



V CONEPETRO  
V Congresso Nacional de Engenharia de Petróleo,  
Gás Natural e Biocombustíveis

# SÍNTESE DE REDE METALORGÂNICA (MOF-808) APLICADA PARA ADSORÇÃO DE CO<sub>2</sub> EM ALTA PRESSÃO

Tamires R. Menezes<sup>1</sup>, Fernando L. G. Cruz<sup>1,2</sup>, Marília R. Oliveira<sup>2</sup>, Juliana F. De Conto<sup>1,2</sup>, Silvia M. Egues<sup>1,2</sup>, Cesar C. Santana<sup>1,2</sup>.

<sup>1</sup>*Centro de Estudos em Sistemas Coloidais (NUESC)/ Laboratory of Materials Synthesis and Chromatography (LSINCROM)/ Instituto de Tecnologia e Pesquisa (ITP), Aracaju, Sergipe, Brasil.*

<sup>2</sup>*Universidade Tiradentes (UNIT), Aracaju, Sergipe, Brasil. fernando.cruz@souunit.com.br.*

**Resumo:** Apesar dos avanços tecnológicos em fontes alternativas de energia, o gás natural (GN) continua desempenhando um papel significativo na matriz energética global, apresentando desafios, especialmente em seu processamento, transporte e armazenamento, devido à corrosão, formação de ácido carbônico, hidratos e deterioração da qualidade do produto devido à presença de dióxido de carbono (CO<sub>2</sub>). Diante desse cenário, foi estudado a aplicabilidade da MOF-808 para captura de CO<sub>2</sub> em alta pressão. A síntese do material foi realizada em autoclave e foram feitas análises físico-químicas, como isotermas de adsorção e dessorção de N<sub>2</sub> para a determinação da área superficial e volume do poro e difração de raio x para confirmar a estrutura da MOF. Testes de adsorção de CO<sub>2</sub> na faixa de 1 a 50 bar, nas temperaturas de 25 °C, 55 °C e 65 °C foram realizados demonstrando sua alta capacidade de adsorção quando comparado com outros tipos de materiais.

**Palavras-chave:** síntese, MOF-808, adsorção, CO<sub>2</sub>.

## 1. INTRODUÇÃO

A posição do gás natural na matriz energética global tem sido um incentivo significativo para a realização de novas pesquisas e estudos na área. Mesmo diante dos esforços e avanços em fontes de energia mais sustentáveis, o gás natural desempenha um papel crucial na oferta de energia em todo o mundo (GOODELL et al., 2023). Essa importância estratégica tem motivado a busca por soluções inovadoras para otimizar a produção, o transporte, o armazenamento e o uso do gás natural, visando reduzir ainda mais seus impactos ambientais e promover uma transição gradual para um sistema energético mais sustentável e diversificado.

Uma dessas linhas de pesquisa tem se concentrado no desenvolvimento de materiais avançados para a captura seletiva de CO<sub>2</sub> através da adsorção. Nessa linha, moléculas ou partículas líquidas ou gasosas de uma substância (adsorvato) aderem à superfície de outra substância sólida ou líquida (adsorvente) por meio de forças intermoleculares, como ligações químicas, dipolos ou forças de van der Waals (SPESSATO et al., 2019). A adsorção tem se destacado como uma das técnicas mais eficazes para essa finalidade, devido à sua capacidade de seletividade que permite a captura preferencial do CO<sub>2</sub> em meio a outros gases presentes em uma corrente gasosa (KONG et al., 2018 e DALANE et al., 2017), o que se torna particularmente importante em processos industriais onde a separação do CO<sub>2</sub> é essencial para atender aos padrões regulatórios (Resolução 16 2008 da ANP - Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis BR).

