



SÍNTESE DE MOFs E AVALIAÇÃO DA SUA CAPACIDADE ADSORTIVA NA REMOÇÃO DE COMPOSTOS DE ENXOFRE PRESENTES EM COMBUSTÍVEL MODELO E COMERCIAL

F. A. V. Pereira¹; A. A. U. Souza²; S. M. A. G. U. Souza²; C. I. Yamamoto¹; K. Carvalho¹; A. R. Lopes¹; S. S. X. Chiaro³

1- Departamento de Engenharia Química – Universidade Federal do Paraná
Francisco H. dos Santos, sem número – CEP: 81530-990 – Curitiba- PR - Brasil
Telefone: (xx-41) 9665-2242 – Fax: (xx-41) 3361-3200 – Email:
fulvy.antonella@hotmail.com

2- Departamento de Engenharia Química – Universidade Federal de Santa Catarina
Campus Reitor João David Ferreira Lima - CEP: 88040-970 – Florianópolis – SC - Brasil
Telefone: (xx - 48) 3271-9533 – Fax: (xx-41) 3271-9687 – Email: enq@enq.ufsc.br

3 - PDAB/HPE – CENPES/PETROBRAS
Avenida Horácio Macedo, 950 – CEP: 21941-915 – Ilha do Fundão – RJ - Brasil
Telefone: (xx-21) 2162-6718 – Fax: (xx-21) 2162-6718 – Email:
sandrachiaro@petrobras.com.br

RESUMO: A síntese do MOF-5 e CuBTC foi realizada e então confirmada por meio de difração de raios X. Observou-se que o MOF-5 não apresenta resistência a umidade atmosférica alterando sua estrutura quando em contato com a mesma. CuBTC apresentou resistência a umidade e foi utilizado na adsorção de compostos de enxofre presentes em óleo diesel modelo e óleo diesel comercial. Apresentou bons resultados quando utilizado para o óleo diesel modelo (31,3% de remoção dos compostos de enxofre), porém os resultados não foram promissores na adsorção em presença do óleo diesel comercial (1,4% de remoção dos compostos de enxofre).

PALAVRAS-CHAVE: MOF-5, CuBTC, adsorção, compostos de enxofre, óleo diesel.

ABSTRACT: The synthesis of MOF-5 and CuBTC was made and then confirmed by X-ray diffraction. It was observed that the MOF-5 shows no resistance to atmospheric moisture by changing its structure when in contact with it. CuBTC showed resistance to moisture and was used for the adsorption of sulfur compounds present in diesel model and commercial diesel. Presented good results when used to model diesel (31.3% removal of sulfur compounds), but these results were not promising in the adsorption in the presence of commercial diesel fuel (1.4% removal of sulfur compounds).

KEYWORDS: MOF-5, CuBTC, adsorption, sulfur compounds, diesel oil.

1. INTRODUÇÃO

Um problema desafiador para as refinarias é a produção do óleo diesel com baixo teor de enxofre. Tal produção é requerida devido as legislações cada vez mais restritivas ao teor de enxofre permitido no óleo diesel, isso para melhorar a qualidade do combustível e consequentemente minimizar a poluição

ocasionada por sua combustão (Paz-Zavala et al., 2013).

Devido ao aumento no consumo de combustíveis fósseis novas reservas de petróleo com elevados teores de enxofre vêm sendo utilizadas e para alcançar os limites de compostos sulfurados permitidos por legislação, as refinarias modificaram seu processo de hidrodessulfurização (HDS), a qual é a operação mais comumente utilizada para remoção de enxofre dos



combustíveis. Tais modificações envolvem aumento na severidade das condições operacionais e consequentemente elevação nos custos de operação (Machado et al., 2013).

No Brasil, a resolução nº 18 do Conselho Nacional de Meio Ambiente (CONAMA) regulamentou o teor máximo de enxofre em 10 mg.kg^{-1} desde o ano de 2012.

Com base nas dificuldades enfrentadas pelas refinarias novas tecnologias de remoção de compostos de enxofre são estudadas e entre as mais utilizadas encontra-se a dessulfurização por adsorção (Wang et al. 2012; Xu et al. 2013).

Neste sentido um dos novos materiais que vêm sendo estudados são os “metal-organic frameworks” (MOFs), uma classe relativamente nova de materiais sólidos porosos, os quais surgiram há aproximadamente duas décadas e tiveram um rápido desenvolvimento produtivo no campo das pesquisas (James, 2003; Meck et al., 2011; Li e Sculley, 2012).

