dispersões aquosas de poliuretano e argila: Influência da argila na morfologia e propriedades mecânicas. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, v. 17, n. 4, p. 339-345, 2007. Disponível em: < <http://www.scielo.br/pdf/po/v17n4/a15v17n4.pdf>> Acesso em: 09 set. 2015.

BABU, P.; KUMAR, R.; LINGA, P. Pre-combustion capture of carbon dioxide in a fixed bed reactor using the clathrate hydrate process. **Energy**, v. 50, p. 364-373, 2013. Disponível em: < www.sciencedirect.com>. Acesso em: 18 mar. 2015.

BAE, T. H.; LONG, J. R. CO₂/N₂ separations with mixed-matrix membranes containing Mg₂ (dobdc) nanocrystals. **Energy & Environmental Science**, v. 6, n. 12, p. 3565-3569, 2013. Disponível em: < www.sciencedirect.com>. Acesso em: 19 abr. 2015.

BAO, Z.; YU, L.; REN, Q.; LU, X.; DENG, S. Adsorption of CO₂ and CH₄ on a magnesium-based metal organic framework. **Journal of colloid and interface science**, v. 353, n. 2, p. 549-556, 2011. Disponível em: < www.sciencedirect.com>. Acesso em: 09 abr. 2015.

BRITT, D.; FURUKAWA, H.; WANG, B.; GLOVER, T. G.; YAGHI, O. M. Highly efficient separation of carbon dioxide by a metal-organic framework replete with open metal sites. **Proceedings of the National Academy of Sciences**, v. 106, n. 49, p. 20637-20640, 2009. Disponível em: < www.pnas.org>. Acesso em: 02 ago. 2014.

BRITT, D.; TRANCHEMONTAGNE, D.; YAGHI, O. M. Metal-organic frameworks with high capacity and selectivity for harmful gases. **Proceedings of the National Academy of Sciences**, v. 105, n. 33, p. 11623-11627, 2008. Disponível em: < www.pnas.org>. Acesso em: 02 ago. 2014.

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**, v. 227, p. 130-137, 2014. Disponível em: < www.sciencedirect.com>. Acesso em: 10 mai. 2015.

CAO, Y.; SONG, F.; ZHAO, Y.; ZHONG, Q. Capture of carbon dioxide from flue gas on TEPA-grafted metal-organic framework Mg₂ (dobdc). **Journal of Environmental Sciences**, v. 25, n. 10, p. 2081-2087, 2013. Disponível em: < www.sciencedirect.com>. Acesso em: 09 set. 2015.

CARVALHO, L. H. D.; ALVES, T. S.; LEAL, T. L.; LIRA, H. D. L. Preparation and surface modification effects of UHMWPE membranes for oil/water separation. **Polímeros**, v. 19, n. 1, p. 72-78, 2009. Disponível em: < www.sciencedirect.com>. Acesso em: 20 ago. 2015.

CCS - OECD/IEA 2013. **Global Action to Advance Carbon Capture and Storage: A Focus on Industrial Applications**, 2013. Disponível em: https://www.iea.org/publications/freepublications/publication/CCS_Annex.pdf. Acesso em: 20 ago. 2015.

CHEW, T. L.; AHMAD, A. L.; BHATIA, S. Ordered mesoporous silica (OMS) as an adsorbent and membrane for separation of carbon dioxide (CO₂). **Advances in colloid and interface science**, v. 153, n. 1, p. 43-57, 2010. Disponível em: < www.sciencedirect.com>. Acesso em: 10 jun. 2015.

CHO, H. Y.; YANG, D. A.; KIM, J.; JEONG, S. Y.; AHN, W. S. CO₂ adsorption and catalytic application of Co-MOF-74 synthesized by microwave heating. **Catalysis Today**, v. 185, n. 1, p. 35-40, 2012. Disponível em: < www.sciencedirect.com>. Acesso em: 20 set. 2015.

COSTA, E. S. Tradução e Adaptação do Manual de Operação da Unidade de Adsorção de Gases IMI – Hiden Isochema, 2014.

CO₂CRC. **CO₂ - Cooperative Research Centres**. Disponível em: <http://www.co2crc.com.au/publications/index.html>. Acesso em: 20 out. 2014.

COUTINHO, F.; DELPECH, M. C.; GARCIA, M. E. F. Avaliação das propriedades mecânicas e da permeabilidade a gases de membranas obtidas a partir de dispersões aquosas de poliuretanos à base de polibutadieno líquido hidroxilado. **Polímeros-Ciência e Tecnologia**, v. 14, n. 4, p. 230-234, 2004. Disponível em: < <http://www.scielo.br/pdf/po/v14n4/22066.pdf> > Acesso em: 09 set. 2015.

CUÉLLAR-FRANCA, R. M.; AZAPAGIC, A. Carbon capture, storage and utilisation technologies: A critical analysis and comparison of their life cycle environmental impacts. **Journal of CO₂ Utilization**, v. 9, p. 82-102, 2015. Disponível em: < www.sciencedirect.com>. Acesso em: 15 jan. 2015.

DHILLON, R. S.; WUEHLISCH, G. V. Mitigation of global warming through renewable biomass. **Biomass and bioenergy**, v. 48, p. 75-89, 2013. Disponível em: < www.sciencedirect.com>. Acesso em: 15 jan. 2015.

DIETZEL, P. D. C; BESIKIOTIS, V; BLOM, R. Application of metal–organic frameworks with coordinatively unsaturated metal sites in storage and separation of methane and carbon dioxide. **Journal of Materials Chemistry**, v. 19, n. 39, p. 7362-7370, 2009.

DINDA, S. Development of solid adsorbent for carbon dioxide capture from flue gas. **Separation and Purification Technology**, v. 109, p. 64-71, 2013. Disponível em: < www.sciencedirect.com>. Acesso em: 15 jan. 2015.

EIRAS, D. **Aplicação de estruturas zeolíticas de imidazólico (ZIFs) no desenvolvimento de membranas de matriz mista para separação de gases**. Tese (Doutorado em Engenharia Química) – Universidade Federal de São Carlos, 2012.

FAVRE, E. Membrane processes and postcombustion carbon dioxide capture: challenges and prospects. **Chemical Engineering Journal**, v. 171, n. 3, p. 782-793, 2011. Disponível em: < www.sciencedirect.com>. Acesso em: 2 fev. 2015.

FLORIDES, G. A.; CHRISTODOULIDES, P. Global warming and carbon dioxide through sciences. **Environment international**, v. 35, n. 2, p. 390-401, 2009. Disponível em: < www.sciencedirect.com>. Acesso em: 15 jan. 2015.

GARCÍA, S.; GIL, M. V.; MARTÍN, C. F.; PIS, J. J.; RUBIERA, F.; PEVIDA, C. Breakthrough adsorption study of a commercial activated carbon for pre-combustion CO₂ capture. **Chemical Engineering Journal**, v. 171, n. 2, p. 549-556, 2011. Disponível em: < www.sciencedirect.com>. Acesso em: 15 jan. 2015.

GLOVER, T. G.; PETERSON G. W.; SCHINDLER B. J.; BRITT, D.; YAGHI O. MOF-74 building unit has a direct impact on toxic gas adsorption. **Chemical Engineering Science**, v. 66, n. 2, p. 163-170, 2011. Disponível em: < www.sciencedirect.com >. Acesso em: 06 set. 2014.

GONZÁLEZ, A. S.; PLAZA, M. G.; PIS, J. J.; RUBIERA, F.; PEVIDA, C. Post-combustion CO₂ capture adsorbents from spent coffee grounds. **Energy Procedia**, v. 37, p. 134-141, 2013. Disponível em: < www.sciencedirect.com>. Acesso em: 5 fev. 2015.

GONZÁLEZ, A. S.; PLAZA, M. G.; RUBIERA, F.; PEVIDA, C. Sustainable biomass-based carbon adsorbents for post-combustion CO₂ capture. **Chemical Engineering Journal**, v. 230, p. 456-465, 2013. Disponível em: < www.sciencedirect.com>. Acesso em: 5 mai. 2015.

GONZÁLEZ-SALAZAR, M. A. Recent developments in carbon dioxide capture technologies for gas turbine power generation. **International Journal of Greenhouse Gas Control**, v. 34, p. 106-116, 2015. Disponível em: < www.sciencedirect.com>. Acesso em: 5 mai. 2015.