Dentre os materiais utilizados para captura por adsorção, as redes metalorgânicas (MOFs) têm despontado como uma alternativa altamente promissora devido às suas estruturas altamente porosas, que apresentam características notáveis, como seletividade e elevada capacidade de adsorção (MENEZES et al., 2020). Em virtude dessas vantagens, as MOFs têm sido amplamente empregadas na separação (DAGLAR et al., 2022), armazenamento (LI et al., 2019) e purificação de gases (ROCÍO-BAUTISTA et al., 2018; XIANG et al., 2020). Seu uso tem se mostrado particularmente



eficaz devido às suas características intrínsecas, proporcionando um alto nível de seletividade e capacidade adsorptiva para diferentes substâncias presentes nas correntes de gases.

Portanto o objetivo central deste trabalho consiste no desenvolvimento de um material adsorvente fundamentado em redes metalorgânicas com o propósito de aplicá-lo em processos de adsorção de dióxido de carbono. É esperado que os resultados obtidos por meio desse projeto contribuam para o avanço científico nessa área específica, bem como para a busca incessante por soluções mais sustentáveis, que enfrentem de maneira eficaz o desafio do aquecimento global.

## 2. METODOLOGIA

### 2.1 Síntese solvotérmica em autoclave da MOF-808

A síntese da MOF-808 por autoclave foi adaptada de JUMPATHONG et al. (2019). Em uma solução contendo DMF (33,7 ml) e ácido fórmico (33,7 ml) foi adicionado ácido trimésico (0,315 g) e cloreto de zircônio (0,727). A solução, homogeneizada em banho ultrassônico por 5 min, foi submetida a aquecimento em autoclave a 130 °C por 48 horas. O precipitado branco resultante foi filtrado e lavado com DMF (30 ml), água deionizada (30 ml) e acetona (30 ml) por 3x cada. Por fim, o sólido foi seco em estufa a 150 °C por 24 horas.

### 2.2 Caracterizações físico-químicas

Para as análises de adsorção e dessorção de N<sub>2</sub> foi utilizado um analisador NOVA 1200e – Surface Area & Pore Size Analyser, Quantachrome Instruments – version 11.0 (QuantaChrome, EUA) em 77 K. O volume total dos poros foi calculado utilizando o modelo DFT (*Density Functional Theory*) e HK (*Horvath-Kawazoe*). O cálculo da área superficial foi realizado utilizando o método de Brunauer-Emmett-Teller – BET. Antes da análise foi realizado um pré-tratamento utilizando o equipamento Nova 2200e durante 6 h sob vácuo a temperatura de 120 °C. Para as análises de Difração de Raios-X (DRX) foi utilizado um difratômetro de raio-X, da marca Rigaku, Miniflex II, com tubo emissor de Cu-1,54 no intervalo de 2° <  $\theta$  < 40° com um passo de 0,013°, e um tempo de contagem de 2° min<sup>-1</sup>.

### 2.3 Adsorção de CO<sub>2</sub>

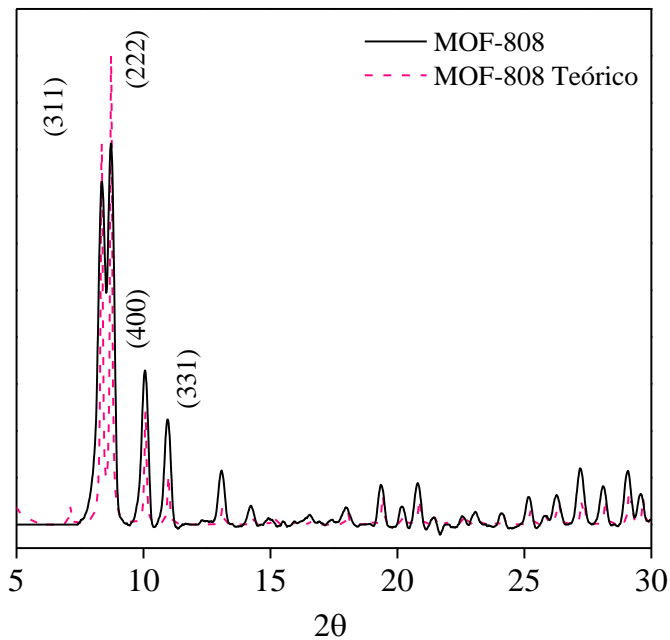
A adsorção de CO<sub>2</sub> foi realizada nas temperaturas de 25, 55 e 65 °C, com pressão variando até 50 bar. As análises foram realizadas utilizando um instrumento de adsorção de gás de alta pressão (Isorb-HP1 - Quantachrome), ao qual uma bomba de seringa (ISCO, modelo 260D) foi acoplada. Para as análises, uma curva de adsorção de coluna vazia foi obtida inicialmente para determinar o volume da célula sem a amostra. Posteriormente, aproximadamente 200 mg da amostra foram degaseificados para garantir a remoção de umidade e tornar os poros acessíveis para a adsorção. As condições de degaseificação foram as seguintes: 30 minutos a 50 °C, 30 minutos a 80 °C e 4 horas a 130 °C, sob vácuo.