Os pioneiros na utilização dos MOFs na adsorção de compostos sulfurosos foram Cychosz et al. (2009). Os autores testaram a dessulfurização adsortiva em cinco MOFs incluindo $\text{Cu}_3(\text{bpt})_2$ (bpt=bifenil-3,4',5-tricarboxilato), UMCM-150, MOF-505, MOF-5 e MOF-177. Tais MOFs apresentam diferentes tamanhos de poros, formatos, e grupos metálicos, oferecendo assim, um teste sistemático para determinar os fatores que impactam no comportamento da adsorção. Os autores avaliaram primeiramente a adsorção de benzotiofeno (BT), dibenzotiofeno (DBT), e 4,6-dimetildibenzotiofeno (DMDBT). Relataram que todos os MOFs apresentam elevada capacidade adsortiva para os três compostos em elevadas concentrações, mesmo não atingindo a saturação em cada caso. Por exemplo, UMCM-150 apresentou capacidade adsortiva de 40, 83 e 41 g de S/kg de adsorvente para BT, DBT e DMDBT, respectivamente.

Khan et al. (2011) também avaliaram a adsorção de BT em MIL-47 e MIL-53 (Al, Cr). Os resultados indicaram que os íons metálicos destes MOFs têm um efeito significativo na dessulfurização adsortiva e que o MIL-47 apresentou a maior capacidade adsortiva.

Tais resultados demonstram um alto potencial dos MOFs na dessulfurização adsortiva, e que novos estudos precisam ser desenvolvidos para ampliar os conhecimentos desta aplicação.

O presente estudo visa apresentar a síntese do MOF-5 e CuBTC e a aplicação do CuBTC na

adsorção de enxofre presente em diesel modelo realizando a comparação com a adsorção dos compostos sulfurados presentes em um diesel comercial.

2. MATERIAIS E MÉTODOS

2.1. Óleo diesel comercial

O óleo diesel comercial utilizado na pesquisa foi obtido da Refinaria Getúlio Vargas (REPAR), no Paraná. A amostra utilizada é produto da HDS e não teve nenhuma modificação com aditivos e/ou biodiesel, sua nomenclatura na refinaria é S250, remetendo ao teor médio de enxofre que ele deve conter (250 mg.kg^{-1}). Realizou-se análise físico-química da amostra de diesel utilizada na pesquisa, sendo a massa específica $841,1 \text{ kg.m}^{-3}$, enxofre total igual a 235 mgS.kg^{-1} , nitrogênio total igual a 228 mg N.kg^{-1} .

2.2. Óleo diesel modelo

Foram preparadas soluções de diesel modelo, para o composto de 4,6 – dimetildibenzotiofeno (Sigma-Aldrich, 97%), em isooctano (Sigma-Aldrich, 97,9%). A solução foi preparada para obter-se a concentração de enxofre na solução de aproximadamente 450 mg.kg^{-1} .

2.3. Síntese dos MOFs

A síntese do MOF-5 se deu seguindo a técnica apresentada por Zhao et al. (2009) e Zhao et al. (2011) com algumas modificações. Primeiramente o DMF (Dimetilformamida) foi desgaseificado com fluxo de argônio durante 60 minutos, e então $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (1,67 g) e ácido tereftálico (H_2BDC , 0,35 g) foram dissolvidos em 40 mL do DMF previamente desgaseificado. A mistura foi rapidamente transferida para um balão de três bocas de 100 mL e selado. O recipiente foi então aquecido a $130 \text{ }^\circ\text{C}$ no quite de síntese e mantido por 2 horas sob pressão autogênea pela síntese solvotermal. Após a reação, o recipiente foi retirado do aquecimento e resfriado a temperatura ambiente naturalmente. O pó dos cristais incolores obtidos foi coletado do solvente por filtração e lavado com DMF para remover o nitrato de zinco não reagido. Após a filtragem, os cristais foram



imersos em clorofórmio (50 mL), selados e colocados em estufa a 70 °C por 3 dias. Durante este processo de aquecimento, o solvente foi removido e recolocado todos os dias. Os cristais de MOF-5 recém preparados foram secos sob vácuo a 90 °C por uma noite e armazenados em dessecador até serem usados.

