

Desenvolvimento de estruturas metal orgânicas de zinco para purificação do gás natural.

Development of organic zinc metal structures for natural gas purification.

RESUMO

Claudio Manoel de Brito Junior
claudiojunior.2014@alunos.utfpr.edu.br
Universidade Tecnológica Federal do Paraná. Apucarana, Paraná, Brasil

Amanda Aparecida Rodriguesda Costa
Amandacosta43@hotmail.com
Universidade Tecnológica Federal do Paraná. Apucarana, Paraná, Brasil

Tayla Fisco Garcia
taylafisco@alunos.utfpr.edu.br
Universidade Tecnológica Federal do Paraná. Apucarana, Paraná, Brasil

Fabício Maestá Bezerra
fabriciom@utfpr.edu.br
Universidade Tecnológica Federal do Paraná. Apucarana, Paraná, Brasil

Alesandro Bail
alebail@hotmail.com
Universidade Tecnológica Federal do Paraná. Apucarana, Paraná, Brasil

Murilo Pereira Moisés
murilomoisés@utfpr.edu.br
Universidade Tecnológica Federal do Paraná. Apucarana, Paraná, Brasil

O gás natural (GN) é uma mistura de hidrocarbonetos leves, combustível promissor para suprir a demanda energética mundial. Um fator limitante da utilização de GN em grande escala é a necessidade de purificação com alta eficiência na remoção de dióxido de carbono, água, compostos sulfurados, dentre outros. Várias são as razões para a remoção destas impurezas. Além dos problemas operacionais, não há interesse em transportar o gás natural com contaminantes, pois sobrecarrega o sistema de bombeamento e gasodutos e pode provocar a corrosão destes sistemas. Para solucionar estes problemas, vários processos de purificação são propostos, dentre eles se destaca a adsorção. Para viabilizar ambiental e economicamente o processo de adsorção em grande escala, é imprescindível o estudo de novos materiais adsorventes. Dentre vários materiais adsorventes encontrados na literatura científica, uma atenção especial dada para estruturas metalorgânicas (MOFs), zeólitas e óxidos metálicos. Diante disso, foi sintetizada a mof ZIF-8 usando resíduo gerado pela indústria galvanotécnica com objetivo de estudar o seu potencial de aplicação no processo de remoção de H₂S do gás natural. A mof ZIF-8 foi obtida usando um método com viabilidade técnica, econômica e ambiental, sendo necessários 20 segundos de contato entre os precursores, a pressão e temperatura ambientes.

PALAVRAS-CHAVE: Gás natural, Mofs. Síntese.

Recebido: 19 ago. 2019.

Aprovado: 01 out. 2019.

Direito autorial: Este trabalho está licenciado sob os termos da Licença Creative Commons-Atribuição 4.0 Internacional.



ABSTRACT

Natural gas (NG) is a mixture of light hydrocarbons, a promising fuel to meet a worldwide energy demand. A limiting factor for large-scale use of NG is the need for purification with high efficiency in the removal of carbon dioxide, water, sulfur cement, among others. There are several reasons for removing these impurities. In addition to operational problems, there is no interest in transporting natural gas with contaminants as it overloads the pumping and pipeline system and can cause corrosion of these systems. For the problems, several purification processes are proposed, among them an adsorption stands out. In order to make the large scale adsorption process environmentally and economically viable, the study of new adsorbent materials is essential.

Among the various adsorbent materials found in the scientific literature, special attention is given to metallurgical structures (MOFs), zeolites and metal oxides. Therefore, the ZIF-8 was synthesized using waste generated by galvanic industry to study its potential application in the process of H₂S removal from natural gas. Mof ZIF-8 was obtained using a method with technical, economic and environmental feasibility, requiring 20 seconds of contact between precursors, ambient pressure and temperature.

