

Artigo

MIL-101: Adsorção de CO₂ em Diferentes Temperaturas

Ribeiro, J. S.; Costa, E. S; Hatimondi, S. A.; Miranda, J. L.

Rev. Virtual Quim., 2014, 6 (5), 1172-1184. Data de publicação na Web: 18 de agosto de 2014

<http://www.uff.br/rvq>**MIL-101: CO₂ Adsorption at Different Temperatures**

Abstract: Carbon dioxide (CO₂) is the major greenhouse gas and for this reason, several countries are seeking for new strategies to reduce emissions of this gas in the atmosphere. Thus, among the technological options for climate change mitigation, carbon capture and storage (CCS) arises as an interesting and promising choice for reducing GEE emissions from large emitters like power plants, oil refineries and cement factories. The organic-inorganic hybrid materials, or "Metal Organic Frameworks" (MOFs), a class of porous materials, are promising materials in the field of CO₂ capture since they are able to adsorb large quantities of this gas. MIL-101 is a MOF that has presented itself as a relevant material in CO₂ capture due to its adsorptive properties. Thus, the synthesis, characterization and evaluation of CO₂ adsorption capacity of the MIL-101 (Cr) are the goals of this work. The synthesis was carried out using a hydrothermal method at 200 °C for eight hours. The formed product was characterized by X-ray powder diffraction, infrared spectrometry and measurement of the surface area. CO₂ adsorption isotherms, up to 40 bar, were obtained at four different temperatures: 10 °C, 15 °C, 20 °C and 30 °C.

Keywords: CO₂ capture; adsorption; MIL-101.

Resumo

O dióxido de carbono (CO₂) é o principal gás de efeito estufa e, por esta razão, vários países estão em busca de novas estratégias para reduzir as emissões deste gás na atmosfera. Assim, entre as opções tecnológicas para a mitigação dessas mudanças, a captura e o armazenamento de carbono (CCS) surgem como uma escolha interessante e promissora para a redução das emissões de GEE a partir de grandes emissores, como termelétricas, refinarias de petróleo e fábricas de cimento. Os materiais híbridos metal-orgânicos, ou "metal organic frameworks" (MOF), surgem como uma classe de materiais porosos promissores no campo de captura de CO₂, já que eles são capazes de adsorver grandes quantidades deste gás. O MIL-101 é um MOF, que se apresentou como um material relevante na captura de CO₂ devido às suas propriedades de adsorção. Assim, a avaliação da capacidade de adsorção de CO₂ do MIL-101 (Cr) é o objetivo deste trabalho. A síntese foi realizada pelo método hidrotermal a 200 °C durante oito horas. O produto formado foi caracterizado por difração de raios X de pó, espectrometria de infravermelho, medições da área superficial e estudos das isotermas de adsorção.

Palavras-chave: Captura de CO₂; adsorção; MIL-101.

* Universidade Federal do Rio de Janeiro, Instituto de Química, Av. Athos da Silveira Ramos, 149, bloco A, 6° andar, Cidade Universitária, CEP. 21949-909, Rio de Janeiro-RJ, Brasil.

✉ jussara@iq.uff.br

DOI: [10.5935/1984-6835.20140077](https://doi.org/10.5935/1984-6835.20140077)

MIL-101: Adsorção de CO₂ em Diferentes Temperaturas

Jéssica S. Ribeiro,^a Elisângela S. Costa,^a Sueli A. Hatimondi,^b Jussara L. Miranda^{a,*}

^a Universidade Federal do Rio de Janeiro, Instituto de Química, Av. Athos da Silveira Ramos, 149, bloco A, 6º andar, LACQUA-Laboratório de Catálise e Química Ambiental, Cidade Universitária, CEP 21949-909, Rio de Janeiro-RJ, Brasil.

^b Petrobras/CENPES, Av. Horácio Macedo, 950, Cidade Universitária, CEP 21941-915, Rio de Janeiro-RJ, Brasil.

* jussara@iq.ufrj.br

Recebido em 27 de dezembro de 2013. Aceito para publicação em 18 de agosto de 2014

1. Introdução

1.1. Captura de CO₂

1.2. MOFs

2. Experimental

3. Resultados

4. Conclusão

1. Introdução

As questões ambientais, como a preservação do meio ambiente, mudanças climáticas, efeito estufa, aquecimento global são temas do atual cenário político no mundo. Entretanto, essas questões vêm sendo discutidas desde o final da década de 1970, quando ocorreu a primeira conferência mundial do clima, em Genebra, Suíça, 1979. Já nesta conferência se discutia como as atividades humanas afetavam as mudanças climáticas, identificando o aumento da concentração de dióxido de carbono (CO₂) na atmosfera como o principal causador do aquecimento global. Desde então, conferências mundiais sobre as mudanças climáticas vêm sendo realizadas ao redor do

mundo, porém, sempre com o mesmo tema como assunto principal: “Reduzir as emissões de CO₂ na atmosfera, a fim de mitigar as mudanças climáticas e o aquecimento global”.^{1,2}

A preocupação com o planeta e seu meio ambiente faz com que regras sobre as emissões de CO₂ sejam impostas aos países industrialmente desenvolvidos e aos em desenvolvimento, pois o CO₂ é o mais preocupante gás de efeito estufa, representando 76,7 % das emissões mundiais e contribuindo em até 60 % nos efeitos do aquecimento global, para a atmosfera. O Protocolo de Quioto, de 1997, ainda é o melhor exemplo de um acordo firmado para mitigar os efeitos do aquecimento global, através da redução das emissões de CO₂. Neste Protocolo, foram estipulados limites de

emissões de CO₂ por parte dos integrantes do acordo pertencente ao grupo I dos países desenvolvidos, e desde então, tecnologias para reduzir, ou mesmo, impedir que o CO₂ seja lançado à atmosfera vêm sendo desenvolvidas. Neste contexto, surge o processo denominado captura e armazenamento de dióxido de carbono (*Carbon dioxide Capture and Storage*, CCS), que consiste na separação do CO₂ (provenientes de processos industriais, queima de combustíveis para geração de energia e processamento de gás natural), o transporte para um local de armazenamento e isolamento da atmosfera ao longo prazo³. As dificuldades técnicas, sobretudo, na utilização dos materiais mais apropriados para a captura de CO₂, fazem com que a etapa de separação/captura do CO₂ destaque-se entre as outras etapas do processo CCS. Este trabalho se propõe a apresentar as tecnologias empregadas no processo captura do CO₂, assim como alguns dos materiais já utilizados e, em especial, os novos materiais promissores para tal propósito – os *Metal Organics Frameworks* – *MOFs*, uma classe de materiais porosos, na qual o MIL-101, foco deste trabalho, se inclui.

