



Joana Paula Rebelo Fernandes de Almeida e Silva Rabaça Alves

ESTUDOS DE CAPTURA DE CO₂ EM COMPOSTOS NATURAIS E SINTÉTICOS

Tese de doutoramento em Química orientada pelo Professor Doutor Abílio José Fraga do Nascimento Sobral e pelo Professor Doutor João Manuel de Sá Campos Gil e apresentada ao Departamento de Química da Faculdade de Ciências e Tecnologia da Universidade de Coimbra

2014



UNIVERSIDADE DE COIMBRA

Estudos de captura de CO₂ gasoso em compostos naturais e sintéticos

Joana Paula Rebelo Fernandes de Almeida e Silva Rabaça Alves

Tese de doutoramento em Química orientada pelo Professor Doutor Abílio José Fraga do Nascimento Sobral e pelo Professor Doutor João Manuel de Sá Campos Gil e apresentada ao Departamento de Química da Faculdade de Ciências e Tecnologia da Universidade de Coimbra

Coimbra, 2014

Esta tese não foi, propositadamente, escrita de acordo com o novo Acordo Ortográfico.

“Tudo o que te fizerem de bem faz aos outros em dobro. Um dia será a tua vez...”

Agradecimentos

Antes de mais gostaria de agradecer aos meus orientadores, Prof. Doutor Abílio Sobral e Prof. Doutor João Gil da Universidade de Coimbra, por todo o apoio ao longo deste projecto, disponibilidade e confiança que depositaram em mim.

Ao Prof. Doutor Hugh Burrows um agradecimento especial por todo o apoio nestes 4 anos e por ter sempre uma nova ideia e uma nova sugestão.

Agradeço à Prof. Doutora Manuela Ramos Silva e ao Doutor Pedro Sidónio, do Departamento de Física, pela cristalografia e difracção de pó de Raios-X. À Prof. Doutora Graça Rasteiro, do Departamento de Engenharia Química, agradeço a disponibilidade na utilização do aparelho de determinação de tamanho de partículas e à Mestre Sofia Marceneiro pela ajuda na análise dos dados. À Doutora Carla Mostra, do Instituto de Medicina Legal, agradeço toda a ajuda prestada e a disponibilidade na utilização do aparelho de microondas. Ao Doutor Ricardo Castro, do Departamento de Química, agradeço a ajuda com a espectroscopia de infravermelho. Ao Doutor Gerardo Ojeda agradeço as amostras de Biochar e ao Dr. Vinícius Silva as amostras de Moringa.

Aos Mestres Edivagner e Valdemar agradeço todas as horas passadas em torno dos ensaios no Sievert, por toda a ajuda no laboratório e pela companhia.

À Mestre Mariana Marcos a ajuda e paciência a ensinar-me HPLC/MS, mas também por tantas horas de companhia, incentivo e amizade.

A todos os colegas do grupo, particularmente à Mariana e ao Carlos e, em especial, à Letícia e Cláudia por toda a amizade e companhia no laboratório.

Um beijinho à D. Lurdes, D. Luísa, D. Judite e Maria João pelo carinho e apoio.

A todos os meus Amigos, os de perto e os que estão longe, mas sempre perto, a quem recusei café e uma saída. Acreditem que muito me custou! Um beijinho especial à Cláudia, Sara, Zita e Amaral pela contribuição neste trabalho.

À Fundação Almeida e Silva que sempre acreditou em mim, pela paciência, compreensão da minha ausência e pelos muitos mimos! À Casa Rabaça Alves por toda a ajuda e pelas palavras de incentivo. À minha irmã Tété por ter sido sempre um exemplo a seguir e por todo o apoio. Ao Guilherme um enorme beijinho da tia.

Por último, e porque foi o que mais sofreu, ao Rodrigo por ser o meu pilar, por me ter chamado à razão quando era necessário, por nunca me deixar desistir, e a quem posso, dizer: Finalmente acabei!!

À Fundação para a Ciência e Tecnologia pelo financiamento da bolsa SFRH/BD/61637/2009 e pelo apoio dos projectos PTDC/AACLI/098308/2008 e PTDC/AAC-CLI/118092/2010.



Resumo

O aumento da quantidade dos gases de efeito de estufa na atmosfera e a consequente influência nas alterações climáticas a nível planetário têm vindo a sensibilizar a nossa sociedade no sentido de reduzir a sua emissão, tentando assim proteger o clima do planeta. A concentração destes gases atingiu níveis preocupantes e o panorama não tende a melhorar. Até à data, foram feitas leis limitadoras das emissões máximas para a atmosfera e tratados de cooperação entre vários países, como o “Protocolo de Quioto”, mais tarde continuado pela "Emenda de Doha", cujos objectivos se centram na redução e estabilização da concentração de CO₂ na atmosfera. Muito ainda tem que ser feito para chegar a níveis controlados e, nesta área, a investigação tem crescido e tem-se intensificado.

Para além de se procurarem formas de diminuir a emissão de CO₂, existe também um grande interesse na busca de métodos para capturar e/ou armazenar o CO₂ atmosférico existente.

Os compostos macromoleculares demonstram ter grandes capacidades de sequestrar o CO₂ gasoso, devido à sua estrutura molecular adequada, que apresenta cavidades propícias à interacção molecular. Por outro lado, existem compostos naturais com estruturas moleculares igualmente propícias ao sequestro de CO₂ que, para além de serem um recurso mais económico, permitem desta forma dar uso a muitos desperdícios que ficam da Natureza. Considerando o problema e as soluções que existem, ficou claro que é premente encontrar novas estratégias que permitam sequestrar o CO₂ de forma eficiente.

Nesta dissertação, apresenta-se a síntese de compostos macromoleculares e os estudos realizados, para determinar a capacidade dos compostos sintetizados, bem como de alguns compostos naturais, na adsorção/desadsorção de CO₂ gasoso.

Na primeira parte do trabalho, procedeu-se à síntese e caracterização de diferentes estruturas macromoleculares e preparação das amostras de compostos naturais. Para a síntese das estruturas macromoleculares, foram escolhidos dois

grandes grupos: as porfirinas *meso*-substituídas e as estruturas organometálicas conhecidas como MOFs. Sintetizaram-se quatro porfirinas, cujos substituintes das posições *meso*, continham átomos de azoto na sua estrutura (amino, piridil e quinolina) e uma porfirina, contendo substituintes, também na posição *meso*, funcionalizados com grupos carboxílicos. Foram também sintetizados os complexos metálicos de algumas dessas porfirinas, usando como metais o cobre e o zinco. Para a síntese dos MOFs, realizada em forno de microondas, foram escolhidos os mesmos metais que os usados nas sínteses de complexos porfirínicos e três ácidos diferentes: o ácido 2,6-naftalenodicarboxílico, ácido 2-aminotereftálico e o ácido 1,2,4-benzenotricarboxílico. No caso dos compostos naturais, preparou-se uma farinha de casca de Moringa, por moagem, e quatro amostras de Biochar (duas de Pinheiro e duas de Choupo), usando dois tipos de pirólise, rápida e lenta.

Na segunda parte do trabalho, para os vários compostos preparados, foi estudada a capacidade de adsorção/desadsorção de CO₂ gasoso. Todos os compostos foram analisados até à pressão de 5 bar e foram também feitos estudos com pressões até 40 bar para as porfirinas *meso*-substituídas.

Com esta abordagem, foram cobertas duas vertentes de possíveis sequestradores de CO₂ gasoso: compostos naturais e sintéticos. Foi ainda demonstrada a possibilidade de usar recursos naturais de forma eficiente e sustentável. Os resultados obtidos foram bastante promissores, e podem ajudar efectivamente na diminuição da concentração de CO₂ na nossa atmosfera e da pegada de carbono do nosso planeta. Estes estudos permitiram descobrir relações entre estrutura e actividade úteis no planeamento de novos compostos para a captura de CO₂, quer no que diz respeito às interações com catiões metálicos, quer na sua interacção com grupos funcionais orgânicos.

Palavras-Chave: estruturas macromoleculares, MOF, porfirinas, metaloporfirinas, captura de dióxido de carbono, Moringa, Biochar.

Abstract

The increase of greenhouse gases in earth's atmosphere, and the consequent influence this has on climate change at a global level, has been of concern to society and has resulted in great efforts to reduce their emission, and resultantly protect the planet's climate. The concentration of these gases has now achieved worrying levels and without immediate action the situation is unlikely to improve. However, laws have now been passed to limit maximum emissions of greenhouse gases into the atmosphere and treaties between several countries like the "Quyoto Protocol", later continued by the "Doha Amendment", whose objectives are focused on the reduction and stabilization of the CO₂ concentration at the atmosphere have also been created. Nevertheless, a lot must be achieved to attain controlled levels and, in this area, there has been an intensification of investigations worldwide.

In addition to seeking ways to reduce the CO₂ emissions, there has also been a great interest in the development of methods to capture and/or store the existing atmospheric CO₂.

Macromolecular compounds have been shown to have a great capacity to capture gaseous CO₂ due to their molecular structure which presents appropriate cavities for molecular interactions. In addition, there are also natural compounds which possess appropriate molecular structures for CO₂ sequestering and besides being more economic they allow the use of natural wastes. Considering the problem and the existing solutions, it was clear that it is imperative to find new strategies that allow the sequestering of CO₂ in an efficient way.

This dissertation presents the synthesis of macromolecular compounds and the studies carried out to determine the capacity of the synthesized compounds, as well as of some natural compounds, for adsorption/desorption of gaseous CO₂.

In the first part of the work, different macromolecular structures were synthesized and characterized, and samples of natural compounds were also prepared. For the synthesis of the macromolecular structures two main groups were chosen: *meso*-substituted porphyrins and organometallic structures known as

MOFs. We synthesized four porphyrins, in which the substituents, found at the *meso* positions, contain nitrogen atoms in their structure (amino, pyridyl and quinoline) and a porphyrin with the *meso* substituents functionalized with carboxylic groups. The metallic complexes of some of the synthesized porphyrins were also prepared, namely with zinc and copper. For the MOF synthesis, performed in a microwave oven, the same metals used for the porphyrins and three different acids were chosen: 2, 6- naphthalene dicarboxylic acid, 2-aminoterephthalic acid and 1, 2, 4-benzenetricarboxylic acid. In the case of natural compounds, flour from Moringa shell, prepared by grinding and four samples of Biochar (two from pine tree and two from poplar tree) were prepared by two types of pyrolysis, fast and slow.

In the second part of the work, the capacity of adsorption/desorption of gaseous CO₂ was investigated for the prepared compounds. All compounds were analyzed up to a pressure of 5 bar and studies with pressures up to 40 bar were also performed for the *meso*-substituted porphyrins.

Our approach covered two features for gaseous CO₂ sequestrants: natural and synthetic compounds. It was further demonstrated the possibility of using natural resources in an efficient and sustainable way. The obtained results are very promising in terms of contribution to the reduction of atmospheric CO₂ and to reducing the carbon footprint of our planet. These studies have allowed us to uncover new relationships between structure and activity, useful to for the design of new compounds for CO₂ capture, regarding both the interaction with metal cations and the interaction with organic functional groups.

Keywords: macromolecular structures, MOF, porphyrins, metalloporphyrins, carbon dioxide capture, Moringa, Biochar.

Apresentação da dissertação

A presente dissertação é baseada num trabalho desenvolvido nos Departamentos de Química e Física da Universidade de Coimbra. É uma parte de um amplo projecto e foi supervisionado pelos Professores Abílio Sobral e João Gil.

Esta dissertação está dividida em oito capítulos. Começa com uma revisão dos problemas ambientais provocados pelos Gases de Efeito de Estufa, apresentando igualmente os recursos naturais e sintéticos para os resolver. Depois de discutir a motivação para este projeto, apresentam-se os resultados iniciais que incluem a síntese e caracterização das estruturas macromoleculares e preparação dos recursos naturais. De seguida, apresentam-se os resultados destes materiais para a captura de CO₂. Todos os detalhes experimentais da síntese e caracterização dos compostos preparados durante o projeto são, então, descritos e, por fim, são apresentadas algumas considerações finais e perspectivas para futuros trabalhos sobre os sistemas estudados.

Artigos produzidos durante o decurso dos trabalhos conducentes à presente tese:

1. Manuela Ramos Silva, **Joana A. Silva**, Ana Matos Beja and Abílio J. F. N. Sobral, “*N,N'-Bis[(E)-(6-methyl-2-pyridyl)-methylene] hexane-1,6-diamine*”, *Acta Cryst. E.* (2009) E65, o1255;
2. **Joana A. Silva**, Ana Pereira Magalhães, Manuela Ramos Silva, Abilio J. F.N. Sobral, Laura C. J. Pereira, “*Diaqua (6-bromopicolinato-k2-N,O) (nitrato-k2-O,O) copper (II)*”, *Acta Cryst.* (2011) E67, m160.
3. Teresa M. R. Maria, M. Ermelinda S. Eusebio, **Joana Almeida e Silva**, Abilio J. F. N. Sobral, C. Cardoso; José. A. Paixao, Manuela Ramos Silva, “2-

Quinolinecarboxaldehyde: Polymorphic behavior of a small rigid molecule”, *J. Mol. Struct.* (2012) 1030: 67-74.

4. Joana de A. e Silva, Consuelo Yuste-Vivas, Abilio J. F. N. Sobral, Manuela Ramos Silva, “*1-[(E)-Anthracen-9-ylmethylidene]-2-(2,4-nitrophenyl)hydrazine*”, *Acta Cryst. E.* (2013) E69, o705;

5. L. D. Costa, J. de A. e Silva, C. T. Arranja, M. Marcos, A. M. Urbano, A. J. F. N. Sobral, “*Synthesis and characterization of 5,10,15,20-tetrakis-(4-carboxyphenyl)-porphyrin (TCPP) for photodynamic therapy: photosensitive potential in the colon cancer cell line HT29*”, *Rev Port Pneumol.* 2013;19(Esp Cong 2):9-36;

6. Joana de A. e Silva, Valdemar F. Domingos, Daniela Marto, Leticia D. Costa, Mariana Marcos, Manuela R. Silva, João M. Gil, Abilio J. F. N. Sobral, “*Reversible sequestering of CO₂ on a multiporous crystalline framework of 2-quinolyl-porphyrin*”, *Tet. Lett.* 54 (2013) 2449–2451.

7. Santosh Kumar, Joana de A. e Silva, Abilio J. F. N. Sobral, “*Study of carbon-dioxide capture on triphenyl amine chitosan derivative gels for environmental applications*”, in preparation.

8. Joana de A. e Silva, João M. Gil, Abilio J. F. N. Sobral, “*Intrinsic CO₂ adsorption on porphyrin and metalloporphyrin materials: the effect of acid/basic groups and metal*”, in preparation.

9. Joana de A. e Silva, Gerardo Ojeda, João M. Gil, Abilio J. F. N. Sobral, “*Natural resources for CO₂ adsorption: Pine Biochar vs Poplar Biochar*”, in preparation.

10. Joana de A. e Silva, João M. Gil, Abilio J. F. N. Sobral, “*Moringa oleífera biomass as a CO₂ sequestering: a new application for the tree of life*”, in preparation.

Índice

Resumo.....	i
Abstract	iii
Apresentação da dissertação.....	v
Índice.....	vii
Índice de figuras	xi
Índice de tabelas	xix
Nomenclatura	xx
Abreviaturas e símbolos	xxii
1. Introdução.....	1
1.1. Gases de Efeito de Estufa e o Aquecimento Global	1
1.1.1. Emissões de CO ₂ em Portugal	7
1.2. CO ₂ - Interacções, reactividade e reutilização	10
1.3. Captura e armazenamento de CO ₂ - Os “CCS”	14
1.4. Sequestradores naturais de CO ₂	18
1.4.1. Moringa	18
1.4.2. Biochar	23
1.5. Sequestradores sintéticos de CO ₂	27
1.5.1. Macrociclos Tetrapirrólicos.....	27
1.5.2. Estruturas Organometálicas (MOFs).....	31
2. Síntese de estruturas macromoleculares	37
2.1. Síntese de MOFs.....	37
2.2. Síntese de macrociclos tetrapirrólicos	54
3. Preparação das amostras de compostos naturais	65

3.1.	Moringa	65
3.2.	Biochar	67
3.3.	Conclusão	73
4.	Estudos de adsorção de CO ₂	75
5.	Estudos de Adsorção de CO ₂ em compostos naturais	83
5.1.	Farinha de Moringa	83
5.2.	Biochar	84
5.3.	Conclusão	88
6.	Estudos de Adsorção de CO ₂ em compostos sintéticos	89
6.1.	Estudos de CO ₂ com MOFs até 5 bar	90
6.2.	Estudos de porfirinas meso-substituídas livres até 5 bar	96
6.3.	Estudos de complexos metálicos de porfirinas meso-substituídas	104
6.4.	Estudos de porfirinas meso-substituídas livres até 40 bar	106
6.1.	Conclusão	113
7.	Secção Experimental	115
7.1.	Reagentes e solventes	115
7.2.	Instrumentação	115
7.2.1.	Microondas	115
7.2.2.	Espectroscopia de Ressonância Magnética Nuclear	116
7.2.3.	Espectrometria de massa	116
7.2.4.	Cromatografia líquida de alta eficiência	116
7.2.5.	Espectroscopia de Infravermelho	116
7.2.6.	Espectroscopia de Ultravioleta-Visível	117
7.2.7.	Cristalografia de Raios-X	117

7.2.8.	Difração de Raios-X de pó	117
7.2.9.	Microscopia electrónica de Varrimento	117
7.2.10.	Determinação das análises de BET	118
7.2.11.	Determinação do tamanho de partículas	118
7.2.12.	Adsorção de CO ₂	118
7.2.13.	Modelos de mecânica molecular	118
7.3.	Síntese de Porfirinas	119
7.3.1.	Síntese da 5,10,15,20-tetraquis-(fenil)-porfirina (TPP).....	119
7.3.2.	Síntese da 5,10,15,20-tetraquis-(4-carboxifenil)-porfirina (TCPP).....	119
7.3.3.	Síntese da 5,10,15,20-tetraquis-(4-aminofenil)-porfirina (T(NH ₂)PP).	120
7.3.4.	Síntese da 5,10,15,20-tetraquis-(2-piridil)-porfirina (2-PyP)	121
7.3.5.	Síntese da 5,10,15,tetraqui-(3-piridil)-porfirina (3-PyP)	121
7.3.6.	Síntese da 5,10,15,20-tetraquis-(quinolina-2-il)-porfirina (TQP)	122
7.4.	Síntese de complexos de porfirinas.....	123
7.4.1.	Síntese do 5,10,15,20-tetraquis-(fenil)-porfirinato de cobre (II) (TPP(Cu))	123
7.4.2.	Síntese do 5,10,15,20-tetraquis-(fenil)-porfirinato de zinco (II) (TPP(Zn))	123
7.4.3.	Síntese do 5,10,15,20-tetraquis-(4-carboxifenil)-porfirinato de cobre (II) (TCPP (Cu))	124
7.4.4.	Síntese do 5,10,15,20-tetraquis-(4-carboxifenil)-porfirinato de zinco (II) (TCPP (Zn))	124
7.4.5.	Síntese do 5,10,15,20-tetraquis-(4-aminofenil)-porfirinato de cobre (II) (T(NH ₂)PP(Cu))	124

7.4.6.	Síntese do 5,10,15,20-tetraquis-(4-aminofenil)-porfirinato de zinco (II) (T(NH ₂)PP(Zn)).....	125
7.5.	Síntese de MOFs	125
7.5.1.	Síntese do MOF-S pelo método convencional.....	125
7.5.2.	Procedimento geral para a síntese de MOFs, por microondas	126
7.5.2.1.	Síntese do MW-1Zn.....	126
7.5.2.2.	Síntese do MW-1Cu	126
7.5.2.3.	Síntese do MW-2Zn.....	126
7.5.2.4.	Síntese do MW-3Zn.....	126
7.5.2.5.	Síntese do MOF-MW	127
7.6.	Preparação e estudo das amostras com CO ₂ gasoso.....	127
8.	Conclusão e perspectivas futuras	131
9.	Referências.....	135

Índice de figuras

Figura 1.1 - Evolução da concentração de CO ₂ , CH ₄ e NO ₂ na atmosfera ao longo dos últimos 2000 anos.....	1
Figura 1.2 - Emissões de CO ₂ para a atmosfera a partir do início do século XX.....	2
Figura 1.3 - Ciclo do carbono.....	3
Figura 1.4 - Gráfico representativo da concentração de CO ₂ (ppm) na atmosfera desde há 800 milhares de anos, e previsão da concentração em 2100 (valor mínimo e máximo) com base nos dados actuais.....	4
Figura 1.5 - Emissões, caminho a seguir e meta de Quioto.	5
Figura 1.6 - Número de publicações entre 1980 e 2013, por área.....	6
Figura 1.7 - Publicações por país relacionadas com captura de CO ₂ até início de 2014.....	6
Figura 1.8 - Evolução das emissões de GEE em Portugal, desde 1990.	7
Figura 1.9 - Emissões de CO ₂ em 2008, segundo sector de actividade.....	8
Figura 1.10 - Emissões de CO ₂ em 2009, segundo sector de actividade.....	8
Figura 1.11 - As principais fontes industriais de CO ₂ em Portugal Continental, caracterizadas por grupos (com base em dados de 2008).....	9
Figura 1.12 - Locais no território Português de armazenamento geológico de CO ₂	10
Figura 1.13 - Diagrama de Walsh.	11
Figura 1.14 - Diferentes tipos de conversão e reutilização do CO ₂	12
Figura 1.15 - Exemplos de transformações do CO ₂	13
Figura 1.16 - Exemplo de uma hidrogenação do CO ₂ a CO, CH ₃ OH e CH ₄	13
Figura 1.17 - Exemplo de uma reacção de acoplamento do CO ₂ com óxido de propileno, usando a 4-dimetilamino-piridina (DMPA).....	14
Figura 1.18 - Grupos funcionais ácidos, neutros e básicos numa superfície de carbono.....	15
Figura 1.19 - Ilustração esquemática de estratégias de armazenamento de CO ₂	17
Figura 1.20 - Árvore de <i>Moringa oleifera</i>	18

Figura 1.21 - Partes constituintes da árvore de Moringa: a) folha, b) flor, c) vagem, d) semente.....	19
Figura 1.22 - Estrutura do glucosilato presente na Moringa.....	20
Figura 1.23 - Comparação de valor nutricional das folhas de Moringa com outros alimentos (análise feita a 1g de folhas).....	21
Figura 1.24 - Estrutura da lignina.	22
Figura 1.25 - Estrutura da celulose.	23
Figura 1.26 - Diferentes tipos de Biochar.....	24
Figura 1.27 - a) Estrutura da grafite, b) estrutura aromática do carvão que contém oxigénio, para além de carbono e hidrogénio.	25
Figura 1.28 - Representação esquemática da capacidade de protecção do solo, usando Biochar.	25
Figura 1.29 - Eficiência na remoção de metileno azul de nanotubos contendo Biochar	26
Figura 1.30 - Representação estrutural dos principais macrociclos tetrapirrólicos (Os quadrados a tracejado representam a localização da saturação).	27
Figura 1.31 - Representação da clorofila a e b.	28
Figura 1.32 – a) Representação da estrutura do grupo <i>heme</i> que é parte constituinte de: b) a hemoglobina e c) a mioglobina. (Nas imagens b) e c), os grupos <i>heme</i> encontram-se assinalados pelas setas laranja.)	29
Figura 1.33 - Resposta do filme da 5,10,15,20-tetra-(tert-butil)-tetraazaporfirina aos gases a) NH ₃ e b) NO ₂	30
Figura 1.34 - Espectro fotoluminescente dos ligandos a) e b) e respectivos	33
Figura 1.35 - Espectro de luminescência do MOF sintetizado por Jin e colaboradores em água (verde), etanol (azul) e metanol (vermelho).....	33
Figura 1.36 - Representação da estrutura do MOF-5 (à esquerda) e dos estudos de adsorção de H ₂ (à direita) a 78 K (A) e 298 K (B)	34
Figura 1.37 -Representação de ZIF-11 à esquerda e dos estudos de adsorção de CO ₂ à direita, a uma temperatura de 298 K	35
Figura 2.1 - Esquema de reacção da síntese do MOF-S e MOF-MW.....	38

Figura 2.2 - Espectros de Infravermelho dos dois MOFs e do ácido que lhes deu origem.	39
Figura 2.3 – Difractograma de Raios-X dos MOF-MW, MOF-S e MOF-5	39
Figura 2.4 - Isotérmicas de adsorção/desadsorção de N ₂ para o MOF-S (adsorção – cinzento, desadsorção – azul).	40
Figura 2.5 - Isotérmicas de adsorção/desadsorção de N ₂ para o MOF-MW (adsorção – cinzento, desadsorção – azul).	41
Figura 2.6 - Esquema de reacção dos MOFs MW-1Zn e MW-1Cu.....	42
Figura 2.7 - Aspecto dos MOFs MW-1Zn à esquerda e MW-1Cu à direita.	42
Figura 2.8 - Espectros de Infravermelho dos dois MOFs, MW-1Zn e MW-1Cu, e do ácido que lhes deu origem.	43
Figura 2.9 – Difractogramas de Raios-X do MW-1Zn e MW-1Cu.	43
Figura 2.10 - Isotérmicas de adsorção/desadsorção de N ₂ para o MW-1Zn (adsorção – cinzento, desadsorção – azul).	44
Figura 2.11 - Isotérmicas de adsorção/desadsorção de N ₂ para o MW-1Cu (adsorção – cinzento, desadsorção – azul).	45
Figura 2.12 – a) Estrutura proposta para o MW-1Zn; b) Esquema da estrutura tridimensional , com visualização molecular de uma das faces para o MW-1Zn (a bola cinzenta representa o volume livre do poro).	46
Figura 2.13 - a) Estrutura proposta para o MW-1Cu; b) Esquema da estrutura tridimensional, com visualização molecular de uma das faces para o MW-1Cu (a bola cinzenta representa o volume livre do poro).	47
Figura 2.14 - Esquema de reacção dos MOFs MW-2Zn e MW-3Zn.....	48
Figura 2.15 - Aspecto dos MOFs MW-2Zn (à esquerda) e MW-3Zn (à direita).	48
Figura 2.16 - Espectros de Infravermelho do MOF MW-2Zn e do ácido que lhes deu origem.....	49
Figura 2.17 - Espectros de Infravermelho do MOF MW-3Zn e do ácido que lhes deu origem.....	49
Figura 2.18 – Difractogramas de Raios-X dos MOFs, MW-2Zn e MW-3Zn.....	49