Para a síntese do CuBTC foram dissolvidos 5 mmol de ácido trimésico em 20 mL de DMF e então, a mistura foi adicionada a 1,20 g de nitrato de cobre II trihidratado dissolvidos em 20 mL de DMF. A mistura resultante foi refluxada por um determinado período em um balão de fundo redondo de três vias de 100 mL, a solução foi bem agitada de forma a prevenir a formação de gel. Subsequentemente, a solução foi resfriada até temperatura ambiente de forma natural e filtrada, o produto filtrado foi lavado com água e DMF e secado por 12 h a 200 °C para remover o DMF residual.

2.4. Difração de raios X (DRX)

A difração de raios X foi realizada em Difrátômetro de Raios X, marca PANalytical, modelo EMPYREAN, detector X'Celerator, anodo de cobre. Os experimentos foram conduzidos a 40 kV e 40 mA. A intensidade da difração foi medida entre 3° e 70°.

2.5. Avaliação da capacidade adsortiva

Foram realizadas adsorções em batelada utilizando óleo diesel modelo e óleo diesel comercial. Os procedimentos realizados para cada um dos combustíveis são apresentados na sequência.

Para o óleo diesel modelo 20 mg do CuBTC foram transferidos para um vial de 1,5 mL, ao qual foram adicionados 500 µL de isooctano, e 500 µL da solução de 4,6-dimetildibenzotiofeno com aproximadamente 450 mg de enxofre/kg_{solução}. Após tais materiais serem adicionados ao vial, este foi levado ao shaker orbital, com rotação de 200 rpm e temperatura de 30 °C. O tempo de contato entre o CuBTC e o óleo diesel foi de 12 h. Após o tempo estabelecido realizou-se a filtragem e armazenamento das amostras para posterior leitura em analisador de enxofre.

Para o óleo diesel comercial 20 mg do CuBTC foram transferidos para um vial de 1,5 mL,

ao qual foi adicionado 1 mL de óleo diesel comercial. A sequência do procedimento é o mesmo que o apresentado para o óleo diesel modelo.

2.6. Determinação de enxofre total

A determinação do teor de enxofre e nitrogênio total foi realizada por meio do analisador de enxofre e nitrogênio Elemental Trace SN cube. As análises foram efetuadas em amostras líquidas, para as quais o método de análise se resume na injeção em um tubo catalítico de combustão de amostras, separação de gases estranhos e detecção por meio de Fluorescência UV. A concentração da fase adsorvida (mg S ou N /g_{adsorvente}) foi calculada por balanço de massa, de acordo com a Equação 1.

$$q = \frac{(C_i - C) \cdot V_{\text{solução}} \cdot \rho_{\text{solução}}}{m_{\text{CuBTC}}} \quad \text{Equação 1}$$

onde, C_i é a concentração inicial de enxofre na solução em mg.kg^{-1} , C é a concentração final de enxofre na solução em mg.kg^{-1} , $V_{\text{solução}}$ é o volume da solução utilizada (mL), ρ é a massa específica da solução (g.mL^{-1}) e m_{CuBTC} é a massa do adsorvente utilizada (g).

A porcentagem de remoção foi calculada de acordo com a Equação 2.

$$\% \text{ Remoção} = \frac{(C_i - C)}{C_i} \cdot 100$$

onde, C_i é a concentração inicial de enxofre na solução em mg.kg^{-1} , C é a concentração final de enxofre na solução em mg.kg^{-1} .

3. RESULTADOS

3.1. Difração de raios X

A literatura apresenta o DRX como uma técnica importante na caracterização dos MOFs, sendo que o êxito na síntese do composto pode ser avaliado por comparação entre o difratograma obtido e de um MOF padrão (Panella et al., 2006).

Os resultados referentes à difração de raios x dos MOFs utilizados são apresentados a seguir.



3.1.1. MOF-5

O difratograma referente ao MOF-5 é apresentado na Figura 1.

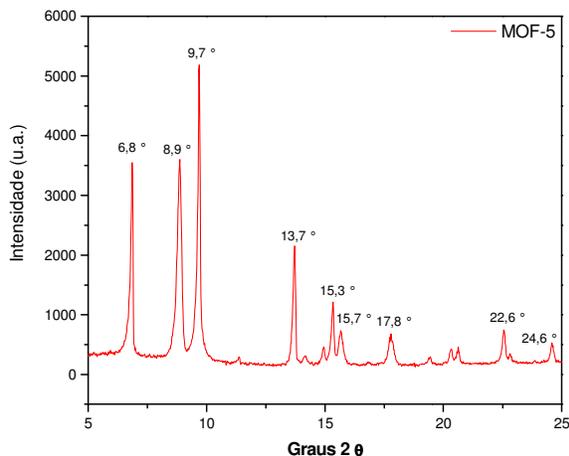


Figura 1. Difratograma obtido para a mostra do MOF-5.