GUASCH, J.; DIETZEL, P. D. C.; COLLIER, P.; ACERBI, N. The effect of solvent and temperature in the synthesis of CPO-27-Ni by reflux. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 203, pp. 238 – 244, 2015. Disponível em: < www.sciencedirect.com>. Acesso em: 5 mai. 2015.

HABERT, A. C.; BORGES, C. P. B.; NOBREGA, R. **Processos de separação com membranas**. Rio de Janeiro. E-papers, 2006. 180 p. Disponível em: <<http://pt.scribd.com/doc/231989298/HABERT-Processos-de-Separacao-Por-Membranas>> Acesso em: 12 set. 2015.

HAN, S. J.; BANG, Y.; KWON, H. J.; LEE, H. C.; HIREMATH, V.; SONG, I. K.; SEO, J. G. Elevated temperature CO₂ capture on nano-structured MgO–Al₂O₃ aerogel: Effect of Mg/Al molar ratio. **Chemical Engineering Journal**, v. 242, p. 357-363, 2014. Disponível em: < www.sciencedirect.com>. Acesso em: 10 jan. 2015.

HAQUE, E.; JHUNG, S. H. Synthesis of isostructural metal-organic frameworks, CPO-27s, with ultrasound, microwave, and conventional heating: Effect of synthesis methods and metal ions. **Chemical Engineering Journal**, v. 173, p. 866-872, 2011. Disponível em: < www.sciencedirect.com>. Acesso em: 25 mai. 2015.

HATIMONDI, S. A. **Síntese e Caracterização de Compostos Híbridos Supramoleculares de Cr (III) e Al (III) para Captura de CO₂**. Dissertação (Mestrado em Química) – Centro de Ciências Minerais e Naturais, Departamento de Química Inorgânica. Universidade Federal do Rio de Janeiro, 2012.

HE, X.; LIE, J. A.; SHERIDAN, E.; HÄGG, M. B. CO₂ capture by hollow fibre carbon membranes: Experiments and process simulations. **Energy Procedia**, v. 1, n. 1, p. 261-268, 2009. Disponível em: < www.sciencedirect.com>. Acesso em: 10 jan. 2015.

HEDIN, N.; ANDERSSON, L.; BERGSTRÖM, L. ;YAN, J. Adsorbents for the post-combustion capture of CO₂ using rapid temperature swing or vacuum swing adsorption. **Applied Energy**, v. 104, p. 418-433, 2013. Disponível em: < www.sciencedirect.com>. Acesso em: 10 jan. 2015.

<<http://www.climate.gov/>> Acesso em: 15 fev. 2015

<<http://www.climate.gov/news-features/featured-images/monthly-carbon-dioxide-levels-hit-new-milestone>> Acesso em: 15 fev. 2015.

<<http://www.iea.org>> Acesso em: 15 fev. 2015

<<http://www.ipam.org.br/saiba-mais/abc/mudancaspergunta/O-que-e-o-efeito-estufa-9/1>> Acesso em: 15 fev. 2015

<<http://www.mma.gov.br>> Acesso em: 15 fev. 2015

<<http://www.reciclecarbono.com.br/problema.htm>> Acesso em: 15 jan. 2015.

IEA, **World Energy Outlook 2013**, OECD/IEA, 2013. Disponível em: <http://www.worldenergyoutlook.org/weo2013/>. Acesso em: 10 jan. 2015.

IEAGHG, Carbon Capture and Storage – Meeting the challenge of climate change, **IEA Greenhouse Gas R&D Programme**, 2008. Disponível em: https://www.iea.org/publications/freepublications/publication/ccs_g8july09.pdf. Acesso em: 10 jan. 2015.

IEA (2013b), **Tracking Clean Energy Progress 2013**, OECD/IEA. Disponível em: http://www.iea.org/publications/tcep_web.pdf. Acesso em: 10 jan. 2015.

IPCC - Special Report on Carbon Dioxide Capture and Storage. 2005. Disponível em:<http://www.ipcc.ch/publications_and_data/publications_and_data_reports.shtml#2> Acesso em: 10 jan. 2015.

IPCC - Fourth Assessment Report. Climate Change 2007: Synthesis Report. Disponível em: http://www.ipcc.ch/publications_and_data/publications_and_data_reports.htm. Acesso em: 10 jan. 2015.

IPCC - Fifth Assessment Report. Climate Change 2014: Synthesis Report. Disponível em: <https://www.ipcc.ch/report/ar5/>. Acesso em: 10 jan. 2015.

IPCC - Special Report on Carbon Dioxide Capture and Storage 2005. Disponível em: http://www.ipcc.ch/publications_and_data/publications_and_data_reports.shtml#2. Acesso em: 11 jan. 2015.

JANIAK, C.; VIETH, J. K. MOFs, MILs and more: concepts, properties and applications for porous coordination networks (PCNs). **New Journal of Chemistry**, v. 34, n. 11, p. 2366-2388, 2010. Disponível em: www.sciencedirect.com. Acesso em: 10 jan. 2015.

KAITHWAS, A.; PRASAD, M.; KULSHRESHTHA, A.; VERMA, S. Industrial wastes derived solid adsorbents for CO₂ capture: a mini review. **Chemical engineering research and design**, v. 90, n. 10, p. 1632-1641, 2012. Disponível em: www.sciencedirect.com. Acesso em: 15 jan. 2015.

KHALILPOUR, R.; MUMFORD, K.; ZHAI, H.; ABBAS, A.; STEVENS, G.; RUBIN, E. S. Membrane-based carbon capture from flue gas: a review. **Journal of Cleaner Production**, 2014. Disponível em: www.sciencedirect.com. Acesso em: 10 ago. 2015.

KUMAR, P.; DEEP, A.; KIM, K. H.; BROWN, R. J. C. Coordination polymers: Opportunities and challenges for monitoring volatile compounds. **Progress in Polymer Science**, v. 45, pp. 102 – 118, 2015. Disponível em: www.sciencedirect.com. Acesso em: 19 ago. 2015.

LEE, D. J.; LI, Q.; KIM, H.; LEE, K. Preparation of Ni-MOF-74 membrane for CO₂ separation by layer-by-layer seeding technique. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 163, p. 169-177, 2012. Disponível em: www.sciencedirect.com. Acesso em: 15 set. 2015.

LEE, S. Y.; PARK, S. J. A review on solid adsorbents for carbon dioxide capture. **Journal of Industrial and Engineering Chemistry**, v. 23, p. 1-11, 2015. Disponível em: www.sciencedirect.com. Acesso em: 15 jan. 2015.

LESSA, M. O. **Avaliação da capacidade de adsorção do CO₂ em zeólita 13X com gases sintéticos e originados da pirólise do lodo de esgoto**. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Centro de Tecnologia, Departamento de Engenharia Química, Universidade Federal do Rio Grande do Norte, 2012.

LI, J. R.; MA, Y.; MCCARTHY, M. C.; SCULLEY, J.; YU, J.; JEONG, H. K.; BALBUENA, P. B.; ZHOU, H. C. Carbon dioxide capture-related gas adsorption and separation in metal-organic frameworks. **Coordination Chemistry Reviews**, v. 255, n. 15, p. 1791-1823, 2011. Disponível em: < www.sciencedirect.com>. Acesso em: 15 jan. 2015.

LLEWELLYN, P. L., BOURRELLY, S., SERRE, C., VIMONT, A., DATURI, M., HAMON, L., WEIRELD, G., CHANG, J.S., HONH, D.H., HWANG, Y.K., JHUNG, S.H., FÉREY, G. 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. Disponível em: < www.sciencedirect.com>. Acesso em: 10 jun. 2015.

LOW, B. T.; ZHAO, L.; MERKEL, T. C.; WEBER, M.; STOLTEN, D. A parametric study of the impact of membrane materials and process operating conditions on carbon capture from humidified flue gas. **Journal of Membrane Science**, v. 431, p. 139-155, 2013. Disponível em: < www.sciencedirect.com>. Acesso em: 17 abr. 2015.

MANGANO, E.; BRANDANI, S.; FERRARI, M. C.; AHN, H.; FRIEDRICH, D.; LOZINSKA, M. L.; WRIGHT, P. A.; KAHR, J.; MORRIS, R.; CROAD, M.; MCKEOWN, N.; SHAMSIPOUR, H.; BUDD, P. Efficient and rapid screening of novel adsorbents for carbon capture in the UK IGSCC project. **Energy Procedia**, v. 37, p. 40-47, 2013. Disponível em: < www.sciencedirect.com>. Acesso em: 15 jan. 2015.