Figura 2.19 - Isotérmicas de adsorção/desadsorção de N ₂ para o MW-2Zn (adsorção – cinzento, desadsorção – azul).....	50
Figura 2.20 - Isotérmicas de adsorção/desadsorção de N ₂ para o MW-3Zn (adsorção – cinzento, desadsorção – azul).....	50
Figura 2.21 - Estrutura proposta para o MW-2Zn.	51
Figura 2.22 - Estrutura tridimensional proposta para o MW-2Zn, com visualização molecular de uma das faces (a bola cinzenta representa o volume livre do poro)...	52
Figura 2.23 - Estrutura proposta para o MW-3Zn: em cima três tipos de poro e em baixo dois tipos de poro.....	53
Figura 2.24 - Estruturas tridimensionais propostas para MW-3Zn, com visualização molecular de uma das faces e a representação das diferentes orientações (a bola cinzenta representa o volume livre do poro).....	54
Figura 2.25 - Cromatograma da 5,10,15,20-tetraquis-(quinolina-2-il)-porfirina.....	56
Figura 2.26 - Espectro de massa da 5,10,15,20-tetraquis-(quinolina-2-il)-porfirina, no tempo de retenção 8,72 minutos, evidenciando a massa do íon molecular [M] ⁺	57
Figura 2.27 - Espectro de fragmentação MS ² da 5,10,15,20-tetraquis-(quinolina-2-il)-porfirina.	58
Figura 2.28 - Espectro de fragmentação MS ³ da 5,10,15,20-tetraquis-(quinolina-2-il)-porfirina.	58
Figura 2.29 - Espectro de ¹ H-RMN da TQP em CDCl ₃ , evidenciando os detalhes da a) região aromática, b) e da região NH.....	59
Figura 2.30 - Grupo quinolilo evidenciando os diferentes prótons.....	59
Figura 2.31 - Representação ORTEP da TQP com os átomos identificados.....	60
Figura 2.32 – Difractogramas de Raios-X da TQP, 2-PyP, 3-PyP e 4-PyP.....	62
Figura 2.33 - Difractogramas de Raios-X da TPP, TPP(Cu) e TPP(Zn).	62
Figura 2.34 - Difractogramas de Raios-X da T(NH ₂)PP, T(NH ₂)PP(Cu) e T(NH ₂)PP(Zn).	63
Figura 2.35 - Difractogramas de Raios-X da TCPP, TCPP(Cu) e TCPP(Zn).	63
Figura 3.1 - Aspecto da casca da Moringa moída.....	66

Figura 3.2 - Diagrama de distribuição dos tamanhos das partículas da Moringa.....	67
Figura 3.3 - Aspecto dos diferentes Biochar usados: PL- Pinheiro de pirólise lenta, PR-Pinheiro de pirólise rápida, CL-Choupo de pirólise lenta, CR- Choupo de pirólise rápida.....	68
Figura 3.4 - Diagrama de distribuição dos tamanhos das partículas para os Biochar de Pinheiro.	69
Figura 3.5 - Diagrama de distribuição dos tamanhos das partículas para os Biochar de Choupo.	70
Figura 3.6 - SEM de PL (à esquerda) e de PR (à direita), ampliado 50x.	71
Figura 3.7 – Ampliações de SEM para PL (em cima) e PR (em baixo). Da esquerda para a direita ampliação 200x, 500x e 1500x.	71
Figura 3.8 – SEM de CL (à esquerda) e de CR (à direita), ampliado 50x.	72
Figura 3.9 - Ampliações de SEM para CL (em cima) e CR (em baixo). Da esquerda para a direita ampliação 200x, 500x e 1500x.	72
Figura 4.1 - Sistema volumétrico para adsorção de CO ₂ onde podemos ver, na fotografia do lado esquerdo, as válvulas de operação do sistema e câmara onde fica introduzida a amostra e, na fotografia do lado direito, os aparelhos que auxiliam as medidas.	75
Figura 4.2 - Esquema representativo do equipamento de adsorção de CO ₂	76
Figura 4.3 - Câmara onde é inserida a amostra com as respectivas peças.	77
Figura 4.4 - Diagrama esquemático da sequência de carga (cima) e descarga (baixo). Na carga $P_{it} > P_{ic}$, na descarga $P_{it} < P_{ic}$	79
Figura 4.5 - Isotérmicas de adsorção/desadsorção de CO ₂ da câmara sem amostra, até 5 bar.	80
Figura 4.6 – Esquema representativo da síntese da Basolite A100.....	81
Figura 4.7 - Isotérmica de adsorção de CO ₂ da Basolite A100, até 5 bar (os pontos fechados representam a carga e os pontos abertos a descarga).....	81
Figura 4.8 - Isotérmicas de adsorção de CO ₂ da Basolite A100 realizadas por Bourrelly e colaboradores a 304 K (preto) e por Boutin e colaboradores a 298 K(vermelho).	82

Figura 5.1 - Isotérmicas de adsorção/desadsorção de CO ₂ da casca de Moringa, até 5 bar (os pontos fechados representam a carga e os pontos abertos a descarga).....	84
Figura 5.2 - Isotérmicas de adsorção/desadsorção de CO ₂ de Biochar de Pinheiro, a 5 bar: PL – Biochar de Pinheiro de pirólise lenta, PR – Biochar de Pinheiro de pirólise rápida (os pontos fechados representam a carga e os pontos abertos a descarga).....	85
Figura 5.3 - Isotérmicas de adsorção/desadsorção de CO ₂ de Biochar de Choupo, a 5 bar: CL – Biochar de Choupo de pirólise lenta, CR – Biochar de Choupo de pirólise rápida (os pontos fechados representam a carga e os pontos abertos a descarga).....	86
Figura 5.4 - Isotérmicas de adsorção/desadsorção de CO ₂ dos diferentes Biochar, a 5 bar: PL – Biochar de Pinheiro de pirólise lenta, PR – Biochar de Pinheiro de pirólise rápida, CL – Biochar de Choupo de pirólise lenta, CR – Biochar de Choupo de pirólise rápida (os pontos fechados representam a carga e os pontos abertos a descarga).....	88
Figura 6.1 - Isotérmicas de adsorção/desadsorção de CO ₂ dos MOFs MW e S, até 5 bar (os pontos fechados representam a carga e os pontos abertos a descarga).	90
Figura 6.2 - Isotérmicas de adsorção/desadsorção de CO ₂ dos MW-1Zn, MW-1Cu e do ácido 2,6-naftalenodicarboxílico que lhes deu origem, até 5 bar (os pontos fechados representam a carga e os pontos abertos a descarga).....	91
Figura 6.3 - Isotérmicas de adsorção/desadsorção de CO ₂ do MW-2Zn e do ácido 2-aminotereftálico que lhe deu origem, até 5 bar (os pontos fechados representam a carga e os pontos abertos a descarga).	92
Figura 6.4 - Isotérmicas de adsorção/desadsorção de CO ₂ do MW-3Zn e do ácido 1,2,4-benzenotricarboxílico que lhe deu origem, até 5 bar (os pontos fechados representam a carga e os pontos abertos a descarga).....	93
Figura 6.5 - Isotérmicas de adsorção/desadsorção de CO ₂ dos MOFs MW-1Zn, MW-2Zn e MW-3Zn, até 5 bar (os pontos fechados representam a carga e os pontos abertos a descarga).....	94

Figura 6.6 - Isotérmicas de adsorção/desadsorção de CO ₂ da TPP, até 5 bar (os pontos fechados representam a carga e os pontos abertos a descarga).....	97
Figura 6.7 - Isotérmicas de adsorção/desadsorção de CO ₂ da 2-PyP, até 5 bar (os pontos fechados representam a carga e os pontos abertos a descarga).....	98
Figura 6.8 - Isotérmicas de adsorção/desadsorção de CO ₂ da 3-PyP, até 5 bar (os pontos fechados representam a carga e os pontos abertos a descarga).....	98
Figura 6.9 - Isotérmicas de adsorção/desadsorção de CO ₂ da 4-PyP, até 5 bar (os pontos fechados representam a carga e os pontos abertos a descarga).....	99
Figura 6.10 - Isotérmicas de adsorção/desadsorção de CO ₂ da TQP e da TPP, até 5 bar (os pontos fechados representam a carga e os pontos abertos a descarga)....	100
Figura 6.11 - Diagrama de empacotamento da TQP projectada ao longo do eixo <i>a</i> (figura à esquerda) e ao longo do eixo <i>b</i> (figura à direita). As esferas verdes representam as cavidades acessíveis.	101
Figura 6.12 - Isotérmicas de adsorção/desadsorção de CO ₂ da TCPP, T(NH ₂)PP e da TPP, até 5 bar (os pontos fechados representam a carga e os pontos abertos a descarga).	101
Figura 6.13 - Esquema representativo das interações entre. a) CO ₂ e grupo carboxilo e b) CO ₂ e grupo amina.	102
Figura 6.14 - Isotérmicas de adsorção/desadsorção de CO ₂ da TPP e dos respectivos complexos, até 5 bar (os pontos fechados representam a carga e os pontos abertos a descarga).....	104
Figura 6.15 - Isotérmicas de adsorção/desadsorção de CO ₂ da TCPP e dos respectivos complexos, até 5 bar (os pontos fechados representam a carga e os pontos abertos a descarga).....	105
Figura 6.16 - Isotérmicas de adsorção/desadsorção de CO ₂ da T(NH ₂)PP e dos respectivos complexos, até 5 bar (os pontos fechados representam a carga e os pontos abertos a descarga).....	106
Figura 6.17 - Isotérmicas de adsorção/desadsorção de CO ₂ da TPP, até 40 bar (os pontos fechados representam a carga e os pontos abertos a descarga).....	107

Figura 6.18 - Isotérmicas de adsorção/desadsorção de CO ₂ da 2-PyP, até 40 bar (os pontos fechados representam a carga e os pontos abertos a descarga).	108
Figura 6.19 - Isotérmicas de adsorção/desadsorção de CO ₂ da 3-PyP, até 40 bar (os pontos fechados representam a carga e os pontos abertos a descarga).	108
Figura 6.20 - Isotérmicas de adsorção/desadsorção de CO ₂ da 4-PyP, até 40 bar (os pontos fechados representam a carga e os pontos abertos a descarga).	109
Figura 6.21 - Isotérmicas de adsorção/desadsorção de CO ₂ da TQP e da TPP, até 40 bar (os pontos fechados representam a carga e os pontos abertos a descarga). 109	109
Figura 6.22 - Isotérmicas de adsorção/desadsorção de CO ₂ da TCPP, T(NH ₂)PP e da TPP, até 40 bar (os pontos fechados representam a carga e os pontos abertos a descarga).	111
Figura 6.23 - Diagrama de energia da T(NH ₂)PP, quando interage com o CO ₂	112
Figura 6.24 - Diagrama de energia da TCPP, quando interage com o CO ₂	113

Índice de tabelas

Tabela 1.1 - Composição das vagens e folhas da <i>Moringa oleifera</i> , por 100 g de porção.....	20
Tabela 2.1 - Rendimentos da síntese dos MOFs partindo do ácido tereftálico e do acetado de zinco.	38
Tabela 2.2 - Dados da análise BET para os compostos MOF-S e MOF-MW.	40
Tabela 2.3 - Dados da análise BET para os compostos MW-1Zn e MW-1Cu.	44
Tabela 2.4 - Dados da análise BET para os compostos MW-1ZN, MW-2Zn e MW-3Zn.....	51
Tabela 2.5 – Representação das estruturas das porfirinas sintetizadas.	55
Tabela 2.6 - Dados cristalográficos da TQP. ¹⁴⁷	60
Tabela 2.7 - Representação das estruturas dos complexos porfirínicos sintetizadas.	61
Tabela 3.1 – Área superficial dos compostos de Biochar.	70
Tabela 6.1 – Representação da estrutura dos ligandos ácidos, diâmetros dos poros e capacidades de adsorção de três dos MOFs sintetizados.....	95
Tabela 6.2 - Estimativa dos volumes livres possíveis para cada MOF.	95
Tabela 7.1 - Massa e volume livre da câmara para as amostras de compostos naturais.	127
Tabela 7.2 - Massa e volume livre da câmara para as amostras de porfirinas e de complexos porfirínicos.....	128
Tabela 7.3 - Massa e volume livre da câmara para as amostras de MOFs e respectivos ligandos.	129

Nomenclatura

O primeiro sistema de nomenclatura para compostos macrocíclicos tetrapirrólicos foi desenvolvido por Hans Fischer. Neste sistema (Figura I), as unidades pirrólicas são identificadas pelas letras A, B, C e D. Cada unidade pirrólica é constituída pelos carbonos β , numerados de 1 a 8, e pelos carbonos α , adjacentes aos azotos, que não se apresentam numerados. Os carbonos das pontes metino interpirrólicas, designados carbonos *meso*, são representados pelas letras gregas α , β , γ e δ . Não obstante o desenvolvimento deste sistema de nomenclatura, Fischer adoptou também denominações triviais, geralmente atribuídas em conformidade com a (dis)função metabólica associada ou a ocorrência natural dos compostos em análise (*e.g.*, uroporfirina isolada da urina de pacientes com porfíria, uma disfunção do metabolismo de porfirinas).

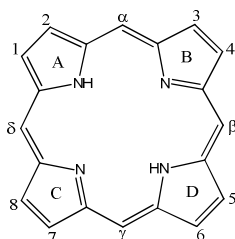


Figura I. Sistema de numeração do macrociclo tetrapirrólico proposto por Hans Fischer.

Com o grande progresso da química das porfirinas, o sistema de Fischer rapidamente se tornou insuficiente. Deste modo, era fundamental desenvolver um sistema de nomenclatura sistemática que eliminasse as ambiguidades resultantes da nomenclatura trivial. Foi neste contexto que surgiu, em 1979, um sistema de nomenclatura proposto pela União Internacional de Química Pura e Aplicada (IUPAC). Neste sistema (Figura II), os carbonos são numerados de 1 a 20, onde as posições 2, 3, 7, 8, 12, 13, 17 e 18 correspondem aos carbonos β , as posições 1, 4,

6, 9, 11, 14, 16 e 19 aos carbonos α pirrólicos e as posições 5, 10, 15 e 20 aos carbonos *meso*. Este sistema inclui também a numeração dos azotos pirrólicos de 21 a 24. Quando o macrociclo é substituído, os grupos substituintes são ordenados alfabeticamente e referenciados pelo(s) número(s) do(s) átomo(s) de carbono, no(s) qual(ais) ocorreu a substituição, sendo o número de carbonos do grupo substituinte representado em expoente (por exemplo, grupo fenilo da figura II).

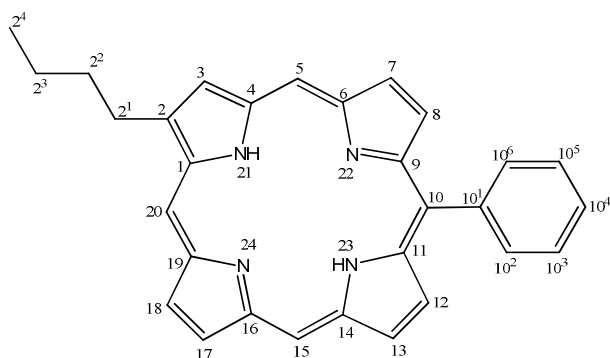


Figura II. Sistema de numeração do macrociclo base e substituintes proposto pela IUPAC.

Nesta dissertação, adotou-se preferencialmente a nomenclatura sistemática proposta pela IUPAC. Porém, por uma questão de simplicidade, em casos pontuais, utilizou-se a nomenclatura de Fischer.

Moss G.P., *Pure & Appl. Chem.*, **1987**, 59, 779.

Milgrom L.R. (1987), *The Colours of Life: An Introduction to the Chemistry of Porphyrins and Related Compounds*, Oxford University Press

Dolphin, D., *The Porphyrins: Structure and Synthesis Part A*, vol.1, Academic Press Inc, Nova Iorque, **1978**.

Abreviaturas e símbolos

Ar	Aromático
BET	Brunauer-Emmett-Teller
C	Choupo
CL	Choupo obtido por pirólise lenta
CR	Choupo obtido por pirólise rápida
dd	Duplo Duplete (RMN)
DMF	Dimetilformamida
eq.	Equivalente
ESI	Ionização por <i>electrospray</i> (do inglês “ <i>Electrospray Ionization</i> ”)
GS2013	<i>Software</i> de tratamento de dados <i>Gas Sorption 2013</i>
GEE	Gases de efeito de estufa
Gt	Gigatoneladas
HPLC	Cromatografia líquida de alta eficiência (do inglês “ <i>High-performance liquid chromatography</i> ”)
<i>J</i>	Constante de Acoplamento
KA100	Transdutor de pressão
L	Pirólise lenta
m	Multiplete (RMN)
m/z	Razão massa/carga
MOF	Estruturas Organometálicas (do inglês “ <i>Metal Organic Frameworks</i> ”)
MOF-MW	Estrutura organometálica sintetizada a partir do ácido tereftálico e do acetato de zinco, por microondas
MOF-S	Estrutura organometálica sintetizada a partir do ácido tereftálico e do acetato de zinco, sem recurso a microondas
MPa	Megapascal
MS	Espectrometria de Massa (do inglês “ <i>Mass Spectrometry</i> ”)

MS ²	Fragmentação MS/MS
MS ³	Fragmentação MS/MS/MS
MS ⁿ	Espectrometria de Massa de análise sequencial
Mt	Megatoneladas
MW-1Zn	Estrutura organometálica sintetizada a partir do ácido 2,6-naftalenodicarboxílico e do acetato de zinco, por microondas
MW-1Cu	Estrutura organometálica sintetizada a partir do ácido 2,6-naftalenodicarboxílico e do acetato de zinco, por microondas
MW-2Zn	Estrutura organometálica sintetizada a partir do ácido 2-aminotereftálico e do acetato de zinco, por microondas
MW-3Zn	Estrutura organometálica sintetizada a partir do ácido 1,2,4-benzenotricarboxílico e do acetato de zinco, por microondas
η	Rendimento da reacção
nf ₁	Número total de moles
nf ₂	Número de moles final
nic	Número de moles inicial na câmara
nit	Número de moles inicial na tubagem
nm	Nanómetro
NMP	n-metilpirrolidona
ORTEP II	Programa usado na modelação molecular de estruturas de Raios-X
P	Pinheiro
2-PyP	5,10,15,20-tetraquis-(2-piridil)-porfirina
3-PyP	5,10,15,20-tetraquis-(3-piridil)-porfirina
4-PyP	5,10,15,20-tetraquis-(4-piridil)-porfirina
Pf ₁	Pressão inicial da câmara na próxima sequência
Pf ₂	Pressão final em Vref., após estabilizar
Pic	Pressão inicial da câmara
Pit	Pressão inicial na tubagem
PL	Pinheiro de pirólise lenta
ppm	Partes por milhão

ppb	Partes por bilhão
ppmv	Partes por milhão em volume
PR	Pinheiro de pirólise rápida
q	Quarteto
R	Pirólise Rápida
RMN	Espectroscopia de Ressonância Magnética Nuclear
rpm	Rotações por minuto
¹ H-RMN	Espectroscopia de Ressonância Magnética de Protão
s	Singleto (RMN)
SEM	Microscopia electrónica de varrimento (do inglês <i>Scanning Electron Microscopy</i>)
SHELXL 97	Programa usado no refinamento de estruturas de Raios-X
SHELXS 97	Programa usado na resolução de estruturas de Raios-X
SMART	Programa usado na recolha de dados de estruturas de Raios-X
t	Tripleto (RMN)
T(NH ₂)PP	5,10,15,20-tetraquis-(4-aminofenil)-porfirina
T(NH ₂)PP(Cu)	5,10,15,20-tetraquis-(4-aminofenil)-porfirinato de cobre (II)
T(NH ₂)PP(Zn)	5,10,15,20-tetraquis-(4-aminofenil)-porfirinato de zinco (II)
TCPP	5,10,15,20-tetraquis-(4-carboxifenil)-porfirina
TCPP(Cu)	5,10,15,20-tetraquis-(4-carboxifenil)-porfirinato de cobre (II)
TCPP(Zn)	5,10,15,20-tetraquis-(4-carboxifenil)-porfirinato de zinco (II)
THF	Tetrahidrofurano
TLC	Cromatografia de camada fina (do inglês “ <i>Thin Layer Chromatography</i> ”)
TMS	Tetrametilsilano
TPP	5,10,15,20-tetraquis-(fenil)-porfirina
TPP(Cu)	5,10,15,20-tetraquis-(fenil)-porfirinato de cobre (II)
TPP(Zn)	5,10,15,20-tetraquis-(fenil)-porfirinato de zinco (II)
TQP	5,10,15,20-tetraquis-(quinolina-2-il)-porfirina
UE	União Europeia

UV	Ultravioleta
UV/Vis	Ultravioleta/Visível
UV ₂₅₄	Ultravioleta no comprimento de onda 254 nm
Vis	Visível
V _{ref}	Volume de referência
δ	Desvio químico (RMN)
λ	Comprimento de onda

1. Introdução

1.1. Gases de Efeito de Estufa e o Aquecimento Global

As alterações climáticas no nosso planeta têm-se tornado, ao longo dos últimos anos, uma grande preocupação a nível mundial. Se as alterações nas correntes oceânicas, na intensidade de radiação do Sol e na quantidade de Gases de Efeito de Estufa (GEE) provocam constantes mudanças no nosso clima, também a mão do Homem contribui, e muito, para esse efeito.¹ Baseando-se na paleoclimatologia, investigadores conseguiram determinar as concentrações dos GEE dos últimos 2000 anos (Figura 1.1). Verifica-se que há um aumento exponencial dessas concentrações e prevêem-se valores extremamente alarmantes para as próximas décadas.²

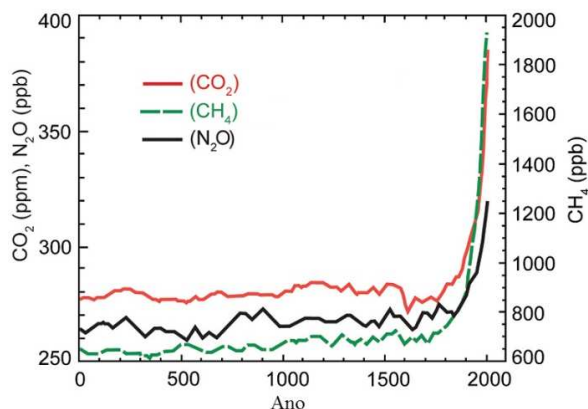


Figura 1.1 - Evolução da concentração de CO₂, CH₄ e NO₂ na atmosfera ao longo dos últimos 2000 anos. Adaptado de 2

1. Introdução

O panorama actual não é brilhante, uma vez que o aquecimento global tem todas as características para ser um processo auto-alimentado que acelera o aumento das concentrações dos GEE, estando inclusivamente a tornar-se responsável por uma forte libertação de CH_4 do pergelissolo. Este, associado à elevada concentração de água na atmosfera, pode ter consequências ambientais e sociais irremediáveis (como o aumento da temperatura média da Terra e consequente degelo, alteração dos ecossistemas, problemas graves de saúde na população humana).^{3,4}

No início do século XIX, a revolução industrial teve uma grande importância social, tendo trazido para o Homem grandes mudanças nos seus hábitos quotidianos, ficando para segundo plano os efeitos climáticos dela resultantes. Assim, e em grande parte por desconhecimento das consequências das novas tecnologias, esse acontecimento veio intensificar a degradação contínua da Biosfera, devido a grandes emissões de GEE verificadas particularmente a partir de meados do século XX (Figura 1.2).^{5,6}

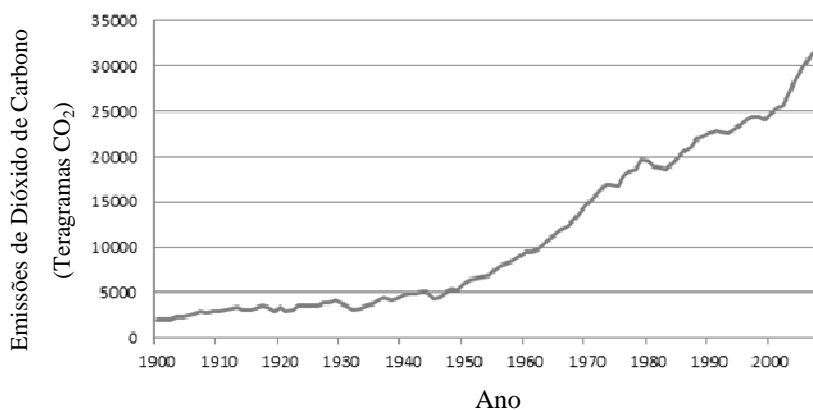


Figura 1.2 - Emissões de CO_2 para a atmosfera a partir do início do século XX. Adaptado de 6

O aumento da concentração de CO_2 foi de tal ordem - cerca de 30% desde o final do século XIX - que hoje, controlá-lo, é uma tarefa muito complicada.⁵ Isto perturba o ciclo de carbono (Figura 1.3) que ainda assim consegue remover cerca de

metade das emissões de CO_2 , sendo que o restante fica na atmosfera, contribuindo para o aquecimento global.⁷

O ciclo natural do carbono usa processos que ocorrem em ambiente terrestre e aquático, numa troca dinâmica com a atmosfera. Estima-se que a atmosfera contém cerca de 750 Gt de carbono na forma de CO_2 , enquanto que o fluxo de carbono entre a atmosfera e a água é cerca de 90 Gt/ano e a fixação global nas plantas terrestres e microrganismos é de cerca de 90 Gt/ano. Estes dados têm como base o balanço de emissão de carbono, sob a forma de CO_2 , das emissões provenientes dos vulcões, animais e plantas (durante a respiração). A desflorestação contribui com 1,5 Gt/ano de emissões de carbono e a actividade humana com cerca de 5,5 Gt/ano.⁸ Desde 1800 que a quantidade de CO_2 na atmosfera aumentou cerca de 90 ppm (1ppm= corresponde a uma emissão de 5,3 bilhões de toneladas/ano).⁹ Neste momento, situa-se nas 380 ppm, comparativamente às 270 ppm da pré-era industrial.⁸ Face a este crescimento rápido, a necessidade de controlar as emissões, tirando partido do CO_2 como matéria-prima na obtenção de outros produtos, passou a ser crucial.

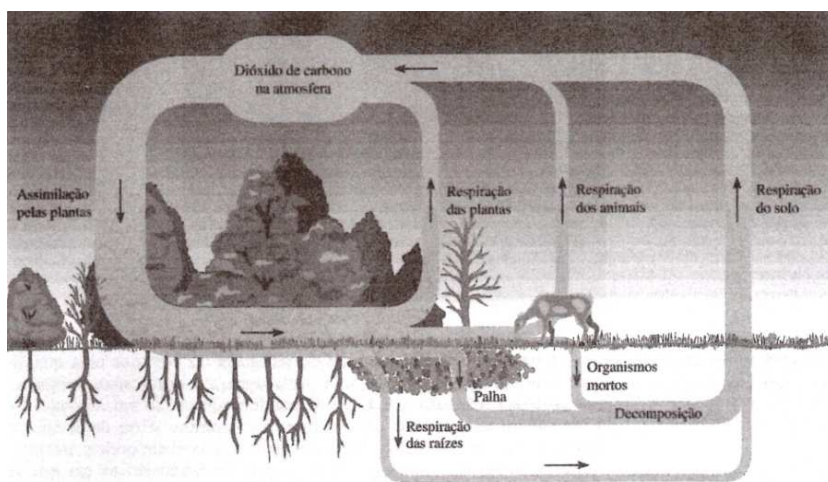


Figura 1.3 - Ciclo do carbono.¹⁰

1. Introdução

Existem indicações de que a última vez que a atmosfera atingiu estes valores de concentração de CO₂ tão elevados foi no período Pliocénico, ou seja, entre 2,6 a 5,3 milhões de anos atrás, época que antecedeu à era interglaciar. Nos últimos 800 mil anos, o valor situou-se entre 180 e 280 ppm (Figura 1.4).

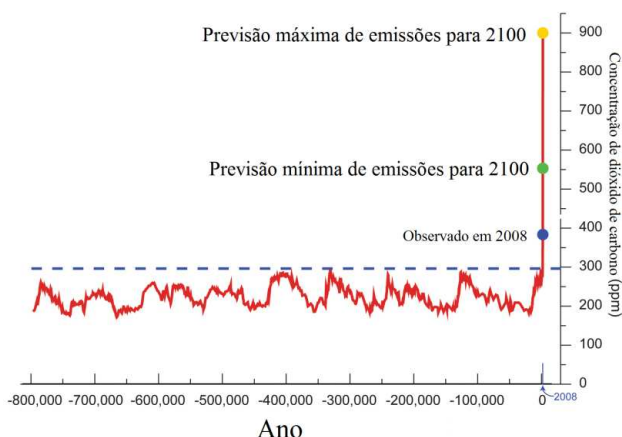


Figura 1.4 - Gráfico representativo da concentração de CO₂ (ppm) na atmosfera desde há 800 milhares de anos, e previsão da concentração em 2100 (valor mínimo e máximo) com base nos dados actuais. Adaptado de 2

Para fazer face ao problema do aquecimento global, em 1994, cento e noventa e cinco países assinaram entre si um tratado que visava controlar as emissões de CO₂ e pretendia estabelecer estratégias de redução da temperatura do planeta - a Convenção-Quadro das Nações Unidas sobre Mudança do Clima.¹¹ Mais tarde, em 1997, surgiu o Protocolo de Quioto, segundo o qual trinta e sete países industrializados e a Comunidade Europeia, se comprometeram a reduzir a taxa de emissão e estabilizar a concentração dos GEE, com base na Convenção assinada em 1994.