## 3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

A principal técnica de caracterização para confirmar a síntese/formação de uma MOF é a difração de raios X (DRX). Assim, a cristalinidade da MOF-808 foi identificada na Figura 1, onde os picos intensos indicam uma alta cristalinidade, em concordância com estudos prévios da literatura (Liu *et al.*, 2019 e Logan *et al.*, 2020) e com o padrão teórico simulado retirado do The Cambridge Crystallographic Data Centre (ICSD), utilizando o código CCDC 1509776. Não foram detectadas fases amorfas nem picos de difração de outras impurezas nas amostras. Os picos cristalinos em (8,35°), (8,75°), (10,0°) e (11,0°) correspondem aos planos cristalinos (311), (222), (400) e (331),

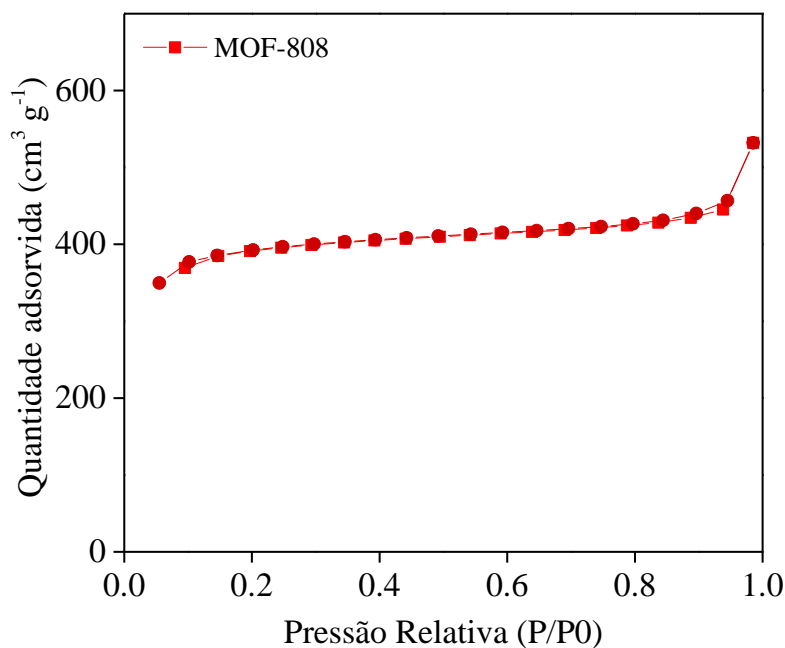


respectivamente, indicando uma síntese bem-sucedida da MOF-808 (Cirujano *et al.*, 2020 e Ye *et al.*, 2023).



**Figura 1:** Perfil de difração de raio-X experimentai e teórico da MOF-808.

De modo a analisar as propriedades texturais, a MOF-808 foi caracterizada por adsorção de  $N_2$ . Observa-se na Figura 2 que a MOF-808 apresenta isoterma do Tipo I, característico de materiais microporosos (XUAN *et al.*, 2019 e GU *et al.*, 2020). Além disso, a estrutura adsorveu alta quantidade de nitrogênio em pressão relativamente baixa, observando assim uma elevada área superficial por BET de  $1502 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$  para MOF-808 e um volume de poros de  $0,63 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$  calculado pelo método DFT.