KEYWORDS: Natural gas, Mofs. Synthesis

INTRODUÇÃO

Com o apelo ecológico crescente há cada vez maior foco em energias alternativas. Uma alternativa energética de grande valia é o gás natural, pois é um combustível versátil e econômico. Segundo a Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis (ANP), o gás natural é classificado como um hidrocarboneto em estado gasoso em condições atmosféricas, sendo extraído de reservatórios petroquímicos ou gasíferos, apesar de sua origem este gás é considerado limpo quando comparado com outros combustíveis fósseis (PRAÇA, 2003).

Devido às riquíssimas propriedades químicas, o consumo e produção do gás natural têm aumentado. Segundo a ANP, no Brasil a produção média em maio de 2019 foi de 118 milhões de metros cúbicos por dia, tendo um aumento de 4,4% em relação ao mês anterior e de 5,4% quando comparado ao mesmo mês no ano de 2018 (ANP, 2019). O aumento na produção deste gás faz com que seja necessário o desenvolvimento de novos produtos com o objetivo de melhorar a qualidade do gás natural comercializado, estabelecida pela Resolução ANP nº 16/2008.

Baseando-se nesta premissa, são desenvolvidas tecnologias para atribuir maior qualidade ao gás, como a absorção, separação por membranas e adsorção, podendo destacar a técnica de adsorção pelo seu custo inicial moderado, bem como o espaço físico necessário, devido à grande área específica dos adsorventes, baixo tempo de reação e estabilidade de desempenho (VOLPONI, 2016).

Os processos de adsorção resultam da combinação dos tipos de forças envolvidas na adsorção física e química. Sendo assim são vários os fatores que influenciam nestes processos como as propriedades do adsorvente e do adsorvato. As características dos adsorventes são relacionadas com sua área específica, tamanho dos poros e grupos funcionais presentes (NASCIMENTO, *et al*, 2014).

Entre os materiais mais utilizados como adsorventes aplicados no processo de adsorção de gases estão: zeólitas, sílica mesoporosa, carvão ativado e estruturas metal orgânicas (MOFs). Neste contexto há grande interesse na utilização de MOFs dada sua possibilidade de armazenar gases sem necessitar de altas pressões e a possibilidade de funcionalizá-las tornando mais seletivas e efetivas no processo de purificação de gases.

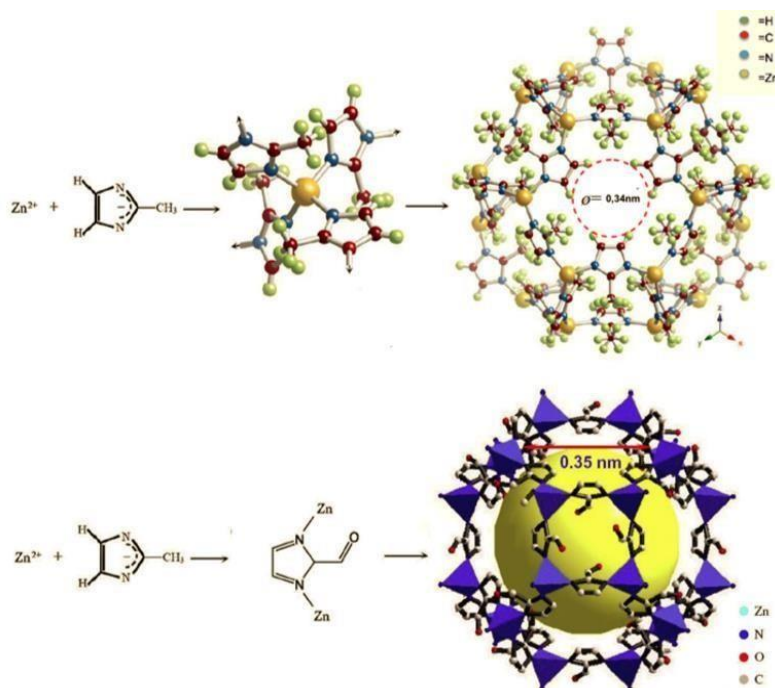
As MOFs, também chamadas de polímeros de coordenação porosos são compostos contendo metal e ligantes, possuem um crescimento em uma, duas ou três dimensões e segundo a IUPAC podem ser definidas como sendo um polímero de coordenação com estrutura aberta, possuindo cavidades vazias (MOULTON; ZAWOROTKO, 2001; BATTEN, 2012).