1.1. Captura de CO₂

O CO₂, gerado a partir da queima de combustíveis fósseis e/ou biomassa para a geração de energia, pode ser capturado em três cenários distintos: pré-combustão, oxidação e pós-combustão. Além destes citados, há a possibilidade da captura nos processos industriais que também geram CO₂.^{4 e 5} Na pré-combustão, o combustível é gaseificado e transformado em gás de síntese, CO₂ e H₂ (através de um conversor shift), corrente gasosa de onde o CO₂ é capturado em elevada pressão de CO₂ (20-70 bar). O CO₂ pode, então, ser absorvido fisicamente por solventes orgânicos, também chamados de solventes físicos, que podem ser regenerados por aquecimento ou pela redução da pressão de CO₂. Na oxidação, o combustível é queimado

com uma corrente de oxigênio quase puro (superior a 95 %), resultando em um gás de combustão predominantemente composto por CO₂ e água. Na captura pós-combustão, o CO₂ é removido de efluentes gasosos resultantes da combustão de combustíveis fósseis ou de biomassa, usualmente, por absorção química, utilizando aminas alcooladas como solvente (como por exemplo, a monoetanolamina- MEA). A corrente gasosa neste cenário apresenta baixa concentração de CO₂ (~0,15 atm), uma dificuldade técnica que tem atuado como incentivador no desenvolvimento materiais adsorventes de CO₂, uma vez que, a captura pós-combustão tem um grande potencial em curto prazo, podendo ser adaptadas em unidades existentes, as quais respondem por dois terços das emissões de CO₂ no setor de energia.³⁻¹⁰

Já o CO₂ gerado em processos industriais, como subproduto ou agente contaminante, pode ser capturado em grandes quantidades e menores custos do que a partir dos sistemas descritos anteriormente. São exemplos atuais de captura de CO₂ em processos industriais, os processos de purificação de gás natural, na produção de amônia, álcool e combustíveis sintéticos e também na indústria de cimento e aço. O CO₂ pode ser capturado a partir destas correntes utilizando técnicas que são comuns a pré-combustão, oxidação e pós-combustão. A captura de CO₂ a partir destas fontes não é uma total resposta para a mitigação das mudanças climáticas, mas pode ser um início para aplicação de um sistema CCS. Vale ressaltar que existem exemplos de plantas de produção de gás natural que operam sistema CCS – captura e armazenamento de CO₂: a planta *In Salah* da BP (*British Petroleum*), na Argélia e uma planta *Statoil*, em Sleipner, no Mar do Norte.^{4,5,11} A Figura 1 esquematiza a captura de CO₂ nos três processos distintos, pós-combustão, pré-combustão e oxidação, além dos processos industriais.^{3,5} Em 2014, a primeira planta comercial de CCS de uma termelétrica entrou em operação, em Saskatchewan, Canadá, proveniente de um consórcio da SaskPower.⁶

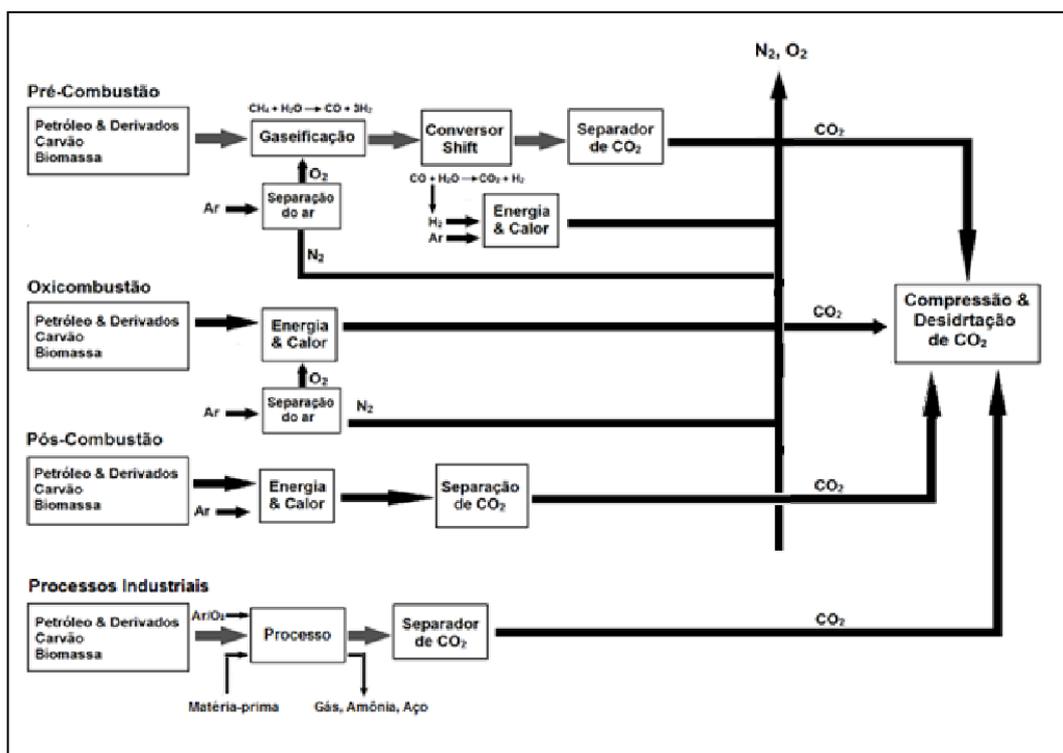


Figura 1. Cenários de captura de CO₂

A captura/separação de CO₂ é a etapa dos processos CCS mais difícil de ser realizada, tem custo elevado, viabilidade técnica reduzida, entre outras dificuldades. Entre as tecnologias de captura de CO₂, a adsorção em sólidos tem se destacado, nos últimos anos, frente à absorção química e absorção física por solventes, pois os adsorventes sólidos oferecem, potencialmente, uma maior capacidade de captura/separação de gases em um espaço reduzido. Muitos materiais sólidos têm sido pesquisados, dentre os quais, podemos citar as zeólitas, os adsorventes a base óxidos metálicos, SBA-15, carvão ativado e os MOFs.¹²⁻¹⁵ Entretanto, ainda há a necessidade de melhorar o desempenho e redução nos custos dos processos de captura de CO₂. Isto tem impulsionado uma vasta pesquisa na área de materiais, em especial, os que são promissores a adsorver grandes quantidades de gases. Como resultado, uma variedade de materiais adsorventes tem sido desenvolvida nos últimos anos, dentre eles, encontram-se os Metal Organics frameworks – MOFs, uma nova classe de materiais porosos, também