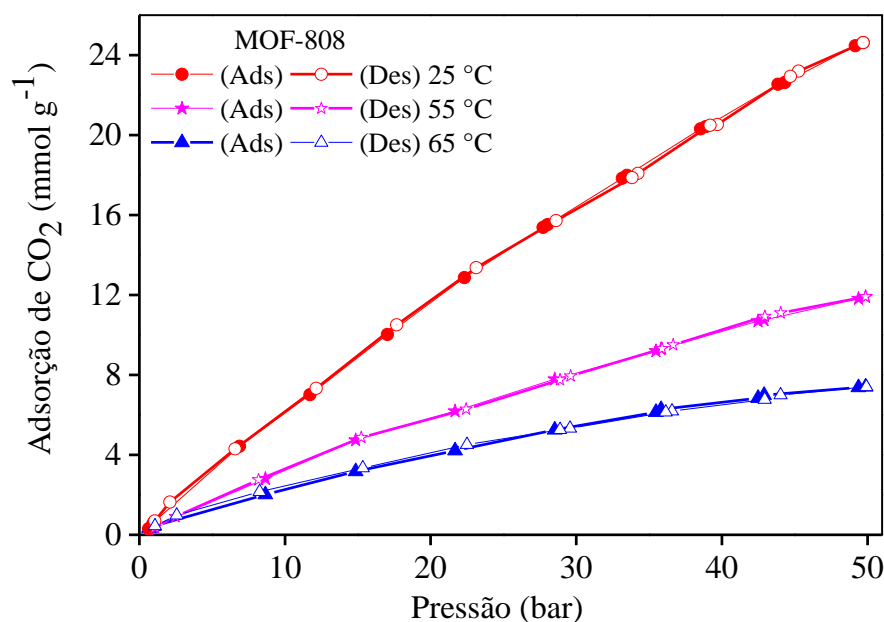


**Figura 2:** Isoterma de adsorção/dessorção de N<sub>2</sub> a 77K e a distribuição de diâmetro de poro por DFT e HK para a MOF-808.

As isotermas de adsorção de CO<sub>2</sub> para a MOF-808 estão ilustradas na Figura 3. É notável que em nenhuma condição a MOF-808 alcançou sua máxima capacidade de adsorção obtendo o valor máximo de 24 mmol g<sup>-1</sup> a temperatura de 25 °C.

Observa-se também que a MOF-808 adsorve uma quantidade superior de CO<sub>2</sub> em comparação com materiais adsorventes convencionais como zeólitas. Liang *et al.* (2009), mostraram que a zeólita 13x é capaz de reter aproximadamente 6,5 mmol g<sup>-1</sup> a 16 bar e 25 °C o que é 4x inferior a capacidade da MOF-808. Essa alta capacidade de adsorção pode ser justificada pela presença microporos e as interações eletrostáticas entre a rede metalorgânica e as moléculas de CO<sub>2</sub> que favorecem o potencial de adsorção (Pirzadeh *et al.*, 2020). Ademais, não foi observada histerese, ou seja, o processo existente é característico de fisissorção, reversíveis e sem condensação capilar.

O aumento da temperatura diminui a quantidade de CO<sub>2</sub> adsorvido devido às interações de Van der Waals. Isso é evidenciado nos resultados da Figura 3 e apoiado por estudos anteriores como Guan *et al.* (2018) e Grande *et al.* (2020). À medida que a temperatura aumenta, as moléculas de CO<sub>2</sub> ganham energia cinética, reduzindo sua adsorção devido à superação das forças de atração na superfície do adsorvente. A alta quantidade de CO<sub>2</sub> adsorvido está alinhada com as propriedades texturais das estruturas, como a alta área superficial e a presença de poros acessíveis.



