



SÍNTESE SUSTENTÁVEL DE MOF PARA CAPTURA DE CO₂

Murilo G. de Oliveira¹; Carolina Eidt¹; Rafaela J. Nienow²; Schana A. da Silva¹.

¹ Fundação Escola Técnica Liberato Salzano Vieira da Cunha;

² Universidade Federal do Rio Grande do Sul.

23000001@liberato.com.br

Palavras-Chave: Catálise, Química Verde, Materiais Porosos.

Introdução

O aumento da concentração de dióxido de carbono (CO₂) na atmosfera, decorrente principalmente da queima de combustíveis fósseis e das atividades industriais, intensifica o efeito estufa e contribui para as mudanças climáticas. Diante desse cenário, torna-se necessário o desenvolvimento de tecnologias capazes de capturar e converter esse gás em produtos de maior valor agregado, reduzindo seus impactos ambientais (ARTAXO, 2025). Entre as alternativas estudadas, destacam-se as estruturas metal-orgânicas (Metal-Organic Frameworks – MOFs), materiais cristalinos constituídos por íons ou clusters metálicos ligados a compostos orgânicos, que apresentam elevada área superficial, alta porosidade e grande versatilidade para aplicações em adsorção e catálise (LI et al., 1999; FURUWAKA et al., 2013).

Uma das formas de captura de CO₂ é através da reação de cicloadição entre o dióxido de carbono e epóxidos, formando carbonatos cíclicos, compostos amplamente utilizados como solventes verdes, eletrólitos para baterias de lítio, intermediários químicos e matérias-primas para a produção de polímeros. As MOFs podem atuar como catalisadores nessa reação, de forma que o uso dessas estruturas permite o aproveitamento do CO₂ como matéria-prima, alinhando-se aos princípios da química verde e da economia circular (PESCARMONA, 2021).

Entretanto, a síntese convencional desses materiais geralmente emprega solventes orgânicos tóxicos, como a N,N-dimetilformamida (DMF), aumentando os custos e os impactos ambientais do processo (DUAN et al. 2020). Em razão disso, a síntese em meio aquoso vem sendo investigada como uma alternativa mais sustentável, por reduzir a toxicidade, aumentar a segurança operacional e diminuir o impacto ambiental.

Neste contexto, o presente trabalho propõe a síntese sustentável de MOFs utilizando água como solvente e sais de zinco e ferro, empregando como ligante principal o ácido tereftálico obtido pela despolimerização de garrafas PET recicladas, promovendo simultaneamente a valorização de resíduos plásticos e a produção de materiais para captura e conversão de CO₂. Além disso, foi incorporado ao estudo o ácido trimésico (BTC) como um novo ligante orgânico, por se tratar de um dos ligantes mais empregados na síntese de estruturas metal-orgânicas descritas na literatura. Devido à presença de três grupos carboxila em sua estrutura, o BTC favorece a formação de redes tridimensionais mais complexas, podendo proporcionar materiais com maior porosidade, área superficial e estabilidade estrutural quando comparados aos obtidos com o ácido tereftálico (BDC). Assim, sua inclusão permite avaliar a influência do ligante na estrutura e no desempenho catalítico dos MOFs para captura e conversão de CO₂.



O objetivo deste trabalho é desenvolver e caracterizar MOFs obtidos por rotas sustentáveis, avaliando diferentes metais e ligantes orgânicos para identificar as condições que proporcionem maior eficiência na conversão de dióxido de carbono em carbonatos orgânicos. A realização deste estudo justifica-se pela necessidade de desenvolver materiais ambientalmente mais sustentáveis, reduzir o uso de solventes tóxicos, incentivar o reaproveitamento de resíduos plásticos e avaliar a influência de diferentes ligantes, como o ácido tereftálico e o ácido trimésico (BTC), no desempenho catalítico e estrutural das MOFs.

