

Capturando Gases e Transformando-os em Soluções

Desde a Revolução Industrial, no século XVIII, houve intensificação alarmante das emissões de gases de efeito estufa (GEE's), em especial do dióxido de carbono (CO₂), fruto, principalmente, da queima de combustíveis fósseis (Figura 1). A atividade industrial, o uso de veículos movidos a combustíveis derivados de petróleo, a expansão da fronteira agrícola com queimadas e desmatamento e o aumento do consumo de gado são fatores que contribuem com essas emissões. Com isso, a concentração desse gás na atmosfera aumentou significativamente: de 280 ppm, no início da Revolução Industrial, para 410 ppm atualmente. [1]

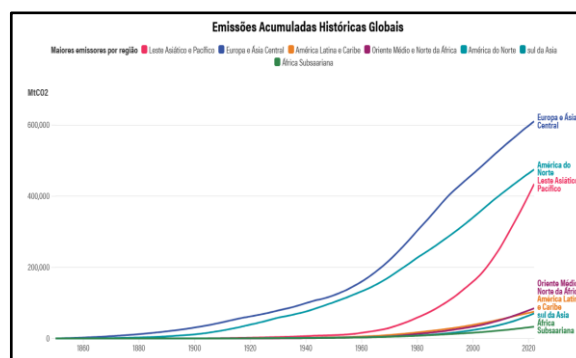
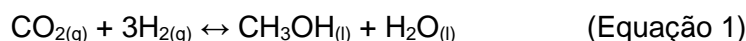


Figura 1. Aumento das emissões de carbono ao longo das décadas entre 1960 e 2020. [2]

Como consequência, os efeitos negativos das emissões desses gases são vivenciados, a exemplo do aquecimento global, do derretimento de calotas polares e da intensificação de problemas relacionados a doenças respiratórias. [3] Para mitigar esses efeitos, surge a descarbonização, que consiste em uma série de processos que visam a reduzir ou eliminar a emissão desses gases carbonados na atmosfera, como a transição energética, a química verde, a alteração de processos agrícolas e de práticas industriais, e a captura de carbono. [4] A captura de dióxido de carbono, principal gás estufa e com maiores emissões na atmosfera, é alternativa viável no processo de descarbonização e evita que o gás seja nela emitido. Pode atuar tanto na pré-combustão, retirando dióxido de carbono do combustível por meio de reações, como na pós-combustão, extraíndo CO₂ dos produtos da reação, ou ainda na oxi-combustão, em que o comburente é oxigênio puro em vez de ar, o que resulta em uma mistura apenas de hidrogênio e CO₂ e facilita a extração de CO₂. [5] Esse gás pode ser, então, armazenado no subsolo ou utilizado como reagente em processos químicos.

Desse modo, uma importante solução é a utilização de CO₂ para a produção de metanol, um combustível essencial e muito versátil para uso na Indústria Química e Farmacêutica. Suas principais aplicações são: fabricação de plásticos biodegradáveis e produção industrial de várias substâncias orgânicas (formaldeído, ácido acético e ésteres metilados). Trata-se de uma reação de hidrogenação cuja equação geral está representada na Equação 1.



Segundo o princípio de Le Chatelier, o aumento da pressão desloca a reação no sentido de menor volume, nesse caso, favorecendo a produção de metanol (há mais mols de gases nos reagentes do que nos produtos). Por outro lado, a variação de entalpia medida para essa reação a 298K é de -49,5 kJ/mol, ou seja, é exotérmica, sendo o processo favorecido com o decréscimo da temperatura. [6] Portanto, é importante notar que é uma reação fortemente influenciada por fatores termodinâmicos e que, ademais, precisa de catalisadores resistentes às condições experimentais.

A molécula de CO₂ é muito estável e o mecanismo para que a reação ocorra é bem complexo, desse modo, são empregados catalisadores a fim de que uma nova rota seja proposta, a qual possua uma menor energia de ativação (energia que deve ser fornecida para que a reação se inicie). Eles também devem ter uma alta seletividade, pois a reação gera subprodutos como o monóxido de carbono (CO) e hidrocarbonetos (C_xH_y). Vários estudos foram conduzidos, a fim de avaliar o desempenho de catalisadores em diversas temperaturas e pressões. Os de cobre e zinco

são os mais usuais na síntese, entretanto, há uma desvantagem nesses: são desativados com água ou em altas pressões parciais de CO₂.