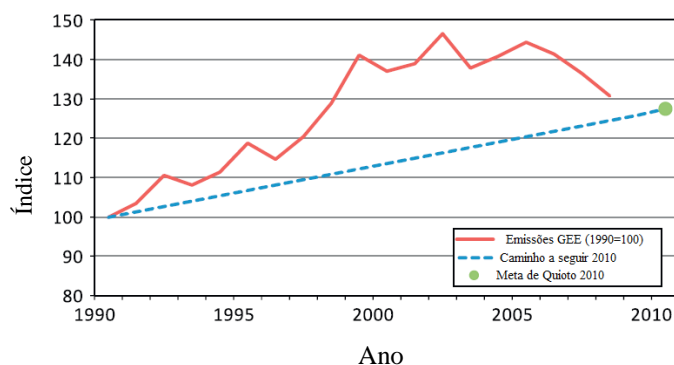


Figura 1.5 - Emissões, caminho a seguir e meta de Quioto. Adaptado de 12

O objectivo era reduzir em 5% as emissões de GEE entre 2008 e 2010 (Figura 1.5), comparativamente a 1990.¹³ Este Protocolo sofreu rectificações e atrasos, o que levou a que, só a 16 de Fevereiro de 2005, entrasse em vigor. Após as rectificações, os países comprometeram-se entre 2008 e 2012 a baixar em 5% as emissões de GEE. A 8 de Dezembro de 2012, foi feita a " Emenda de Doha " ao Protocolo de Quioto que fixou um segundo período de compromisso de redução das emissões de GEE em cerca de 18%, dos valores de 1990 e estabilização das concentrações dos mesmos, de 1 de Janeiro de 2013 até 2020.¹⁴ Contudo, alguns países nomeadamente Japão, Rússia e Canadá, recusaram-se a cumprir este novo objectivo, saindo do Protocolo.

O objectivo é estabilizar a concentração de CO₂ abaixo dos 450 ppm, reduzir as emissões em cerca de 50-80% até 2050 e aproximadamente 80% até 2100.⁵

Na tentativa de travar as emissões e, de certo modo, tentar reduzir estas concentrações, cresceu, nos últimos anos, a investigação sobre compostos que possam sequestrar e/ou converter o CO₂, de forma a evitar a sua propagação na atmosfera (Figura 1.6 e Figura 1.7).

1. Introdução

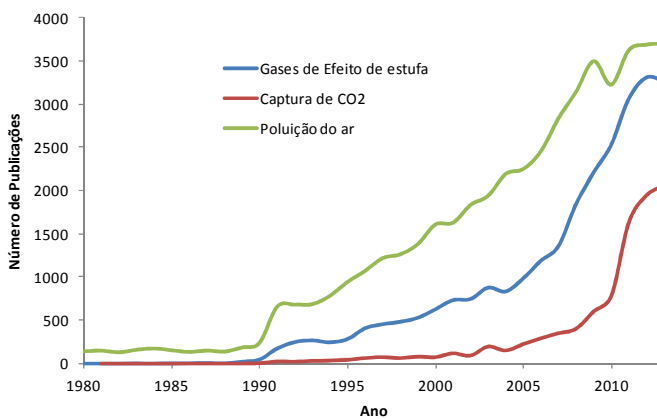


Figura 1.6 - Número de publicações entre 1980 e 2013, por área.¹⁵

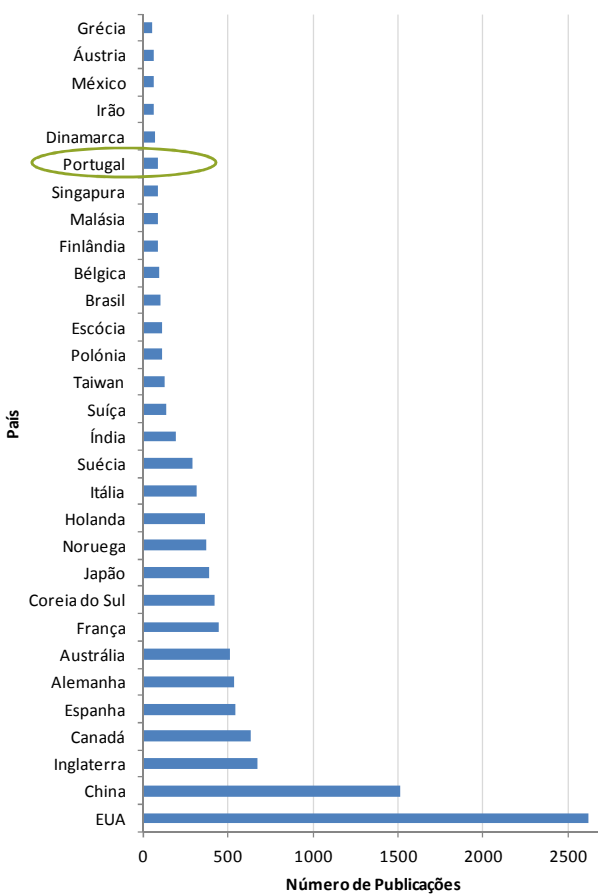


Figura 1.7 - Publicações por país relacionadas com captura de CO₂ até início de 2014.¹⁵

1.1.1. Emissões de CO₂ em Portugal

Como já foi dito anteriormente, vários países assinaram o Protocolo de Quioto, tendo em vista a redução das emissões e estabilização da concentração de gases que contribuem para o aquecimento global. Apesar de todos os problemas resultantes do aquecimento global, nem todos os países (países com emissões significativas, por exemplo, Estados Unidos da América) assinaram este protocolo. Portugal assumiu que poderia controlar os níveis de emissões de GEE para no máximo 27%, entre 2008 e 2012, das emissões registadas em 1990. Contudo, isso não aconteceu (Figura 1.8).¹⁶

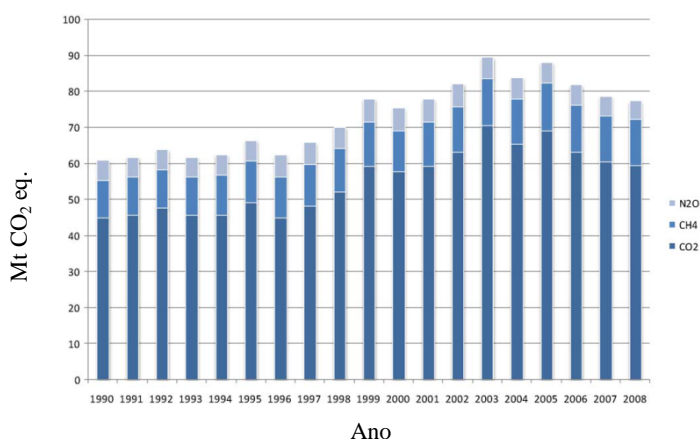


Figura 1.8 - Evolução das emissões de GEE em Portugal, desde 1990. Adaptado de 16

Apesar de, a partir de 2003, comparativamente aos 7 anos anteriores, ter havido uma ligeira diminuição, as emissões de CO₂ em Portugal estão cerca de 30% acima do estipulado. As emissões estabelecidas entre 2010-2012 seriam de cerca de 72 Mt CO₂ eq., mas estima-se que se tenham atingido valores de cerca de 45% acima dos cerca de 60 Mt CO₂ eq. de 1990.^{16,17}

As emissões de CO₂ foram crescendo devido ao aumento das indústrias energéticas dado que, até 2008, tinham uma contribuição de cerca de 72% das emissões globais (Figura 1.9). Dentro do sector energético, as emissões produzidas

1. Introdução

pela indústria e pelos transportes eram as mais significativas representando, respectivamente, 24,5 e 24,6%.^{16,18} Já, em 2009, as fontes de emissão alteraram-se um pouco, contribuindo agora o sector da energia com cerca de 87% das emissões portuguesas (Figura 1.10).¹⁹

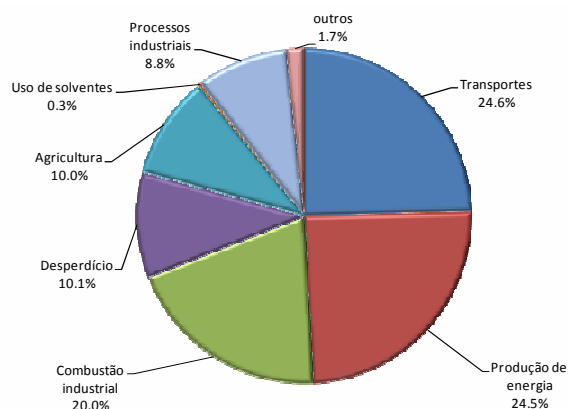


Figura 1.9 - Emissões de CO₂ em 2008, segundo sector de actividade. ^{Adaptado de 16}

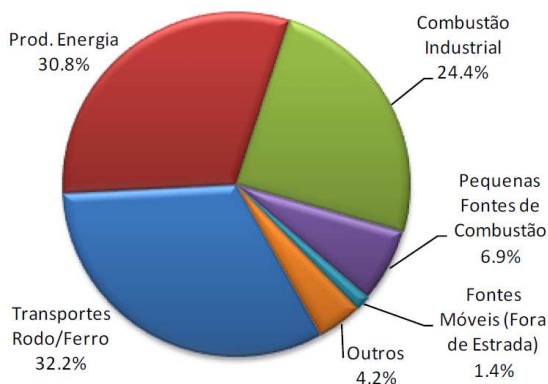


Figura 1.10 - Emissões de CO₂ em 2009, segundo sector de actividade. ^{Adaptado de 19}

Desde sempre, Portugal dependeu do carvão para a produção da sua energia. Todavia, desde 1997, aquando da introdução de gás natural na nossa matriz energética, a energia começou a ser produzida, em maior escala, pelas centrais eléctricas. Em 2008, 47% da energia eléctrica de Portugal foi gerada partindo de

combustível fóssil, provocando uma libertação de cerca de 16 milhões de toneladas de CO₂.¹⁸ Face a tudo o que já foi referido sobre as emissões de CO₂ houve, nos últimos anos, um aumento de incentivos para a implementação de novas tecnologias de energias renováveis, de forma a reduzir a dependência de combustíveis fósseis. No presente, Portugal tem sete centrais eléctricas: duas usam carvão, três usam gás natural e duas alimentam-se de óleos combustíveis (Figura 1.11).²⁰ Por outro lado, Portugal tem revelado um grande potencial em estruturas para o armazenamento geológico de CO₂ (armazenamento feito a grandes profundidades da superfície terrestre em aquíferos salinos ou reservatórios esgotados de petróleo ou de gás). Até à data, o armazenamento geológico tem sido o mais estudado, uma vez que o nosso país tem vários locais propícios a isso (Figura 1.12). Esses locais situam-se perto de zonas de produção do CO₂, o que minimiza os custos de transporte do gás.²¹

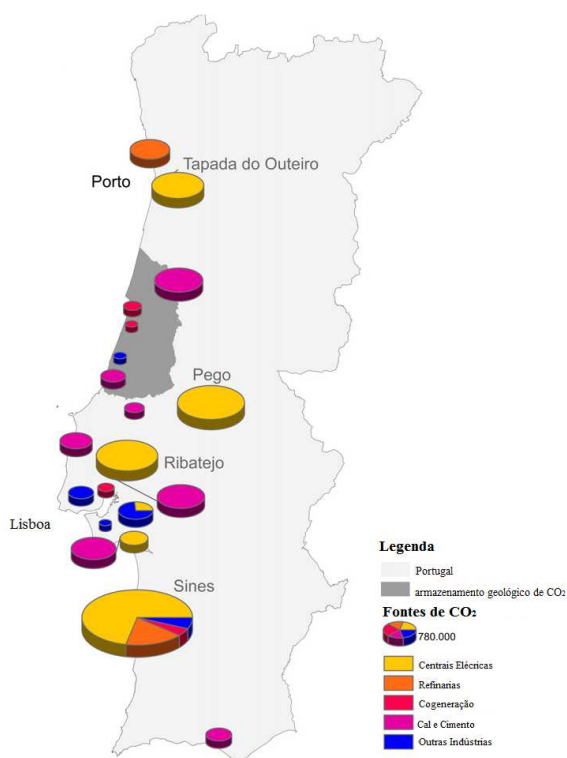


Figura 1.11 - As principais fontes industriais de CO₂ em Portugal Continental, caracterizadas por grupos (com base em dados de 2008).^{Adaptado de 18}

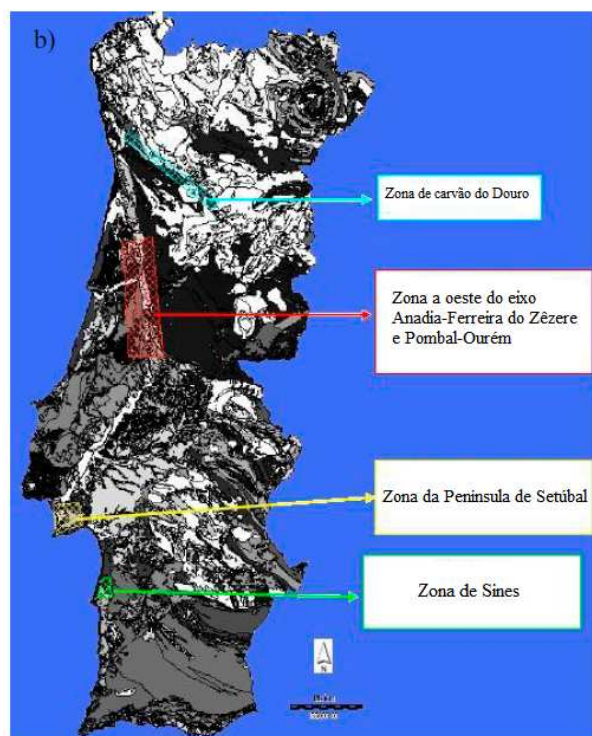


Figura 1.12 - Locais no território Português de armazenamento geológico de CO₂.^{Adaptado de 21}

1.2. CO₂ - Interacções, reactividade e reutilização

O dióxido de carbono, CO₂, é um recurso não tóxico, biorrenovável, económico e muito abundante. É um composto químico amigo do ambiente, por não ser tóxico e ser abundante²². É uma matéria-prima que atrai muitas atenções, devido à sua importante incorporação em processos industriais.^{23,24}

A molécula de CO₂ possui 16 electrões de valência, pertence ao grupo D_{∞h} e é linear no seu estado fundamental. Contém duas ligações polares C=O, apesar de a molécula ser apolar. Tem dois sítios possíveis de ocorrerem reacções: o átomo de carbono (átomo electrofílico) e o átomo de oxigénio (átomo nucleofílico), o que faz com que o CO₂ seja bifuncional, o mais adequado para activação ou conversão.⁸

Segundo o diagrama de Walsh (Figura 1.13), a introdução de electrões nas

orbitais LUMO causa uma distorção da geometria linear da molécula (tal como ocorre na molécula de CO_2 excitada electronicamente, no anião radical CO_2^- ou no aducto de CO_2 com outra espécie rica em electrões).²⁵

O CO_2 pode ser usado naturalmente, como solvente supercrítico na separação de polímeros das matérias que lhes deram origem, ou como gás em bebidas gaseificadas. Para a sua conversão, existem metodologias que permitem transformá-lo em compostos químicos úteis, como, por exemplo, a redução por fotoirradiação, a conversão em álcoois, entre outras (Figura 1.14).^{24,26}

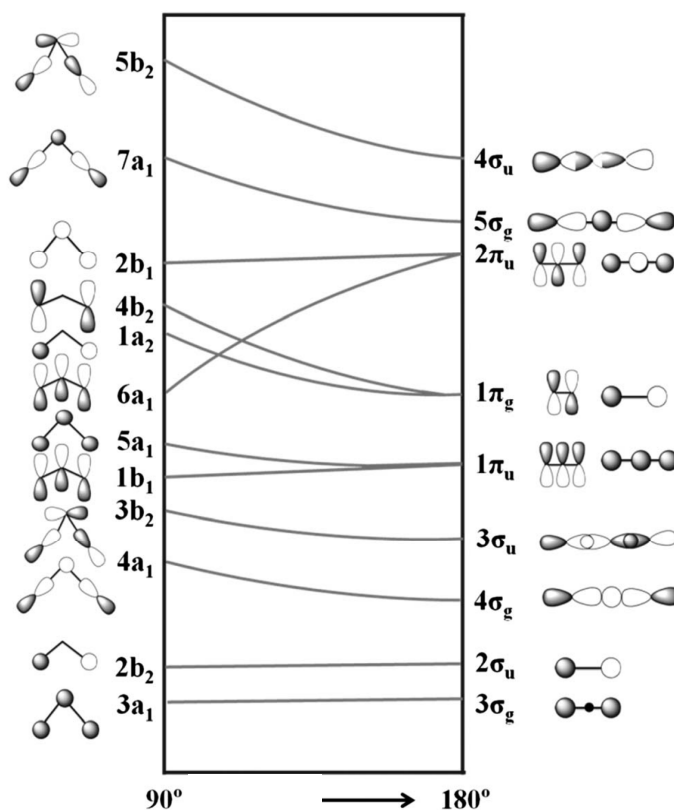


Figura 1.13 - Diagrama de Walsh. Adaptado de 27

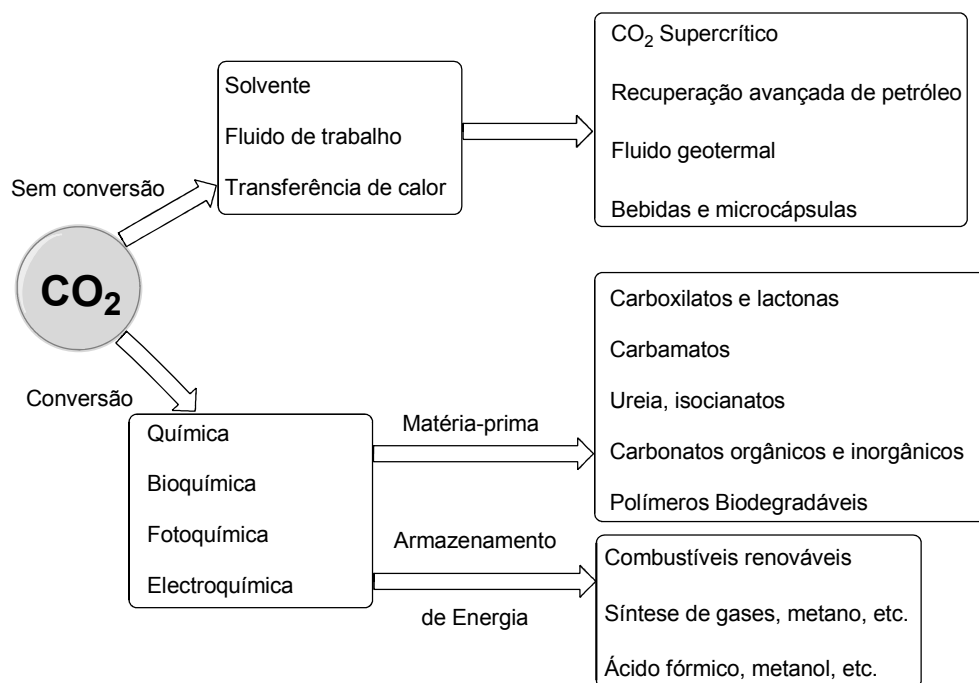


Figura 1.14 - Diferentes tipos de conversão e reutilização do CO₂. ^{Adaptado de 26 e 23}

As reacções de conversão têm como produtos moléculas pequenas, mas podem ser sintetizados compostos com três ou mais átomos de carbono. Contudo, o facto de o CO₂ ser térmica e cineticamente estável e de ser o estado de oxidação mais estável do carbono, leva a crer que a energia necessária para o transformar é muito grande e o seu elevado potencial pode ser desperdiçado.^{23,28}

O CO₂ tem uma enorme afinidade com nucleófilos e reagentes dadores de electrões. Isto significa que é considerado um "ácido carboxílico anidro" que rapidamente reage com compostos básicos. Um exemplo muito conhecido é o dos reagentes de Grignard (reagentes organometálicos) que conseguem reagir com o CO₂, mesmo a temperaturas baixas.²⁹ Também as aminas, água e alcalóides, quando adicionados ao CO₂, permitem a produção de compostos com grupos carbonilo e carboxilato.²³ Alguns exemplos de transformações do CO₂ estão apresentados na Figura 1.15.

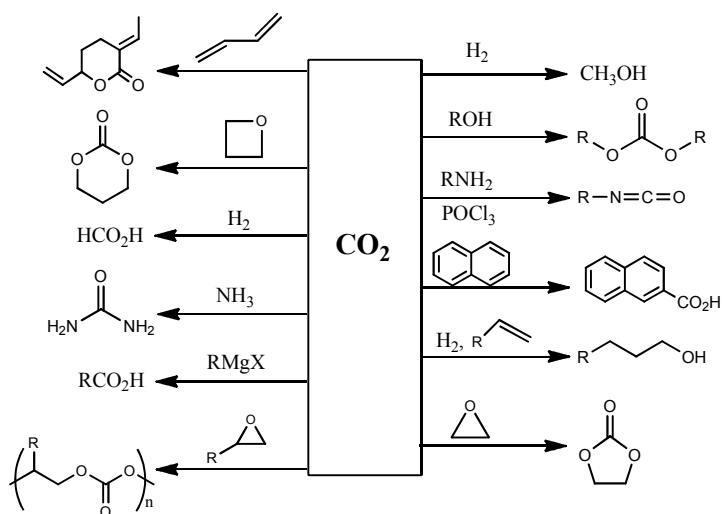


Figura 1.15 - Exemplos de transformações do CO_2 . Adaptado de 23

Um dos exemplos mais conhecidos que gera moléculas pequenas é a sua hidrogenação. Utilizando um catalisador adequado, podemos converter o CO_2 em CO , CH_3OH e CH_4 (Figura 1.16) através de catálise homogênea, usando rutênio como catalisador, de forma muito eficiente.^{9,30}

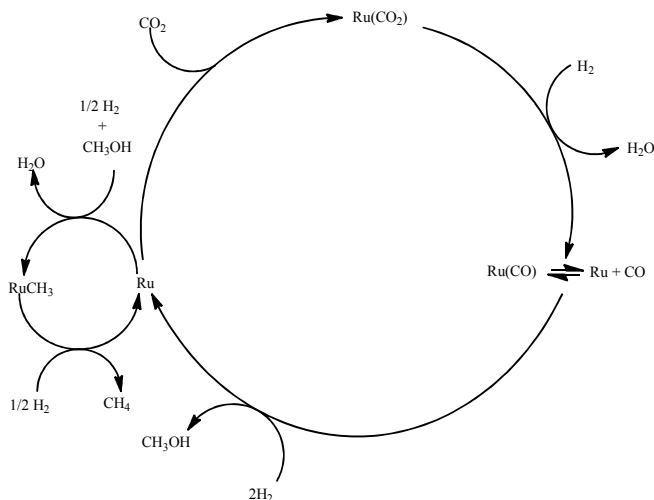


Figura 1.16 - Exemplo de uma hidrogenação do CO_2 a CO , CH_3OH e CH_4 . Adaptado de 9 e 30

Por outro lado, a conjugação de CO₂ com epóxidos (Figura 1.17), na presença de catalisadores metálicos, permite a produção de carbonatos cíclicos (usados em processos industriais).³¹

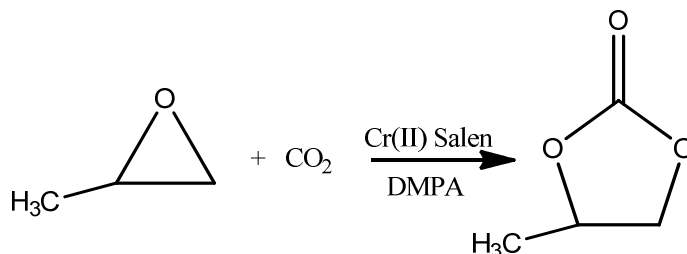


Figura 1.17 - Exemplo de uma reacção de acoplamento do CO₂ com óxido de propileno, usando a 4-dimetilamino-piridina (DMPA).^{Adaptado de 31}

1.3. Captura e armazenamento de CO₂ - Os "CCS"

Nos últimos anos, o impacto negativo das emissões de Gases de Efeito de Estufa para a atmosfera, dos quais o CO₂ é um dos principais responsáveis, cresceu muito.

Face a este problema, existem duas possibilidades de redução das emissões deste gás. Uma das possibilidades é a redução directa das emissões de CO₂ através da melhoria da eficiência dos processos que o libertam ou pela troca de combustíveis renováveis, que permitam desde logo a sua redução. A outra alternativa consiste no controlo do CO₂ após a sua emissão, recorrendo a uma tecnologia que engloba a captura do gás e o seu armazenamento a longo prazo, a CCS (do inglês "*Carbon Capture and Storage*").³² Segundo o Instituto Global CCS,³³ a definição de CCS é:

"CCS- Isolamento a longo prazo das emissões de CO₂, proveniente de combustíveis fósseis, para a atmosfera através da captura e armazenamento do CO₂ no subsolo da Terra."

Esta tecnologia recorre a compostos que são capazes de separar e capturar CO₂ de outros gases produzidos, a partir da queima de combustíveis fósseis para a produção de energia e de outros processos industriais. Posteriormente, o CO₂ é separado dos sequestradores e é depositado em zonas terrestres profundas.³³

Relativamente à captura de CO₂, as superfícies de carbono activado são um bom exemplo.

Estes materiais são maioritariamente produzidos a partir de carvão e recursos naturais. Têm como características elevadas áreas de superfície e de tamanho de poro,³⁴ resultantes das condições de preparação.³⁵ As suas características químicas são, maioritariamente, determinadas pelo grau heterogéneo da superfície química, uma vez que está relacionada com a presença de heteroátomos (átomos presentes na estrutura carbónica que não sejam C). A quantidade de heteroátomos depende do material usado inicialmente ou ao longo do processo de activação. Consoante esses grupos funcionais, a superfície pode ser ácida ou básica (Figura 1.18). Estes compostos têm uma elevada capacidade de adsorção à pressão atmosférica e são facilmente regenerados, uma vez que, ao libertarem o CO₂ por processos adequados, podem voltar a ser usados.^{36,37}

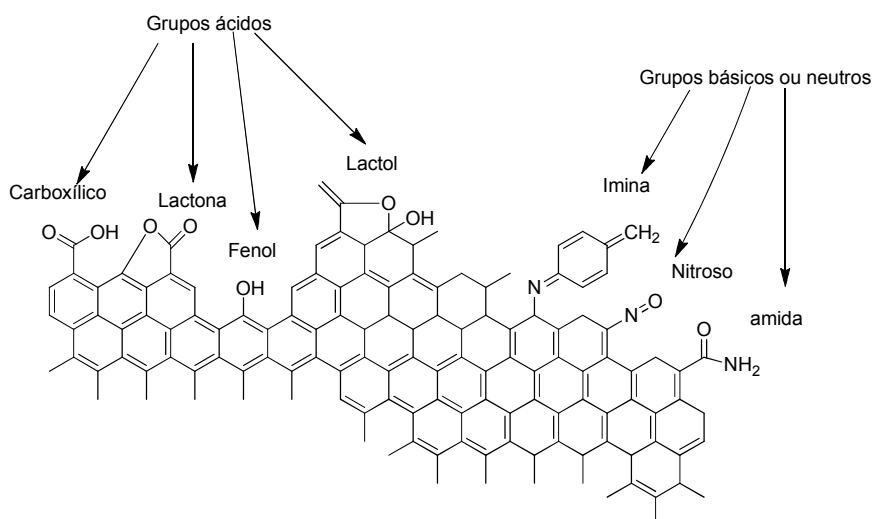


Figura 1.18 - Grupos funcionais ácidos, neutros e básicos numa superfície de carbono. Adaptado de 36

Outro exemplo de sequestrador de CO₂ são as cinzas leves de carvão. Este tipo de compostos é normalmente usado como cimento e aditivo em solos (uma vez que é muito rico em elementos essenciais ao solo), e as suas características variam consoante o tipo de carvão usado e as condições de combustão. Dos milhares de toneladas de cinzas produzidas por ano, cerca de 30% da sua produção é que é utilizada, ficando o restante depositado em aterros. Seria muito interessante aplicar esse desperdício como matéria-prima para a síntese de estruturas macromoleculares porosas, tornando-os assim compostos adsorventes de CO₂.³⁸

Ora, se uma forma de reduzir directamente as emissões de CO₂ era melhorar a eficiência dos processos industriais de forma a não libertarem à partida tanto gás, aliar um agente sequestrador na própria indústria traz melhorias significativas.