Os principais picos encontrados no difratograma da Figura 1 ($2\theta = 6,9^\circ$ e $9,7^\circ$) são consistentes com os apresentados na literatura para o MOF-5 (Panella et al., 2006; Opelt et al., 2008; Zhao et al., 2009; Jia et al., 2011; Shi et al., 2011). Porém, os picos referentes a $2\theta = 8,9^\circ$, $15,8^\circ$ e $17,8^\circ$ não são picos condizentes a este MOF. Em um estudo Kaye et al. (2007) observaram que $Zn_4O(1,4\text{-benzenodicarboxilato})_3$ ($Zn_4O(BDC)_3$) se decompõe na presença de ar úmido. Sendo que a exposição de uma amostra pulverizada em ar úmido por 10 min resulta no aparecimento de um novo pico em $2\theta = 8,9^\circ$, indicando, segundo os autores, a decomposição parcial do MOF-5. Exposições mais longas ao ar resultaram em um relativo aumento na intensidade deste pico, bem como o surgimento de dois picos adicionais em $2\theta = 15,8^\circ$ e $17,8^\circ$. Os autores observaram que após 24 h de exposição, a conversão do $Zn_4O(BDC)_3$ em outra forma sólida foi completa. Porém, nenhuma reação foi observada com a exposição a oxigênio seco, ou solventes orgânicos anidros como metanol, DMF ou DMSO. Portanto, a decomposição de $Zn_4O(BDC)_3$ pode ser atribuída a umidade atmosférica, fato consistente com resultados referentes a imersão de nano partículas de MOF-5 em água (Huang et al., 2003), bem como nos cálculos que predizem que $Zn_4O(BDC)_3$ é instável na presença de mais de 4% de água em massa (Grathouse et al., 2008). Em outro estudo realizado com MOF-5 (Jia et al., 2011), quando a

amostra recém sintetizada foi exposta ao ar úmido, também se verificou o surgimento de um pico em $2\theta = 8,9^\circ$, o qual foi atribuído à presença de umidade atmosférica. Por isso, os autores recomendam que a síntese deva ser realizada sob condições anidras e o MOF-5 recém sintetizado não deve entrar em contato com o ar úmido.

Devido a tais dificuldades de síntese e manuseio do adsorvente, optou-se por trabalhar com outro MOF que seja resistente a umidade atmosférica, no caso do presente estudo este MOF é o CuBTC.

3.1.2. CuBTC

O difratograma obtido para o MOF CuBTC é apresentado na Figura 2.

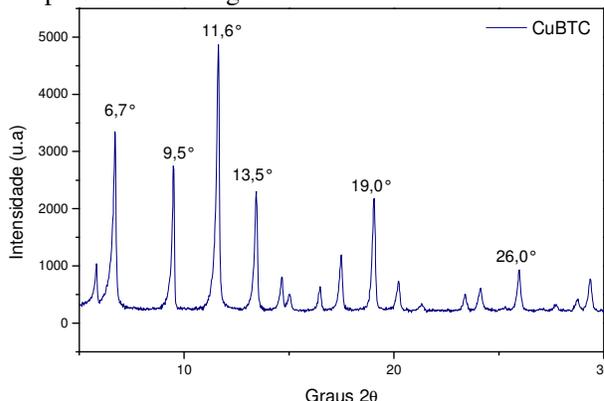


Figura 2. Difratograma obtido para amostra do CuBTC.

A amostra analisada apresentou boa cristalinidade, sendo que as difrações identificadas estão de acordo com literaturas publicadas ($2\theta = 6,7^\circ$, $9,5^\circ$, $11,6^\circ$, $13,5^\circ$, $19,0^\circ$ e 26°) (Khan e Jung, 2009; Kim et al., 2009; Klimakow et al., 2010; Furtado et al., 2011). Pequenas variações na intensidade dos picos podem ser resultado de diferenças no grau de hidratação da amostra (Chowdhury et al., 2009), porém os picos apresentados não apresentam alargamento intenso na base, indicando baixo grau de hidratação.