MARCO-LOZAR, J. P.; KUNOWSKY, M.; SUÁREZ-GARCÍA, F.; LINARES-SOLANO, A. Sorbent design for CO₂ capture under different flue gas conditions. **Carbon**, v. 72, p. 125-134, 2014. Disponível em: < www.sciencedirect.com>. Acesso em: 15 jan. 2015.

MÄRCZ, M.; JOHNSEN, R. E.; DIETZEL, P. D. C.; FJELLVÅG, H. The iron member fo the CPO-27 coordination polymer series: Synthesis, characterization, and intriguing redox properties. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 157, pp. 62 – 74, 2012. Disponível em: < www.sciencedirect.com>. Acesso em: 15 jan. 2015.

MARING, B. J.; WEBLEY, P. A. A new simplified pressure/vacuum swing adsorption model for rapid adsorbent screening for CO₂ capture applications. **International Journal of Greenhouse Gas Control**, v. 15, p. 16-31, 2013. Disponível em: < www.sciencedirect.com>. Acesso em: 10 fev. 2015.

MUCHAN, P.; SAIWAN, C.; MONTIGNY, D.; TONTIWACHWUTHIKUL, P. Development of Polymer from High Internal Phase Emulsion for CO₂ Adsorption. **Energy Procedia**, v. 37, p. 151-158, 2013. Disponível em: < www.sciencedirect.com>. Acesso em: 10 jan. 2015.

NAKAMOTO, K. Infrared and Raman spectra of inorganic and coordination compounds. 4th Ed. New York: John Wiley & Sons, Ltd, 1986.

NIJEM, N.; CANEPA, P.; KONG, L.; WU, H.; LI, J., THONHAUSER, T., & CHABAL, Y. 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**, v. 24, n. 42, p. 424203 (8pp), 2012. Disponível em: < www.sciencedirect.com>. Acesso em: 12 jan. 2015.

NIJEM, N.; VEYAN, J. F.; KONG, L.; WU, H.; ZHAO, Y.; LI, J.; LANGRETH, D. C.; CHABAL, Y. J. Molecular hydrogen “pairing” interaction in a metal organic framework system with unsaturated metal centers (MOF-74). **Journal of the American Chemical Society**, v. 132, n. 42, p. 14834-14848, 2010. Disponível em: <<http://pubs.acs.org>>. Acesso em: 22 jan. 2015.

OECD/IEA 2013. **CO₂ EMISSIONS FROM FUEL COMBUSTION Highlights (2013 Edition)**. Disponível em: <http://www.indiaenvironmentportal.org.in/files/file/CO2EmissionsFromFuelCombustionHighlights2013.pdf>. Acesso em: 11 jan. 2015.

OLIVEIRA, D. R. **Síntese e Caracterização de Membranas de Poliuretano modificadas por Reticulação e por Incorporação de Nanopartículas de Sílica**. Tese de Doutorado (Engenharia Química, COPPE) - Universidade Federal do Rio de Janeiro, 2012.

PAN, S. Y.; CHANG, E. E.; CHIANG, P. C. CO₂ capture by accelerated carbonation of alkaline wastes: A review on its principles and applications. **Aerosol and Air Quality Research**, v. 12, n. 5, p. 770-791, 2012. Disponível em: < www.sciencedirect.com>. Acesso em: 10 jan. 2015.

PAZ, F. A. A.; ROCHA, J. Metal-Organic Frameworks: o que são e para que servem. **Química**, 134. Jul-Set, 2014. Disponível em: <<http://www.spq.pt/files/magazines/articles/pdfs/30001908.pdf>> Acesso em: 20 mai. 2015.

PBMC – **Painel Brasileiro de Mudanças Climáticas**. Primeiro Relatório de Avaliação Nacional, Sumário executivo, Volume especial. COPPE/UFRJ. 2012. Disponível em: <http://www.pbmc.coppe.ufrj.br/pt/publicacoes/documentos-publicos/category/documentos-publicos/2>. Acesso em: 26 set. 2014.

PEISINO, A. L. **Membranas Anisotrópicas Densas para a Remoção de CO₂ e H₂S do Gás Natural**. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Escola de Química, COPPE/UFRJ, Universidade Federal do Rio de Janeiro, 2009.

PENG, J.; DAN, L. Impacts of CO₂ concentration and climate change on the terrestrial carbon flux using six global climate–carbon coupled models. **Ecological Modelling**, v. 304, p. 69-83, 2015. Disponível em: < www.sciencedirect.com>. Acesso em: 20 ago. 2015.

PENTYALA, V.; DAVYDOVSKAYA P.; POHLE R.; URBAN G.; YURCHENKO O. Mg-MOF74 and Co-MOF74 as Sensing Layers for CO₂ Detection. **Procedia Engineering**, v. 87, p. 1071-1074, 2014. Disponível em: < www.sciencedirect.com>. Acesso em: 20 ago. 2015.

PERRIN, N.; DUBETTIER, R.; LOCKWOOD, F.; TRANIER, J. P.; BOURTHY-WEBER, C.; DEVAUX, M. Oxycombustion for carbon capture on coal power plants and industrial processes: advantages, innovative solutions and key projects. **Energy Procedia**, v. 37, p. 1389-1404, 2013. Disponível em: < www.sciencedirect.com>. Acesso em: 13 jul. 2015.

PLAZA, M.G.; PEVIDA, C.; MARTÍN, C.F.; FERMOSO, J.; PIS, J.J.; RUBIERA, F. Developing almond shell-derived activated carbons as CO₂ adsorbents. **Separation and Purification Technology**, v. 71, pp.102–106, 2010. Disponível em: < www.sciencedirect.com>. Acesso em: 10 jan. 2015.

PLAZA, M. G.; PEVIDA, C.; PIS, J. J.; RUBIERA, F. Evaluation of the cyclic capacity of low-cost carbon adsorbents for post-combustion CO₂ capture. **Energy Procedia**, v. 4, p. 1228-1234, 2011. Disponível em: < www.sciencedirect.com>. Acesso em: 15 jan. 2015.

POLLO, L. D. **Síntese e caracterização de membranas de poliuretano contendo transportadores metálicos para a separação da mistura propeno/propano**. Tese (Doutorado em Engenharia Química) - Escola de Química, COPPE/UFRJ, Universidade Federal do Rio de Janeiro, 2008.

POWELL, C. E.; QIAO, G. G. Polymeric CO₂/N₂ gas separation membranes for the capture of carbon dioxide from power plant flue gases. **Journal of Membrane Science**, v. 279, n. 1, p. 1-49, 2006. Disponível em: < www.sciencedirect.com>. Acesso em: 20 ago. 2015.

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. Disponível em: <http://www.scielo.br/scielo.php?pid=S0100-0422014000100021&script=sci_arttext> Acesso em: 23 jul. 2015.

RAMOS, L. O. **Membranas Compostas de Poliuretano para Fracionamento de Misturas Benzeno/Hexano por Pervaporação**. Dissertação (Mestrado em Ciências - Engenharia Química) - Universidade Federal do Rio de Janeiro, 2012.

REZAKAZEMI, M.; AMOOGHIN, A. E.; MONTAZER-RAHMATI, M. M.; ISMAIL, A. F.; MATSUURA, T. State-of-the-art membrane based CO₂ separation using mixed matrix membranes (MMMs): An overview on current status and future directions. **Progress in Polymer Science**, v. 39, n. 5, p. 817-861, 2014. Disponível em: < www.sciencedirect.com>. Acesso em: 15 jan. 2015.

RIBEIRO, J. S. **Síntese e Caracterização dos Materiais Híbridos Metal-Orgânicos MIL-101 (Cr), UiO-66 e Membranas de Matrizes Mistas para Captura de CO₂**. Dissertação (Mestrado em Química) – Centro de Ciências Mineral e Naturais, Departamento de Química Inorgânica. Universidade Federal do Rio de Janeiro, 2013.

ROSI, N. L.; ECKERT, J.; EDDAOUDI, M.; VODAK, D. T.; KIM, J.; O'KEEFFE, M.; YAGHI, O. M. Hydrogen storage in microporous metal-organic frameworks. **Science**, v. 300, n. 5622, p. 1127-1129, 2003. Disponível em: < www.sciencedirect.com>. Acesso em: 13 set. 2014.