A primeira central eléctrica a usar CCS foi implementada, em 1996, na Noruega,³⁹ com o objectivo de reduzir os custos com produção de electricidade.⁴⁰ Hoje em dia, existem novas centrais energéticas capazes de responder a novos mercados. As centrais CCS apresentam maior capacidade para armazenamento de CO₂, permitindo maior produção de electricidade. Estas têm a capacidade de serem flexíveis, não só pela variabilidade de procura de electricidade, mas também, pelo uso de várias fontes de energia renovável.^{40, 41} Ao produzir-se energia recorrendo a CCS, as emissões de CO₂ para a atmosfera diminuem e automaticamente decrescem os custos com as licenças de emissões de CO₂, o que se traduz numa produção de energia mais barata.

Relativamente ao armazenamento do CO₂, como já vimos, é necessário ter em conta as condições em que vai se depositado. Existem dois grandes exemplos que permitem recorrer ao que a Natureza tem: o armazenamento geológico e oceânico. No caso do primeiro, o CO₂ é armazenado a profundidades de 800-1000 m da superfície terrestre e pode ser armazenado em estado supercrítico permitindo, assim, um melhor acondicionamento espacial. O CO₂ é injectado, normalmente, na forma supercrítica (temperatura de 31,1°C e uma pressão de 7,38 MPa) em aquíferos salinos ou reservatórios esgotados de petróleo ou de gás. No caso do

armazenamento no fundo dos oceanos, a capacidade de armazenamento de CO_2 pode ser definida relativamente à concentração de estabilização do CO_2 atmosférico. Por exemplo, 2300-10700 Gt de CO_2 poderiam ser adicionadas ao oceano, em equilíbrio com concentrações atmosféricas de estabilização deste, variando a concentração atmosférica entre 350 ppm e 1000 ppm, independentemente se o CO_2 fosse lançado ao mar ou à atmosfera. Muitos modelos apresentados para este tipo de armazenamento (Figura 1.19) foram projectados de forma a prevenir o risco de fuga de CO_2 , sendo o momento de vazamento de CO_2 crucial para manter o equilíbrio de todo o ecossistema marinho. Contudo, o que se verifica é que o contacto do CO_2 com a água dos oceanos leva à formação de ácido carbónico e ao consequente aumento de acidez. Este aumento de acidez afecta negativamente os ecossistemas marinhos, perturbando o seu equilíbrio.⁴²

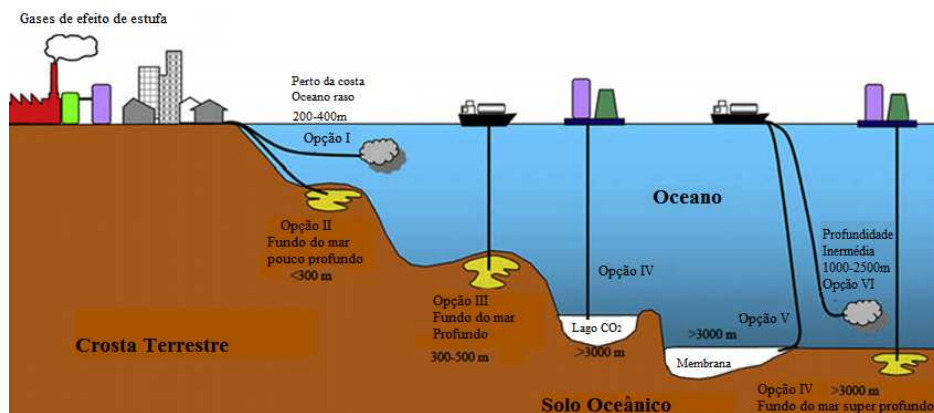


Figura 1.19 - Ilustração esquemática de estratégias de armazenamento de CO_2 . Adaptado de 42

1.4. Sequestradores naturais de CO₂

1.4.1. Moringa

A *Moringa oleifera* (família *Moringaceae*) (Figura 1.20) é uma planta originária das regiões do norte ocidental da Índia, estando actualmente a sua produção espalhada por todo o mundo, especialmente em regiões de clima tropical.



Figura 1.20 - Árvore de *Moringa oleifera*.⁴³

Esta planta adapta-se à maioria dos solos, crescendo tanto em regiões secas, como húmidas, mas desenvolvendo-se melhor em solos de terra preta bem drenada, ou em solos argilosos. O seu solo tem que ser neutro ou ligeiramente ácido (pH entre 5 e 6).^{44,45} É uma árvore decídua, que cresce rapidamente, alcançando 5-12 m de altura com grandes ramagens de folhas que a faz ficar 10 a 30 cm mais alta. A sua casca é branca avermelhada, as suas folhas medem de 1 a 2 cm de diâmetro e as flores são de cor branca/bege. Relativamente aos frutos, estes apresentam-se inicialmente na forma de vagens, de cor verde claro, que vão crescendo até ficarem castanho escuro na fase final de maturação. Dependendo da variedade, as vagens podem mesmo chegar aos 120 cm de comprimento. Quando amadurecem

totalmente, as vagens libertam do seu interior as sementes, com aspecto arredondado (Figura 1.21).⁴⁶



Figura 1.21 - Partes constituintes da árvore de Moringa: a) folha, b) flor, c) vagem, d) semente. ^{Adaptado de 43,47,48}

Dada a sua grande versatilidade, a Moringa é, desde há muito tempo, usada em diversas áreas como medicina, nutrição e na renovação de recursos naturais.^{49,50,51} O óleo das suas sementes é muito usado na lubrificação de relógios e outras máquinas delicadas e na indústria dos perfumes e cremes.⁴⁵

Os componentes activos das sementes de Moringa são predominantemente proteínas catiónicas e solúveis (cerca de 40%) com peso molecular de cerca de 13 KDa e pH entre 10 e 11,^{52,53} lípidos (cerca de 19%)⁴⁵ e glucosinolatos (classe homogénea de combinação de trissacarídeo/tioglicosídeo naturais (cerca de 8 a 10 %) (Figura 1.22).⁵⁴

1. Introdução

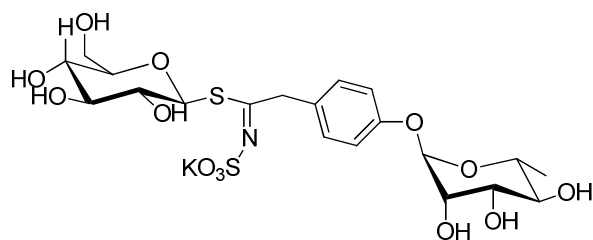


Figura 1.22 - Estrutura do glucosilato presente na Moringa. Adaptado de 54

A riqueza de nutrientes presentes na Moringa (Tabela 1.1) faz com que esta tenha uma grande importância na alimentação de países subdesenvolvidos.

Tabela 1.1 - Composição das vagens e folhas da *Moringa oleifera*, por 100 g de porção. Adaptado de 49,55

Componente analisado	Vagem	Folhas
Humidade (%)	86,9	75
Calorias	26	92
Proteínas (g)	2,5	6,7
Gordura (g)	0.1	1,7
Hidratos de Carbono (g)	3,7	13,4
Fibras (g)	4,8	0,9
Minerais (g)	2,0	2,3
Ca (mg)	30	440
Mg (mg)	24	24
P (mg)	110	70
K (mg)	259	259
Fe (mg)	5,3	7
Ácido Oxálico (mg)	10	101
Vitamina A - B (mg)	0,11	6,8
Vitamina C (mg)	120	220

Para países como a Etiópia e o Senegal, onde existe grande escassez de alimento, a cultura de uma planta com tamanha riqueza nutricional torna-se uma mais-valia para a alimentação da população. Uma consequência é o projecto promovido pela *Church World Source* (CWS) no Senegal, chamado "*Moringa Oleifera: Natural Nutrition for the Tropics*", que mostra resultados benéficos após a introdução da Moringa na alimentação diária da população.⁵⁶

Analisando 1g de folha de Moringa (Figura 1.23), em termos nutricionais, comparativamente a alimentos como laranjas, bananas, cenouras e leite, é possível verificar a riqueza nutricional da primeira face aos restantes alimentos.⁴⁸



Figura 1.23 - Comparação de valor nutricional das folhas de Moringa com outros alimentos (análise feita a 1g de folhas).^{Adaptado de 48}

Por outro lado, a semente de Moringa possui elevado valor no que respeita às suas propriedades farmacológicas, nomeadamente diurética e anti-inflamatória,⁵⁷ anti-bacteriana⁵⁸ e no tratamento epilético.⁵⁹

Quando, em 1995, Gassenschmidt e colaboradores⁶⁰ isolaram e purificaram os agentes activos da coagulação da Moringa, verificando que se tratava de uma proteína, deram um grande avanço nos estudos de purificação de águas residuais, uma vez que, a partir desta descoberta, estes estudos se intensificaram. A Moringa tem revelado ser eficiente na remoção de contaminantes

1. Introdução

das águas⁶¹ e até de alguns corantes (desde antraquinónicos, azo, entre outros).⁶² Já, mais recentemente, face ao recurso a produtos naturais para produção de energia, a produção de biodiesel, usando como fonte a *Moringa oleifera*, tem sido desenvolvida.^{63,64}

A casca das sementes e a vagem, após sofrer pirólise, é usada na preparação de carvão activado microporoso de alto grau, com elevadas áreas de superfície.⁶⁵ Isto deve-se à presença de materiais lignocelulósicos (moléculas constituídas por lignina (Figura 1.24) hemicelulose e celulose (Figura 1.25) ligadas, ou não, entre si) que permitem a formação de grandes canais no carvão produzido.⁶⁶ Esta característica confere à *Moringa* uma grande potencialidade como agente sequestrante de CO₂, aplicação que, até à data, não tem sido explorada.

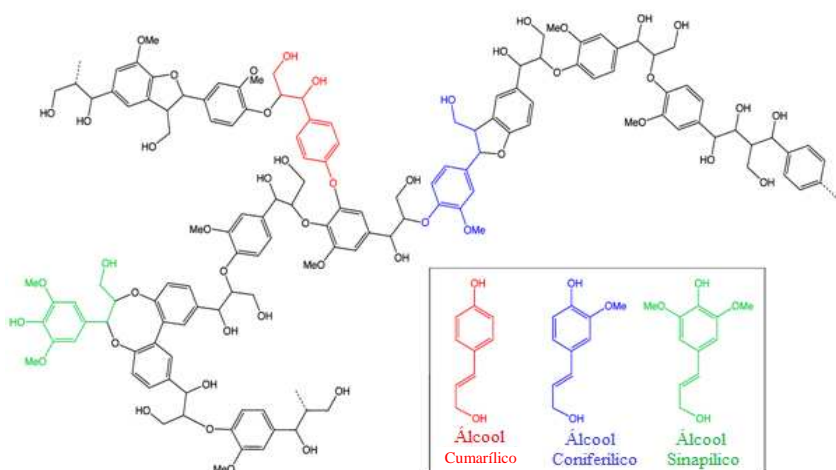


Figura 1.24 - Estrutura da lignina.

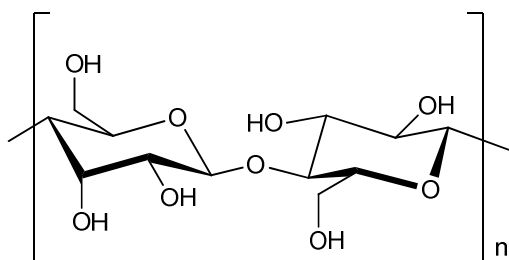


Figura 1.25 - Estrutura da celulose.

1.4.2. Biochar

Como já vimos anteriormente, os combustíveis fósseis são dos mais utilizados, mas são também os que mais contribuem para o aquecimento global, devido aos gases que emitem. Encontrar energias renováveis para controlar este problema passou a ser prioritário.

A biomassa, uma fonte de energia renovável, é constituída por lignina, celulose e hemicelulose,⁶⁷ podendo ser obtida a partir de madeira, ervas, estrume, etc..⁶⁸

O Biochar (Figura 1.26), um pó preto normalmente granulado fino, é obtido por degradação térmica de biomassa, na presença de muito pouco ou nenhum oxigénio. É bastante diversificado, tendo uma elevada aplicabilidade como recurso agrícola.⁶⁹⁻⁷²



Figura 1.26 - Diferentes tipos de Biochar.⁷³

Este recurso natural é produzido por um processo chamado pirólise, que se baseia no aquecimento, a seco, do material orgânico (biomassa), usando elevadas temperaturas, que podem ir de 300 a 1000°C, na presença de muito pouco, ou nenhum oxigénio.^{74,75} Pode ser um processo rápido (cerca de 10 segundos), ou mais lento (cerca de 15 a 20 minutos), permitindo a produção de Biochar com diferentes características. Após o processo de pirólise, obtemos 3 produtos: um bio-óleo (combustível líquido usado para produção de energia eléctrica), o Biochar sólido e um gás não condensável que é uma mistura de diferentes gases (CO₂, CH₄, H₂ e grandes hidrocarbonetos).⁷⁶ No final, o Biochar contém, na sua constituição, carbono orgânico e hidrogénio numa rede semelhante à grafite (Figura 1.27). Podem ter também incorporados na sua estrutura alguns átomos como oxigénio e potássio.⁷⁷

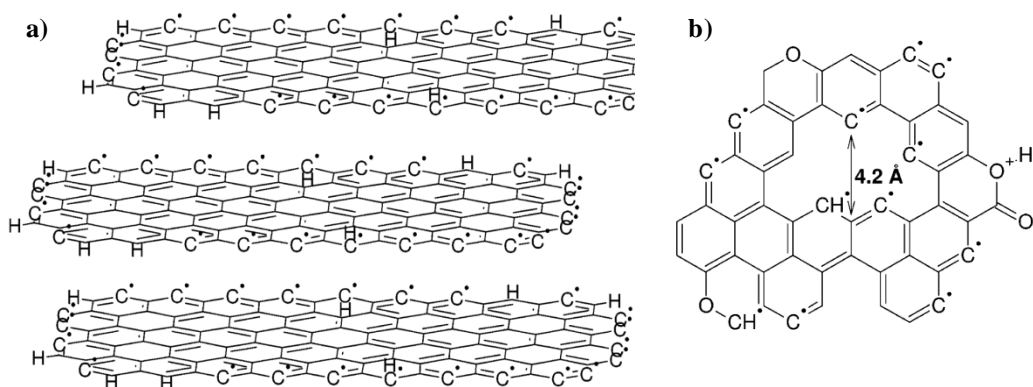


Figura 1.27 - a) Estrutura da grafite, b) estrutura aromática do carvão que contém oxigénio, para além de carbono e hidrogénio. Adaptado de 77

Estes compostos desde sempre foram usados como fertilizantes, uma vez que trazem melhorias para a humidade do solo, na retenção de nutrientes e no controlo da actividade microbiana.^{71,78} No solo aumenta o pH e diminui, por exemplo, a toxicidade por excesso de alumínio (Figura 1.28).⁷⁹

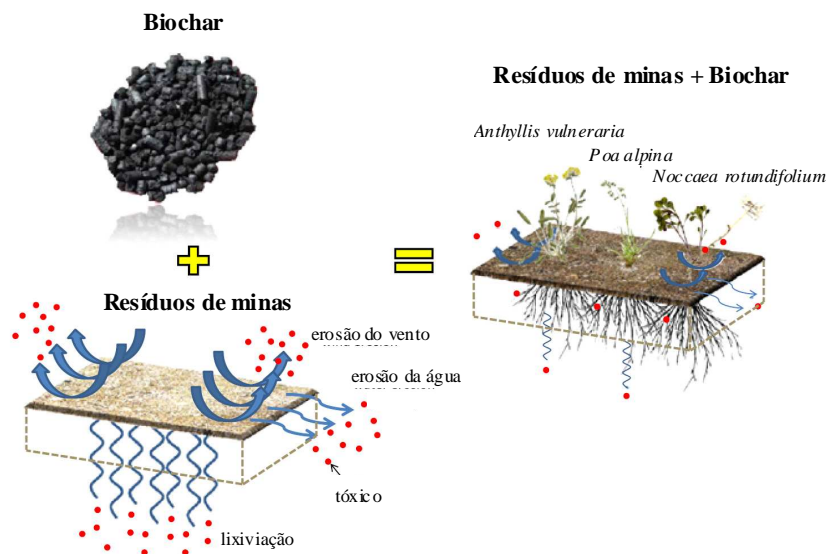


Figura 1.28 - Representação esquemática da capacidade de protecção do solo, usando Biochar. Adaptado de 80

O facto de o Biochar proteger tão bem o solo, faz dele um potencial composto no uso de retenção de GEE.⁷⁶ Ajuda na supressão da produção de N₂O para a atmosfera (proveniente dos lixiviados) e, também, do CO₂. Ao ser misturada nos solos, aumenta a capacidade de retenção dos GEE que seriam, normalmente, libertados para a atmosfera.^{81,82}

Recentemente, Inyand e colaboradores sintetizaram nanotubos de carbono com Biochar na sua constituição. Colocaram este novo composto em contacto com uma solução de azul de metileno, para testarem a capacidade de sorpção destes nanotubos. O que verificaram é que a amostra com mais percentagem de nanotubo de carbono ligada ao Biochar (BC-CNT 1%) removeu mais eficientemente o azul de metileno. O facto de ter maior área de superfície permitiu uma maior afinidade nanotubo/corante (Figura 1.29). Estes estudos demonstram a grande potencialidade do uso destes compostos como remediadores da poluição das águas com corantes.⁸³

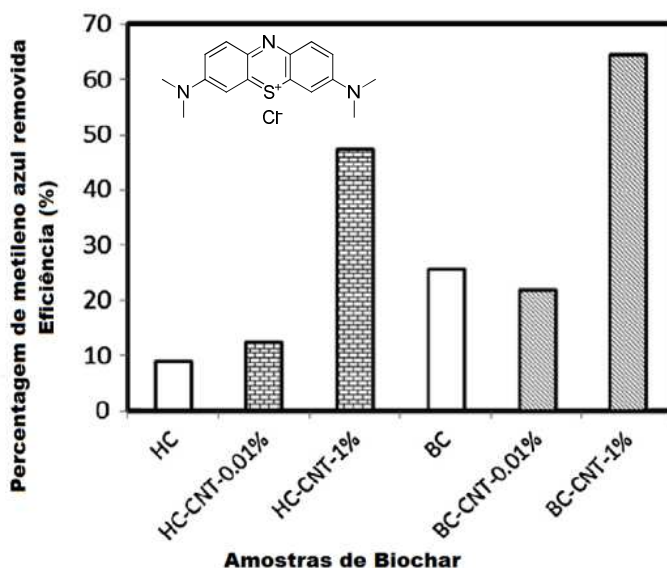


Figura 1.29 - Eficiência na remoção de metileno azul de nanotubos contendo Biochar. ^{Adaptado de 83}

1.5. Sequestradores sintéticos de CO₂

1.5.1. Macrociclos Tetrapirrólicos

As porfirinas são compostos corados, cujo nome deriva do grego “*porphura*”, que significa púrpura. Estes compostos exibem uma estrutura macrocíclica aromática composta por quatro anéis pirrólico ligados entre si por pontes metino (=CH–), cujos átomos de carbono possuem hibridização sp^2 , e são designados por carbonos *meso*.^{84,85}

A estrutura das porfirinas foi inicialmente proposta por Wilhelm Küster, mas foi contestada por toda a comunidade científica, devido à possível instabilidade do anel do macrociclo. Uns anos mais tarde, Hans Fischer, um dos químicos que havia contestado Küster, foi galardoado com o Prémio Nobel da Química pelo seu contributo na elucidação da estrutura do grupo *heme*, grupo prostético da hemoglobina, sendo hoje considerado o pai da Química moderna das porfirinas.^{86,87}

Os macrociclos tetrapirrólicos são classificados consoante o grau e posição da saturação das unidades pirrólicas (Figura 1.30), sendo que a redução de uma unidade dá origem à clorina e a redução de duas unidades dá origem à bacterioclorina e isobacterioclorina.⁸⁸

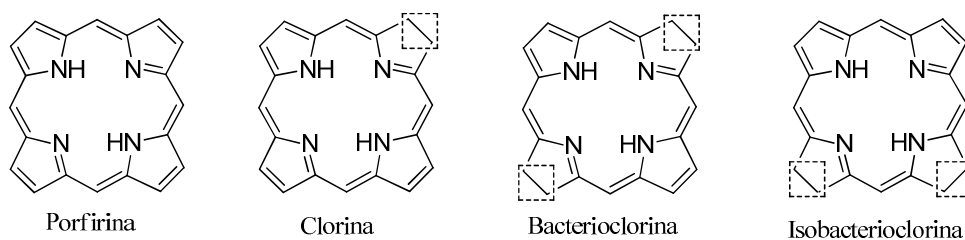


Figura 1.30 - Representação estrutural dos principais macrociclos tetrapirrólicos (Os quadrados a tracejado representam a localização da saturação).

Os macrociclos tetrapirrólicos estão presentes na Natureza, tendo grande influência em vários processos bioquímicos fundamentais à vida. Daí a razão pela qual são chamados de “*pigmentos da vida*”.⁸⁴ A estrutura extremamente flexível,

que faz com que o macrociclo possa adoptar uma vasta gama de conformações não-planares, necessárias a diferentes funções biológicas, explica a sua grande frequência na Natureza.⁸⁸

Os exemplos mais representativos são a clorofila e o *heme*. A primeira consiste numa clorina complexada com o dicatão magnésio, molécula essencial na fotossíntese, (Figura 1.31).

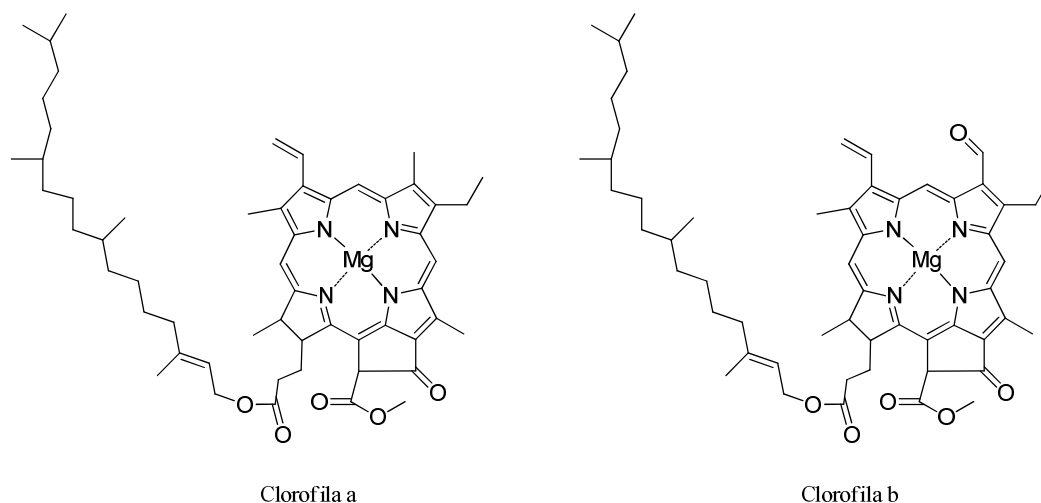


Figura 1.31 - Representação da clorofila a e b.

O grupo *heme* consiste num complexo de ferro da protoporfirina IX. Este grupo prostético está presente na hemoglobina, que transporta o oxigénio, e na mioglobina, que o armazena (Figura 1.32).⁸⁹

Por outro lado, o grupo *heme* encontra-se também nos citocromos, onde está envolvido no transporte de electrões ao longo da cadeia respiratória mitocondrial, e em enzimas, como a peroxidase (que catalisa a oxidação de substractos por acção do peróxido de hidrogénio) e a catalase (que catalisa a decomposição do peróxido de hidrogénio em água e oxigénio).^{89,90}

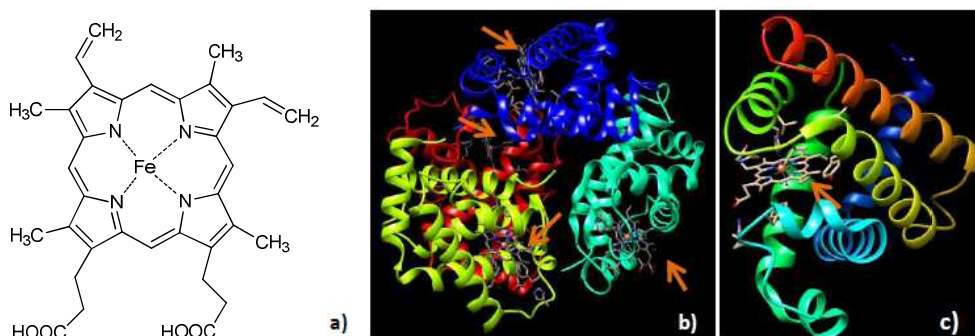


Figura 1.32 – a) Representação da estrutura do grupo *heme* que é parte constituinte de: b) a hemoglobina e c) a mioglobina. (Nas imagens b) e c), os grupos *heme* encontram-se assinalados pelas setas laranja.)