3.2. Avaliação da capacidade adsortiva

3.2.1. Óleo diesel modelo

Os resultados para remoção de enxofre na forma de 4,6-dimetildibenzotiofeno são apresentados na Tabela 1.



Tabela 1. Resultados referente a adsorção do 4,6-DMDBT

	q (mg S/g)	% Remoção de S
CuBTC	19,4	31,3

Os resultados mostram que na presença do contaminante 4,6-dimetildibenzotiofeno o MOF CuBTC desempenha um bom papel na remoção de enxofre, sendo possível observar a remoção de mais de 30% do teor de enxofre inicialmente presentes no diesel modelo. A capacidade adsorptiva obtida foi de 19,4 mg S/g adsorvente. Cychosz et al. (2008) obteve para uma concentração inicial de 600 mg de enxofre por quilograma de solução a capacidade adsorptiva de 16 mg S/g adsorvente, o que apresenta o CuBTC obtido neste estudo com capacidade adsorptiva comparáveis aos resultados obtidos pelos autores citados.

3.2.2. Óleo diesel comercial

Os resultados para remoção de enxofre presente no óleo diesel comercial são apresentados na Tabela 2.

Tabela 2. Resultados referente a adsorção do enxofre presente no óleo diesel comercial.

	q (mg S/g)	% Remoção de S
CuBTC	0,3	1,4

A adsorção em presença de óleo diesel comercial apresentou remoção de 1,4 % do enxofre inicialmente presente. Provavelmente este resultado não seja tão significativo quanto o obtido para o diesel modelo (que foi de 31,3% de remoção de enxofre), pelo fato do diesel comercial ser um produto muito mais complexo, com a presença de outros contaminantes nitrogenados, aromáticos, e até mesmo alifáticos que podem prejudicar ou mesmo competir com os compostos sulfurados durante a adsorção (Rizwan et al., 2013). Um resultado coerente com a justificativa apresentada é referente a remoção de nitrogênio total, para o óleo diesel comercial também verificou-se o teor de nitrogenados totais antes e após a adsorção com CuBTC, sendo que inicialmente o óleo diesel apresentava 228,1 mg de nitrogênio/kg de solução e após a adsorção apresentava 208,2 mg de nitrogênio/kg de solução, resultando em 8,7% de remoção de compostos nitrogenados.

Pode-se avaliar que os resultados adsorptivos apresentados pelo CuBTC na presença de diesel modelo, são promissores, porém para o mesmo adsorvente avaliado em presença de diesel comercial o desempenho não é tão promissor.

4. CONCLUSÃO

Por meio do presente estudo pôde-se verificar a síntese do MOF-5 e do CuBTC, sendo que o primeiro apresenta maior sensibilidade a umidade e sua estrutura é modificada, não sendo sua aplicação viável quando na presença de ar atmosférico. O CuBTC apresentou maior resistência a umidade e também elevada remoção do enxofre presente em óleo diesel modelo (31,3%) e baixa remoção dos compostos de enxofre presentes no óleo diesel comercial (1,4%).

5. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- CHOWDHURY, P.; BIKKINA, C.; MEISTER, D.; DREISBACH, F.; GUMMA, S. *Comparison of adsorption isotherms on Cu-BTC metal organic frameworks synthesized from different routes*. Microporous and Mesoporous Materials, 117, 406-413, 2009.
- CYCHOSZ, K. A.; WONG-FOY, A. G.; MATZGER, A. J. *Enabling Cleaner Fuels: Desulfurization by Adsorption to Microporous Coordination Polymers*. Crystal Growth & Design, 131 (40), 14538-14543, 2009.
- FURTADO, A. M. B.; LIU, J.; WANG, Y.; LEVAN, M. D. *Mesoporous silica-metal organic composite: synthesis, characterization, and ammonia adsorption*. Journal of Materials Chemistry, 21, 6698-6705, 2011.
- GREATHOUSE, J. A.; ALLENDORF, M. D. *Force field validation for molecular dynamics simulations of IRMOF-1 and other isorecticular zinc carboxylate coordination polymers*. The Journal of Physical Chemistry C. 112, 5795-5802, 2008.
- HUANG, L. M.; WANG, H. T.; CHEN, J. X.; WANG, Z. B.; SUN, J. Y.; ZHAO, D. Y.; YAN, Y. S. *Synthesis, morphology control, and properties of porous metal-organic coordination polymers*. Microporous and Mesoporous Materials. Microporous Mesoporous Materials, 58, 105-114, 2003.