Visando a solucionar esse problema, pesquisadores brasileiros, financiados pela FAPESP, realizaram o processo em condições supercríticas (não há uma clara distinção entre os estados líquido e gasoso) com catalisadores de óxido de titânio (TiO₂) e óxido de rênio (ReOx). Eles obtiveram uma incrível seletividade de 98% e uma taxa de conversão de CO₂ de 18%, as mais altas registradas até agora, como visto na Figura 2. [7,8]

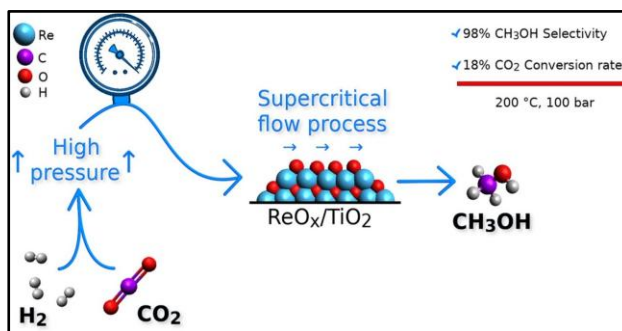


Figura 2. Esquema representativo da reação de hidrogenação [8]

Os pesquisadores conferem o sucesso do processo à combinação dos óxidos altamente seletivos com os reagentes em condições específicas (200 °C e 100 bar). Nessas condições de temperatura e pressão, foi possível unir as características de difusibilidade dos gases com a alta densidade dos líquidos, permitindo uma maior superfície de contato com os catalisadores, acelerando a reação, como demonstrado nas Equações II e III apresentadas de forma detalhada na Tabela 1. Com esse trabalho, fica nítido o potencial de conversão de um dos gases do efeito estufa em um produto extremamente importante para a indústria.

Tabela 1. Mecanismo para reação de hidrogenação

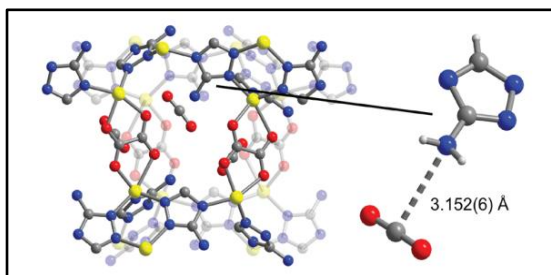
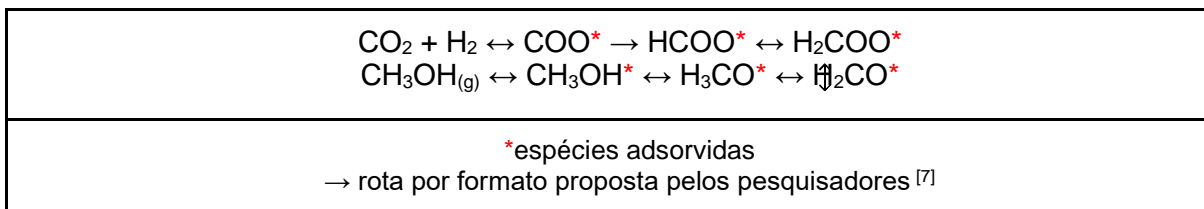


Figura 3. representação do MOF Zn₂(atz)₂(ox) interagindo com CO₂ a uma distância de 3,152 Å. Esferas amarelas, cinzas, azuis e vermelhas são átomos, respectivamente, de Zn, C, N, O. Hidrogênios foram omitidos. [11]

Uma outra estratégia para capturar CO₂ é o uso das redes metalorgânicas, conhecidas como MOFs (Metal Organic Frameworks). MOFs são sólidos cristalinos porosos formados por uma extensa rede de íons ou agrupamentos metálicos (clusters) em coordenação com ligantes orgânicos: são polímeros de coordenação, que, graças à porosidade, permitem a adsorção de gases à temperatura ambiente (Figura 3). O uso desse tipo de composto para a separação de gases, por serem porosos, e subsequente estoque de carbono, tem sido cada vez mais explorado. [9]