chamados de materiais híbridos metal-orgânico.

1.3. MOFs

Os MOFs – *Metal-Organic Frameworks*, ou sólidos híbridos metal-orgânicos compõem uma classe relativamente nova de adsorventes sólidos. São estruturas supramoleculares construídas a partir de centros metálicos e ligantes orgânicos,¹² que surgem como promissores candidatos na área de captura/separação de CO₂, além de suas aplicações em catálise e “*drug delivery*”, termo em inglês utilizado para a liberação controlada de medicamentos.¹⁶ Diferentemente das zeólitas e carvão ativado, os MOFs apresentam uma capacidade de adsorção, potencialmente maior.¹⁷ Possuem amplas aplicações industriais por causa de dois atributos essenciais: a área superficial extremamente elevada e a flexibilidade química, uma característica que permite construção de materiais com as mais variadas

dimensões de poros, detalhe que se torna muito importante para o desenvolvimento de materiais propensos a adsorver grandes quantidades de gases. A seletividade a moléculas específicas, como CO₂ e metano, pode ser conferida a esses sólidos tanto no ajuste do tamanho do poro quanto na funcionalização dos ligantes que formam as paredes dos poros.^{18,19} Os MOFs também são muito robustos, com estabilidades mecânicas e térmicas elevadas. Estudos recentes mostram que o MOF-177 é uma estrutura muito eficiente para a captura de CO₂, entre uma série de redes metal-orgânicas

isoreticulares testadas, 33,5 mmol CO₂/g a 35 bar.²⁰ A Tabela 1 mostra a capacidade de adsorção de CO₂ para alguns MOFs, em diferentes condições de temperatura e pressão, segundo dados retirados da literatura. Segundo dados, os MOFs classificados como ZIF são muito citados na literatura em relação à capacidade de adsorção de CO₂. O ZIF-68, por exemplo, apresenta uma capacidade de captura de 12,7 mmol/g a 15 bar e 298K. Outro MOF que também é bastante citado por causa da sua elevada capacidade de adsorção de CO₂ é o MIL-101 com 40 mmol/g a 5 MPa e 304K.

Tabela 1. Capacidade de adsorção de alguns MOFs citados na literatura

MOFs	Taxa de captura de CO ₂	Pressão	Temperatura	Referências
Zn(bIm)(nIm) [ZIF-68]	12,7 mmol/g	15 bar	298 K	Ref. 21
Zn(cbIm)(nIm) [ZIF-69]	41 cm ³ /g	1 atm	298 K	Ref. 21
Zn(Im) _{1.13} (nIm) _{0.87} [ZIF-70]	32 cm ³ /g	1 atm	298 K	Ref. 21
Zn(nbIm)(nIm) [ZIF-78]	51 cm ³ /g	1 atm	298 K	Ref. 21
Zn(mbIm)(nIm) [ZIF-79]	34 cm ³ /g	1 atm	298 K	Ref. 21
Zn(bbIm)(nIm) [ZIF-81]	39 cm ³ /g	1 atm	298 K	Ref. 21
Zn(cnIm)(nIm) [ZIF-82]	54 cm ³ /g	1 atm	298 K	Ref. 21
Cr(OH)(bdc) [MIL-53(Cr)]	8,8 mmol/g	20 bar	304 K	Ref. 22
Cr(OH)(bdc)(H ₂ O) [Hydrated MIL-53(Cr)]	7,8 mmol/g	20 bar	304 K	Ref. 22
Al ₄ (OH) ₈ [btec] [MIL-120]	4,8 mmol/g	1 MPa	303 K	Ref. 22
Cr ₃ F(H ₂ O) ₂ O(bdc) ₃ [MIL-101]	40 mmol/g	5,0 MPa	304 K	Ref. 22
Cr ₃ F(H ₂ O) ₃ O(btc) ₂ [MIL-100]	18 mmol/g	5,0 MPa	304 K	Ref. 23
Cr ₃ O(H ₂ O) ₂ F(ntc) _{1.5} [MIL-102(Cr)]	3,4 mmol/g	3 MPa	304 K	Ref. 11
Cu-BTC (HKUST-1)	12,7 mmol/g	15 bar	298 K	Ref. 11
Zn ₄ O(bdc)(btb) _{4/3} [UMCM-1]	23,8 mmol/g	24,2 bar	298 K	Ref. 24
Zn ₈ (bhfp) ₃₃ [FMOF-2]	5,1 mmol/g	30 bar	298 K	Ref. 24

O MIL-101(Cr) - Cr₃X(H₂O)₂O[(O₂C)-C₆H₄-(CO₂)₃.nH₂O (X = F ou OH) - é um sólido híbrido de estrutura cúbica, que apresenta

um elevado volume celular (702000 Å³) e grandes poros (29 a 34 Å). A estrutura do MIL-101(Cr) é formada por um conjunto de

octaedros, onde o Cr(III) hexacoordenado está ligado a quatro átomos de oxigênio, dos dicarboxilatos, além de uma hidroxila e um oxigênio em ponte μ_3 . Uma importante característica do MIL-101 é a estabilidade estrutural, tanto em temperaturas superiores a 300 °C, como na presença de alguns solventes orgânicos. O MIL-101 também se apresenta estável por alguns meses em temperatura ambiente, além de apresentar elevada área superficial. Uma estrutura com essas características desperta o interesse sobre suas propriedades de adsorção, o que tem atraído muitos estudos. Um desses estudos, por espectroscopia no infravermelho, revelou que durante a adsorção, o CO₂ também interage com o Cr³⁺ atuando ali como um doador de elétrons. Esta seria uma das primeiras evidências de interações químicas entre o CO₂ e os materiais porosos.²³ O estudo da adsorção em diferentes temperaturas é um mecanismo para calcular o calor isostérico do material adsorvente, uma importante propriedade que pode dizer a respeito do tipo de interação ocorre entre o gás e o material.