ROUSELL, J. L. J; YAGHI, O. M. Effects of functionalization, catenation, and variation of the metal oxide and organic linking units on the low-pressure hydrogen adsorption properties of metal-organic frameworks. **Journal of the American Chemical Society**, v. 128, n. 4, p. 1304-1315, 2006.

ROUSELL, J. L. J; YAGHI, O. M. Metal-organic frameworks: a new class of porous materials. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 73, n. 1, p. 3-14, 2004. Disponível em: < www.sciencedirect.com>. Acesso em: 13 set. 2014.

RUTHVEN, D. M. Fundamentals of adsorption equilibrium and kinetics in microporous solids. In: **Adsorption and Diffusion**. Springer Berlin Heidelberg, 2008. p. 1-43. Disponível em: < <https://books.google.com.br/books> > Acesso em: 20 abr. 2015.

SCHOLES, C. A.; KANEHASHI, S.; STEVENS, G. W.; KENTISH, S. E. Water permeability and competitive permeation with CO₂ and CH₄ in perfluorinated polymeric membranes. **Separation and Purification Technology**, v. 147, p. 203-209, 2015. Disponível em: < www.sciencedirect.com>. Acesso em: 13 set. 2015.

SHAHID, S. Polymer-metal organic frameworks (MOFs) mixed matrix membranes for gas separation applications. University of Twente, 2015. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.3990/1.9789036538343>>. Acesso em: 13 set. 2015.

SILVA, P. V. P. **Síntese e Caracterização de MOFs-Metal Organic Frameworks**. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química e Bioquímica) – Faculdade de Ciências e Tecnologia, Departamento de Engenharia Química e Bioquímica. Universidade Nova Lisboa, 2012.

SILVERSTEIN, R. M., BASSLER, G. C., MORRIL, T. C. Identificação espectrométrica de compostos orgânicos. 5ª edição. Rio de Janeiro: Editora Guanabara Koogan S.A. 1994.

SOTTO, A.; ORCAJO, G.; ARSUAGA, J. M.; CALLEJA, G.; LANDABURU-AGUIRRE, J. Preparation and characterization of MOF-PES ultrafiltration membranes. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 132, n. 21, 2015. Disponível em: < www.sciencedirect.com>. Acesso em: 13 set. 2015.

SREENIVASULU, B.; GAYATRI, D. V.; SREEDHAR, I.; RAGHAVAN, K. V. A journey into the process and engineering aspects of carbon capture technologies. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 41, p. 1324-1350, 2015. Disponível em: < www.sciencedirect.com>. Acesso em: 20 ago. 2015.

SUN, N.; SUN, C.; LIU, H.; LIU, J.; STEVENS, L.; DRAGE, T.; SNAPE, C. E; LI, K; W. WEI; SUN, Y. Synthesis, characterization and evaluation of activated spherical carbon materials for CO₂ capture. **Fuel**, v. 113, p. 854-862, 2013. Disponível em: < www.sciencedirect.com>. Acesso em: 15 jan. 2015.

THIRUVENKATACHARI, R.; SU, S.; AN, H.; YU, X. X. Post combustion CO₂ capture by carbon fibre monolithic adsorbents. **Progress in Energy and Combustion Science**, v. 35, n. 5, p. 438-455, 2009. Disponível em: < www.sciencedirect.com>. Acesso em: 15 jan. 2015.

TORRISI, A.; BELL, R. G.; MELLOTT-DRAZNIEKS, C. Predicting the impact of functionalized ligands on CO₂ adsorption in MOFs: a combined DFT and grand canonical Monte Carlo study. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 168, p. 225-238, 2013.

TRANCHEMONTAGNE, D. J.; HUNT, J. R.; YAGHI, O. M. Room temperature synthesis of metal-organic frameworks: MOF-5, MOF-74, MOF-177, MOF-199, and IRMOF-0. **Tetrahedron**, v. 64, n. 36, p. 8553-8557, 2008. Disponível em: < www.sciencedirect.com >. Acesso em: 10 nov. 2014.

UZUM, A.; KESKIN, S. Site characteristics in metal organic frameworks for gas adsorption. **Progress in Surface Science**, v. 89, n. 1, p. 56-79, 2014. Disponível em: < www.sciencedirect.com>. Acesso em: 15 jan. 2015.

VALENZANO, L.; VITILLO, J. G.; CHAVAN, S.; CIVALLERI, B.; BONINO, F.; BORDIGA, S.; LAMBERTI, C. Structure–activity relationships of simple molecules adsorbed on CPO-27-Ni metal–organic framework: in situ experiments vs. theory. **Catalysis Today**, v. 182, n. 1, p. 67-79, 2012.

VALENZANO, L.; CIVALLERI, B.; CHAVAN, S.; PALOMINO, G. T.; AREÁN, C. O.; BORDIGA, S. Computational and Experimental Studies on the Adsorption of CO, N₂, and CO₂ on Mg-MOF-74. **The Journal of Physical Chemistry C**, v. 114, n. 25, p. 11185-11191, 2010. Disponível em: < www.sciencedirect.com>. Acesso em: 15 jan. 2015.

VALVEKENS, P.; VANDICHEL, M.; WAROQUIER, M.; SPEYBROECK, V. V.; VOS, D. DE. Metal-dioxidoterephthalate MOFs of the MOF-74 type: Microporous basic catalysts with well-defined active sites. **Journal of Catalysis**, v. 317, p. 1-10, 2014. Disponível em: < www.sciencedirect.com>. Acesso em: 20 ago. 2015.

VENNA, S. R.; CARREON, M. Metal organic frameworks membranes for carbon dioxide separation. **Chemical Engineering Science**, v. 124, p. 3-19, 2015. Disponível em: < www.sciencedirect.com>. Acesso em: 20 ago. 2015.

VILLAJOS, J. A.; ORCAJO, G.; MARTOS, C.; BOTAS, J. Á.; VILLACAÑAS, J.; CALLEJA, G. Co/Ni mixed-metal sited MOF-74 material as hydrogen adsorbent. International Journal of Hydrogen. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 40, n. 15, p. 5346-5352, 2015. Disponível em: < www.sciencedirect.com>. Acesso em: 10 mar. 2015.

WANG, N.; MUNDSTOCK, A.; LIU, Y.; HUANG, A.; CARO, J. Amine-modified Mg-MOF-74/CPO-27-Mg membrane with enhanced H₂/CO₂ separation. **Chemical Engineering Science**, v. 124, p. 27-36, 2015. Disponível em: < www.sciencedirect.com>. Acesso em: 22 jan. 2015.

WILCOX, J. Adsorption. In: Carbon Capture. Springer New York, 2012. p. 115-175.

WU, X.; BAO, Z.; YUAN, B.; WANG, J.; SUN, Y.; LUO, H.; DENG, S. Microwave synthesis and characterization of MOF-74 (M=Ni, Mg) for gas separation. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 180, p. 114-122, 2013. Disponível em: < www.sciencedirect.com>. Acesso em: 20 set. 2014.

XU, C.; HEDIN, N. Microporous adsorbents for CO₂ capture—a case for microporous polymers? **Materials Today**, v. 17, n. 8, p. 397-403, 2014. Disponível em: < www.sciencedirect.com>. Acesso em: 20 ago. 2015.

XING, H. **Rational Design of Porous Metal-Organic Frameworks**. 2009. Disponível em: < http://www.chemistry.illinois.edu/research/materials/seminar_abstracts/2009-2010/Hang_Abstract_Rational_Design_of_Porous_Metal-organic_Frameworks_1_copy.pdf>. Acesso em: 20 ago. 2015.

YAO, H. F.; YANG, Y.; LIU, H.; XI, F. G.; GAO, E. Q. CPO-27-M as heterogeneous catalysts for aldehyde cyanosilylation and styrene oxidation. **Journal of Molecular Catalysis A: Chemical**, v. 394, p. 57-65, 2014. Disponível em: < www.sciencedirect.com>. Acesso em: 20 ago. 2015.

ZHANG, X.; SINGH, B.; HE, X.; GUNDERSEN, T.; DENG, L.; ZHANG, S. Post-combustion carbon capture technologies: Energetic analysis and life cycle assessment. **International Journal of Greenhouse Gas Control**, v. 27, pp. 289–298, 2014. Disponível em: < www.sciencedirect.com>. Acesso em: 2 set. 2015.