Os MOFs são compostos de coordenação, isto é, apresentam um átomo metálico central ligado a um grupo de moléculas ou íons por ligações coordenadas. Os ligantes devem apresentar pares de elétrons livres para se ligarem ao metal. Em outros termos, os ligantes devem ser bases de Lewis, ou seja, ter um orbital totalmente preenchido (com dois elétrons), para que seja sobreposto a um orbital vazio do metal central, que é, portanto, um ácido de Lewis. [10]

Os MOFs podem diferir tanto quanto ao ligante orgânico, como quanto ao metal de transição utilizado, sendo que cada composto apresenta propriedades diferentes de adsorção. Apesar de haver diversas rotas sintéticas para diferentes tipos de MOF, há importantes desafios em sua síntese, uma vez que pequenas alterações em parâmetros como temperatura, concentrações do

metal e do ligante, solubilidade dos reagentes no solvente e pH da solução influenciam no composto obtido. ^[11]

Nos MOFs, a captura de CO₂ ocorre por adsorção. Adsorção é um método de separação de misturas, em que a fase gasosa ou líquida (adsorvato), nesse caso gasosa, é transferida para a uma fase sólida (adsorvente), nesse caso o MOF (Figura 4). Essa transferência se dá pelo estabelecimento de forças (ligações de hidrogênio, dipolo-dipolo, Forças de London) entre o sólido e o gás. [12] Como há redução da energia potencial do sistema devido à criação de interações, a adsorção configura um processo exotérmico.

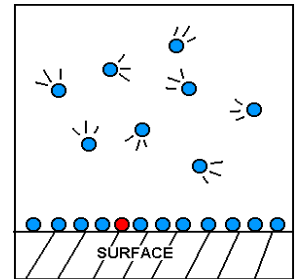


Figura 4. partículas (em azul) adsorvidas na superfície (hachurada) ^[13]

No experimento de adsorção [\https://www.youtube.com/watch?v=son8yyD-T_E (0,51s-1min45s)], é possível observar as evidências visuais do processo. Nele, utiliza-se iodo em solução como adsorvato e carvão ativado como adsorvente. A um béquero com solução de iodo, inicialmente roxa, adiciona-se carvão ativado. Após agitação, o iodo é adsorvido nos poros do carvão ativado, saindo da fase líquida. A mistura resultante é filtrada, sendo o líquido filtrado resultante incolor devido à adsorção do iodo, responsável pela coloração da solução, no carvão no resíduo da filtração.

Para que apenas o dióxido de carbono seja adsorvido frente a outros gases da mistura, deve-se haver uma seletividade pelo CO₂ no MOF, que se dá pela separação cinética, pela seletividade adsorvativa e pelo mecanismo fissortivo de adsorção. A separação cinética leva em conta o tamanho dos poros, permitindo a difusão apenas do dióxido de carbono com base em seu tamanho. A seletividade adsorvativa considera as diferentes afinidades dos gases pela superfície dos poros dos MOFs. O mecanismo fissortivo de adsorção considera as diferentes propriedades físicas das moléculas, como a polarizabilidade, ou seja, capacidade de uma espécie neutra ser polarizada por uma espécie carregada. Nesse último caso, MOFs com grupos muito polares ou cátions centrais polarizantes têm maior afinidade pelo CO₂ frente a maior capacidade desse gás de ser polarizado. ^[11]

Após a adsorção de CO₂, ou seja, sua separação dos outros gases, o gás deve ser liberado do adsorvato para que seja transferido para um reator ou para ser armazenado, num processo contrário à adsorção: a dessorção. Ao contrário da adsorção, que é exotérmica, a dessorção é endotérmica, ou seja, necessita do fornecimento de energia para ocorrer. Nesse quesito, os MOFs apresentam vantagem frente a outros métodos de captura de carbono, como a absorção química de CO₂ em aminas, uma vez que a energia necessária para que o processo ocorra é muito menor, haja vista a menor capacidade calorífica dos MOFs. ^[11]

Já há estudos sobre a aplicação de MOFs, inclusive, num contexto agrícola. Uma pesquisa em fases finais de testes liderada pela professora Liane Rossi, do Instituto de Química da USP, junto a outros pesquisadores, estuda a aplicação de MOFs para a regeneração de solos degradados e a captura de carbono. Os MOFs conseguem reequilibrar as concentrações minerais no solo, reduzindo drasticamente o tempo necessário para sua recuperação comparado a métodos anteriores. Além disso, atuam na captura de carbono tanto diretamente, por adsorver o dióxido de carbono nos poros dos MOFs, como indiretamente, por favorecer o desenvolvimento de plantas, que naturalmente sequestram CO₂ atmosférico, em especial para a fotossíntese. ^[14]

Portanto, observa-se que as práticas de descarbonização, fundamentais para o equilíbrio ecossistêmico, encontram-se em desenvolvimento e já são quimicamente viáveis de diversas formas, especialmente quanto à captura de carbono.