2. Experimental

Síntese e ativação do MIL-101

Síntese: 1,0 mmol de Cr(NO₃)₃ · 9H₂O, 1,0 mmol do ácido benzeno-1,4-dicarboxílico, 0,2 mL de HF 5 mol L⁻¹ e 4,8 mL de água destilada, foram aquecidos a 200 °C em uma autoclave de aço revestida de teflon por 8 h. O produto obtido, sólido verde, foi retido por filtração e lavado com acetona.

Ativação: O produto obtido foi imerso em DMF, aquecido 150 °C por 24 h. Em seguida, o produto que foi retido por filtração foi imerso em etanol e mais uma vez aquecido a 150 °C por 24 h. Após esse procedimento, o produto retido por filtração foi seco a vácuo a 130 °C por 12 h.

Caracterização do Material Sintetizado

A cristalinidade dos materiais foi analisada por difração de raios X de pó, no Ultima IV do fabricante Rigaku, radiação CuK α ($\lambda = 1,5418$ Å), a temperatura ambiente, na faixa de 5 a 50, em ângulo 2θ (°). Os espectros na região do infravermelho dos materiais sintetizados foram obtidos utilizando um Espectrofotômetro com transformada de Fourier, NICOLET 760 MAGNA-IR, na região de 4000 cm⁻¹ a 450 cm⁻¹ e NICOLET 6700 na região de 450 cm⁻¹ a 100 cm⁻¹. As amostras foram analisadas com o uso de pastilhas de iodeto de cério (CsI), com uma resolução de 4,0 cm⁻¹ e número de varreduras de 16. As áreas específicas ou áreas superficiais dos materiais sintetizados foram medidas através da adsorção/dessorção de N₂ a 77K, utilizando Gemini Micrometcs. As isotermas de adsorção de CO₂ foram obtidas no sistema volumétrico IMI-PSI – Hiden Isochema.

O calor isostérico de adsorção do CO₂ foi calculado a partir de isotermas obtidas a distintas temperaturas, o qual foi utilizado como parâmetro de caracterização das isotermas através da superfície de resposta das mesmas. O calor isostérico consiste na interpretação de como a pressão varia com o inverso da temperatura, mantendo-se constante a massa adsorvida. O calor isostérico de adsorção foi calculado indiretamente a partir do ajuste matemático das isotermas de adsorção por meio da equação modificada de Langmuir, fazendo a derivada do logaritmo da pressão (P) em função da temperatura e mantendo a quantidade adsorvida (q) constante.²⁸

3. Resultados

Os difratogramas do material sintetizado e pós ativado (Figura 2) mostraram os picos nas mesmas posições, sendo o perfil semelhante ao do MIL-101 sintetizado anteriormente e relatado na literatura, no qual se observa a cristalinidade do material obtido por meio da

presença dos picos observados em 2θ em torno de $8,4^\circ$ e 9° .²⁵

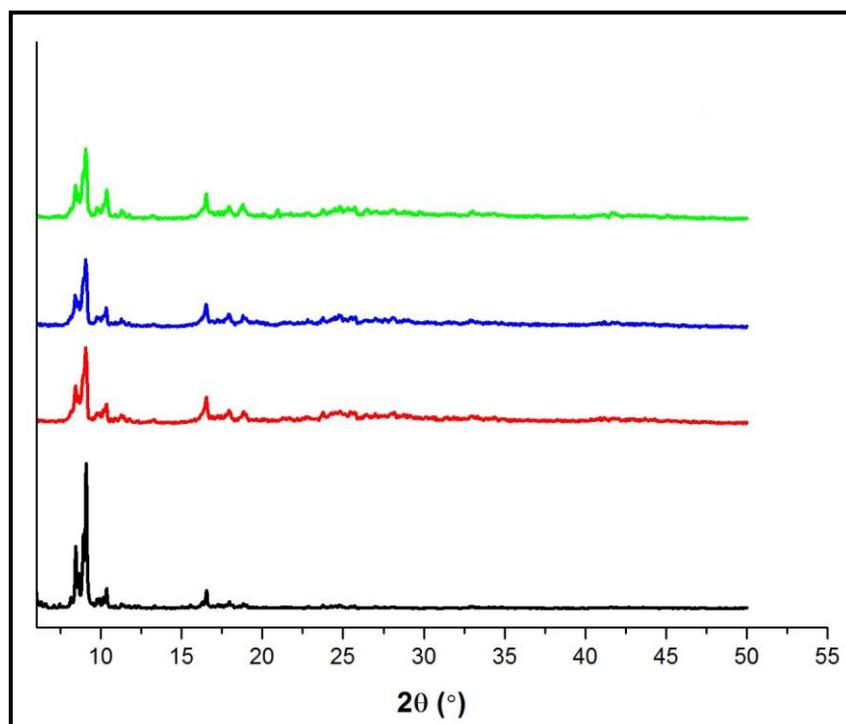


Figura 2. Difractogramas de raios X de pó: MIL-101 da base CSD (preto), MIL-101 sintetizado (vermelho), MIL -101 ativado com DMF (azul) e MIL-101 ativado com etanol (verde)

Os espectros no infravermelho (Figura 3) do MIL-101 sintetizado e pós-ativação mostram uma larga banda no intervalo de $\sim 3600\text{ cm}^{-1}$ - 2800 cm^{-1} , o que indica presença de moléculas de água livres nos poros do material. As bandas referentes aos estiramentos da ligação OH em ponte com o íon cromo (III) também aparecem nesta região, onde verificamos que há a sobreposição da banda desta ligação com as bandas referentes às vibrações aromáticas e alifáticas do C-H do ácido tereftálico.²⁶

Além disso, foram observadas bandas vibracionais de estiramentos simétricos e assimétricos do $\text{C}(\text{COO}^-)$ na região entre 1550 e 1400 cm^{-1} respectivamente, comprovando a presença de dicarboxilatos coordenados na estrutura do MIL-101 Cr(III). O ombro observado em $\sim 1700\text{ cm}^{-1}$ evidencia a presença de ácido tereftálico livre no interior dos poros, banda referente ao estiramento do carboxilato não coordenado. A área superficial (Langmuir) do material preparado foi bastante elevada e igual a $3752\text{ m}^2/\text{g}$.