Material e Métodos

As estruturas metal-orgânicas foram sintetizadas pelo método hidrotérmico adaptado do processo desenvolvido por Li e colaboradores (LI et al., 1999). Foi utilizado água como solvente e teve como precursores nitrato de zinco hexahidratado ($\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) e cloreto de ferro (III) hexahidratado ($\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$). Inicialmente, foi preparada uma solução de tereftalato de sódio por meio da mistura de 1,4 mmol de ácido tereftálico, 3 mL de solução de hidróxido de sódio (1 mol.L^{-1}) e 30 mL de água deionizada. Em seguida, foi preparada uma solução do sal metálico, tendo sido utilizados 1,87 mmol de $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$ e 1,4 mmol de FeCl_3 , dissolvidos em 10 mL de água deionizada. A solução de sal foi adicionada lentamente e com agitação à solução de tereftalato de sódio. A mistura permaneceu sob agitação e aquecimento constante por 15 minutos e, posteriormente, foi transferida para um reator de teflon revestido por camisa de aço inoxidável. O sistema foi mantido em estufa a 140°C durante 12 horas.

Após o resfriamento, os sólidos obtidos foram centrifugados para retirada do líquido da reação e então lavados três vezes com etanol. As centrifugações ocorreram a 5000 rpm, por 90 segundos para os sólidos de zinco e 180 segundos para os sólidos de ferro. Após essa etapa, os sólidos foram secos em estufa a 70°C por 24 horas.

Além das sínteses utilizando ácido tereftálico, o mesmo procedimento experimental foi repetido empregando ácido trimésico (BTC) como ligante orgânico, mantendo-se as condições reacionais. Entretanto, as quantidades de reagentes usadas para a síntese das MOFs foram diferentes, tendo sido estabelecidos 1,4 mmol de BTC, 1,8 mmol de $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$, 1,68 mmol de FeCl_3 e 4,4 mL de solução de hidróxido de sódio (1 mol.L^{-1}). Dessa forma, foi possível avaliar a influência da substituição do ligante na formação das estruturas cristalinas, na morfologia e no desempenho catalítico dos materiais obtidos.

Os materiais sintetizados foram caracterizados por difração de raios-X (DRX), para identificação da estrutura cristalina. A atividade catalítica das MOFs foi avaliada por meio da reação de cicloadição entre dióxido de carbono e óxido de propileno em reator PARR, a 120°C , 30 bar de pressão de CO_2 durante 24 horas. Após o ensaio, o produto foi separado por filtração simples e analisado por cromatografia gasosa com detector por ionização em chama (CG-FID), permitindo determinar a conversão em carbonatos cíclicos.



Figura 1: sistema do reator PARR.

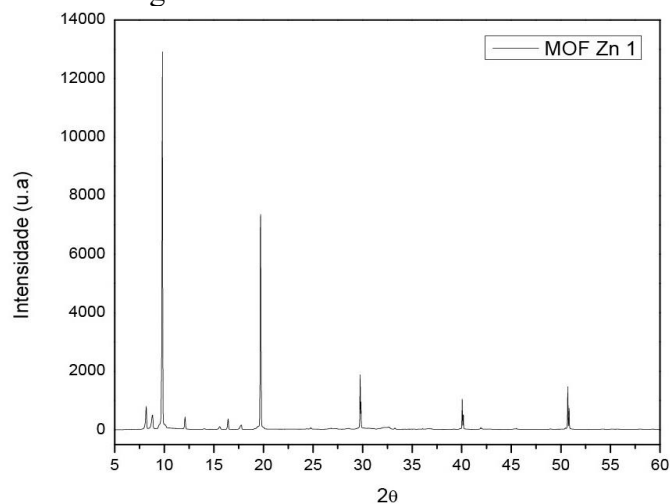


Fonte: os autores (2026).

Resultados e Discussão

Foram sintetizadas as possíveis estruturas metal-orgânicas utilizando nitrato de zinco e cloreto de ferro (III) como precursores metálicos, associados aos ligantes ácido tereftálico (BDC) e ácido trimésico (BTC). Até o momento foram realizadas as análises por difração de raios-X das amostras Zn-BDC, Fe-BDC e Zn-BTC, além da avaliação catalítica da amostra Zn-BDC por meio da reação de cicloadição entre CO_2 e óxido de propileno, seguida de análise por cromatografia gasosa.