Apesar do grande potencial da reação de conversão de CO₂ em metanol, várias questões devem ser colocadas à tona. Primeiramente, podemos pensar na procedência do reagente H₂. A forma mais comum de produção dele é através da queima do gás natural, processo conhecido como

reforma a vapor (chamamos esse hidrogênio de cinza). No entanto, esse método libera grandes quantidades de CO₂, o que compromete os benefícios da tecnologia. Uma alternativa mais limpa é o hidrogênio verde, produzido pela reação de eletrólise da água a partir de energias renováveis.



Ainda assim, esse enfrenta desafios relacionados ao seu custo operacional e a sua eficiência.

Por outro lado, é imprescindível analisar a grande demanda por infraestrutura para conversão em larga escala. Os custos dessa reação são relativamente altos, principalmente devido aos catalisadores, e seria necessário um grande investimento governamental para implementação no território nacional.

Além disso, o uso das redes metalorgânicas (MOFs) é promissor como estratégia para capturar carbono atmosférico. Os MOFs, que atuam como adsorvente para o dióxido de carbono, são uma tecnologia cuja eficiência tem-se mostrado expressiva na literatura, podendo contribuir fortemente para o processo de descarbonização, uma vez que esse carbono capturado deixa de ir para a atmosfera, minimizando seus impactos, e pode ser utilizado em processos químicos ou armazenado. Entretanto, apesar de resultados laboratoriais serem relevantes, há ainda desafios quanto à sua aplicabilidade em escala industrial, bem como quanto aos custos associados à síntese dos MOFs.^[9]

Dessa forma, conclui-se que a descarbonização conta com forte embasamento científico-literário e estratégias para sua realização. A captura de carbono é fundamental nesse processo e caminha para um futuro no qual seja capaz de gerar efeitos mensuráveis em escala global, mitigando os entraves decorrentes da excessiva emissão de carbono.

REFERÊNCIAS

- [1] https://www.wwf.org.br/nossosconteudos/educacaoambiental/conceitos/efeitoestufa_e_mudancasclimaticas/#:~:text=A%20partir%20da%20Revolu%C3%A7%C3%A3o%20Industrial,intensificando%20significativamente%20o%20efeito%20estufa
- [2] <https://www.wribrasil.org.br/noticias/os-paises-que-mais-emitiram-gases-de-efeito-estufa#:~:text=As%20emiss%C3%B5es%20de%20di%C3%B3xido%20de,quanto%20a%20revolu%C3%A7%C3%A3o%20industrial%20acontecia>
- [3] <https://brasil.un.org/pt-br/175180-o-que-s%C3%A3o-mudan%C3%A7as-clim%C3%A1ticas>
- [4] <https://www.neoenergia.com/descarbonizacao>
- [5] <https://credcarbo.com/carbono/captura-de-carbono-o-que-e-e-queis-sao-os-metodos/>
- [6] <http://hdl.handle.net/10183/222732>
- [7] <https://doi.org/10.1016/j.icou.2020.101195>
- [8] <https://search.app/rcfpVQ9xn8pJGK4V7>
- [9] <https://tede2.pucrs.br/tede2/handle/tede/7727#preview-link0>
- [10] <https://www2.ufjf.br/nupis/files/2016/04/aula-8-Complexa%20a7%20a30.pdf>
- [11] <https://pubs.acs.org/doi/10.1021/cr2003272>
- [12] https://www.maxwell.vrac.puc-rio.br/14605/14605_5.PDF
- [13] <https://digichem.org/2016/09/16/experimento-simples-de-adsorcao/>
- [14] <https://www.portaldoagronegocio.com.br/tecnologia/pesquisas/noticias/pesquisadores-trabalham-em-tecnologia-capaz-de-recuperar-rapidamente-solos-degradados-e-otimizar-a-captura-de-co2-pela-agricultura>