As porfirinas e estruturas semelhantes têm uma vasta gama de aplicações, das quais se destaca a química terapêutica, catálise, sensores químicos e fotossensibilizadores.^{91,92}

Na área da saúde, a aplicação destes compostos tem sido investigada tanto no campo do diagnóstico como na terapia. Um exemplo é o estudo de porfirinas como agentes ligantes para o ADN,^{93,94} visando determinadas aplicações biológicas e na área da nanociência, onde é necessário o controlo da indução e monitorização da confirmação do ADN.⁹⁵ A função das porfirinas, clorinas ou bacterioclorinas, como fotossensibilizadores para a detecção de células tumorais e tratamento de alguns tipos de cancro, continua a ser largamente investigada, o que mostra a importância dos macrociclos tetrapirrólicos na área da química terapêutica, nomeadamente na terapia fotodinâmica.⁹⁶ Outra aplicação das porfirinas na Química medicinal é o seu uso no tratamento de doenças que exigem libertação controlada de fármacos, dado que a presença de agentes foto-activos aumenta a eficácia dos mesmos.⁹⁷

Na área da catálise, são inúmeros os exemplos de aplicações das porfirinas como, por exemplo, o uso da 5,10,15,20-tetraquis-(2-fluoro-fenil)-porfirina na fotodegradação de pesticidas,⁹⁸ o 5,10,15,20-tetraquis-(4-aminofenil)-porfirinato de

ferro (II) nas reacções de Diels-Alder⁹⁹ e o 5,10,15,20-tetraquis-(4-aminofenil)-porfirinato de cobre (II) na oxidações de álcoois benzílicos.¹⁰⁰

As células solares sensibilizadas por corantes são, desde há umas décadas, alternativas importantes às células com base em silício, por serem facilmente construídas e terem baixos custos de produção. O interesse em corantes orgânicos começou a aumentar, por serem de baixo custo e por ser fácil o controlo dos factores que influenciam a eficiência das células.^{101,102,103} As características físico-químicas das porfirinas enquadram-se nas condições necessárias a um bom corante para ser usado nas células solares, nomeadamente absorvidade molecular na região do visível (uma vez que tem uma forte Soret (400-450 nm) e bandas Q moderadas (550-600 nm)) e grande fotossensibilidade.¹⁰⁴⁻¹⁰⁶

Na ciência de Materiais, são também conhecidas diversas aplicações de porfirinas. Estas incorporadas em matrizes em forma de filmes ou nanotubos, por exemplo, constituem materiais que mimetizam a fotossíntese¹⁰⁷ ou são aplicadas como sensores potenciométricos,¹⁰⁸ sensores ionóforos¹⁰⁹ ou sensores de gases.¹¹⁰

Um exemplo recente mostra estudos feitos com filmes de porfirinas que actuam como sensores de gases, demonstrando grande eficiência em gases, como o NH_3 e NO_2 (Figura 1.33).¹¹¹

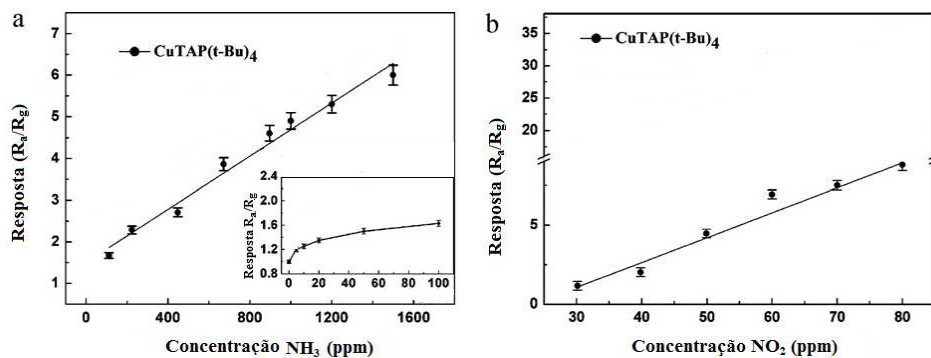


Figura 1.33 - Resposta do filme da 5,10,15,20-tetra-(tert-butil)-tetraazaporfirina aos gases a) NH_3 e b) NO_2 .^{Adaptado de 110}

A estrutura macromolecular das porfirinas, o seu anel aromático (livre ou com metal) e os diferentes grupos funcionais que pode ter nas diferentes posições fazem destes compostos potenciais agentes para a captura de CO₂, embora até à data tenha sido pouco reportada na literatura a aplicação destes compostos para estes estudos.

1.5.2. Estruturas Organometálicas (MOFs)

No sentido de encontrar forma de uma eficiente e elevada separação, captura e, até, armazenamento de gases, a procura de um material polifuncional cresceu.

Os polímeros porosos coordenados, constituídos a partir de metais ligados a ligandos, constituem uma nova classe de materiais híbridos com grande potencial no sequestro. Esta coordenação de polímeros com metais foi, ao longo de décadas, conhecida como uma classe de complexos metálicos e só nos anos 90 lhes foi reconhecido o seu potencial poroso, uma vez que conseguiam formar estruturas tridimensionais. Estas estruturas foram, anos mais tarde, chamadas Estruturas Organometálicas (do inglês *Metal Organic Frameworks* - MOFs), que apenas diferem dos polímeros coordenados na regularidade das unidades constituintes, e construídos a partir de blocos de construção com ligandos orgânicos ligados entre si por nós (catiões metálicos).¹¹²

Os MOFs são, então, uma nova classe de compostos, constituídos por coordenação de ligandos multidentados a centros mono ou polidentados, resultando em grandes estruturas abertas tridimensionais fortes. Uma grande característica destes compostos são os seus grandes poros, elevadas áreas superficiais e diversidade química e estrutural, que lhes confere propriedades únicas.^{113,114}

A construção destes compostos é planeada, para que tenham propriedades adequadas para os fins pretendidos aumentando, assim, a possibilidade das suas aplicações, como catalisadores,¹¹⁵ sensores¹¹⁶ e sequestradores de gases.¹¹⁷

Apesar de partilharem algumas características semelhantes aos zeólitos (grandes áreas superficiais, poros uniformes e grandes cavidades), o facto de poderem ser escolhidos os ligandos orgânicos fá-los muito promissores em catálise.^{118,119}

Após vários estudos feitos com MOFs, foi possível verificar-se que estes permitem uma separação após reacção e, conseqüentemente, uma boa reciclagem, comparativamente aos catalisadores homogéneos convencionais, reforçando, em alguns casos, a estabilidade catalítica.¹²⁰ Adaptam-se muito bem, têm elevados sítios activos regulares e possuem homoquiralidade, mostrando uma nova oportunidade para a construção de MOFs baseados em catalisadores assimétricos.¹²¹ Por outro lado, demonstram elevada estabilidade, comparativamente a zeólitos e sais análogos, uma vez que estes últimos, ao sofrerem agregação durante as etapas catalíticas, desactivam.¹²²

Uma outra área, onde os MOFs têm despertado grande interesse, é na de sensores químicos. Os primeiros estudos datam de 2002, ainda sem a denominação de MOFs mas, ao longo dos anos, esses estudos foram sendo aprofundados.^{123,124}

Para um MOF poder ser usado como sensor químico, tem que possuir algumas propriedades. Tem que sofrer alguma alteração aquando da interacção com o analito, sendo que essa alteração tem que ser bem específica e, preferencialmente, a resposta tem que ser reversível e igualmente detectável.¹²³ Esses novos MOFs têm que possuir, por si só, algumas propriedades fotoluminescentes. Alguns são construídos usando ligandos fluorescentes, por exemplo, BODIPYS (Figura 1.34).^{125,126}

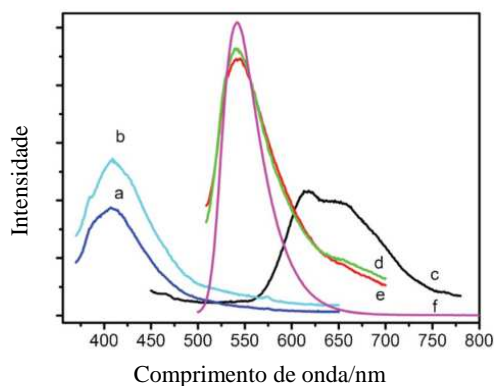


Figura 1.34 - Espectro fotoluminescente dos ligandos a) e b) e respectivos MOFs a que deram origem d) e e).^{125,126}

Estes MOFs luminescentes podem mesmo ser usados na detecção de certas substâncias na comida. Jin e colaboradores¹²⁴ sintetizaram um MOF luminescente que revela diferentes propriedades luminescentes, dependendo do solvente utilizado (Figura 1.35). Este MOF pode, no futuro, ser usado no controlo de álcool em bebidas alcoólicas.

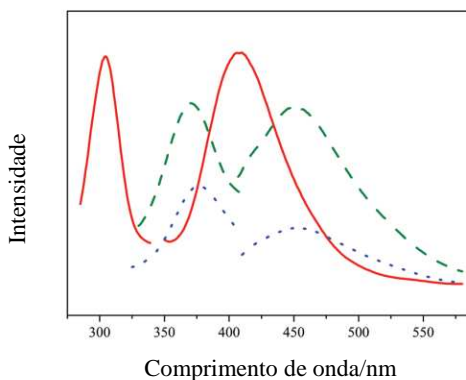


Figura 1.35 - Espectro de luminescência do MOF sintetizado por Jin e colaboradores em água (verde), etanol (azul) e metanol (vermelho).¹²⁴

Das várias aplicações dos MOFs, a que tem tido maior destaque nos últimos anos, devido aos problemas referidos nos subcapítulos 1.1. e 1.2., e das primeiras a ser estudada, é a de sequestro, armazenamento e purificação de gases.^{119,127,128}

Data de 2003 quando Yaghi e colaboradores¹²⁹ publicaram o que se julga ser o primeiro estudo de adsorção de um MOF. Usando ácido tereftálico e nitrato de zinco, sintetizaram o chamado MOF-5 [$Zn_4O(O_2C-C_6H_4-CO_2)_3$] e fizeram os primeiros estudos de adsorção de H_2 (Figura 1.36). O que verificaram é que o MOF-5 tinha uma elevada capacidade de adsorver H_2 à temperatura ambiente. Contudo, deixaram a ressalva de que era sensível às condições de preparação e que seriam necessários estudos mais aprofundados para melhorar as suas capacidades de adsorção.

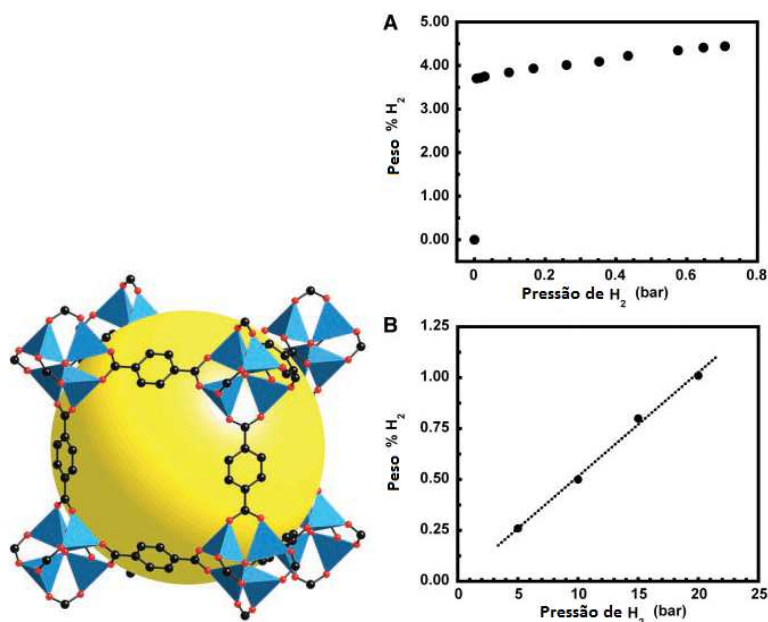


Figura 1.36 - Representação da estrutura do MOF-5 (à esquerda) e dos estudos de adsorção de H_2 (à direita) a 78 K (A) e 298 K (B).^{Adaptado de 129}

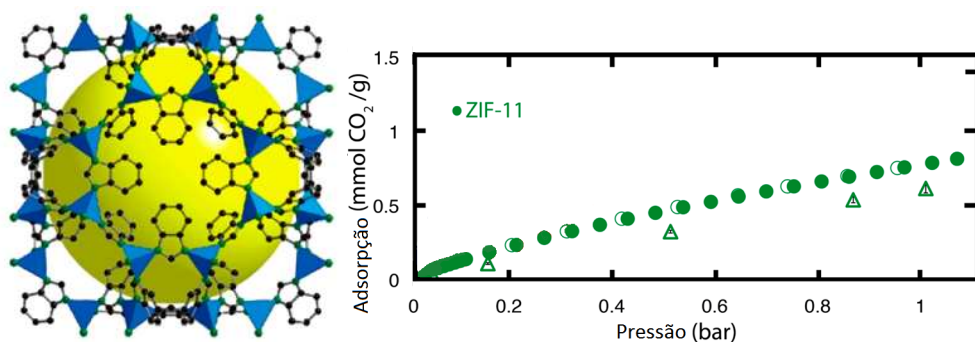


Figura 1.37 -Representação de ZIF-11 à esquerda e dos estudos de adsorção de CO₂ à direita, a uma temperatura de 298 K. ^{Adaptado de 130}

Após este estudo, muitos MOFs foram desenvolvidos e estudados ao longo dos anos ^{131,132}, variando os ligandos e metais usados na sua construção, tendo sido aperfeiçoada a sua afinidade para gases específicos. Podem ser sintetizados para separar gases, com o propósito de uma química mais verde, etc., sendo o CO₂ o mais estudado de todos os gases.¹²⁷ Um dos muitos MOFs sintetizados para o estudo de captura de CO₂ é o ZIF-11 (Figura 1.37), uma estrutura organometálica, cujo ligando é um grupo imidazol e cuja capacidade de adsorção de CO₂ é bastante elevada.

2. Síntese de estruturas macromoleculares

2.1. Síntese de MOFs

A síntese de MOFs pode ser feita por diferentes métodos como, por exemplo, hidro/solvotermiais,¹³³ evaporação de solvente¹³⁴ ou por microondas.¹³⁵ A literatura mostra comparações dos diferentes métodos quer em termos estruturais, quer em termos de adsorção de CO₂, não existindo um consenso sobre a melhor síntese. Dependendo dos ligandos e estrutura final que se deseja, a síntese pode variar.

Para a análise destes compostos, para além da análise de difractogramas de Raios-X que dá uma ideia da cristalinidade dos compostos sintetizado, é usada a técnica de BET. A análise BET tem por base a teoria de Brunauer-Emmett-Teller (BET), cuja finalidade é explicar a adsorção física de moléculas gasosas sobre superfícies sólidas. Com base nesta análise, é possível ter uma percepção da superfície dos compostos que são estudados quer em termos de área superficial, quer em termos dos seus poros.¹³⁶

Uma vez que se pretendia encontrar o método mais eficaz para este tipo de compostos, foram realizadas duas experiências, sintetizando o mesmo MOF. Partindo do ácido tereftálico e do acetado de zinco di-hidratado sintetizou-se o que se chamou MOF-S e MOF-MW (Figura 2.1).

O MOF-S foi sintetizado à temperatura ambiente, com agitação, usando dimetilformamida (DMF) como solvente.¹³⁷ Posteriormente, foi tratado com

clorofórmio, durante cerca de 7 dias, como descrito na secção 7.5. O clorofórmio foi usado com a finalidade de "limpar" todas as cavidades do MOF do solvente usado na reacção uma vez que, ao ocupar o lugar da DMF, quando se seca o composto, o segundo solvente evapora mais rapidamente. O MOF-MW foi sintetizado por microondas, usando uma rampa de aquecimento até 105°C (5 minutos) ficando posteriormente 15 minutos a esta temperatura (secção 7.5.2).¹³⁵

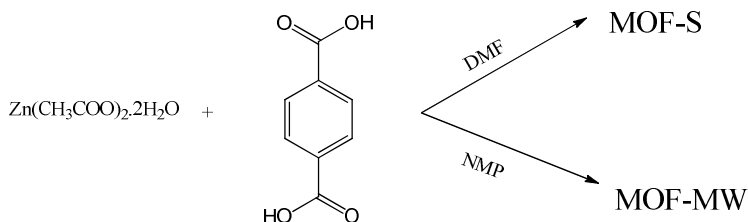


Figura 2.1 - Esquema de reacção da síntese do MOF-S e MOF-MW.

A análise por espectroscopia de Infravermelho (Figura 2.2) permitiu verificar que, nos dois casos, os grupos ácido desapareceram (o que já era esperado), uma vez que há perda da banda característica do grupo -COOH na região entre 2500 e 3000 cm^{-1} . A análise do difractograma de Raios-X mostra uma ligeira alteração dos ângulos de difracção, mas, mesmo assim, conseguiu-se identificar a cristalinidade da amostra (Figura 2.3). Por outro lado, o rendimento da reacção (Tabela 2.1) mostra que a síntese do MOF-MW foi a mais eficaz.

Tabela 2.1 - Rendimentos da síntese dos MOFs partindo do ácido tereftálico e do acetado de zinco.

MOF	Rendimento (%)
MOF-S	4,8
MOF-MW	11,5

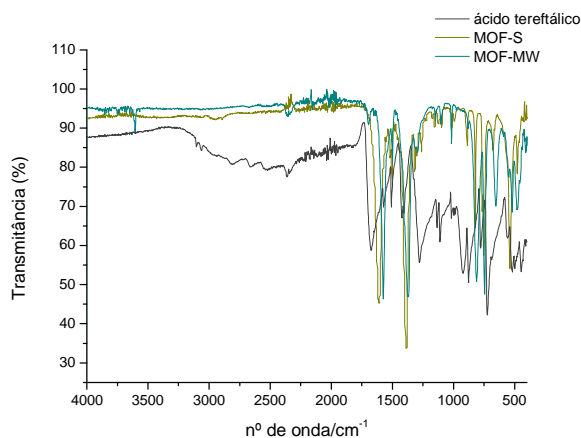


Figura 2.2 - Espectros de Infravermelho dos dois MOFs e do ácido que lhes deu origem.

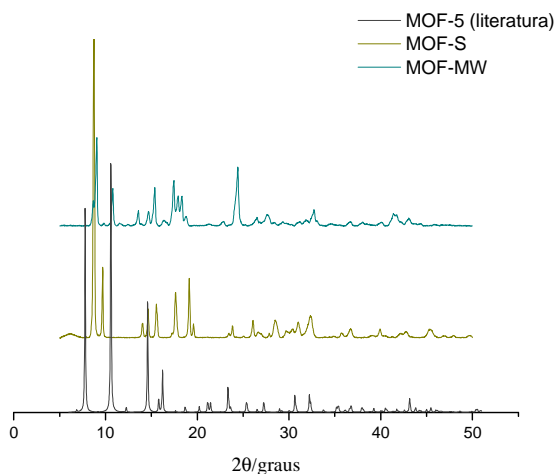


Figura 2.3 – Difractograma de Raios-X dos MOF-MW, MOF-S e MOF-5¹³⁸.

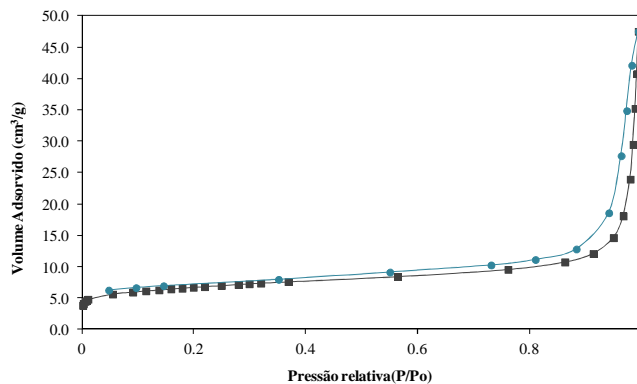
Cada uma das amostras foi analisada por BET (Brunauer–Emmett–Teller) (Tabela 2.2), que nos permite avaliar as características da superfície destes materiais porosos. Com esta análise, pretendeu-se verificar que composto teria melhor característica de MOF.

Tabela 2.2 - Dados da análise BET para os compostos MOF-S e MOF-MW.

	Área Superficial (m ² /g)	Diâmetro Médio de Poro (Å)
MOF-S	21,89	85,32
MOF-MW	13,16	168,98

Da análise de BET, pode verificar-se que, por microondas, são obtidas estruturas com resultados diferentes. No caso do MOF-S, este, comparativamente ao MOF-MW, tem uma área superficial e volume de poro maiores. Por outro lado, o MOF-MW tem um diâmetro de poro maior. Pode então dizer-se que o MOF-S tem uma estrutura mais dispersa, com poros pequenos e maior área superficial, enquanto que o MOF-MW, apesar de poros de maior diâmetro, tem uma estrutura mais compacta, diminuindo a sua área superficial.

As isotérmicas de adsorção de N₂ (Figura 2.4 e Figura 2.5) destes compostos são do tipo IV, onde o primeiro segmento da curva representa a formação de uma monocamada adsorvida à superfície do composto, enquanto que o segundo segmento representa a adsorção em multicamadas. O composto é mesoporoso, com poros maiores que 20 Å e inferiores a 500 Å e pode ser um material de estrutura porosa regular de forma cilíndrica ou poliédrica com canais abertos, com base na literatura ¹³⁶.

**Figura 2.4** - Isotérmicas de adsorção/desadsorção de N₂ para o MOF-S (adsorção – cinzento, desadsorção – azul).

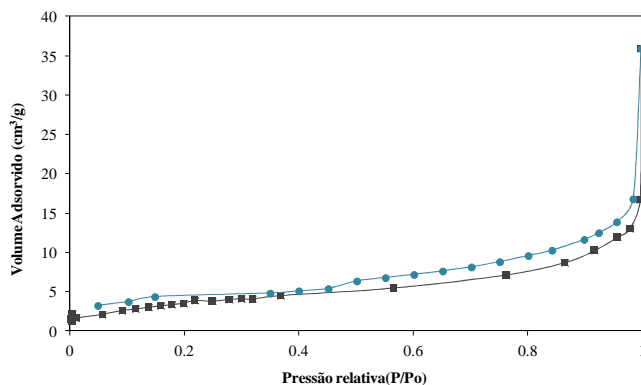


Figura 2.5 - Isotérmicas de adsorção/desadsorção de N₂ para o MOF-MW (adsorção – cinzento, desadsorção – azul).

Antes de se avançar para a síntese de mais MOFs, embora o rendimento mais elevado da síntese em microondas fosse um argumento já por si importante, para continuar as sínteses por este método, realizou-se um estudo preliminar da capacidade de adsorção de CO₂ por parte dos MOFs preparados para se perceber qual o método de síntese mais favorável a esta propriedade. Os resultados apresentados na secção 6.1 levaram à conclusão de que o método de microondas também favoreceu a capacidade de adsorção de CO₂ por parte do material sintetizado.

Uma vez escolhido o método a ser usado, foram sintetizados diferentes MOFs, onde se variaram os metais e os diácidos utilizados como precursores. Para todos os ácidos, foi realizada a síntese com o acetato de zinco di-hidratado e o nitrato de cobre tri-hidratado.

Usando o ácido 2,6-naftalenodicarboxílico, obtiveram-se dois MOFs, um com zinco, MW-1Zn e outro com cobre, MW-1Cu (Figura 2.6), verificando-se que apresentam cor e textura diferentes (o MOF MW-1Zn é um pó mais fino) (Figura 2.7).

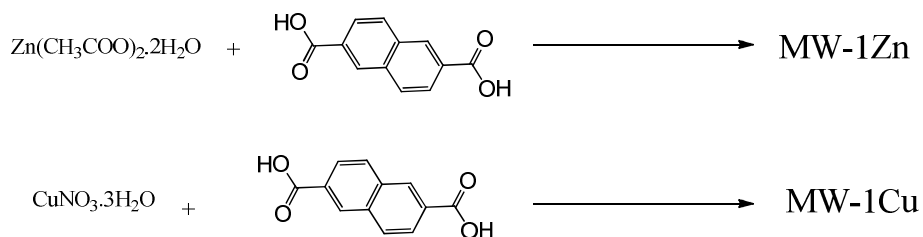


Figura 2.6 - Esquema de reacção dos MOFs MW-1Zn e MW-1Cu.

A análise dos espectros de infravermelhos (Figura 2.8) mostrou que ambos os MOFs se distinguem do ácido que lhes deu origem, evidenciando que o metal se ligou aos grupos carboxílicos. Esta verificação é evidenciada pela perda de banda na região 2500 e 3000 cm^{-1} , banda característica dos ácidos. O difractograma de Raios-X de ambos os MOFs evidencia uma estrutura com algumas semelhanças, resultado da concordância dos ângulos de difracção (Figura 2.9).



Figura 2.7 - Aspecto dos MOFs MW-1Zn à esquerda e MW-1Cu à direita.

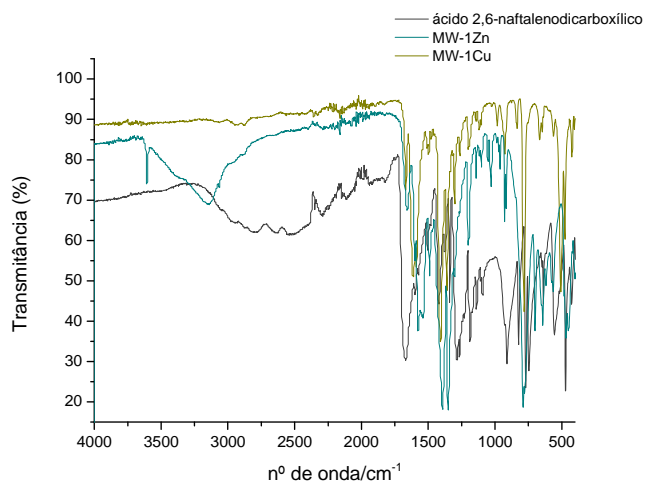


Figura 2.8 - Espectros de Infravermelho dos dois MOFs, MW-1Zn e MW-1Cu, e do ácido que lhes deu origem.

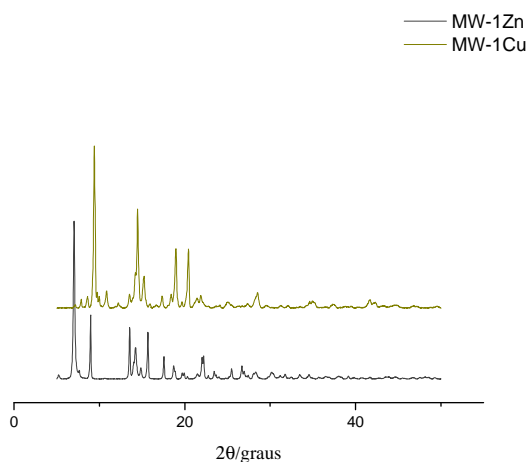


Figura 2.9 – Difractogramas de Raios-X do MW-1Zn e MW-1Cu.

Os compostos foram analisados por BET (Tabela 2.3), técnica que permitiu obter os valores da área superficial do material, o diâmetro dos poros e as isotérmicas de adsorção/desadsorção de N_2 de cada composto. Em resumo, verificou-se que o MW-1Zn tem um diâmetro de poro superior e uma área superficial inferior, comparativamente ao MW-1Cu.

Relativamente às isotérmicas de adsorção/desadsorção de N₂ (Figura 2.10 e Figura 2.11) visualizou-se uma ligeira diferença no perfil de desadsorção, nomeadamente, no caso do MW-1Cu, que contrariamente aos restantes compostos analisados, apresenta uma linha da desadsorção abaixo da linha de adsorção. Ambos os compostos revelaram ser mesoporosos, com poros maiores que 20Å e inferiores a 500Å. Pressupõe-se serem materiais de estrutura porosa regular de forma cilíndrica ou poliédrica com canais abertos. Ambos têm um comportamento onde inicialmente há formação de uma monocamada à superfície, seguida de uma multicamada.¹³⁵

Tabela 2.3 - Dados da análise BET para os compostos MW-1Zn e MW-1Cu.

	Área Superficial (m ² /g)	Diâmetro de Poro (Å)
MW-1Zn	7,90	123,37
MW-1Cu	11,30	51,67

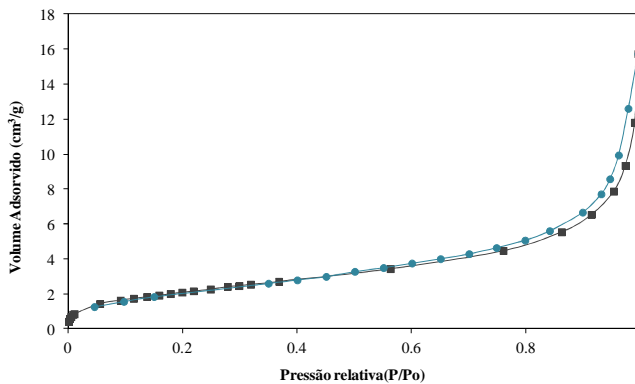


Figura 2.10 - Isotérmicas de adsorção/desadsorção de N₂ para o MW-1Zn (adsorção – cinzento, desadsorção – azul).