**Figura 3:** Isoterma de adsorção de CO<sub>2</sub> da MOF-808 sob faixa de pressão entre 1 e 50 bar nas temperaturas de 25 °C, 55 °C e 65 °C.

#### 4. CONCLUSÕES

O objetivo deste trabalho consistia na síntese da MOF-808 bem como testar a sua eficácia para captura de CO<sub>2</sub> em alta pressão. Através da análise de difração de raios x foi possível confirmar que o método adaptado de JUMPATHONG se mostrou eficaz na síntese do material em um alto estado cristalino, se assemelhando ao padrão teórico simulado retirado do The Cambridge Crystallographic Data Centre (ICSD). Os resultados obtidos demonstraram a eficácia da MOF-808 na adsorção de CO<sub>2</sub> devido a sua elevada área superficial de 1502 m<sup>2</sup> g<sup>-1</sup> e volume de poros de 0,63



V CONEPETRO

V Congresso Nacional de Engenharia de Petróleo,  
Gás Natural e Biocombustíveis

$\text{cm}^3 \text{g}^{-1}$ , destacando suas vantagens em relação a outros materiais adsorventes disponíveis apresentando uma capacidade de adsorção maior em  $25^\circ\text{C}$ . Por fim, foi visto que a abordagem da captura de  $\text{CO}_2$  por adsorção, com foco nas redes metalorgânicas (MOFs), representa uma linha de pesquisa promissora para enfrentar os desafios causados pela presença de  $\text{CO}_2$ .

## 5. REFERÊNCIAS

CIRUJANO, F. G.; MARTÌN, N.; FU, G.; JIA, C.; DE VOS, D. Cooperative acid-base bifunctional ordered porous solids in sequential multi-step reactions: MOF vs. mesoporous sílica, *J. Name.*, 1, p. 1-3, 2020.

DAGLAR, H.; AYDIN, S.; KESKIN, S. MOF-based MMMs breaking the upper bounds of polymers for a large variety of gas separations. *Separation and Purification Technology*, 281, p. 119811, 2022.

DALANE, K.; DAI, Z.; MOGSETH, G.; HILLESTAD, M.; DENG, L. Potential applications of membrane separation for subsea natural gas processing: A review, *Journal of Natural Gas Science and Engineering*, 39, p. 101-117, 2017.

GU, Y.; YE, G.; XU, W.; ZHOU, W.; SUN, Y. Creation of Active Sites in MOF-808(Zr) by a Facile Route for Oxidative Desulfurization of Model Diesel Oil, *Chemistry Select*, 5, p. 244 –251, 2020..

GRANDE, C. A.; MORENCE, D. G. B.; BOUZGA, A. M.; ANDREASSEN, K. A. Silica Gel as a Selective Adsorbent for Biogas Drying and Upgrading. *Ind. Eng. Chem. Res.*, v. 21, p. 10142–10149, 2020.

GOODELL, J. W. et al. Global energy supply risk: Evidence from the reactions of European natural gas futures to Nord Stream announcements. *Energy economics*, v. 125, n. 106838, p. 106838, 2023.

GUAN, C.; LIU, S.; LI, C.; WANG, Y.; ZHAO, Y. The temperature effect on the methane and  $\text{CO}_2$  adsorption capacities of Illinois coal. *Fuel*. 211, p. 241-250, 2018. JUMPATHONG, W.; PILA, T.; LEKJING, Y.; CHIRAWATKUL, P.; BOEKFA, B.; HORIKE, S.; KONGPATPANICH, K. Exploitation of missing linker in Zr-based metal-organic framework as the catalyst support for selective oxidation of benzyl alcohol, *Publisher Logo APL Materials*, 7, p. 111109, 2019.

KONG, Z. Y.; MAHMOUD, A.; LIUB, S.; SUNARSO, J. Development of a techno-economic framework for natural gas dehydration via absorption using Tri-Ethylene Glycol: a comparative study on conventional and stripping gas dehydration processes, *J Chem Technol Biotechnol*, 31, p. 17-24, 2018.