ZEVENHOVEN, R.; BEYENE, A. The relative contribution of waste heat from power plants to global warming. **Energy**, v. 36, n. 6, p. 3754-3762, 2011. Disponível em: < www.sciencedirect.com>. Acesso em: 20 ago. 2015.

ZHAO, Y.; JUNG, B. T.; ANSALONI, L.; HO, W. W. Multiwalled carbon nanotube mixed matrix membranes containing amines for high pressure CO₂/H₂ separation. **Journal of Membrane Science**, v. 459, p. 233-243, 2014. Disponível em: < www.sciencedirect.com>. Acesso em: 14 mai. 2015.

ZORNOZA, B.; TELLEZ, C.; CORONAS, J.; GASCON, J.; KAPTEIJN, F. Metal organic framework based mixed matrix membranes: An increasingly important field of research with a large application potential. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 166, p. 67-78, 2013. Disponível em: < www.sciencedirect.com>. Acesso em: 17 mai. 2015.

ANEXO A – Curvas Termogravimétricas

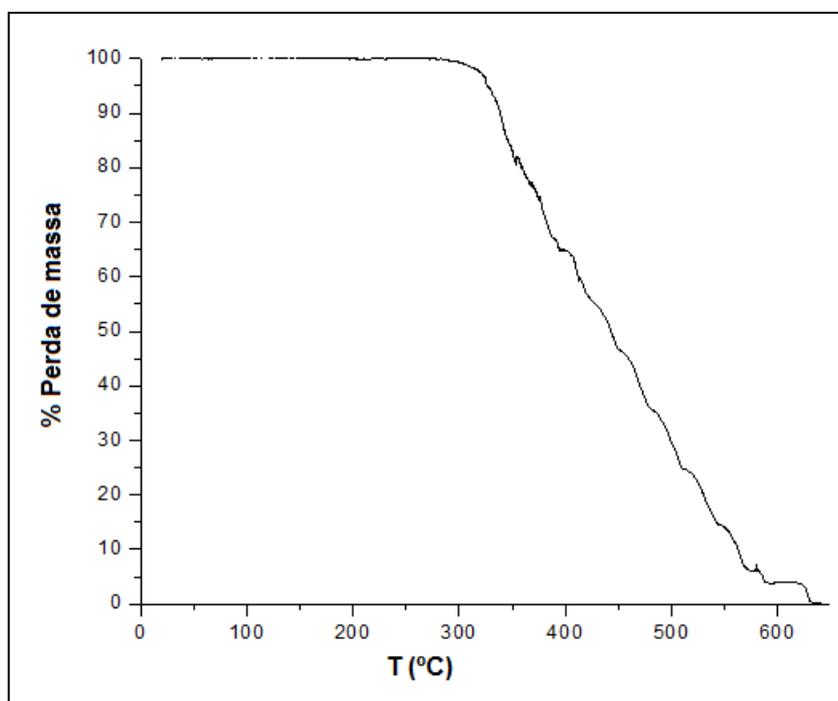


Figura 60: Curva termogravimétrica da membrana de poliuretano (10% PU).

ANEXO B – Espectros no infravermelho

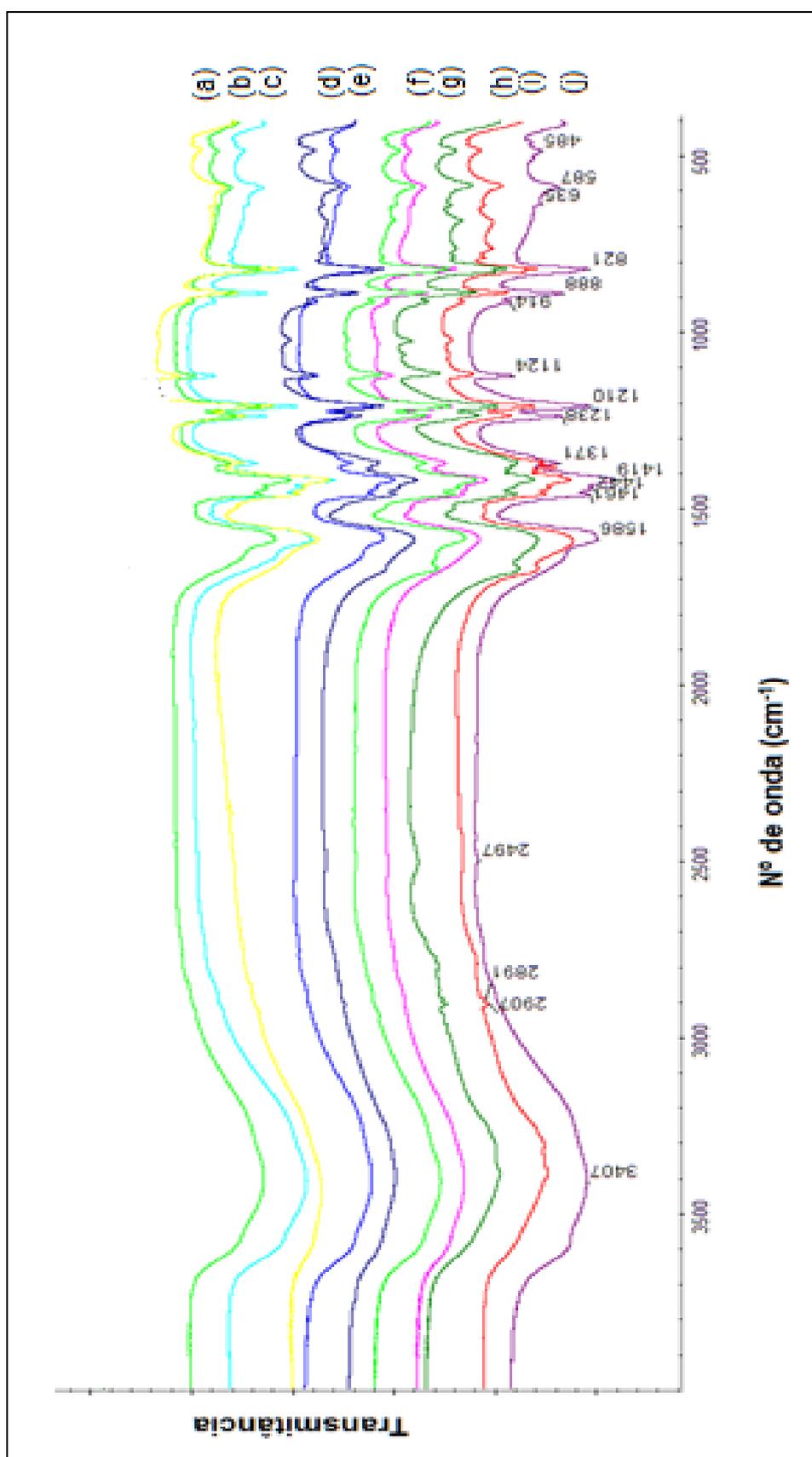


Figura 1: Espectros no infravermelho do Mg-MOF-74 pós-síntese, sínteses: (a) 1, (b) 2, (c) 3, (d) 6, (e) 8 e 9, (f) 10, (g) 11, (h) 12, (i) 13, (j) 20.