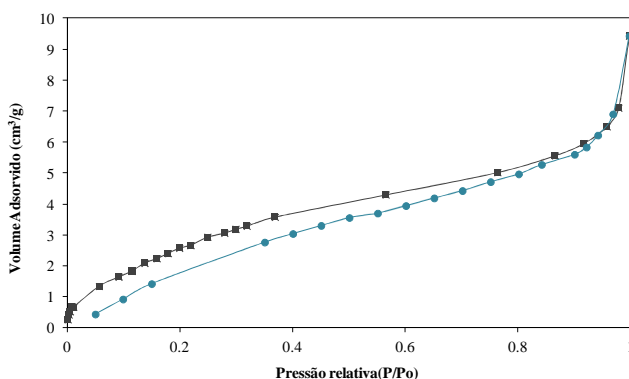
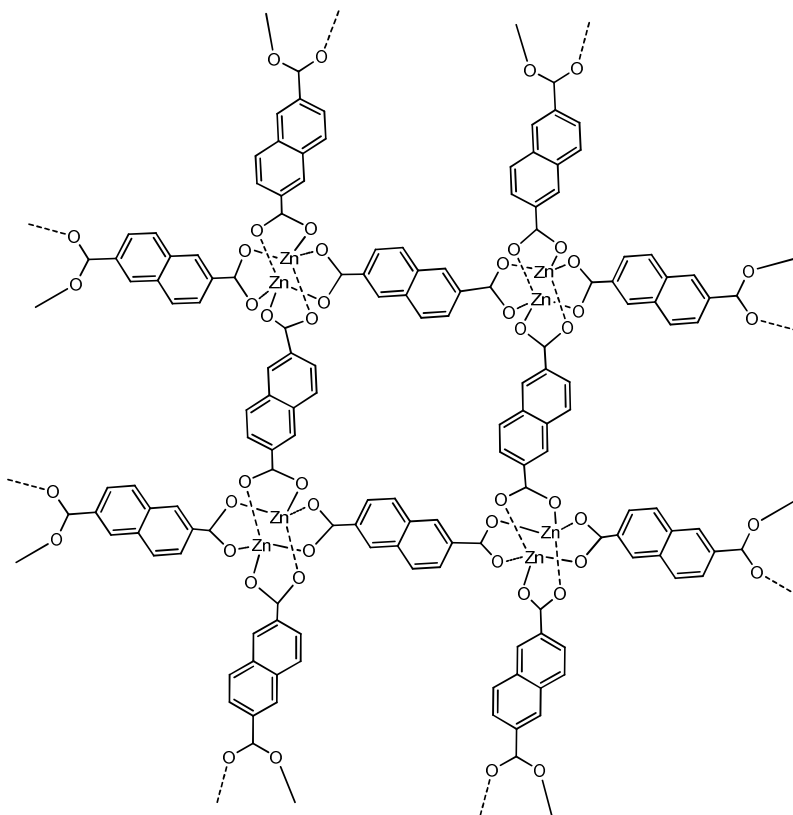


Figura 2.11 - Isotérmicas de adsorção/desadsorção de N₂ para o MW-1Cu (adsorção – cinza, desadsorção – azul).

Estes resultados e, tendo por base referências bibliográficas sobre compostos com estruturas semelhantes,^{139,140} possibilitaram propor estruturas macromoleculares para estes dois compostos (Figura 2.12 e Figura 2.13), sendo que o resultado da coordenação da cada metal com os ligandos levou à obtenção de estruturas químicas semelhantes. No caso do zinco, sabe-se que este permite uma coordenação com quatro, cinco ou seis átomos, sendo este último mais invulgar.¹⁴¹ No caso do cobre, este coordena com 4 átomos, formando complexos muito estáveis, havendo também a capacidade de coordenar com seis átomos, originando neste caso complexos menos estáveis.^{142,143} As várias possibilidades de formar complexos com razões metal/ligando diferentes resultam em estruturas tridimensionais diversas e conseqüentemente volumes variados. Assim, tendo em conta que ambos os metais formam estruturas mais estáveis com quatro ligandos, propõe-se uma estrutura cúbica tanto para o MW-1Zn como para o MW-1Cu (Figura 2.12 e Figura 2.13). Tendo como base as estruturas propostas, calculou-se o volume livre para cada MOF, sendo o valor obtido para o MW-1Zn (110 - 683 Å³) superior ao do MW-1Cu (107 - 674 Å³).

a)



b)

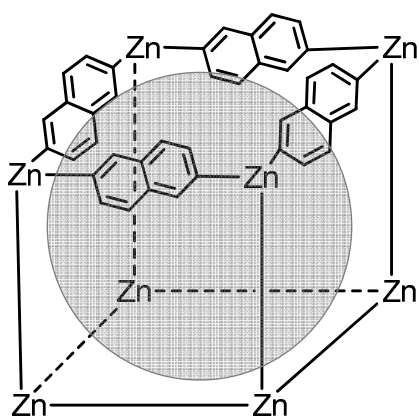
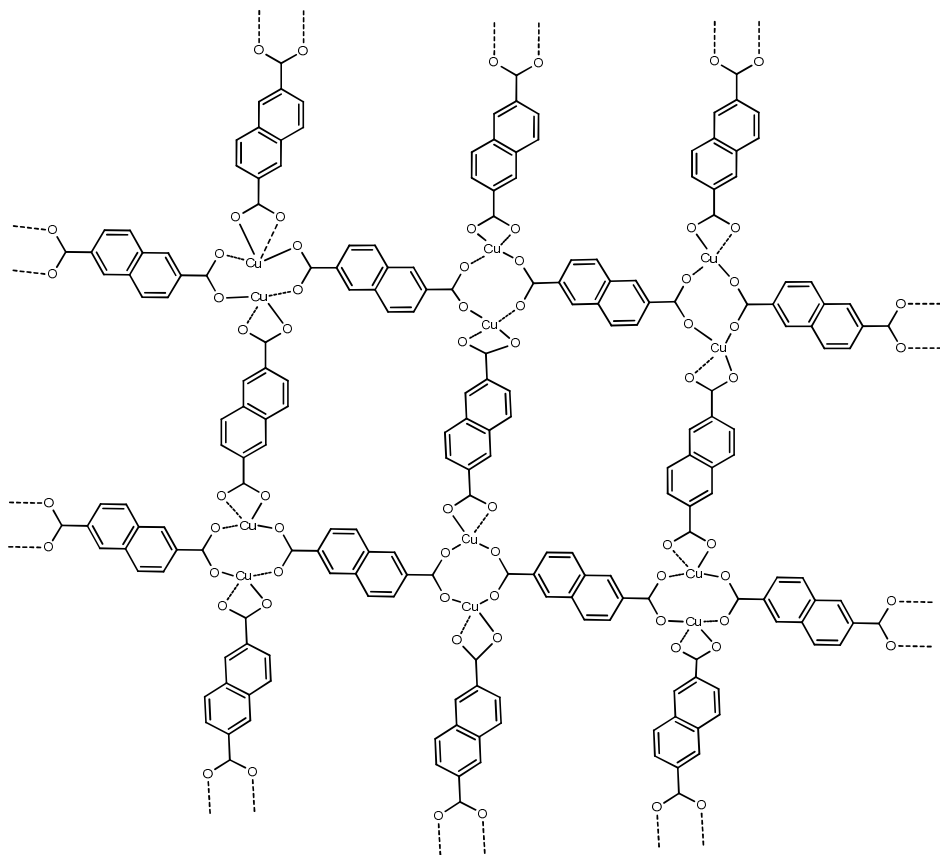


Figura 2.12 – a) Estrutura proposta para o MW-1Zn; b) Esquema da estrutura tridimensional, com visualização molecular de uma das faces para o MW-1Zn (a bola cinzenta representa o volume livre do poro).

a)



b)

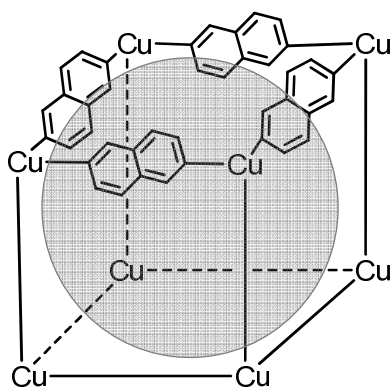


Figura 2.13 - a) Estrutura proposta para o MW-1Cu; b) Esquema da estrutura tridimensional, com visualização molecular de uma das faces para o MW-1Cu (a bola cinza representa o volume livre do poro).

O uso dos ácidos 2-aminotereftálico e 1,2,4-benzenotricarboxílico deu origem aos compostos MW-2Zn e MW-3Zn, respectivamente (Figura 2.14). Também nestes casos os metais usados foram o zinco e o cobre, contudo apenas se obteve sucesso na síntese dos compostos com cobre (Figura 2.15). A análise dos espectros de infravermelho (Figura 2.16 e Figura 2.17) mostra a não existência de grupos ácido livres, uma vez que não há nenhuma banda na região dos 2500-3000 cm^{-1} . A análise do difractograma de Raios-X revela uma maior cristalinidade do MW-3Zn, evidenciada pela definição dos picos dos ângulos de difração (Figura 2.18).

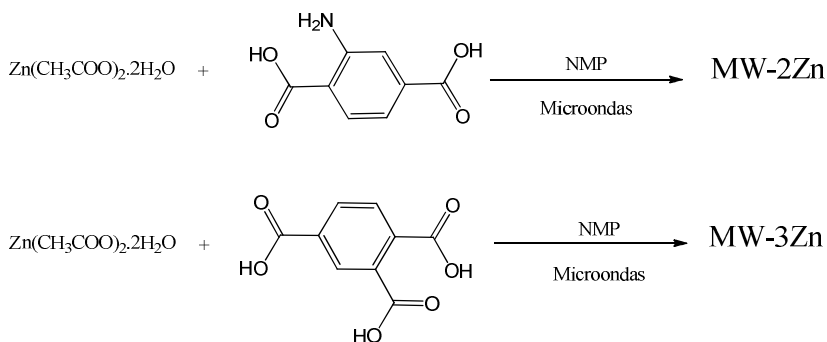


Figura 2.14 - Esquema de reacção dos MOFs MW-2Zn e MW-3Zn.

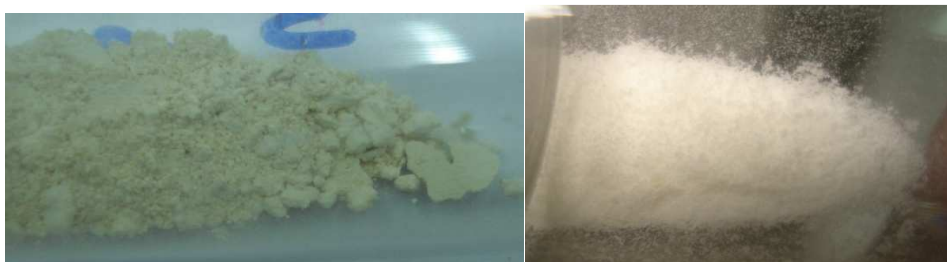


Figura 2.15 - Aspecto dos MOFs MW-2Zn (à esquerda) e MW-3Zn (à direita).

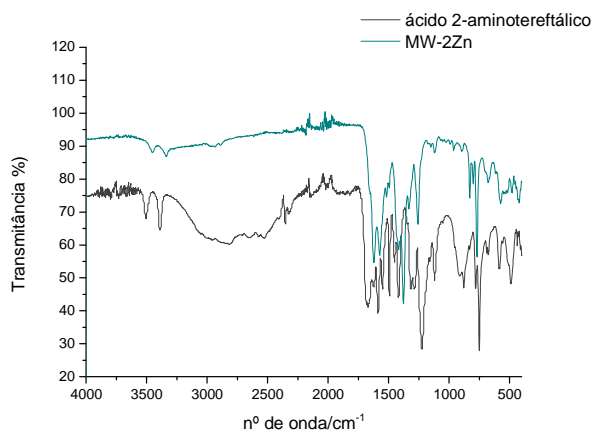


Figura 2.16 - Espectros de Infravermelho do MOF MW-2Zn e do ácido que lhes deu origem.

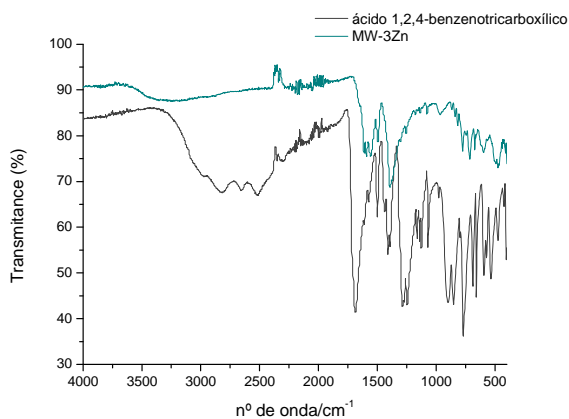


Figura 2.17 - Espectros de Infravermelho do MOF MW-3Zn e do ácido que lhes deu origem.

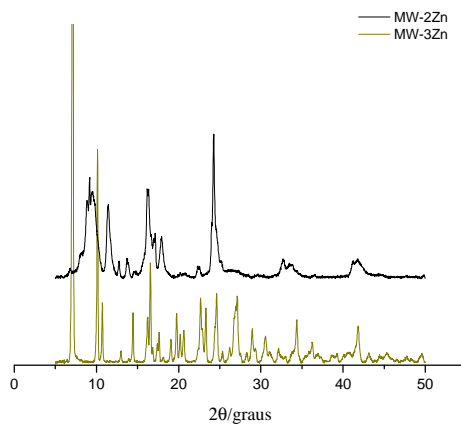


Figura 2.18 – Difractogramas de Raios-X dos MOFs, MW-2Zn e MW-3Zn.

Comparando a análise de BET (Figura 2.19 e Figura 2.20) dos três MOFs de zinco, pôde-se verificar que o MW-1Zn tem uma área superficial maior e o MW-2Zn, um diâmetro de poro maior, tendo o MW-3Zn um tamanho de poro bem mais pequeno, relativamente aos outros dois compostos (Tabela 2.4). Todos os poros se enquadram na gama dos compostos mesoporosos. Para o MW-2Zn e MW-3Zn, tal como nos anteriores, as isotérmicas de adsorção/desadsorção de N₂ mostraram que se está perante histereses do tipo IV, características deste tipo de compostos mesoporosos¹³⁸.

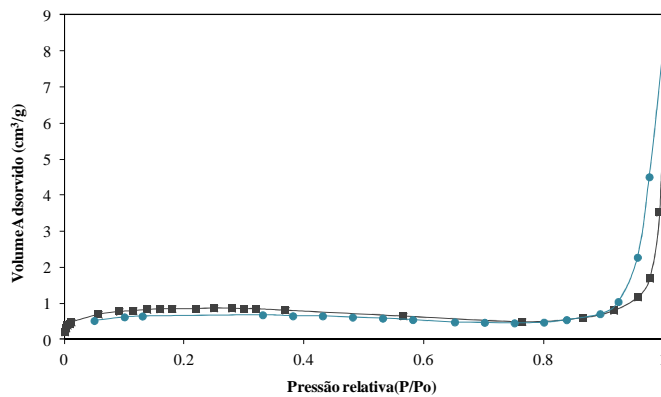


Figura 2.19 - Isotérmicas de adsorção/desadsorção de N₂ para o MW-2Zn (adsorção – cinzento, desadsorção – azul).

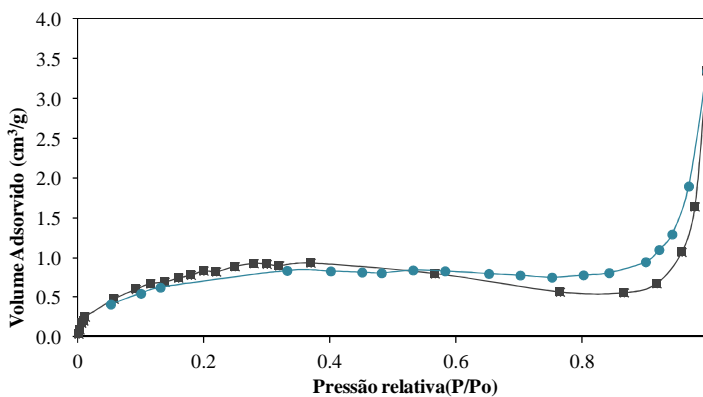
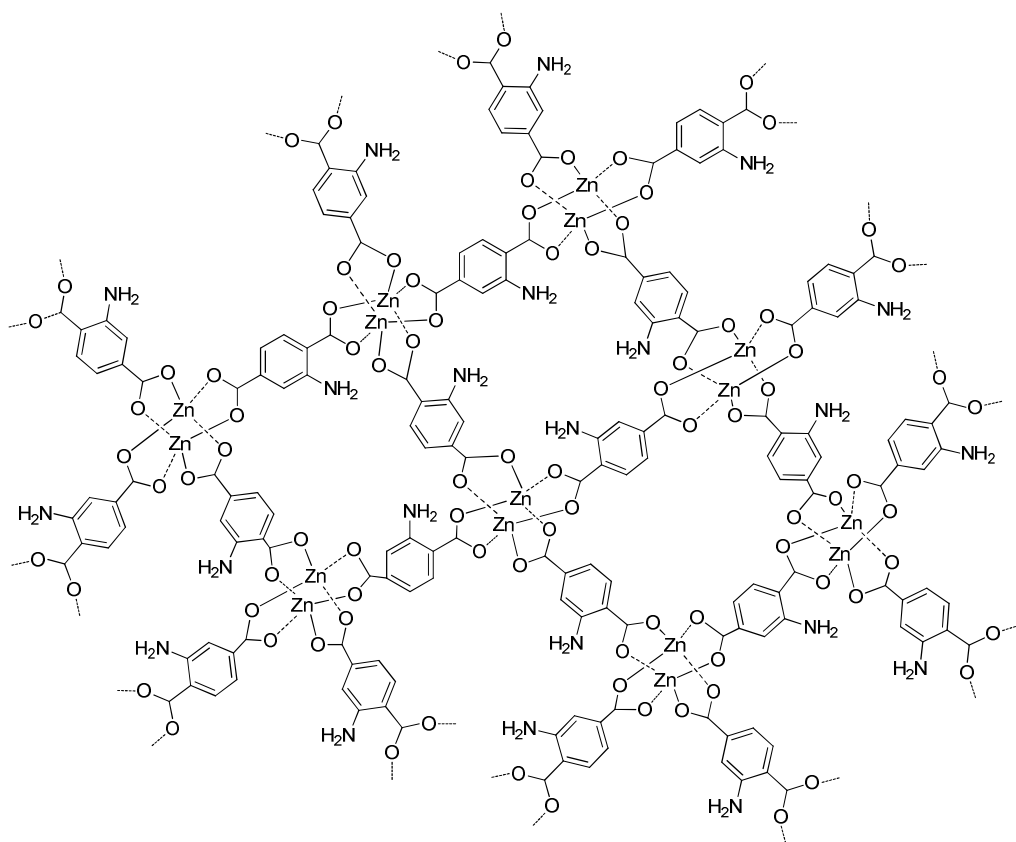


Figura 2.20 - Isotérmicas de adsorção/desadsorção de N₂ para o MW-3Zn (adsorção – cinzento, desadsorção – azul).

Tabela 2.4 - Dados da análise BET para os compostos MW-1Zn, MW-2Zn e MW-3Zn.

	Área Superficial (m ² /g)	Diâmetro de Poro (Å)
MW-1Zn	7,90	123,37
MW-2Zn	3,16	165,20
MW-3Zn	2,91	71,06

Todas estas informações podem ser explicadas com a estrutura dos MOFs. No caso do MW-2Zn (Figura 2.21 e Figura 2.22), pode-se propor a existência de três tipos de poros, dependendo da orientação do grupo amino.^{139, 140}

**Figura 2.21** - Estrutura proposta para o MW-2Zn.

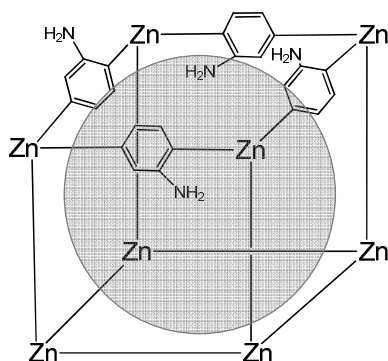


Figura 2.22 - Estrutura tridimensional proposta para o MW-2Zn, com visualização molecular de uma das faces (a bola cinzenta representa o volume livre do poro).

A primeira proposta consiste numa estrutura cúbica onde os quatro grupos amino podem estar orientados para dentro, a segunda consiste numa cavidade onde estão os quatro orientados para fora. A terceira proposta prevê que as cavidades possuam alguns grupos orientados para dentro e outros para fora (Figura 2.21). As diferentes orientações permitem que a gama de volume livre seja elevada ($57 - 384 \text{ \AA}^3$). Todas estas possibilidades estruturais conferem à molécula diferentes tamanhos de poro, o que se pode considerar uma mais-valia para uso em diferentes aplicações.

Relativamente ao MW-3Zn, as estruturas propostas mostram a possibilidade de existirem diferentes tamanhos de poros (Figura 2.23). Poderia pensar-se que, tal como acontece com o MW-2Zn, este teria um grupo ácido livre que poderia estar orientado para qualquer um dos poros do MOF. Contudo, o que acontece é que esse grupo ácido também se liga a um metal. O zinco, para além de poder estar coordenado com seis átomos de oxigénios, também pode estar coordenado apenas com quatro,¹³⁹ ficando estável. Assim, pode estar orientado de forma a criar estruturas com dois ou três tipos de poros (Figura 2.23).

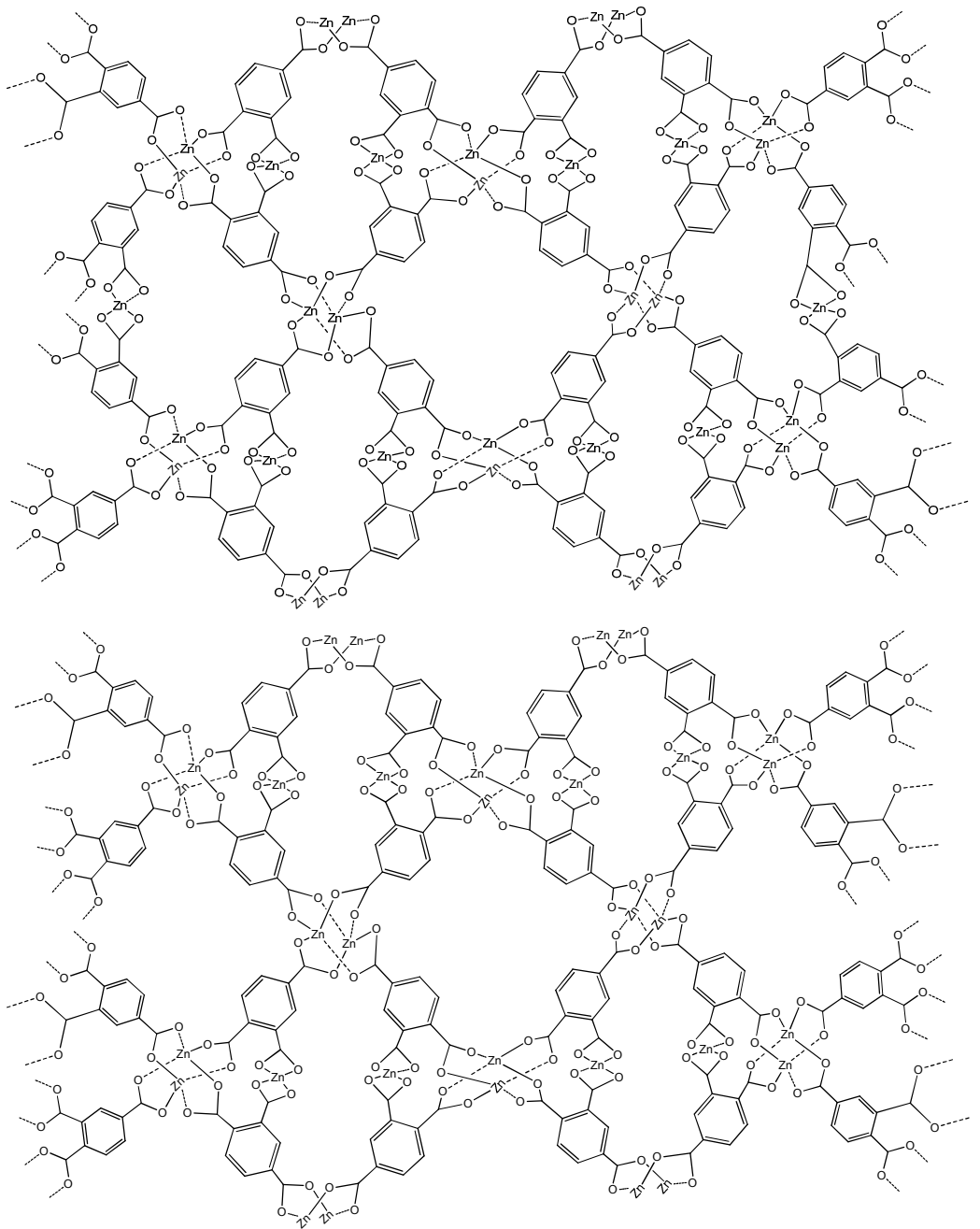


Figura 2.23 - Estrutura proposta para o MW-3Zn: em cima três tipos de poro e em baixo dois tipos de poro.

A coordenação do zinco com os ligandos ácidos pode originar uma estrutura tridimensional em forma de cubo (Figura 2.24), que proporciona a formação de diferentes tamanhos de poro o que lhes poderá conferir propriedades distintas. Tal como acontece com o MW-2Zn, as diferentes estruturas permitem ao MW-3Zn uma vasta gama de volumes livres (110 - 554 Å³).

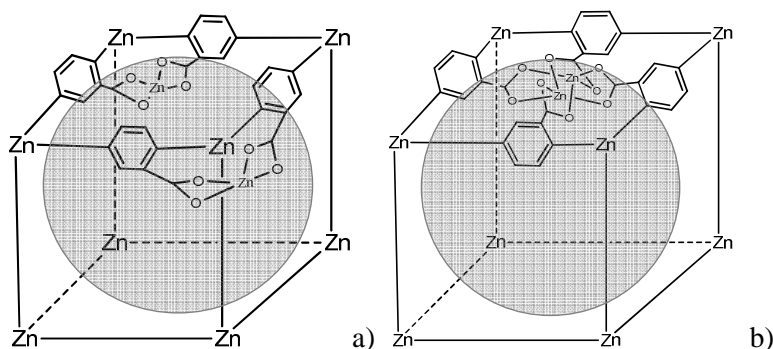


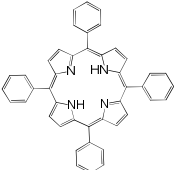
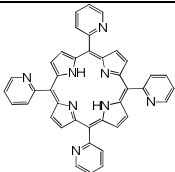
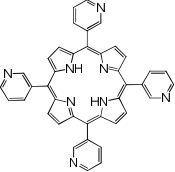
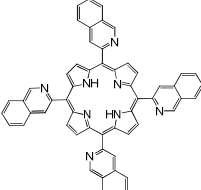
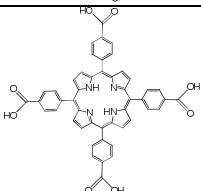
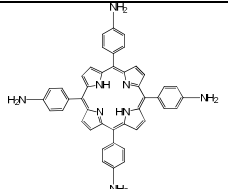
Figura 2.24 - Estruturas tridimensionais propostas para MW-3Zn, com visualização molecular de uma das faces e a representação das diferentes orientações (a bola cinzenta representa o volume livre do poro).