LIU, Q.; ZHANG, Q.; LIU, B.; MA, J. A new synthesis and adsorption mechanism of  $\text{ZrO}_2$  based metal-organic frames for efficient removal of mercury ions from aqueous solution, *Ceramics International*, 45, p. 15720-15724, 2019.



V CONEPETRO  
V Congresso Nacional de Engenharia de Petróleo,  
Gás Natural e Biocombustíveis

- LOGAN, M. W.; LANGEVIN, S.; XIA, Z. Reversible Atmospheric Water Harvesting Using Metal-Organic Frameworks, *Scientific Reports*, 10, p. 1492, 2020.
- LIANG, Z.; MARSHALL, M.; CHAFFEE, A. L. CO<sub>2</sub> Adsorption-Based Separation by Metal Organic Framework (Cu-BTC) versus Zeolite (13X). *Energy & Fuels*, v. 23, p. 2785-2789, 2009.
- MENEZES, TAMIRES; SANTOS, KÁTILLA; FRANCESCHI, ELTON; BORGES, GUSTAVO; DARIVA, CLÁUDIO; EGUES, SILVIA; DE CONTO, JULIANA; SANTANA, CESAR. Synthesis of the chiral stationary phase based on functionalized ZIF-8 with amylose carbamate. *Journal of materials research*, v.1, p.1 - 14, 2020. Doi: <https://doi.org/10.1557/jmr.2020.276>.
- PIRZADEH, K.; GHOREYSHI, A.A.; ROHANI, S.; RAHIMNEJAD, M. Strong Influence of Amine Grafting on MIL-101 (Cr) Metal-Organic Framework with Exceptional CO<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> Selectivity. *Ind. Eng. Chem. Res.*, 59, p. 366–378, 2020.
- Resolução 16 2008 da ANP - Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis BR. Disponível em: <<https://atosoficiais.com.br/anp/resolucao-n-16-2008?origin=instituicao>>. Acesso em: 25 mar. 2024.
- ROCÍO-BAUTISTA P.; PINO V.; PASÁN J.; LÓPEZ-HERNÁNDEZ I.; AYALA J. H.; RUIZPÉREZ C.; AFONSO A. M. Insights in the analytical performance of neat metal-organic frameworks in the determination of pollutants of different nature from waters using dispersive miniaturized solid-phase extraction and liquid chromatograph, *Talanta*, 179, p. 775-783, 2018.
- SPESSATO, L.; BEDIN, K. C.; CAZETTA, A. L.; SOUZA, I. P. A.F.; DUARTE, V. A.; CRESPO, L. H. S.; SILVA, M. C.; PONTES, R. M.; ALMEIDA, V. C. KOH-super activated carbon from biomass waste: Insights into the paracetamol adsorption mechanism and thermal regeneration cycles, *Journal of Hazardous Materials*, 371, p. 499-505, 2019.
- XIANG, H.; AMEEN, A.; GORGOJO, P.; SIPERSTEIN, F. R.; HOLMES, S. M.; FAN, X. Selective adsorption of ethane over ethylene on M(bdc)(ted)<sub>0.5</sub> (M = Co, Cu, Ni, Zn) metal-organic frameworks (MOFs), *Microporous and Mesoporous Materials*, 292, p. 109724, 2020.
- XUAN, K.; PU, Y.; LI, F.; LUO, J.; ZHAO, N.; XIAO, F. Metal-organic frameworks MOF-808-X as highly efficient catalysts for direct synthesis of dimethyl carbonate from CO<sub>2</sub> and metanol, *Chinese Journal of Catalysis*, 40, p. 553–566, 2019.
- YE, G.; WAN, L.; ZHANG, Q.; LIU, H.; ZHOU, J.; WU, L.; ZENG, X.; WANG, H.; CHEN, X.; WANG, J. Boosting Catalytic Performance of MOF-808(Zr) by Direct Generation of Rich Defective Zr Nodes via a Solvent-Free Approach. *Inorg. Chem.*, 62, p. 4248–4259, 2023.