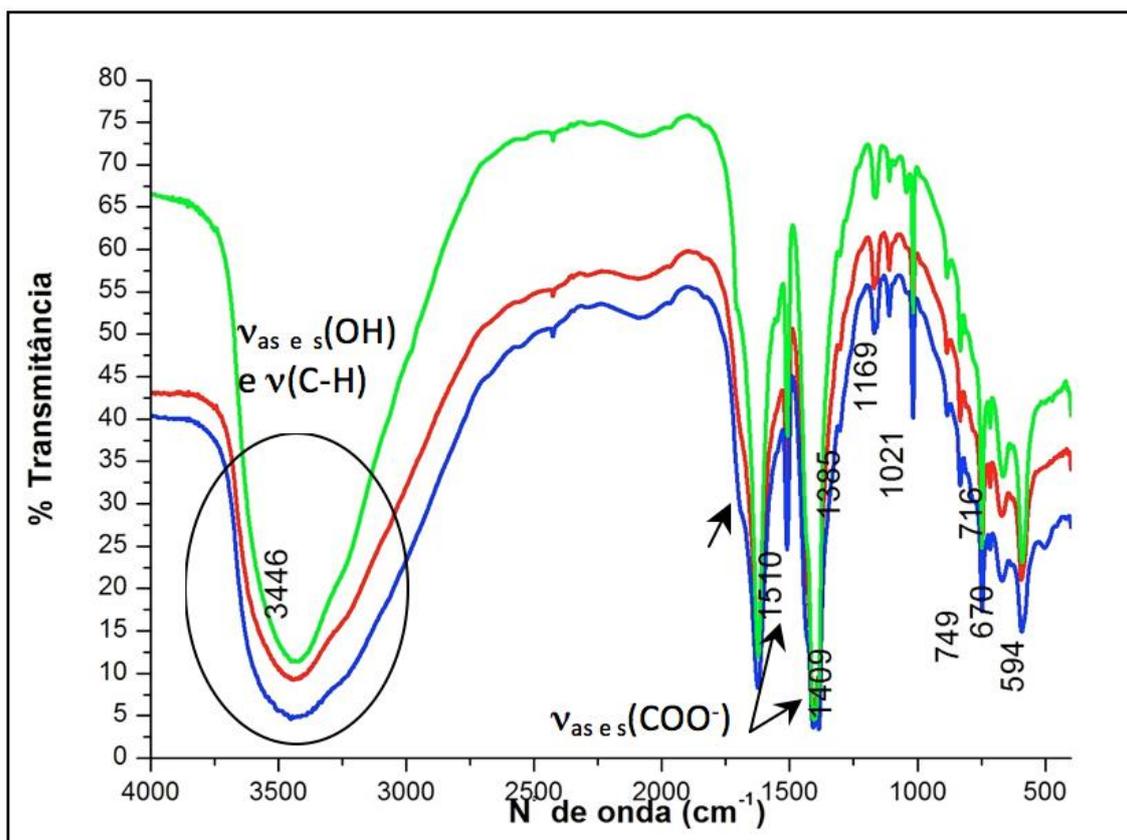


Figura 3. Espectros no infravermelho do MIL-101 sintetizado (vermelho), MIL -101 ativado com DMF (azul) e MIL-101 ativado com etanol (verde)

A Figura 4 mostra as isotermas de adsorção do CO₂ até 40 bar nas diferentes temperaturas de 10 °C, 15 °C, 20 °C e 30 °C. Os resultados obtidos mostraram que o MIL-101 consegue adsorver e dessorver o CO₂ por meio de diferença de pressão e as isotermas não apresentam histerese. As isotermas são do tipo I, comportamento que aliado ao elevado valor de área específica obtido, evidencia que o material sintetizado apresenta estrutura microporosa. As

capacidades de adsorção de CO₂ no MOF MIL-101 a 40 bar nas diferentes temperaturas de 10 °C, 15 °C, 20 °C e 30 °C foram respectivamente: ~17 mmol/g, ~16 mmol/g, ~14 mmol/g e ~14 mmol/g. Dessa forma, verifica-se que o material em questão apresenta uma melhor adsorção para o CO₂ a 10 °C e que a diferença de temperatura nas isotermas de 20 °C e 30 °C apresentaram quantidades bem próximas de adsorção.^{22,28}