2.2. Síntese de macrociclos tetrapirrólicos

Tal como foi referido na secção 1.5.1, as porfirinas são compostos com elevadas aplicações. Uma vez que são compostos macromoleculares e a literatura não refere, até à data, nenhum estudo de porfirinas livres na captura de CO₂ gasoso, resolveu-se sintetizar alguns materiais cristalinos baseados em porfirinas, com base nos melhores grupos que interagem com o CO₂ (grupos carboxílico e amino). Para o trabalho em questão foram sintetizadas *meso* porfirinas seguindo os métodos de Rothmund¹⁴⁴ e Adler¹⁴⁵ para a síntese de porfirinas, usando ácido propiónico e anidrido acético como solventes. No caso da 5,10,15,20-tetraquis-(2-piridil)-porfirina e da 5,10,15,20-tetraquis-(3-piridil)-porfirina, a sua síntese teve uma

ligeira alteração porque, em vez do ácido propiónico e anidrido acético, foi usado ácido acético glacial.¹⁴⁶ Todas as porfirinas foram obtidas com elevado grau de pureza (Tabela 2.5).

Tabela 2.5 – Representação das estruturas das porfirinas sintetizadas.

Porfirina	Estrutura	Rendimentos (%) [*]
TPP		19,7
2-PyP		8,1
3-PyP		11,7
TQP		3,2
TCPP		33,4
T(NH ₂)PP		70,9 ^{**}

* - Calculado com base no aldeído utilizado na síntese

** - Síntese a partir da 5,10,15,20-tetraquis-(4-nitrofenil)-porfirina.

As porfirinas foram escolhidas de forma a abranger os diferentes grupos que melhor coordenam o CO₂ gasoso, para uma melhor captura deste. Foram sintetizadas porfirinas contendo átomos de azoto (amino, piridil e quinolina) e uma com um grupo ácido. Como referência para os nossos estudos de adsorção de CO₂, foi sintetizada a 5,10,15,20-tetraquis-(fenil)-porfirina (porque não contém qualquer grupo que possa interagir com o CO₂). Todas as porfirinas sintetizadas são já conhecidas, com a exceção da 5,10,15,20-tetraquis-(quinolina-2-il)-porfirina, (TQP), uma porfirina nova, sintetizada pela primeira vez, e cuja estrutura foi resolvida pelo nosso grupo.¹⁴⁷

A porfirina TQP foi caracterizada por HPLC-MS, onde a presença de um único pico cromatográfico evidencia o elevado grau de pureza da porfirina em estudo (Figura 2.25). A identidade da porfirina foi confirmada por espectrometria de massa (Figura 2.26) verificando-se a presença do ião molecular (M⁺), correspondente a uma razão m/z igual a 819,8.

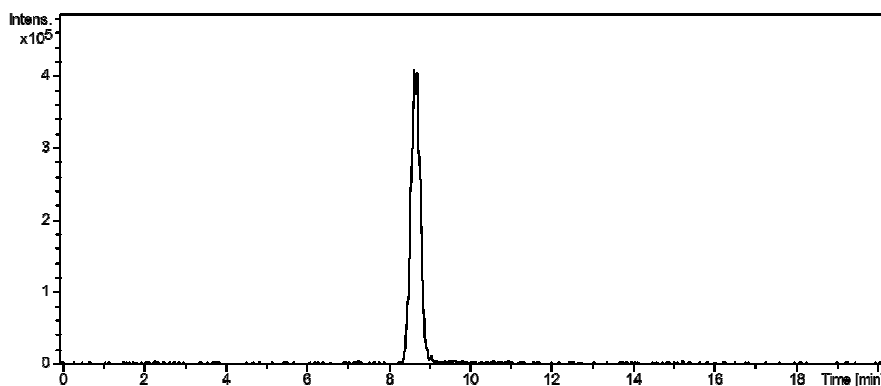


Figura 2.25 - Cromatograma da 5,10,15,20-tetraquis-(quinolina-2-il)-porfirina.

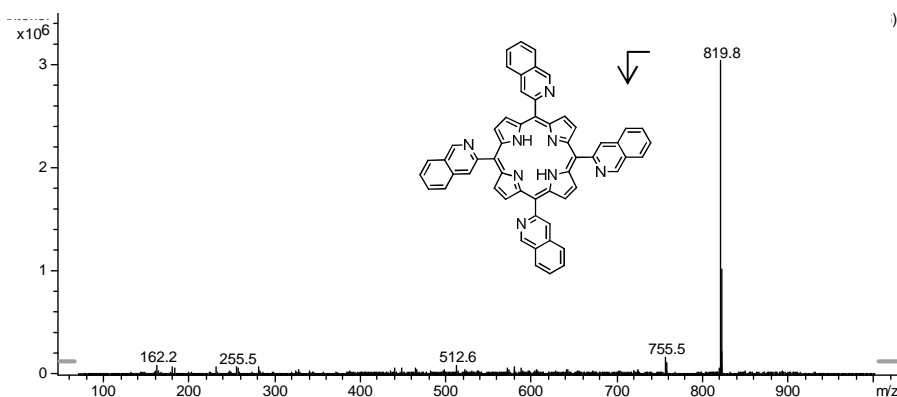


Figura 2.26 - Espectro de massa da 5,10,15,20-tetraquis-(quinolina-2-il)-porfirina, no tempo de retenção 8,72 minutos, evidenciando a massa do ião molecular $[M]^+$.

A análise sequencial (MS^n) foi de grande relevância na elucidação da estrutura molecular e confirmação da identidade do composto em análise. Esta técnica tira partido da existência de equipamentos multi-sector, nos quais os iões são fragmentados e subsequentemente analisados. Assim sendo, após a ionização do composto alvo e selecção do ião precursor, efectua-se a sua dissociação, na câmara de colisão, por impacto com os átomos de um gás. Os iões resultantes deste processo, usualmente designados iões produto ou fragmentos, são posteriormente analisados ¹⁴⁸.

A fragmentação do ião molecular $[M]^+$ com m/z 819,9, representado pelo losango azul no espectro (Figura 2.27), resulta na formação de um fragmento de m/z 691,1, que corresponde à perda de um grupo substituinte. Por sua vez, a fragmentação do ião m/z 690,1 está na origem do ião m/z 562,3 (Figura 2.28), compatível com a perda de dois grupos substituintes. As fragmentações encontram-se representadas a vermelho na estrutura do composto.

Estas observações são congruentes com o facto de as ligações estabelecidas entre o macrociclo porfirínico e os grupos substituintes serem mais lábeis e facilmente fragmentáveis. Em contraste, o macrociclo tetrapirrólico aromático é muito estável e pouco propenso à fragmentação.

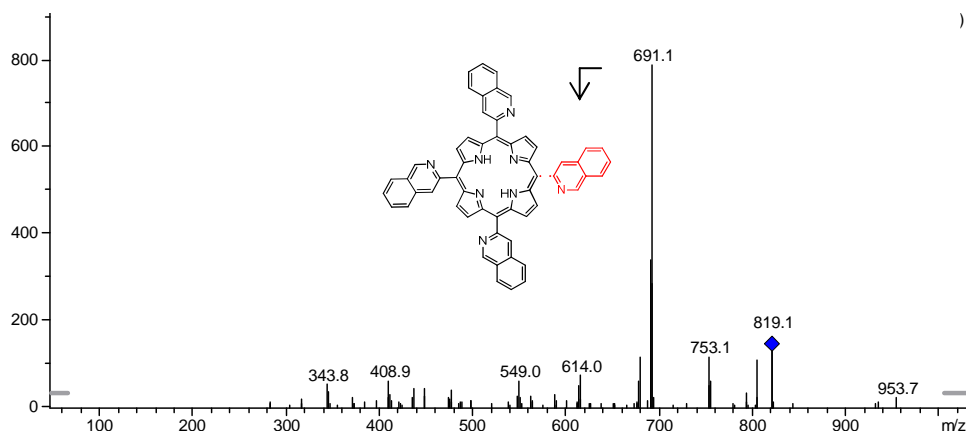


Figura 2.27 - Espectro de fragmentação MS^2 da 5,10,15,20-tetraquis-(quinolina-2-il)-porfirina.

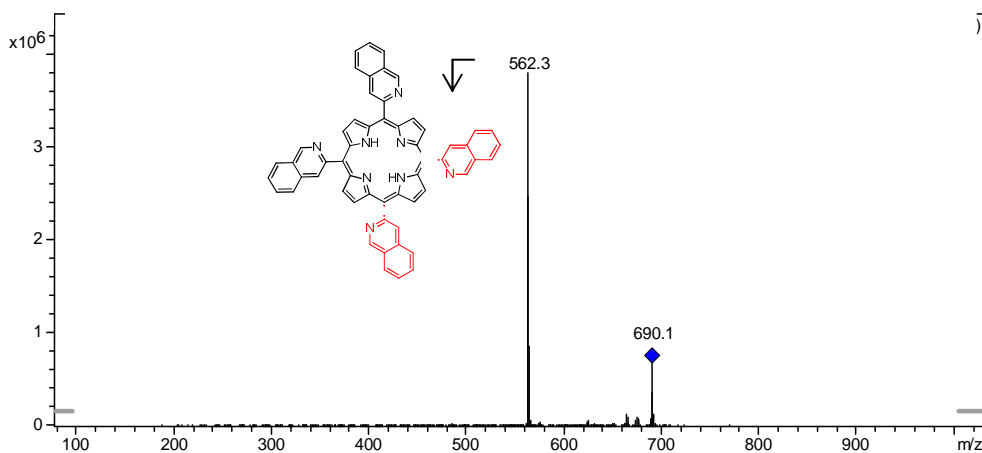


Figura 2.28 - Espectro de fragmentação MS^3 da 5,10,15,20-tetraquis-(quinolina-2-il)-porfirina.

A análise do espectro de RMN de próton (1H -RMN) da TQP apresenta os desvios químicos característicos das porfirinas (Figura 2.29). A δ -2,58 ppm encontram-se os prótons do centro do anel do macrociclo e a δ 8,88 ppm os prótons β -pirrólicos. A TQP é uma porfirina simétrica, sendo os quatro grupos quinolilo equivalentes. Os prótons do grupo quinolilo apresentam seis picos distintos, sendo dois tripletos (t) e quatro dupletos (d). Os tripletos resultam do acoplamento do próton H_5 com os prótons

H₆ e H₄ e do acoplamento do próton H₄ com os prótons H₃ e H₅. Os dupletos resultam dos prótons H₁, H₂, H₃ e H₆ (Figura 2.30).

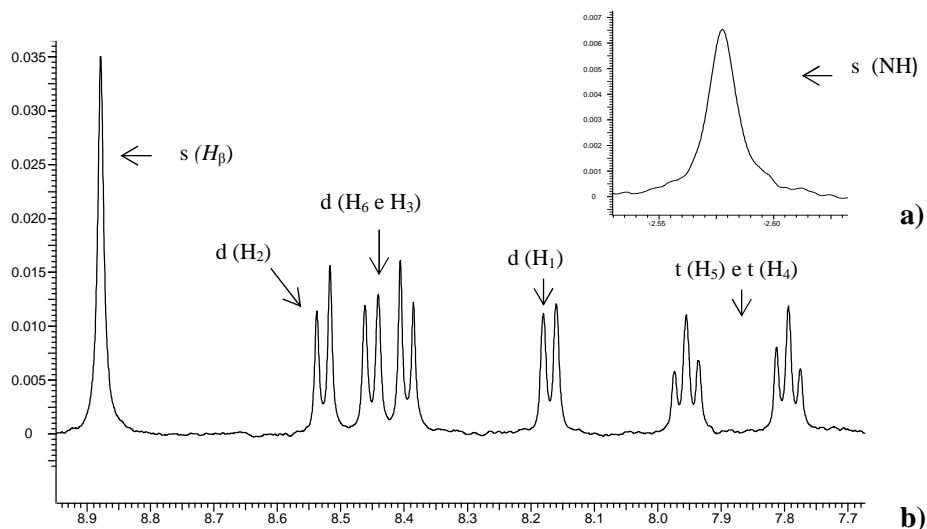


Figura 2.29 - Espectro de ¹H-RMN da TQP em CDCl₃, evidenciando os detalhes da a) região aromática, b) e da região NH.

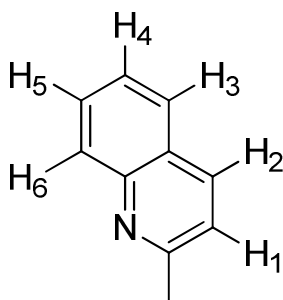


Figura 2.30 - Grupo quinolilo evidenciando os diferentes prótons.

A análise de cristalografia de Raios-X permitiu resolver a estrutura da TQP (Figura 2.31). A TQP foi identificada por difracção de Raios-X como sendo o composto de fórmula C₅₆H₃₄N₈, pertencente ao grupo espacial P2₁/c, confirmando a sua identidade como o composto pretendido. A estrutura do macrociclo é

praticamente planar e nenhum átomo se afasta do centro mais do que 0,07 (3) Å e o anel aromático da quinolina faz um ângulo de cerca de 60,40 (2) ° e 75,62 (12) ° com o plano central.

Esta conformação permite uma interacção fraca C15-H15... π^i : x-1, y-1, z, com uma distância entre o carbono e a nuvem electrónica de π de cerca de 3,685 (6)Å. A célula unitária contém espaços vazios acessíveis que correspondem a 18,4% do volume total da célula.

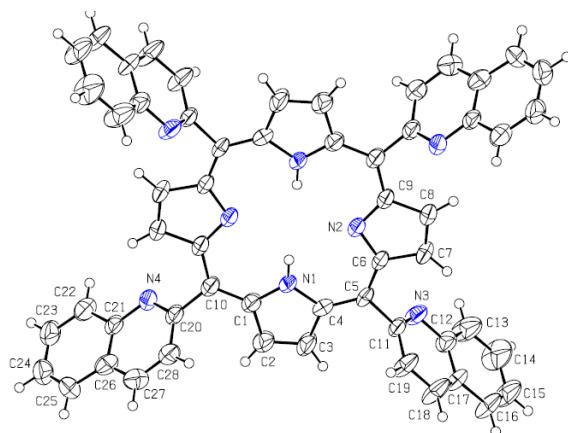


Figura 2.31 - Representação ORTEP da TQP com os átomos identificados.

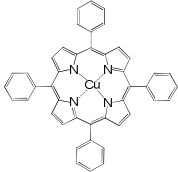
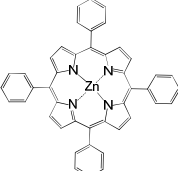
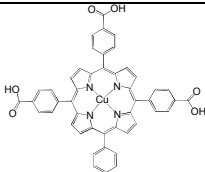
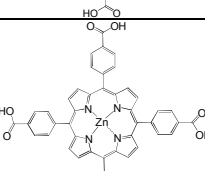
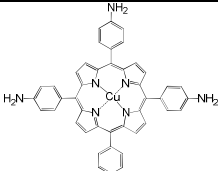
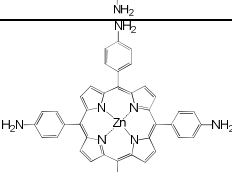
Tabela 2.6 - Dados cristalográficos da TQP.¹⁴⁷

Fórmula $C_{56}H_{34}N_8$	$a = 6,7187 (3) \text{ \AA}$
Massa Molecular = 818,91	$b = 13,4101 (7) \text{ \AA}$
Sistema cristalino monoclinico	$c = 26,0880 (15) \text{ \AA}$
Grupo espacial $P2_1/c$	$\alpha = 90^\circ$
$V = 2348,5 (2) \text{ \AA}^3$	$\beta = 92,377 (3)^\circ$
$Z = 2$	$\gamma = 90^\circ$

Para a síntese dos complexos, foram usadas as porfirinas TPP, TCPP e T(NH₂)PP e como metais o zinco (II) e o cobre (II) (Tabela 2.7), complexos já conhecidos na literatura. A escolha recaiu nestes compostos, pois queria-se estudar o efeito do metal numa porfirina ácida, básica e neutra. Os complexos foram

obtidos com elevado grau de pureza, tendo sido todos os compostos analisados por HPLC-MS e infravermelho, revelando correspondência com os produtos pretendidos.

Tabela 2.7 - Representação das estruturas dos complexos porfirínicos sintetizadas.

Porfirina	Estrutura	Rendimento (%) [*]
TPP(Cu)		83,3
TPP(Zn)		70,7
TCP(Cu)		22,3
TCP(Zn)		43,9
T(NH ₂)PP(Cu)		90,8
T(NH ₂)PP(Zn)		62,7

*- Calculado a partir da porfirina inicial.

A análise de difração de Raios-X de pó das porfirinas e dos complexos porfirínicos sintetizados revelam cristalinidade destes materiais (Figura 2.32 a Figura 2.35).

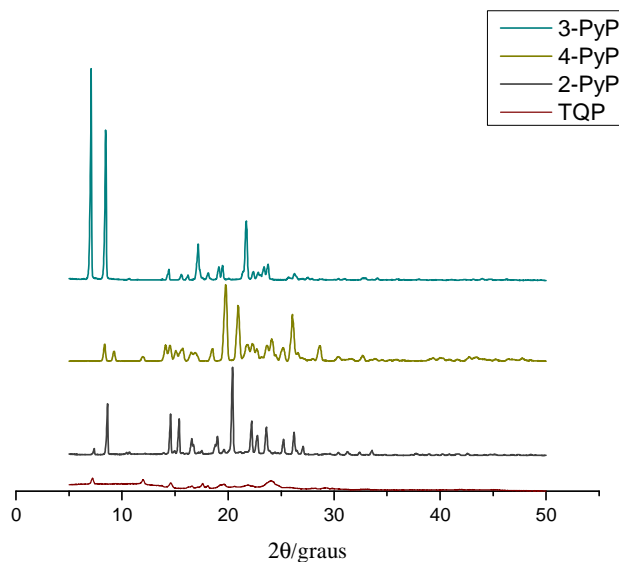


Figura 2.32 – Difractogramas de Raios-X da TQP, 2-PyP, 3-PyP e 4-PyP.

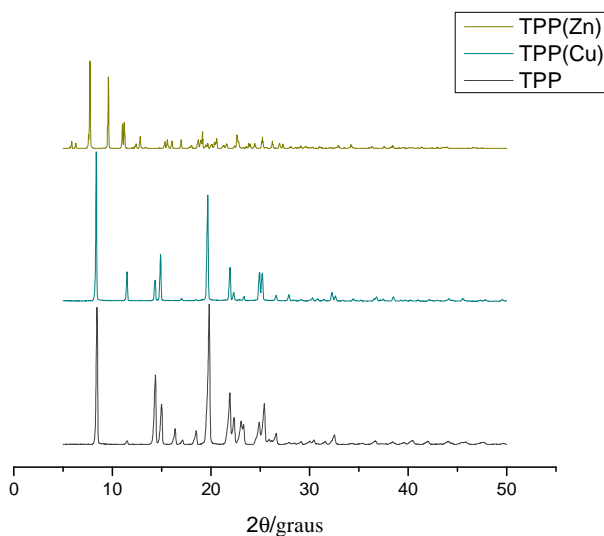


Figura 2.33 - Difractogramas de Raios-X da TPP, TPP(Cu) e TPP(Zn).

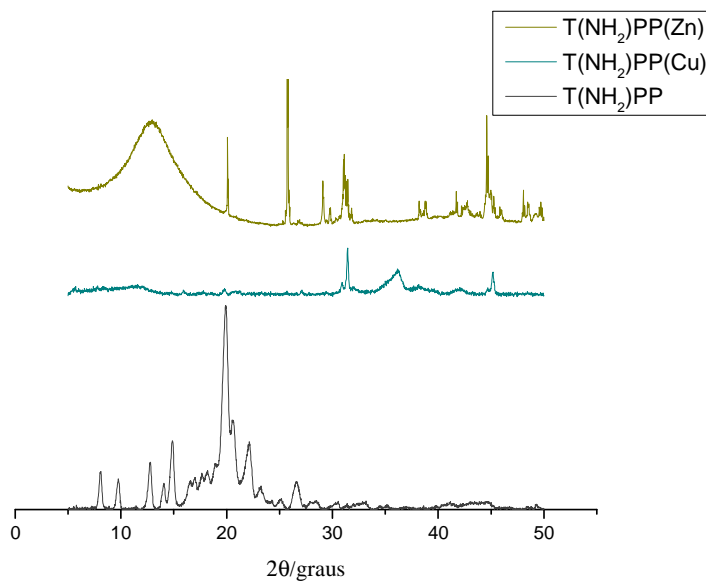


Figura 2.34 - Difractogramas de Raios-X da T(NH₂)PP, T(NH₂)PP(Cu) e T(NH₂)PP(Zn).

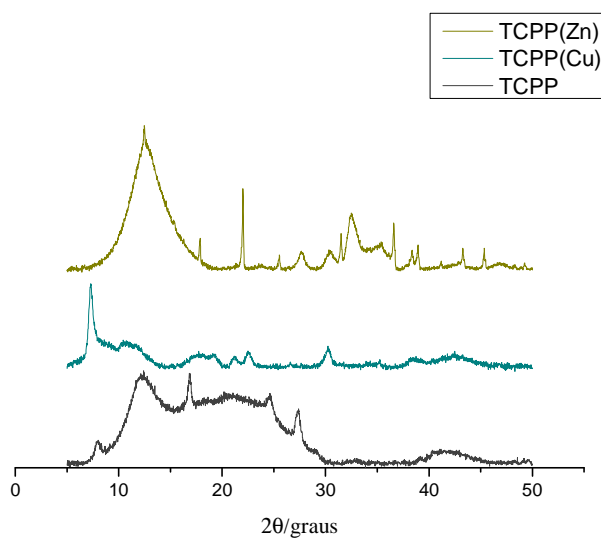


Figura 2.35 - Difractogramas de Raios-X da TCPP, TCPP(Cu) e TCPP(Zn).

3. Preparação das amostras de compostos naturais

Tal como foi visto no primeiro capítulo, tanto a Moringa como o Biochar são compostos naturais com grandes potencialidades de aplicação em diversas áreas, desde a medicina às tecnologias de valorização ambiental. No presente trabalho, ambos os recursos naturais que foram utilizados nos estudos de adsorção/desadsorção de CO₂ foram previamente preparados. Por conseguinte, a casca de sementes de Moringa e o Biochar foram sujeitos a uma série de tratamentos, de forma a serem obtidas as amostras apropriadas para os referidos estudos.

3.1. Moringa

No caso da Moringa, foi usada a casca das suas sementes colhidas no Brasil, na zona de Anápolis. As cascas foram separadas dos frutos, presos ainda no pé, e foram lavadas com água corrente, para retirar quaisquer resíduos de terra ou outras poeiras que pudessem conter. De seguida, foram colocadas numa estufa, a cerca de 40 °C, durante 24 horas (tempo regulado consoante a quantidade de humidade existente nas cascas). Depois de retiradas, foram trituradas num moinho de facas e, posteriormente, peneiradas, obtendo-se assim a farinha de Moringa utilizada nos nossos estudos (Figura 3.1).

Por forma a conhecer o tamanho das partículas presentes na farinha obtida, procedeu-se à sua caracterização através da técnica de difracção de laser.

Sucintamente, esta técnica mede as distribuições de tamanho das partículas por medição da variação angular da intensidade da luz difundida à medida que um feixe de laser interage com as partículas dispersas da amostra.



Figura 3.1 - Aspecto da casca da Moringa moída.

A farinha, após peneirada num peneiro de porosidade 710 μm foi dispersa em água desionizada e agitada durante 5 minutos. De seguida, levou-se a um banho de ultra-sons durante 60 segundos com uma agitação de 2500 rpm, com o objectivo de desaglomerar as partículas. Por fim, procedeu-se à análise.

A Figura 3.2 apresenta uma curva de distribuição do tamanho das partículas presentes na amostra de farinha de casca de Moringa (foram feitos 5 varrimentos). Pela análise do gráfico, observa-se uma banda bastante intensa e pouco definida, que engloba uma larga gama de tamanhos, estando o seu máximo localizado a, aproximadamente, 350 μm . Verifica-se também a presença de uma pequena banda para valores mais pequenos de tamanho. O facto de existirem uma banda muito larga e outra mais estreita poderá significar a presença de duas bandas camufladas. Esta técnica de análise permitiu ainda estimar a área de superfície do composto, tendo-se obtido o valor de cerca de 0,0648 m^2/g .

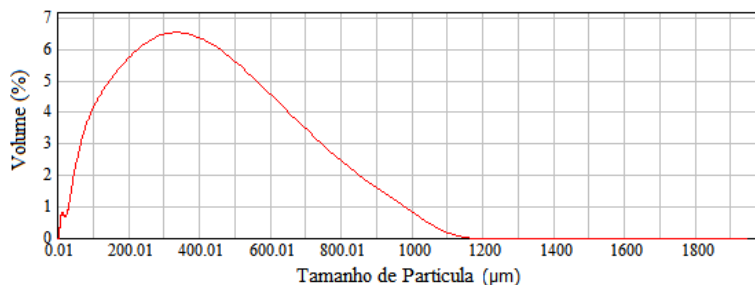


Figura 3.2 - Diagrama de distribuição dos tamanhos das partículas da Moringa.

3.2. Biochar

O Biochar, como já foi referido na secção 1.4.1, é resultado da decomposição de matéria orgânica. As amostras estudadas provieram de biomassas de Pinheiro (P) e Choupo (C), fornecidas sob a forma de lascas, pelo grupo GUASCOR Jundiz (Álava) e são uma mistura de pinheiro *Pinus radiata (insignis)* e de pinheiro de plantações próximas de zonas marítimas. As lascas de Choupo (*Populus nigra*) vieram de Guarnica Plywood (Fuen mayor, La Rioja).

As amostras foram sujeitas a tratamentos diferentes, nomeadamente pirólise lenta (L) e rápida (R). As pirólises lentas foram realizadas na Universidade de Leon, Espanha, pelo grupo de Engenharia Química e Ambiental. Este tratamento foi feito a temperaturas de 500-550 °C, durante 15 minutos. As amostras tratadas por pirólise rápida foram obtidas da fábrica IKERLAN em Mondragón, Espanha. Neste caso, foi usada para o Pinheiro uma temperatura de 430-510 °C e para o Choupo de 440-480 °C, durante 2 segundos.

Todas as amostras de biomassa foram colhidas no Outono/Inverno de 2010 e guardadas em recipientes fechados até Abril de 2011.

A observação visual das amostras de Biochar permitiu verificar que o Biochar, proveniente do tratamento por pirólise lenta, apresenta aglomerados que o fazem ter partículas grandes e algumas limalhas mais pequenas, enquanto que, no

caso do tratamento por pirólise rápida, o Biochar apresenta limalhas mais finas (Figura 3.3).

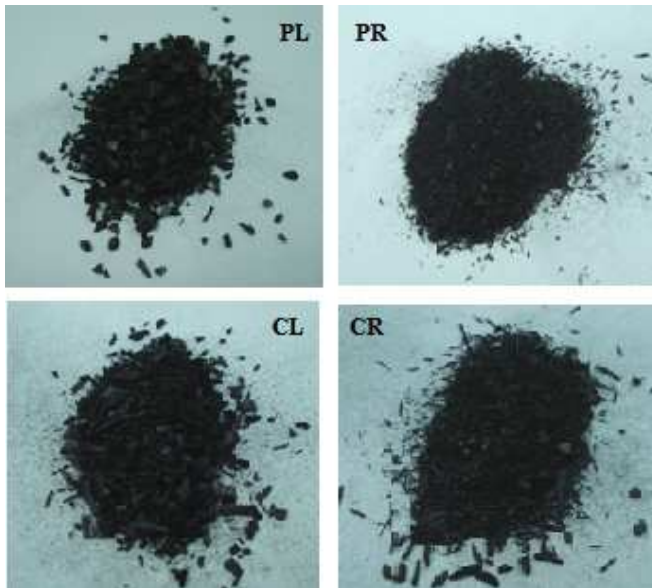


Figura 3.3 - Aspecto dos diferentes Biochar usados: PL- Pinheiro de pirólise lenta, PR-Pinheiro de pirólise rápida, CL-Choupo de pirólise lenta, CR- Choupo de pirólise rápida.