Suas propriedades irão depender do metal e do ligante, presentes na sua

estrutura, porém de modo geral possuem como principais características a elevada área específica e alta cristalinidade, porosidade permanente, boa estabilidade térmica e uma vasta gama de possibilidades para funcionalização. Devido suas propriedades estes materiais podem adsorver grandes quantidades de gases, em volumes e pressões menores, tendo um aumento bastante significativo em estudos buscando utiliza-las para armazenagem de gases, catálise e liberação de fármacos (MA; ZHOU, 2010, apud ARROYOS, 2018).

Um exemplo de estrutura metal orgânica são as ZIFs, sendo MOFs, cristalinas similares as zeólitas, devido ao ângulo formado pelas ligações entre o metal e o ligante ser muito próximo do ângulo formado pela ligação Si-O-Al, presentes nas zeólitas. A figura 1 representa a reação química do cátion zinco, a base conjugada 2-metilimidazol e a estrutura cristalina obtida com diâmetros de poros 0,34 nm, para ZIF-8 (acima) e 0,35 nm para ZIF-90 (abaixo).

Figura 1 – Reação entre o cátion zinco e base imidazol



Fonte: YAN, 2012 apud VOLPONI, 2016.

Com base no exposto, a produção de novas estruturas para obtenção de processos mais eficientes e utilização destes materiais para purificação de gases tem-se mostrado muito promissora. Sendo assim, neste projeto avaliaremos uma metodologia para síntese de estruturas metal orgânica, visando avaliar a melhor condição de tempo para síntese.

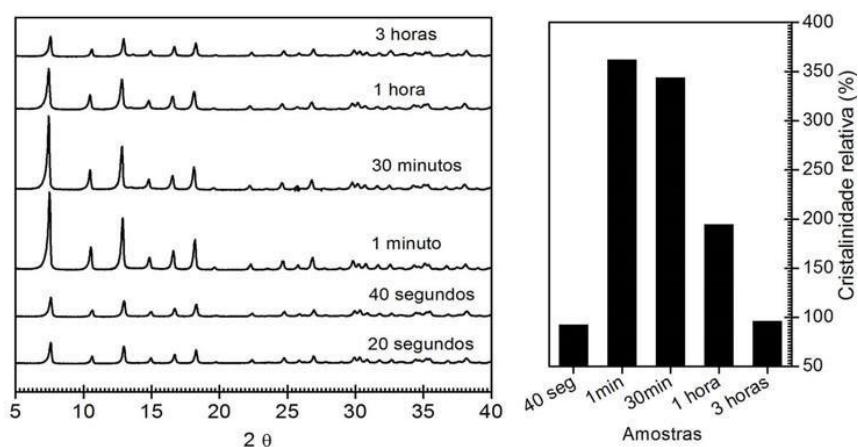
MATERIAL E MÉTODOS

Para síntese da ZIF-8 utilizou-se resíduo líquido da indústria galvanotécnica, gerado no processo de zincagem como fonte para o cátion metálico e 2-metilimidazol como ligante. Foi realizado um estudo para avaliar o melhor tempo para síntese da ZIF-8 e avaliou-se sua cristalinidade. Para todos os processos de síntese utilizou-se temperatura ambiente. Os materiais sintetizados foram caracterizados por difração de raios X e a cristalinidade relativa foi calculada. Até o momento, a metodologia do presente trabalho está inserida em um pedido de propriedade intelectual.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Os difratogramas de raios X para as ZIFs-8 sintetizadas variando os intervalos de tempo de 20 segundos e 3 horas são apresentados na figura 2, possibilitando averiguar a cristalinidade das ZIFs sintetizadas.