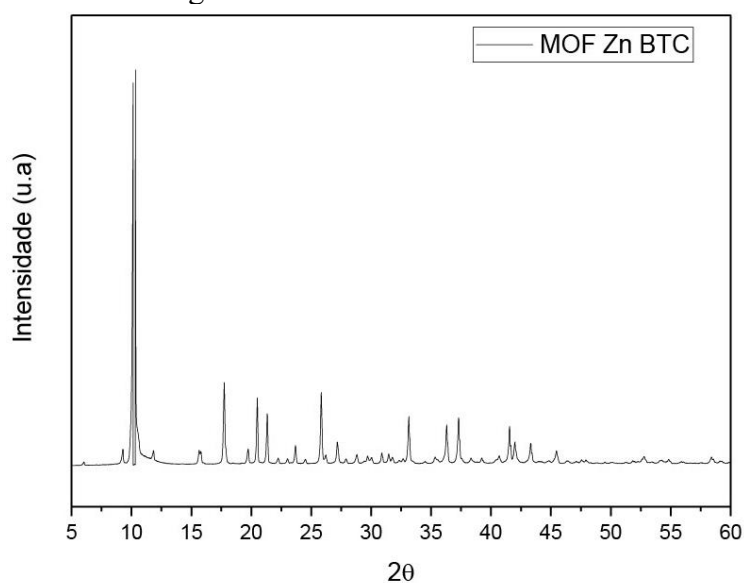
Figura 2: DRX da MOF Zn-BDC.



Fonte: os autores (2026).

O difratograma da amostra Zn-BDC apresentou picos intensos e estreitos em aproximadamente $9,5^\circ$, $19,5^\circ$, $29,8^\circ$, $40,5^\circ$ e $51,5^\circ$, evidenciando elevado grau de cristalinidade. O perfil obtido é compatível com MOFs de zinco sintetizados em meio aquoso utilizando ácido tereftálico, indicando que a substituição de solventes orgânicos por água não impediu a formação de uma estrutura cristalina organizada.

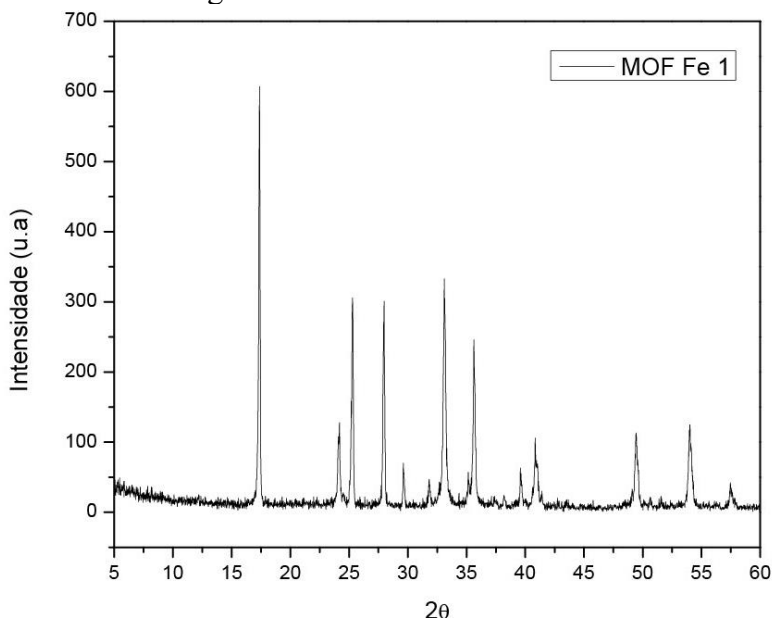
Figura 3: DRX da MOF Zn-BTC.



Fonte: os autores (2026).

A amostra Zn-BTC também apresentou padrão cristalino bem definido, com pico predominante em aproximadamente 10° , acompanhado por reflexões de menor intensidade em $17,8^\circ$, $20,4^\circ$, $21,2^\circ$ e $25,8^\circ$. Esses resultados indicam a formação de um material cristalino extremamente semelhante a difratogramas de Zn-BTC reportados na literatura, o que demonstra que o ácido trimésico constitui um ligante promissor para sínteses sustentáveis de MOFs em meio aquoso.