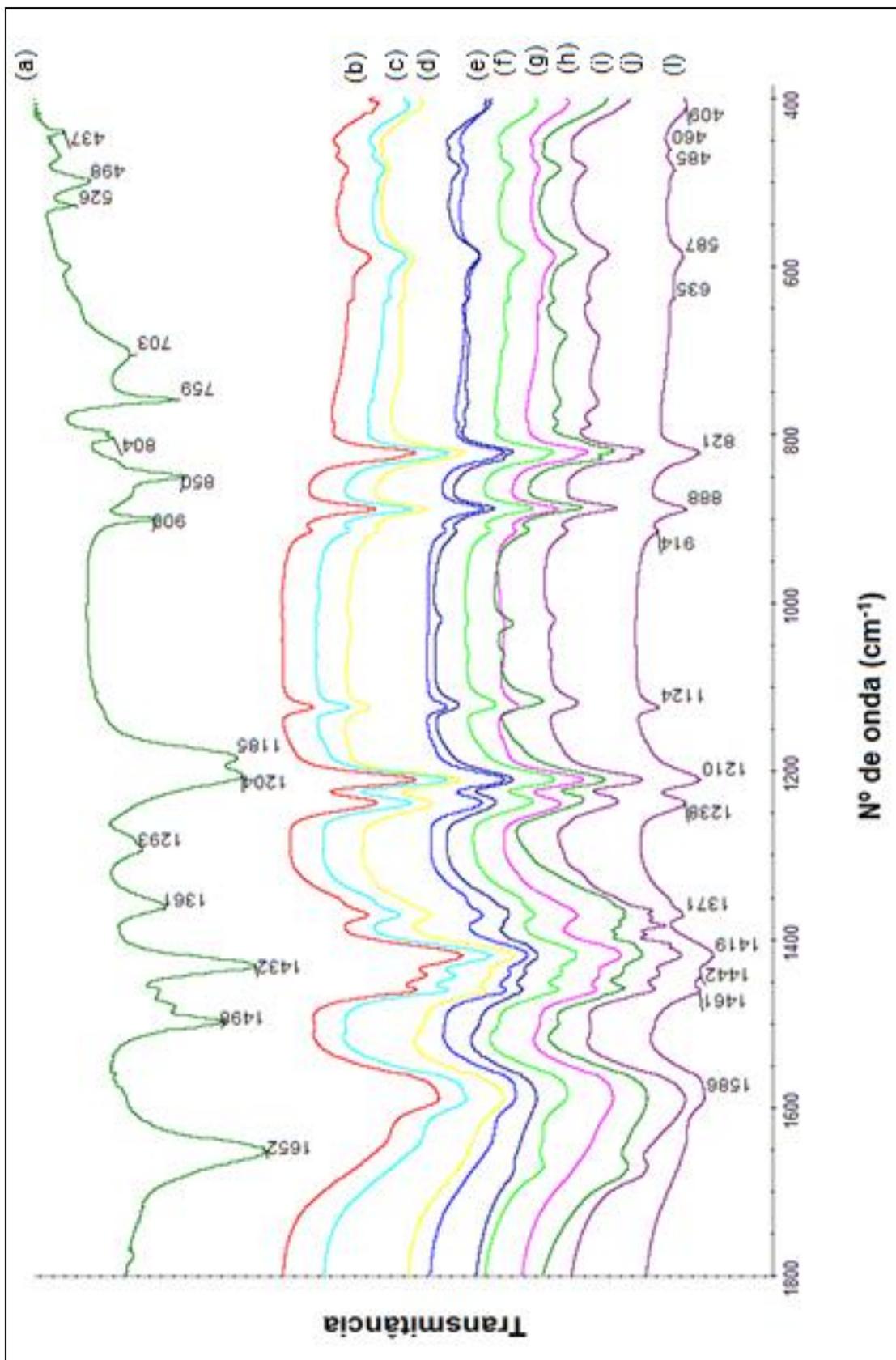


Figura 2: Espectros no infravermelho do ácido 2,5-dihidroxitereftálico (a) e do Mg-MOF-74 pós-síntese, sínteses: (b)1, (c)2, (d)3, (e)6, (f)8+9, (g)10, (h)11, (i)12, (j)13, (l)20.

ANEXO C - Espectros no infravermelho (ATR)

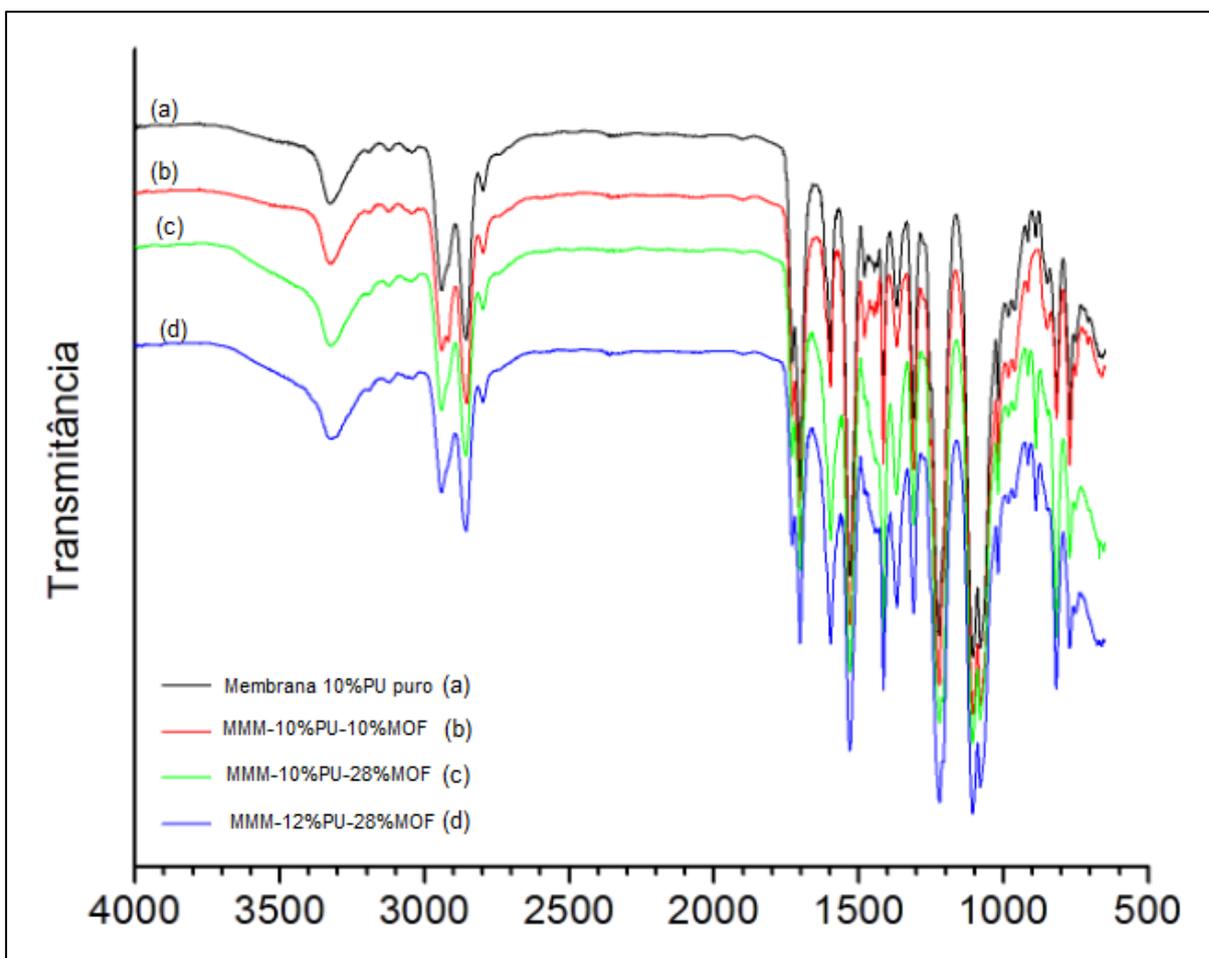


Figura 1: Espectros de absorção na região do infravermelho (ATR), membrana 10%PU, MMM-10%PU-10%MOF, MMM-10%PU-28%MOF, MMM-12%PU-28%MOF.

ANEXO D – Gráficos de Permeabilidade

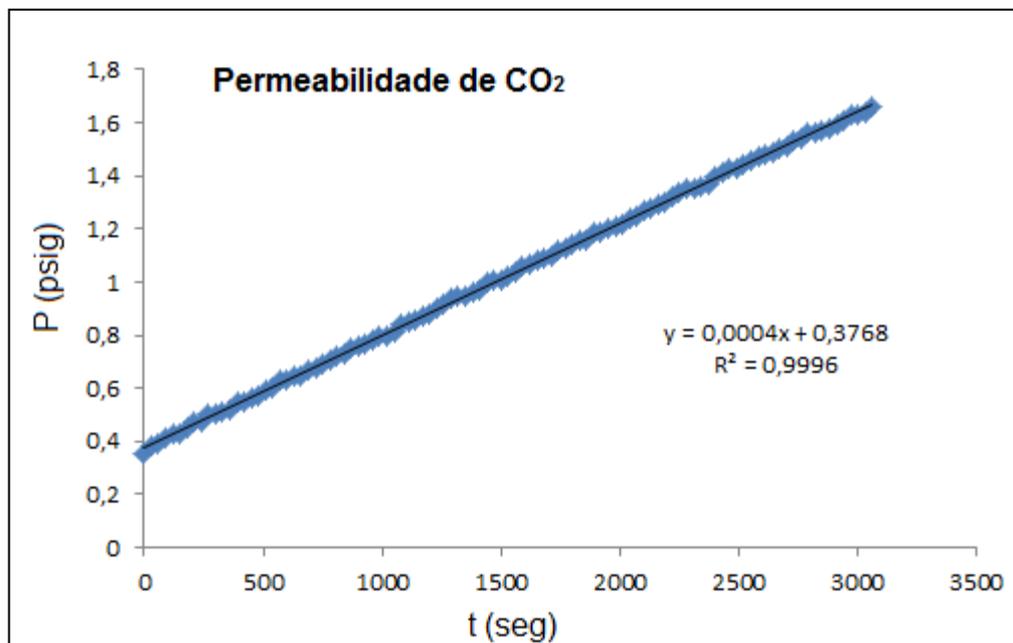


Figura 1: Gráfico de permeabilidade de CO₂ da membrana de 10%PU puro.