Figura – 2 difratograma de raios X das ZIFs-8



Fonte: autores, 2019.

Como apresentado na figura 2, os maiores picos são apresentados para o tempo de 1 minuto de síntese, onde a cristalinidade relativa é maior, comprovando que o material sintetizado é altamente cristalino. O tempo de síntese é um dos pontos de bastante importância para que tal processo possa ser refeito em grande escala, uma vez a síntese para formação da MOF é rápida e todos os experimentos foram realizados em temperatura ambiente, resultando em um baixo custo de produção.

Porém para tempos inferiores a 1 minuto e superiores a 30 minutos os sinais não apresentaram alta contagem, indicando baixa cristalinidade. Para valores inferiores a 1 minuto, isto ocorre, devido a síntese ainda está ocorrendo, atingindo valores maiores até o intervalo de 30 minutos. Após 30 minutos os valores diminuem, devido ao pH da solução começar a decair impedindo a formação da estrutura da ZIF, diminuindo assim a cristalinidade dos produtos.

CONCLUSÃO

Conclui-se com base nos resultados obtidos nas sínteses que o melhor tempo foi de 1 minuto, dada a intensidade dos sinais obtidos, com isso pode-se concluir também que o processo de síntese realizado pode ser utilizado para produção em grande escala, uma vez que apresenta baixo consumo energético. Resultando em produtos com valores satisfatórios, uma vez que seus valores são semelhantes aos valores teóricos dos sinais apresentados em demais estudos.

AGRADECIMENTOS

Gostaria de agradecer ao órgão CNPq (Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico), pelos fomentos para a realização do

presente trabalho.

REFERÊNCIAS

Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis (ANP) disponível em < <http://www.anp.gov.br/gas-natural> > acesso 08 de jul de 2019.

Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis (ANP). Boletim da produção de petróleo e gás natural, 2019. Disponível em < <http://www.anp.gov.br/arquivos/publicacoes/boletins-anp/producao/2019-05-boletim.pdf> > acesso 20 de jul de 2019.

ARROYOS, G. síntese, caracterização e aplicações fotônicas de MOF (metal-organic frameworks) de lantanídeos. Dissertação (Mestrado) – Universidade Estadual Paulista, São Paulo, Araraquara, 2018.

BATTEN, S. R. et al. Coordination polymers, metal–organic frameworks and the need for terminology guidelines. *CrystEngComm*, v. 14, n. 9, p. 3001, 2012.

MA, S.; ZHOU, H.-C. Gas storage in porous metal–organic frameworks for clean energy applications. *Chemical Communications*, v. 46, n. 1, p. 44–53, 2010.

MOULTON, B.; ZAWOROTKO, M. J. From molecules to crystal engineering: Supramolecular isomerism and polymorphism in network solids. *Chemical Reviews*, v. 101, n. 6, p. 1629–1658, 2001.

NASCIMENTO, R; LIMA, A; VIDAL, C; MELO, D; RAULINO, G. Adsorção aspectos teóricos e aplicações ambientais. Fortaleza Imprensa Universitária, 256 p. estudos da pós graduação, Fortaleza, 2014.

PRAÇA, Eduardo Rocha. Distribuição de Gás Natural no Brasil: Um Enfoque Crítico e de Minimização de Custos. 2003. 173 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Engenharia de Transportes, Universidade Federal do Ceará, Fortaleza, 2003.

VOLPONI, Ademauro. Obtenção e caracterização experimental de camadas de zeólitos cristalinos com cadeias Zn-Im-Zn (ZIF) para absorção e detecção de CO₂. Dissertação (Doutorado) – Escola Politécnica da Universidade de São Paulo, São Paulo, 2016.

YAN, M. Crystal growth of the metal organic framework ZIF-8. The University of Manchester, Manchester, 2012. 260 p.