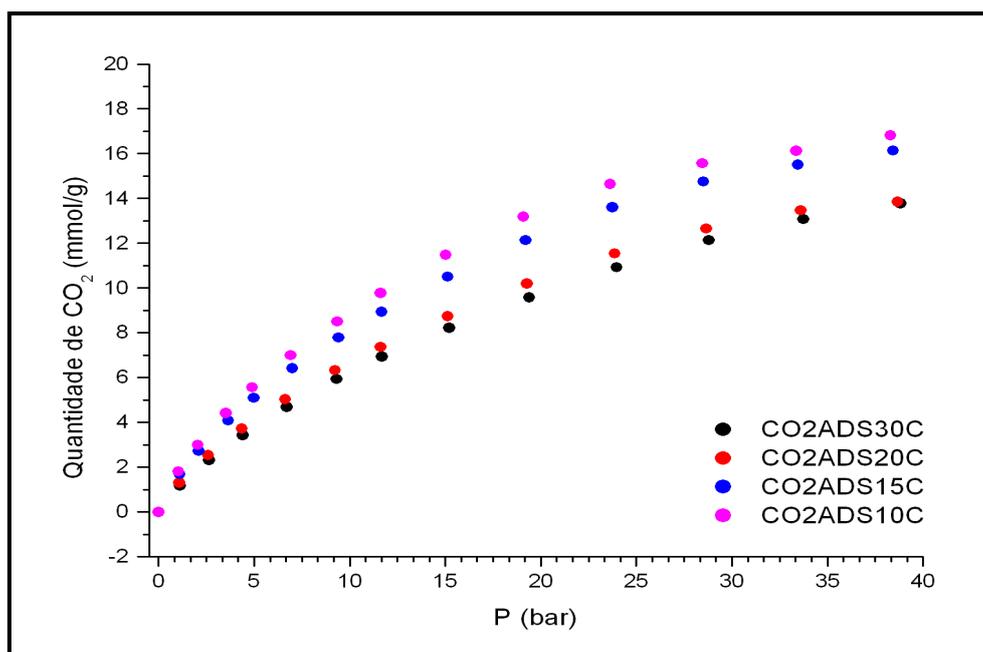


Figura 4. Isotermas de adsorção de CO₂ em 30 °C (preto), 20 °C (vermelho), 15 °C (azul) e 10 °C (rosa)

Na análise de adsorção, geralmente, é utilizado o modelo de isoterma de Langmuir para interpretar os dados experimentais das isotermas, principalmente quando se trata de sorção de gases nos poros dos MOFs, devido

à simplicidade de converter a equação de Langmuir para a forma linear e consequentemente, os parâmetros estimados graficamente. A equação utilizada foi a seguinte:²⁹

$$q = q^{max} \frac{KP}{(1+KP)} \exp\left(\frac{\alpha}{T}\right) \quad (\text{Equação 1})$$

em que: q é a quantidade de gás adsorvido (mmol/g); K e α são constantes que dependem de vários fatores experimentais e se relacionam com a distribuição dos sítios ativos e a capacidade de adsorção; P é a pressão (bar); T é a temperatura (K) e q^{max} é a constante que representa a máxima adsorção possível.

O ajuste das isotermas pelo modelo de Langmuir pode ser feito através de dois métodos: por derivação numérica ou por derivação analítica. O primeiro método tem a desvantagem de apresentar erro no cálculo da derivada, enquanto o segundo tem a desvantagem de apresentar erro no ajuste. Neste trabalho, foi escolhido o método de ajuste por derivação analítica, já que foi feito

o ajuste das quatro isotermas de adsorção em uma única equação. Por esta razão, não seria aceito o erro no cálculo da derivada, pois, levaria a um resultado incoerente e apresentaria um erro quadrático maior, ou seja, um elevado somatório do quadrado dos desvios (SQD).¹⁷

A Figura 5 apresenta os dados experimentais de equilíbrio das isotermas de adsorção de CO₂ nas temperaturas 30 °C, 20 °C, 15 °C e 10 °C, e as curvas que representam os ajustes pelo modelo de Langmuir. Observa-se que o modelo se ajustou bem aos pontos experimentais obtidos. Os resultados apresentados nesta figura mostram que as isotermas obtidas nas quatro temperaturas apresentaram um

comportamento análogo, mas nas temperaturas de 30 °C e 20 °C, o ajuste foi melhor que nas temperaturas de 15 °C e 10 °C, já que a curva de ajuste passou por mais pontos nas duas maiores temperaturas. Estas

isotermas são côncavas, indicando de que são bastante oportunas ao processo de adsorção. O SDQ das isotermas segundo o ajuste foi de 11,6377 e o erro quadrático máximo foi de 0,962565.

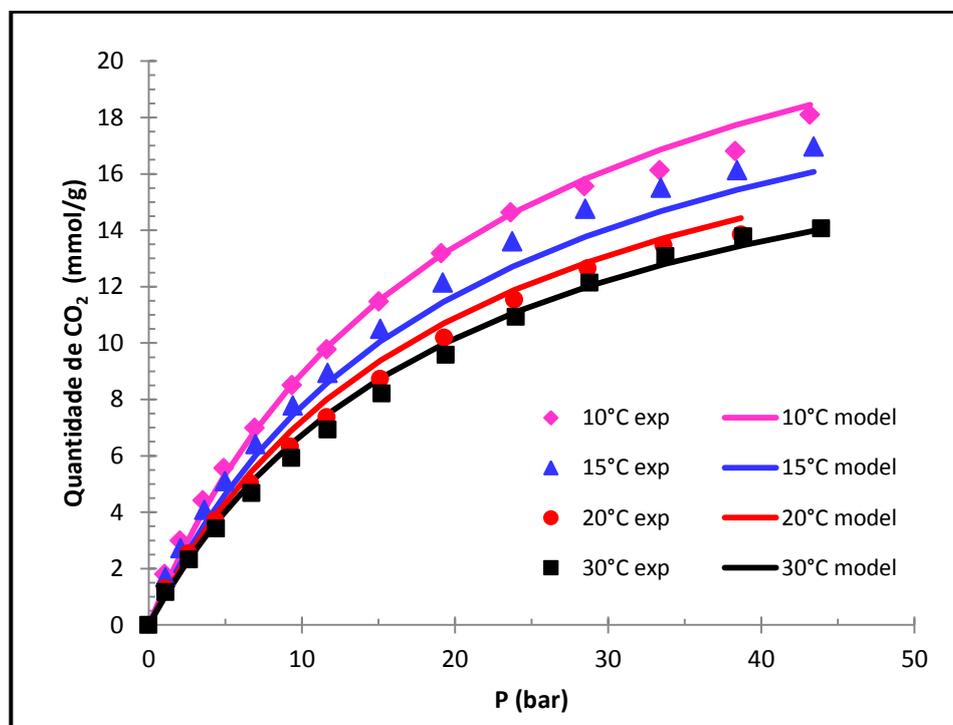


Figura 5. Ajuste das Isotermas de adsorção de CO₂ em 30 °C (vermelho), 20 °C (laranja), 15 °C (verde) e 10 °C (azul)

O ajuste das isotermas possibilitou o cálculo do calor isostérico de adsorção (Figura 6) nas quatro temperaturas por meio do isolamento da pressão da Equação 1:

$$P = 1/K ((q/q^{max}) / (\exp(\alpha/T) - q/q^{max}))$$

(Equação 2)

Os valores de adsorção de CO₂ no MOF MIL-101 a 40 bar nas diferentes temperaturas de 10 °C, 15 °C, 20 °C e 30 °C foram respectivamente: ~ -104 J/mol, ~ -122 J/mol, ~ -93 J/mol e ~ -109 J/mol.