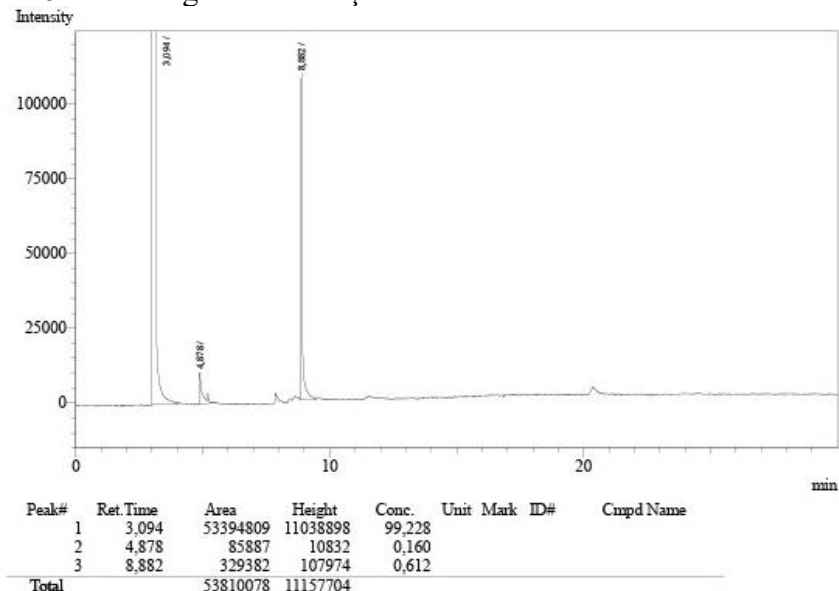
Figura 4: DRX da MOF Fe-BDC.



Fonte: os autores (2026).

Em contraste, a amostra Fe-BDC apresentou picos em aproximadamente 17°, 25°, 28°, 33° e 36°, com perfil diferente do esperado para MOFs clássicos de ferro obtidos com ácido tereftálico, como MIL-53(Fe). Observou-se maior semelhança entre esse difratograma e padrões reportados para o cloreto de ferro (III) hexahidratado, sugerindo a possível presença de sal precursor residual ou formação incompleta da estrutura metal-orgânica. Essa hipótese é consistente com as observações experimentais realizadas durante os ensaios catalíticos, nos quais ocorreu intensa solubilização do material e formação de um líquido viscoso, impossibilitando a recuperação do produto reacional e a realização da cromatografia gasosa. Entretanto, essa hipótese ainda será confirmada por testes qualitativos utilizando nitrato de prata para detecção de íons cloreto.

Figura 5: cromatograma da reação catalítica utilizando a MOF Zn-BDC.



Fonte: os autores (2026).

Nos ensaios catalíticos utilizando a amostra Zn-BDC, o cromatograma apresentou três picos cromatográficos, sendo um deles predominante, com tempo de retenção de 3,094 minutos e área relativa correspondente a 99,228% da área total. Os demais picos apresentaram áreas inferiores a 1%, indicando baixa concentração de compostos secundários. Embora a elevada predominância do pico principal demonstre boa estabilidade cromatográfica e reduzida presença de impurezas detectáveis, a análise dos tempos de retenção, associada às observações experimentais da reação, sugere que o principal produto obtido corresponde a um intermediário de cadeia aberta, possivelmente um oligômero ou diol, enquanto apenas pequenas quantidades do carbonato cíclico desejado foram formadas.

Esses resultados indicam que o catalisador Zn-BDC foi capaz de promover a ativação inicial do dióxido de carbono, porém apresentou baixa eficiência na etapa de fechamento do anel necessária para a formação do carbonato cíclico. Tal comportamento é compatível com a literatura, que relata a necessidade do emprego de cocatalisadores, como brometo de tetrabutilamônio (TBAB) ou brometo de zinco, para favorecer a abertura do epóxido e aumentar a conversão em carbonatos cíclicos (PESCARMONA, 2021). Dessa forma, os próximos experimentos envolverão a repetição da síntese Fe-BDC, a investigação da presença de cloretos residuais e a avaliação da influência de cocatalisadores sobre a atividade catalítica dos materiais sintetizados.