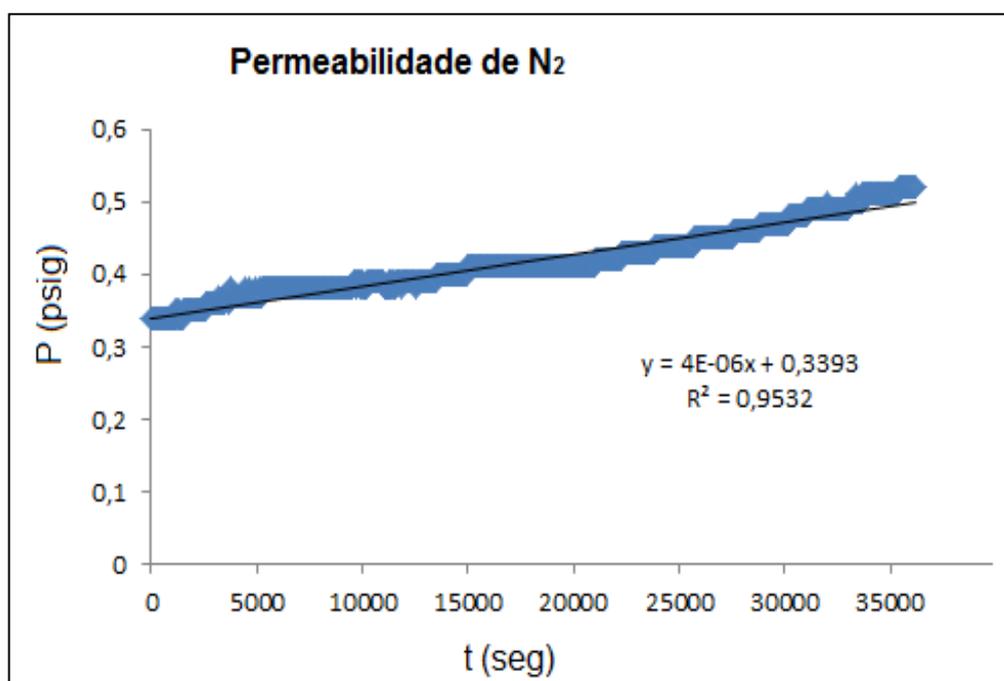


Figura 2: Gráfico de permeabilidade de N₂ da membrana de 10%PU puro.

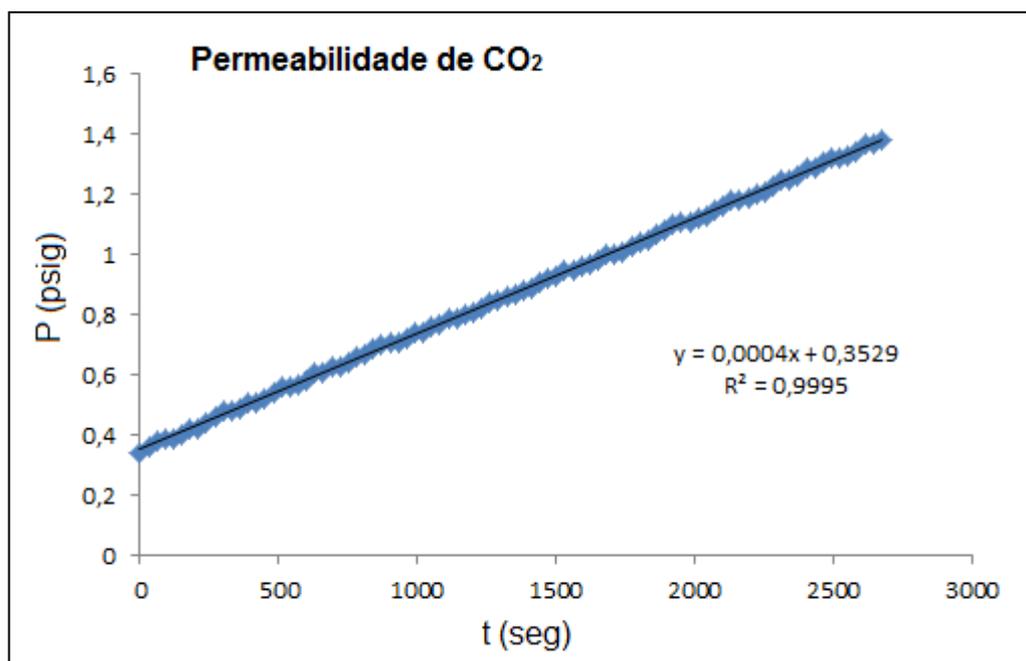


Figura 3: Gráfico de permeabilidade de CO₂ da MMM-10%PU-10%MOF.

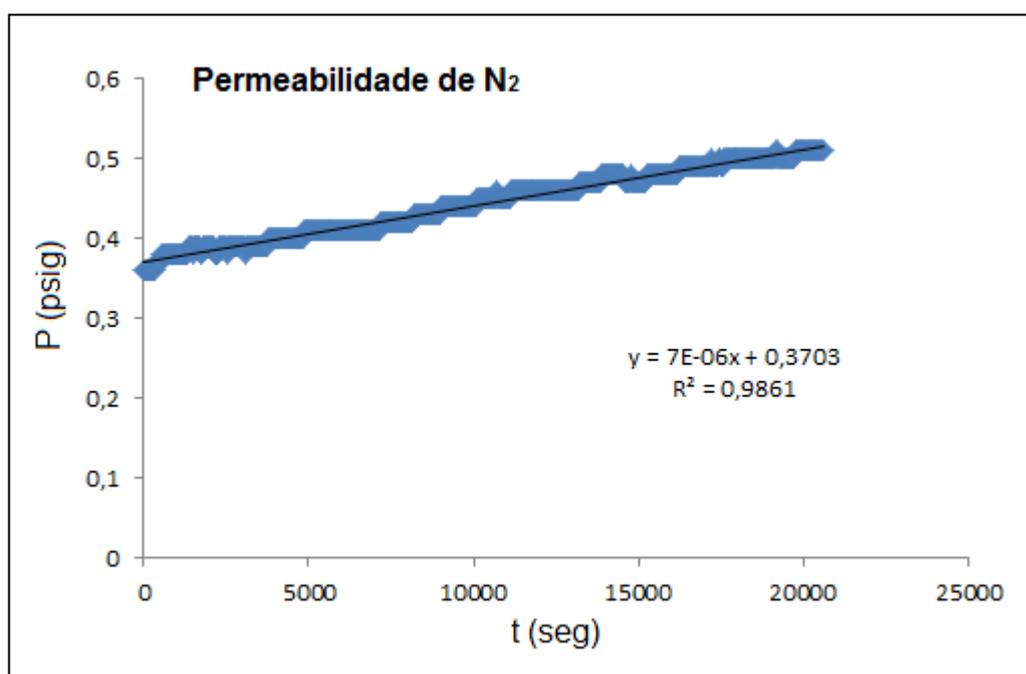


Figura 4: Gráfico de permeabilidade de N₂ da MMM-10%PU-10%MOF.