JAMES, S. L. *Metal-organic frameworks*. Chemical Society Reviews, 32(5), 276-88, 2003.

JIA, Z.; LI, H.; YU, Z.; WANG, P.; FAN, X. *Densification of MOF-5 synthesized at ambient temperature for methane adsorption*. Materials Letters, 65, 2445-2447, 2011.

KHAN, N. A.; JHUNG, S. H. *Facile Synthesis of Metal-Organic Framework $Cu_3(BTC)_2(H_2O)_3$ under Ultrasound*. Korean Chemical Society, 30, 2921-2926, 2009.

KHAN, N. A.; JUN, J. W.; JEONG, J. H.; JHUNG, S. H. *Remarkable adsorptive performance of a metal-organic framework, vanadium-benzenedicarboxylate (MIL-47), for benzothiophene*. Chemical Communications (Cambridge, United Kingdom), 47(4), 1306-1308, jan 28, 2011.

KAYE, S. S.; DAILLY, A.; YAGHI, O. M.; LONG, J. R. *Impact of Preparation and Handling on the Hydrogen Storage Properties of $Zn_4O(1,4\text{-benzenedicarboxylate})_3$ (MOF-5)*. Journal of the American Chemical Society, 129, 14176-14177, 2007.

KIM, J.; CHO, H-Y.; AHN, W-S. *Synthesis and Adsorption/Catalytic Properties of the Metal Organic Framework CuBTC*. Catalysis Surveys from Asia, 16, 106-119. 2012.

KLIMAKOW, M.; KLOBES, P.; THUNEMANN, A. F.; RADEMANN, K.; EMMERLING, F. *Mechanochemical Synthesis of Metal-Organic Frameworks: A Fast and Facile Approach toward Quantitative Yields and High Specific Surface Areas*. Chemistry of Materials, 22, 5216-5521, 2010.

MACHADO, M. E.; BREGLES, L. P.; MENEZES, E. W.; CARAMÃO, E. B.; BENVENUTTI, E. V.; ZINI, C. A. *Comparison between pre-fractionation and fractionation process of heavy gas oil for determination of sulfur compounds using comprehensive two-dimensional gas chromatography*. Journal of Chromatography A, 1274 (2013) 165– 172.

MEEK, S. T.; GREATHOUSE, J. A.; ALLENDORF, M. D. *Metal-organic frameworks: a rapidly growing class of versatile nanoporous materials*. Advanced Materials, 23, 249, 2011.

OPELT, S.; TÜRK, S.; DIETZSCH, E.; HENSCHEL, A.; KASKEL, S.; ELIAS, K. *Preparation of Palladium Supported on MOF-5 and its Use as Hydrogen Catalyst*. Catalysis Communications, 9, 1286-1290, 2008.

PANELLA, B.; HIRSCHER, M.; PÜTTER, H.; MÜLLER, U. *Hydrogen Adsorption in Metal-Organic Frameworks: Cu-MOFs and Zn-MOFs Compared*. Advanced Functional Materials, 16, 520-524, 2006.

PAZ-ZAVALA, C.; BURGOS-VÁZQUEZ, E.; RODRÍGUEZ-RODRÍGUEZ, J. E.; RAMÍREZ-VERDUZCO, L. F.; *Ultra low sulfur diesel simulation. Application to commercial units*. Fuel, 110, 227-234. 2013.

RIZWAN, D.; DALAI, A. K.; ADJAYE, J. *Synthesis of novel polymer poly(glycidyl methacrylate) incorporated with tetranitrofluorenone for selective removal of neutral nitrogen species from bitumen-derived heavy gas oil*. Fuel Processing Technology, 106, 483-489, 2013.

SHI, F.; HAMMOUD, M.; THOMPSON, L. T. *Selective Adsorption of Dibenzothiophene by Functionalized Metal Organic Framework Sorbents*. Applied Catalysis B: Environmental, 103, 261-265, 2011.

ZHAO, Z.; LI, Z.; LIN, Y. S. *Adsorption and Diffusion of Carbon Dioxide on Metal-Organic Framework (MOF-5)*. Industrial & Engineering Chemistry Research, 48, 10015-10020, 2009.

WANG, Y.; GEDER, J.; SCHUBERT, J. M.; DAHL, R.; PASEL, J.; PETERS, R. *Optimization of adsorptive desulfurization process of jet fuels for application in fuel cell systems*. Fuel Process Technology, 95, 144-153, 2012.