Os dados foram ajustados ao modelo de Langmuir e plotados justos para formar uma superfície de resposta (Figura 7), o que permitiu avaliar se os resultados experimentais estavam coerentes com o modelo teórico.

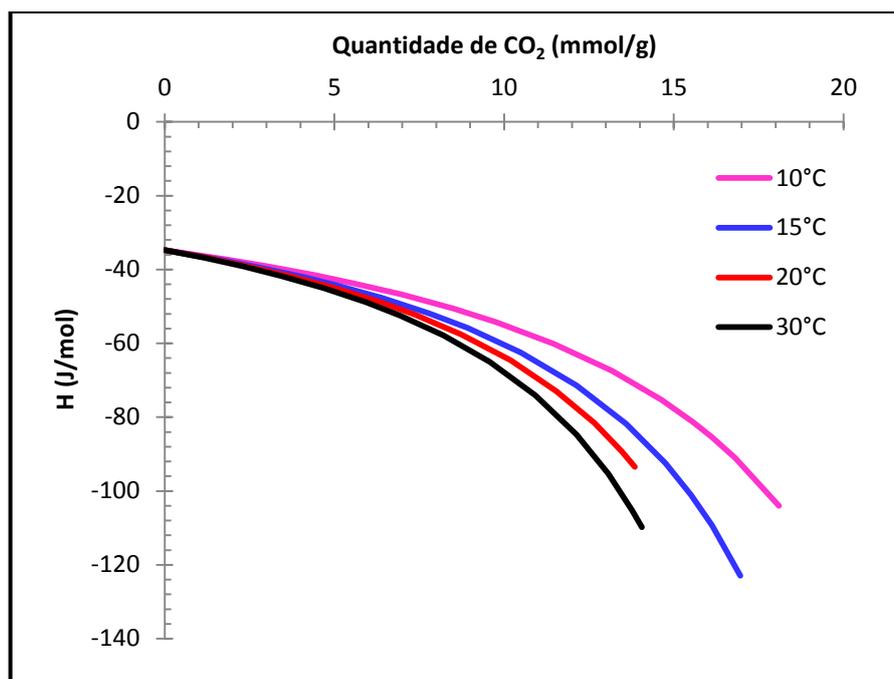


Figura 6. Calor isostérico de adsorção em 30 °C (vermelho), 20 °C (laranja), 15 °C (verde) e 10 °C (azul)

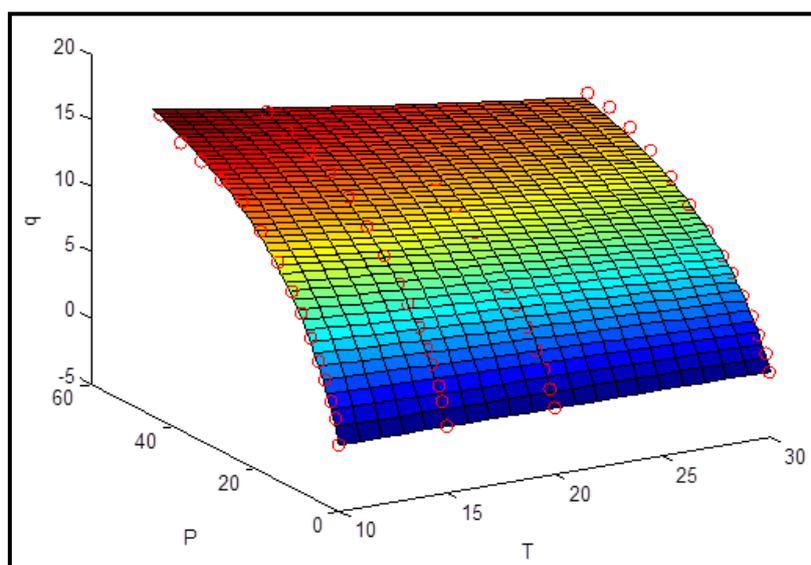


Figura 7. Superfície de resposta das isotermas considerando a quantidade adsorvida de CO₂, a pressão e a temperatura

4. Conclusão

As análises de difração de raios X de pó e de espectrometria no infravermelho indicaram que a estrutura sintetizada foi o MOF MIL-101 (Cr), validando a metodologia de síntese para esta estrutura híbrida. A

capacidade de adsorção de CO₂ no material MIL-101 aumentou conforme ocorreu o abaixamento da temperatura, que é o comportamento esperado de acordo literatura. O MOF MIL-101 sintetizado apresentou uma boa capacidade de adsorção para o CO₂, sendo, portanto, interessante para a área de captura desse gás. O modelo

de Langmuir representou satisfatoriamente os dados experimentais obtidos para o sistema. Com os ajustes dos parâmetros de Langmuir em função da temperatura obtivemos um ótimo resultado para o modelo quando comparado com os dados experimentais.