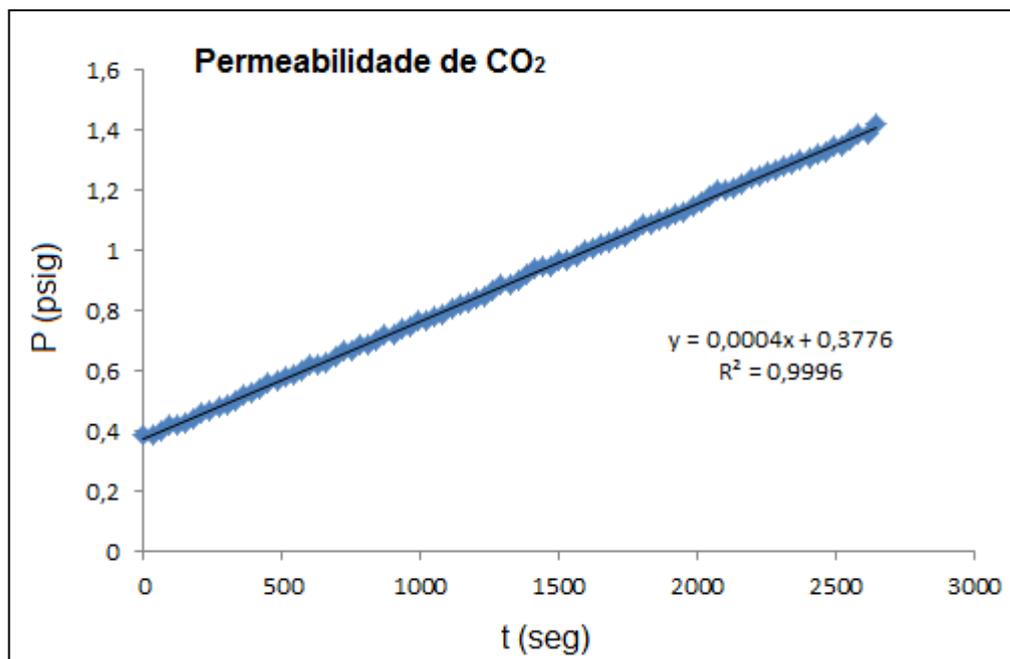


Figure 5: Gráfico de permeabilidade de CO₂ da MMM-10%PU-28%MOF.

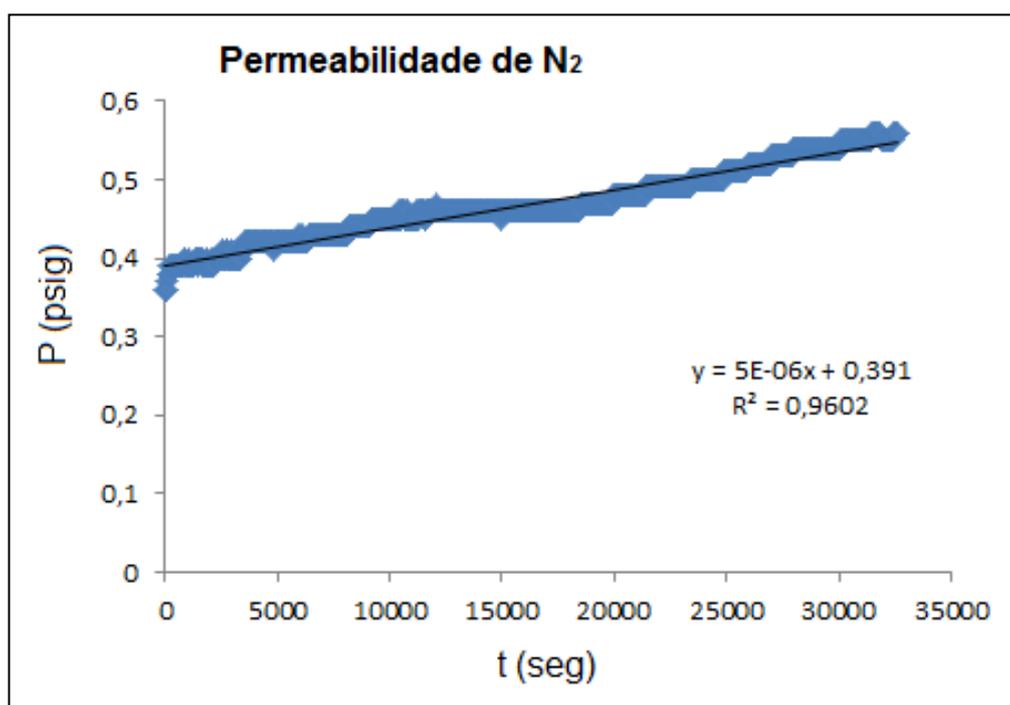


Figure 6: Gráfico de permeabilidade de N₂ da MMM-10%PU-28%MOF.

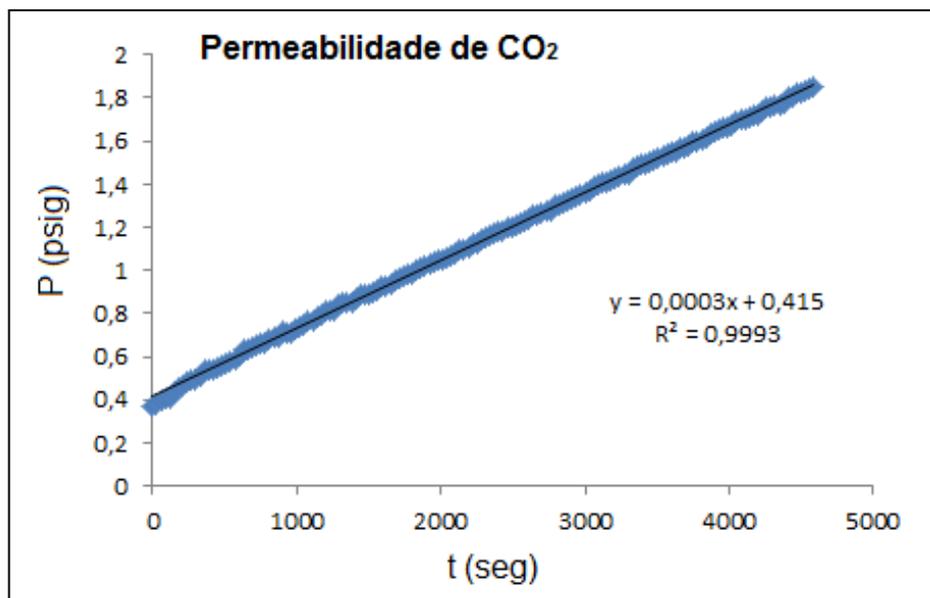


Figura 7: Gráfico de permeabilidade de CO₂ da MMM-12%PU-28%MOF.

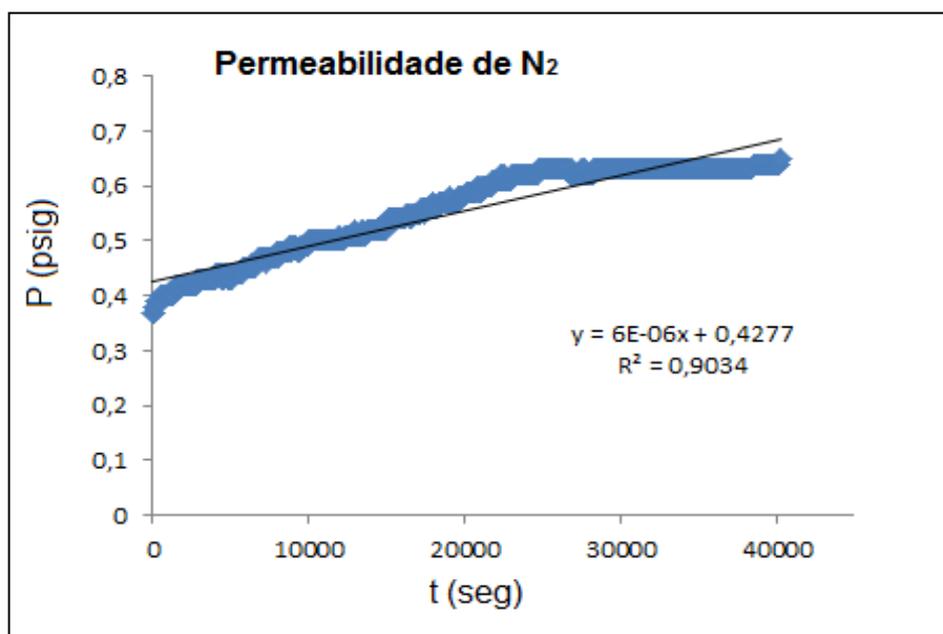


Figura 8: Gráfico de permeabilidade de N₂ da MMM-12%PU-28%MOF.