Conclusões

Os resultados obtidos demonstram que foi possível sintetizar estruturas metal-orgânicas em meio aquoso utilizando ligantes BDC e BTC, sendo as amostras Zn-BDC e Zn-BTC as que apresentaram maior grau de cristalinidade segundo a análise por difração de raios-X. Esses resultados indicam que a utilização da água como solvente representa uma alternativa viável para a obtenção de MOFs, em concordância com os princípios da Química Verde.



Nos ensaios catalíticos, o MOF Zn-BDC apresentou atividade frente à reação de cicloadição entre CO₂ e óxido de propileno, embora a formação do carbonato cíclico tenha ocorrido em baixa conversão, indicando que o catalisador promoveu a ativação da reação, mas não favoreceu de forma eficiente o fechamento do ciclo. Já a amostra Fe-BDC apresentou instabilidade durante a reação, impossibilitando a recuperação do produto e sugerindo a presença de sal precursor residual ou formação incompleta da estrutura cristalina.

Os resultados obtidos orientam as próximas etapas da pesquisa, que incluem: análise por difração de raios-X da amostra de Fe-BTC; cromatografia do produto líquido da reação catalítica utilizando Zn-BTC e Fe-BTC; repetição da síntese de Fe-BDC utilizando o sal metálico como reagente limitante para evitar interferência; análise por microscopia eletrônica de varredura e por espectroscopia no infravermelho das amostras obtidas; e utilização de cocatalisadores, como TBAB e ZnBr₂, visando aumentar a eficiência catalítica e favorecer a formação de carbonatos cíclicos.

Agradecimentos

Agradecemos às nossas orientadoras, à Fundação Escola Técnica Liberato Salzano Vieira da Cunha e à UFRGS pelo apoio, confiança e incentivo durante o desenvolvimento deste projeto.

Referências

ARTAXO, P. Um desafio, duas crises: Como enfrentar a poluição do ar e o aquecimento global. **Ciência e Cultura**, São Paulo, v. 77, n. 4, 2025. Disponível em: http://cienciaecultura.bvs.br/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S0009-67252025000400009&lang=pt. Acesso em: 01 abr. 2026.

BRAZÃO, P. R. B. *et al.* SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE MOFs UTILIZANDO ÁCIDO 1,4-BENZENODICARBOXÍLICO E ZINCO: NOVA ROTA VERDE HIDROTÉRMICA. **HOLOS**, Natal, v. 3, 2020. Disponível em: <https://www2.ifrn.edu.br/ojs/index.php/HOLOS/article/view/9823/pdf>. Acesso em: 02 abr. 2026.

DUAN, C. *et al.* Water-based routes for synthesis of metal-organic frameworks: A review. **Science China Materials**, Pequim, v. 63, n. 5, p. 667–685, 2020. Disponível em: <https://www.sciengine.com/SCMs/articleIndex?doi=10.1007/s40843-019-1264-x>. Acesso em: 02 abr. 2026.

FURUKAWA, H. *et al.* The chemistry and applications of metal-organic frameworks. **Science**, Washington, v. 341, n. 6149, 2013. Disponível em: <https://www.science.org/doi/10.1126/science.1230444>. Acesso em: 02 abr. 2026.

LI, H. *et al.* Design and synthesis of an exceptionally stable and highly porous metal-organic framework. **Nature**, Londres, v. 402, p. 276–279, 1999. Disponível em: <https://www.nature.com/articles/46248>. Acesso em: 01 abr. 2026.

PESCARMONA, P. P. Cyclic carbonates synthesised from CO₂: Applications, challenges and recent research trends. **Current Opinion in Green and Sustainable Chemistry**, Amsterdã, v. 29, 2021. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S2452223621000134>. Acesso em: 01 abr. 2026.