Referências Bibliográficas

- ¹ IPCC, 2012 . Field, C. B; Barros, V.; Stocker, T. F.; Qin, D.; Dokken, D. J.; Ebi, K. L.; Mastrandrea, M. D.; Mach, K. J.; Managing the Risks of Extreme Events and Disasters to Advance Climate Change Adaptation.
- ² Yang, H.; Xu, Z.; Fan, M.; Gupta, R.; Slimane, R. B.; Bland, A. E.; Wright, I. Progress in carbon dioxide separation and capture: A review. *Journal of Environmental Sciences* **2008**, *20*, 14. [CrossRef]
- ³ IPCC Fifth Assessment Report: Climate Change 2007: Synthesis Report. 2014. [CrossRef]
- ⁴ IPCC Special Report on Carbon Dioxide Capture and Storage 2005. [CrossRef]
- ⁵ Figueroa, J. D.; Fout, T.; Plasynski, S.; Mcllvried, H.; Srivastava, R. D. Advances in CO₂ capture technology—The U.S. Department of Energy's Carbon Sequestration Program. *International Journal of Greenhouse Gas Control* **2008**, *2*, 9. [CrossRef]
- ⁶ Sítio da Saskpowers CCS. Disponível em <<http://www.saskpowerccs.com>>. Acesso em: 30 maio 2014.
- ⁷ Karpe, P.; Aichele, C. P. Amine Modeling for CO₂ Capture: Internals Selection. *Environmental Science & Technology* **2013**, *47*, 3926. [CrossRef] [PubMed]
- ⁸ Bezerra, D. P.; *Dissertação de Mestrado*, Universidade Federal do Ceará, 2010.
- ⁹ Jiménez, V.; Ramírez-Lucas, A.; Díaz, J. A.; Sánchez, P.; Romero, A. CO₂ Capture in Different Carbon Materials *Environmental Science & Technology* **2012**, *46*, 7407. [CrossRef] [PubMed]
- ¹⁰ Kim, S.-N.; Yang, S.-T.; Kim, J.; Park, J.-E.; Ahn, W.-S. Post-synthesis functionalization of MIL-101 using diethylenetriamine: a study on adsorption and catalysis. *CrystEngComm* **2012**, *14*, 4142. [CrossRef]
- ¹¹ 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* **2011**, *255*, 1791. [CrossRef]
- ¹² Costa, E. S.; *Dissertação de Mestrado*, Universidade Federal do Rio de Janeiro, 2010.
- ¹³ Wang, Y.; Zhu, Y.; Wu, S. A new nano CaO-based CO₂ adsorbent prepared using an adsorption phase technique. *Chemical Engineering Journal* **2013**, *218*, 39. [CrossRef]
- ¹⁴ Jing, Y.; Wei, L.; Wang, Y.; Yu, Y. Synthesis, characterization and CO₂ capture of mesoporous SBA-15 adsorbents functionalized with melamine-based and acrylate-based amine dendrimers. *Microporous and Mesoporous Materials* **2014**, *183*, 124. [CrossRef]
- ¹⁵ Xiao, G.; Singh, R.; Chaffee, A.; Webley, P. Advanced adsorbents based on MgO and K₂CO₃ for capture of CO₂ at elevated temperatures. *International Journal of Greenhouse Gas Control* **2011**, *5*, 634. [CrossRef]
- ¹⁶ Bauer, S.; Serre, C.; Devic, T.; Horcajada, P.; Marrot, J.; Férey, G.; Stock, N. High-Throughput Assisted Rationalization of the Formation of Metal Organic Frameworks in the Iron(III) Aminoterephthalate Solvothermal System. *Inorganic Chemistry* **2008**, *47*, 7568. [CrossRef] [PubMed]
- ¹⁷ Krishna, R.; van Baten, J. M. A comparison of the CO₂ capture characteristics of zeolites and metal-organic frameworks. *Separation and Purification Technology* **2012**, *87*, 120. [CrossRef]
- ¹⁸ Rodenas, T.; van Dalen, M.; Serra-Crespo, P.; Kapteijn, F.; Gascon, J. Mixed matrix

- membranes based on NH_2 -functionalized MIL-type MOFs: Influence of structural and operational parameters on the CO_2/CH_4 separation performance. *Microporous and Mesoporous Materials* **2014**, *192*, 35. [CrossRef]
- ¹⁹ Caro, J. Are MOF membranes better in gas separation than those made of zeolites? *Current Opinion in Chemical Engineering* **2011**, *1*, 77. [CrossRef]
- ²⁰ Devic, T.; Horcajada, P.; Serre, C.; Salles, F.; Maurin, G.; Moulin, B.; Heurtaux, D.; Clet, G.; Vimont, A.; Grenèche, J.-M.; Le Ouay, B.; Moreau, F.; Magnier, E.; Filinchuk, Y.; Marrot, J.; Lavalley, J.-C.; Daturi, M.; Férey, G. Functionalization in Flexible Porous Solids: Effects on the Pore Opening and the Host–Guest Interactions. *Journal of the American Chemical Society* **2010**, *132*, 1127. [CrossRef] [PubMed]
- ²¹ Liu, J.; Thallapally, P. K.; McGrail, B. P.; Brown, D. R.; Liu, J. Progress in adsorption-based CO_2 capture by metal–organic frameworks. *Chemical Society Reviews* **2012**, *41*, 2308. [CrossRef] [PubMed]
- ²² Llewellyn, P. L.; Bourrelly, S.; Serre, C.; Vimont, A.; Daturi, M.; Hamon, L.; De Weireld, G.; Chang, J.-S.; Hong, D.-Y.; Hwang, Y. K.; Jung, S. H.; Férey, G. High Uptakes of CO_2 and CH_4 in Mesoporous Metal–Organic Frameworks MIL-100 and MIL-101. *Langmuir* **2008**, *24*, 7245. [CrossRef] [PubMed]
- ²³ Férey, G.; Mellot-Draznieks, C.; Serre, C.; Millange, F.; Dutour, J.; Surblé, S.; Margiolaki, I. A Chromium Terephthalate-Based Solid with Unusually Large Pore Volumes and Surface Area. *Science* **2005**, *309*, 2040. [CrossRef] [PubMed]
- ²⁴ Yang, H.; Xu, Z.; Fan, M.; Gupta, R.; Slimane, R. B.; Bland, A. E.; Wright, I. Progress in carbon dioxide separation and capture: A review. *Journal of Environmental Sciences* **2008**, *20*, 14. [CrossRef]
- ²⁵ Serre, C.; Bourrelly, S.; Vimont, A.; Ramsahye, N. A.; Maurin, G.; Llewellyn, P. L.; Daturi, M.; Filinchuk, Y.; Leynaud, O.; Barnes, P.; Férey, G. An Explanation for the Very Large Breathing Effect of a Metal–Organic Framework during CO_2 Adsorption. *Advanced Materials* **2007**, *19*, 2246. [CrossRef]
- ²⁶ Nakamoto, K.; *Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds*. 4a. ed., John Wiley & Sons: Winsconsin, 1986.
- ²⁷ Krishna, R. Adsorptive separation of $\text{CO}_2/\text{CH}_4/\text{CO}$ gas mixtures at high pressures. *Microporous and Mesoporous Materials* **2012**, *156*, 217. [CrossRef]
- Purewal, J.; *PhD Thesis*, California Institute of Technology, 2010.