Tal como para a farinha de Moringa, procedeu-se à análise das amostras de Biochar por difração de laser. Primeiramente, peneirou-se com um peneiro de porosidade 710 μm as amostras para eliminar as partículas maiores. Depois, dispersaram-se as partículas em água desionizada, agitou-se durante cerca de 5 minutos e foram levadas ultra-sons por 60 segundos com agitação de 2500 rpm. Após este procedimento, prosseguiu-se para a análise de cada uma das amostras.

As Figura 3.4 e Figura 3.5 apresentam os gráficos de distribuição do tamanho de partículas, obtidos para as quatro amostras de Biochar (para cada amostra foram feitos 5 varrimentos). Numa primeira análise, observa-se uma clara distribuição bimodal no caso de PL, enquanto que, nos restantes casos, pode-se ter, à semelhança da Moringa, uma distribuição bimodal camuflada.

Se se compararem distribuições de tamanhos de partículas dos dois tipos de Biochar de Pinheiro (PL e PR), verifica-se que, em ambos os casos, se observa uma

banda larga centrada aproximadamente a 450 μm , sendo que, no caso de PL, existe também uma outra banda bem definida, para tamanhos menores, centrada a aproximadamente 50 μm e correspondente a um volume mais elevado. No caso de PR, para a gama de partículas mais pequena, nota-se apenas um ombro na banda mais larga e um pequeno pico, e para tamanhos maiores a banda apresenta uma cauda. Estas observações levaram a ponderar a existência de uma segunda banda camuflada.

Ao ser analisada a distribuição do tamanho de partículas para o Biochar de Choupo, verifica-se que o CL tem duas pequenas bandas para gamas de partículas mais pequenas, enquanto que o CR apenas apresenta apenas uma banda para tamanhos de partículas pequenas. O CL tem bandas mais bem definidas e não apresenta uma cauda para tamanhos de partículas superiores, cauda esta que se verifica no CR e que se poderá traduzir numa banda para tamanhos grandes de partículas que está camuflada.

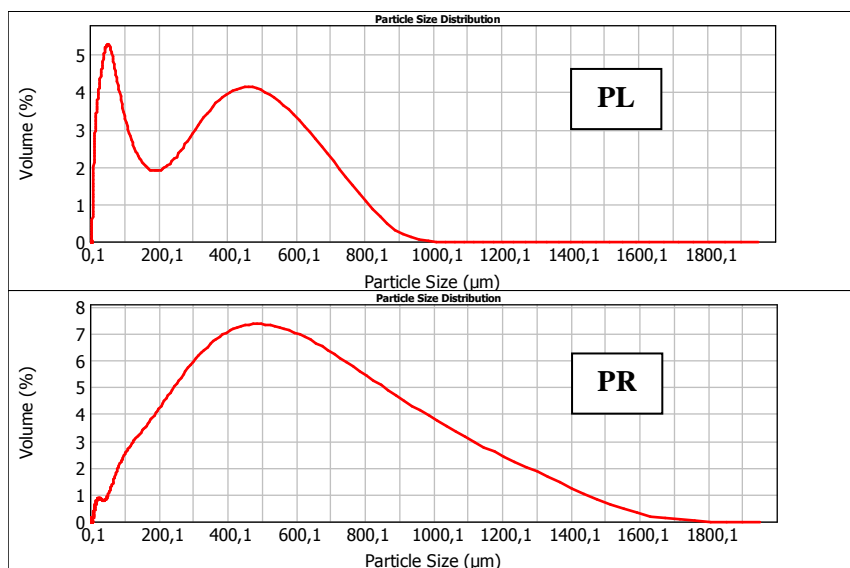


Figura 3.4 - Diagrama de distribuição dos tamanhos das partículas para os Biochar de Pinheiro.

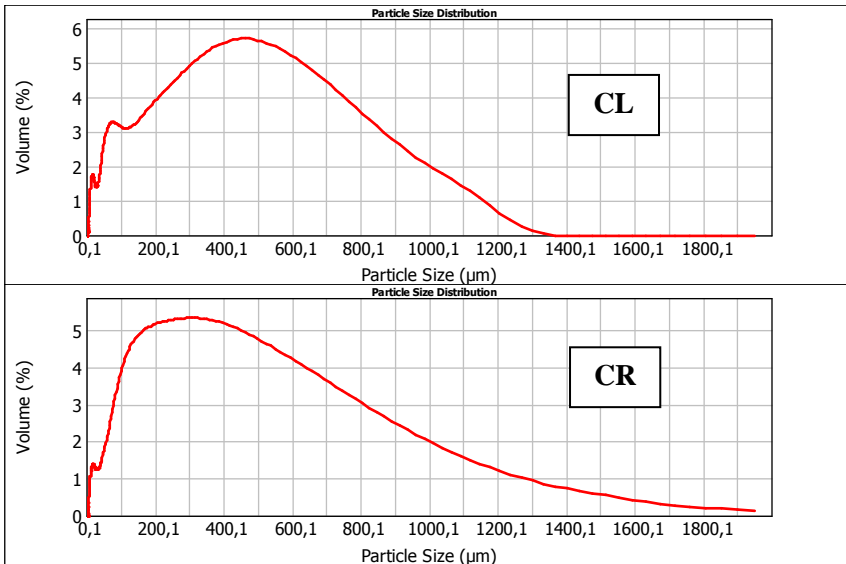


Figura 3.5 - Diagrama de distribuição dos tamanhos das partículas para os Biochar de Choupo.

Outro dado relevante é a área de superfície estimada para as diferentes amostras de Biochar onde se verifica que a pirólise rápida produz granulados, cujas partículas apresentam menor área de superfície (Tabela 3.1). Essa diferença de área de superfície é mais evidente no caso do Biochar de Pinheiro do que no de Choupo. Estes dados, apesar de serem estimados e partindo do princípio de que as partículas de Biochar são esferas, traduzem o que a literatura fomenta sobre as diferentes pirólises: a pirólise lenta produz partículas com maior área de superfície.¹⁴⁹

Tabela 3.1 – Área superficial dos compostos de Biochar.

Biochar	Área de superfície (m ² /g)
PL	0,141
PR	0,0561
CL	0,113
CR	0,106

Da análise das imagens de SEM podemos verificar que a pirólise lenta produz um material com partículas de tamanhos maiores e poros mais definidos (Figura 3.6 a Figura 3.9).

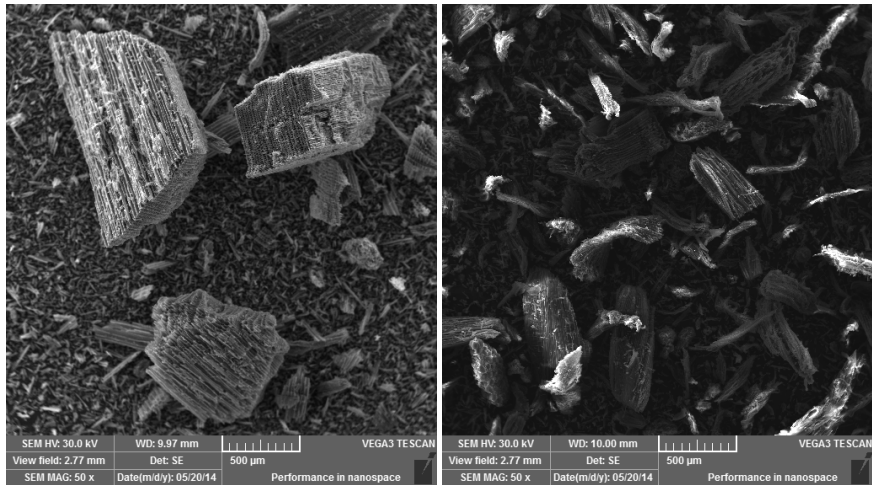


Figura 3.6 - SEM de PL (à esquerda) e de PR (à direita), ampliado 50x.

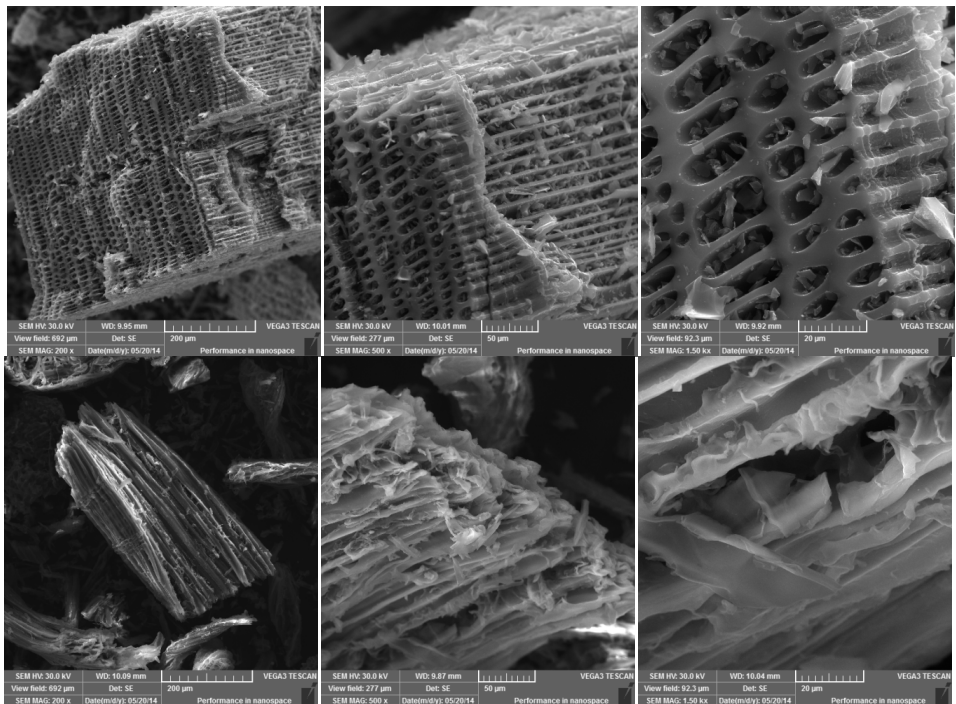


Figura 3.7 – Ampliações de SEM para PL (em cima) e PR (em baixo). Da esquerda para a direita ampliação 200x, 500x e 1500x.

3. Preparação de compostos naturais

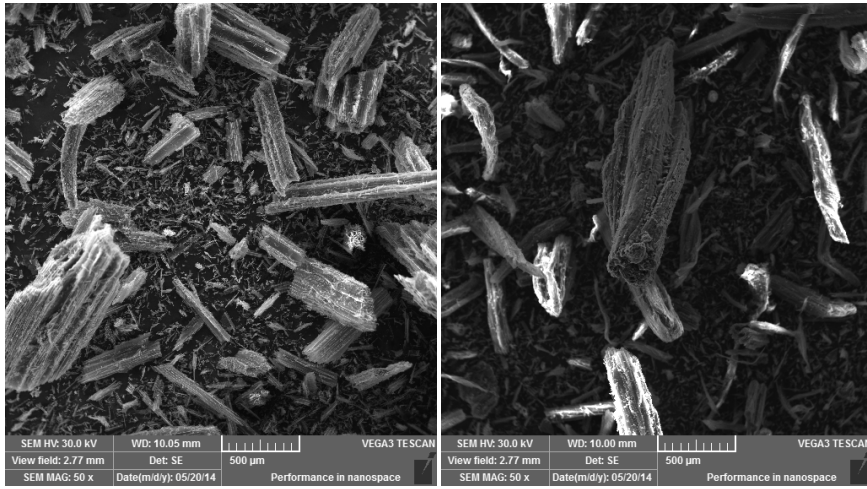


Figura 3.8 – SEM de CL (à esquerda) e de CR (à direita), ampliado 50x.

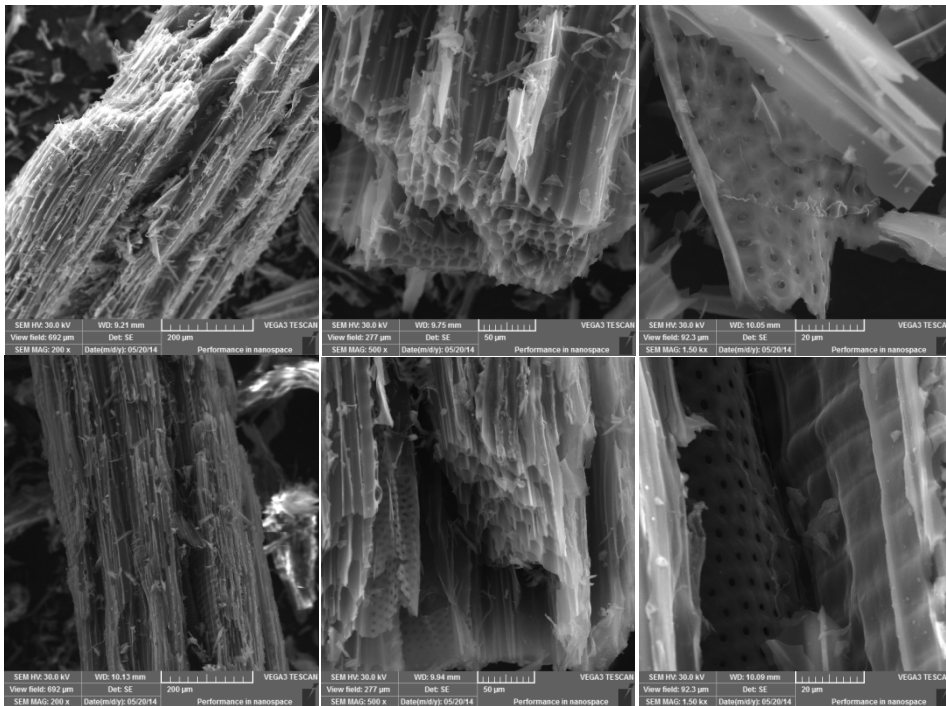


Figura 3.9 - Ampliações de SEM para CL (em cima) e CR (em baixo). Da esquerda para a direita ampliação 200x, 500x e 1500x.

3.3. Conclusão

Os compostos naturais, provenientes de Moringa e de biomassa de Pinheiro e Choupo, foram sujeitos a determinados tratamentos, de forma a obtermos uma farinha de casca de semente de Moringa, dois granulados de Biochar de Pinheiro e Choupo sujeitos a pirólise lenta e dois granulados de Biochar de Pinheiro e Choupo sujeitos a pirólise rápida.

As amostras, depois de tratadas, foram analisadas por difração de laser para se conhecer o tamanho das partículas que as constituem e estimar a sua área de superfície. Estas amostras foram posteriormente usadas no estudo de adsorção/desadsorção de dióxido de carbono apresentado no capítulo 5.

4. Estudos de adsorção de CO₂

Para a análise de adsorção de CO₂, foi usado um sistema volumétrico, do tipo Sievert, montado no Departamento de Física da Universidade de Coimbra (Figura 4.1).



Figura 4.1 - Sistema volumétrico para adsorção de CO₂ onde podemos ver, na fotografia do lado esquerdo, as válvulas de operação do sistema e câmara onde fica introduzida a amostra e, na fotografia do lado direito, os aparelhos que auxiliam as medidas.

Para derivar as quantidades adsorvidas dos dados de pressão e temperatura, foi usada a equação de estado de Benedict-Webb-Rubin ¹⁵⁰, uma vez que para este estudo a equação dos gases perfeitos não se ajusta a um *software* desenvolvido para incluir correcções de calibração do transdutor de pressão e pequenas variações de temperatura.

O funcionamento do sistema é relativamente simples. Consiste basicamente na contagem do número de moles de CO₂, inicialmente num volume conhecido constituído pelas tubagens entre as válvulas, designado por volume de referência, Vref (Figura 4.2). Segue-se uma expansão do gás do volume de referência para a câmara também de volume conhecido, onde está a amostra, que estava a uma pressão conhecida, o vazio da primeira experiência. Após um intervalo de tempo definido pela cinética de carga da amostra, é esperado que a amostra adsorva algum CO₂, a pressão estabiliza num determinado valor, e a diferença entre o valor esperado para a relação de volumes e o valor final de pressão define a variação do número de moles adsorvidas pela amostra. O processo é realizado a temperatura constante, à temperatura ambiente no caso deste trabalho. Num processo inverso, poderá avaliar-se a quantidade de CO₂ que sai da amostra pela medida do aumento de pressão num volume conhecido quando, por exemplo, se baixa a pressão abaixo da pressão de equilíbrio anterior.

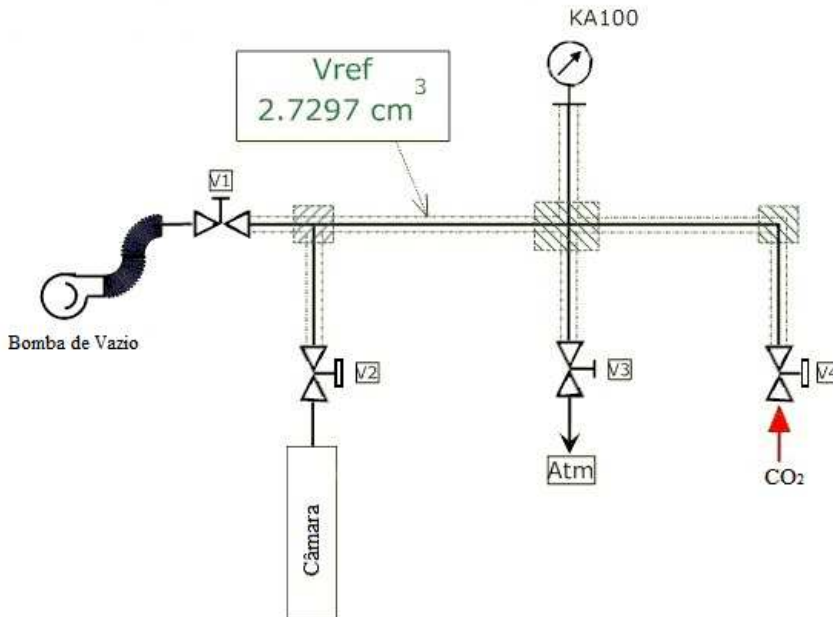


Figura 4.2 - Esquema representativo do equipamento de adsorção de CO₂.

Para dar início ao processo, a amostra é preparada pesando uma certa quantidade de composto, o tubo de quartzo e a lã de quartzo que vai ser usada. A lã de quartzo é usada como filtro à passagem de gás em estudo, evitando a aspiração da amostra em pó aquando da diminuição abrupta da pressão. Esse conjunto é depois introduzido na câmara (Figura 4.3) que é fechada e ligada ao sistema, como se pode ver na Figura 4.1. É feito um aquecimento em vazio dinâmico de 1h, a 120°C com o intuito de cobrir as temperaturas de ebulição dos solventes usados nas sínteses dos compostos a estudar. Assim, será feita uma limpeza de moléculas de gases/solvente de todos os poros dos compostos a estudar. De seguida, é determinado o volume livre da câmara, por expansão de hélio, posteriormente tratado pelo *software* GS2013 (*Gas Sorption 2013*)¹⁵¹ desenvolvido no laboratório. O hélio é usado, porque se pressupõe que este gás tem uma adsorção desprezável quer nos elementos neutros (paredes das câmaras e vidros), quer na própria amostra.



Figura 4.3 - Câmara onde é inserida a amostra com as respectivas peças.

Para o funcionamento normal de cargas e descargas de CO₂ na amostra, só interessa considerar o sistema (volume de referência + câmara da amostra) e as válvulas: a válvula de vazío, **1**, a válvula de enchimento (pressurização), **4**, e a válvula **3** quando é necessário despressurizar a tubagem quando a pressão é superior à atmosférica, sendo que neste caso o gás em excesso é libertado para a atmosfera através de uma mangueira.

Consideremos, de início, as operações de carga, onde temos uma amostra (em pó num tubo de quartzo) na câmara. Para a sequência de carga, começa-se, inicialmente, por fazer vazío no sistema (volume de referência + câmara da amostra), pela válvula **1**, aberta juntamente com a **2**, mantendo todas as restantes fechadas. Fecha-se **1** e **2**, e assim, temos vazío no volume de referência e na câmara, agora isolada. De seguida, abre-se **4** para encher o volume de referência de CO₂, até à pressão desejada, monitorizada pelo transdutor de pressão que, no diagrama tem o código KA100. Fecha-se **4** e anota-se o valor da pressão em Vref, P_{it} (Pressão inicial na tubagem) e expande-se o gás pressurizado de Vref para a câmara abrindo **2**. A pressão do gás, após a expansão e equilíbrio térmico e de pressões, é P_{fl} , pressão medida no caso de não haver adsorção, embora nunca medida, dado que a amostra adsorve imediatamente CO₂, se tiver cinéticas de carga rápidas. No caso de cinéticas lentas, a amostra vai adsorvendo CO₂ segundo uma cinética de carga e confirma-se por uma diminuição do valor lido da pressão, por KA100. Aguarda-se pela pressão final, estabilizada, fecha-se **2** e anota-se o valor P_{f2} (Pressão final em Vref após estabilizar). P_{f2} é, também, a pressão na câmara e, igualmente, o valor de P_{ic} (Pressão inicial da câmara, na próxima sequência). O processo reinicia-se a partir da abertura da válvula **4**, e assim vai-se aumentando a pressão na câmara e tirando os valores de pressão, P_{it} , P_{fl} , P_{f2} e P_{ic} . Os dados são depois tratados com o *software* GS2013.

Desde o ponto de abertura da válvula **4** para encher o volume de referência de CO₂ (até à pressão desejada), até ao reiniciar do processo, inicialmente temos n_{ic} moles e P_{ic} de pressão na câmara, e n_{it} moles e P_{it} de pressão na tubagem, Vref.

Expande-se o gás, com maior pressão de V_{ref} , para a câmara, o número de moles total, n_{f1} é $n_{ic} + n_{it}$, com P_{f1} a pressão e, após a adsorção pela amostra, temos n_{f2} e P_{f2} , onde a diferença $n_{f2} - n_{f1}$, são as moles absorvidas (processo esquematizado na Figura 4.4).

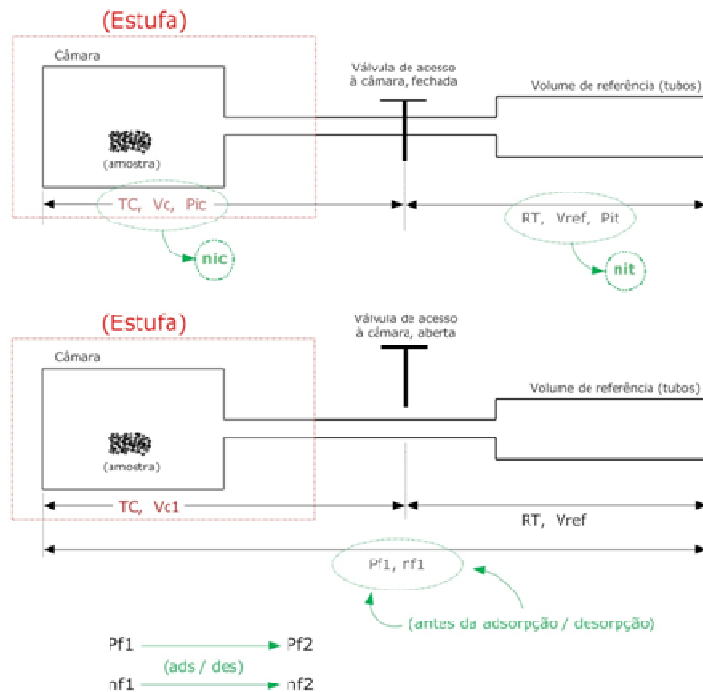


Figura 4.4 - Diagrama esquemático da sequência de carga (cima) e descarga (baixo).

Na carga $P_{it} > P_{ic}$, na descarga $P_{it} < P_{ic}$.

Para operações de descarga, o processo é inverso, temos a amostra na câmara, em ambiente pressurizado e com CO₂ no seu interior, isolada de V_{ref} com a válvula 2 fechada. Nesta sequência, começa-se por fazer vazio na tubagem (V_{ref}), pela válvula 1. Abre-se a válvula 2 e temos expansão do gás pressurizado da câmara para V_{ref} , da mesma forma como acontece na carga. Da sequência de carga, tem-se P_{f1} (Pressão em V_{ref} + câmara após expansão, antes de qualquer libertação de gás pela amostra). Numa pressão ambiente menor, inicialmente a amostra inicia a libertação de gás até que a pressão na câmara + V_{ref} estabilize, monitorizada pelo transdutor de pressão. Fecha-se a válvula 2 e anota-se o valor da pressão em V_{ref} ,

P_{f2} . Reinicia-se a sequência partindo do vazio da tubagem, e assim vai-se diminuindo a pressão na câmara e tirando os valores de pressão, P_{it} , P_{f1} , P_{f2} e P_{ic} . Do mesmo modo, os dados são depois tratados pelo *software* de análise, GS2013; de referir que **TC** (temperatura da câmara) é igual à temperatura ambiente (**RT**), neste trabalho.

Resumidamente, inicialmente temos n_{ic} moles e P_{ic} de pressão na câmara, e n_{it} moles e P_{it} de pressão em Vref. Expande-se o gás, com maior pressão na câmara, para a tubagem, o número de moles total, n_{f1} é $n_{ic} + n_{it}$, com P_{f1} a pressão, e após a libertação de CO₂ pela amostra temos n_{f2} e P_{f2} , a diferença $n_{f2} - n_{f1}$, são as moles libertadas.

Para se conhecer a temperatura ambiente, usa-se um sensor de temperatura PT100, uma resistência de Platina calibrada, de modo a que a 0°C tenha uma resistência de 100 ohms, e a uma temperatura diferente apresente um valor de resistência medido e, assim convertida em graus Celsius, utilizando uma função de calibração conhecida.

No sentido de ser verificado que a câmara, tubo de quartzo e lã de quartzo não interferiam nas medidas de CO₂, foi feito um ensaio em branco (ensaio sem amostra dentro da câmara). Tal como se esperava (Figura 4.5), não há qualquer adsorção por parte da câmara, tubo de quartzo e lã de quartzo.

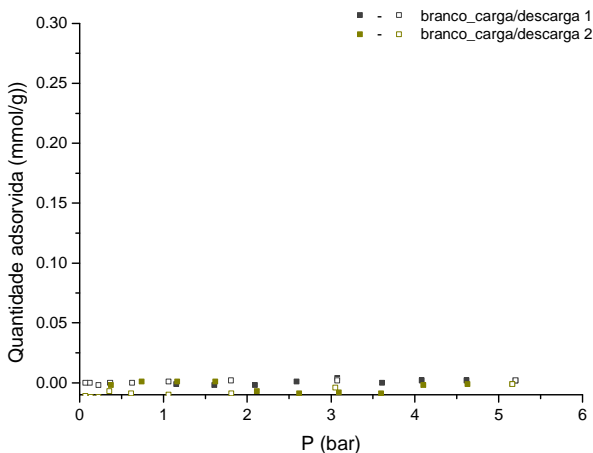


Figura 4.5 - Isotérmicas de adsorção/desadsorção de CO₂ da câmara sem amostra, até 5 bar.

Do mesmo modo, para verificar que o sistema e o *software* estariam a funcionar correctamente, foi feito um ensaio com uma amostra conhecida, Basolite A100 (Figura 4.7)., um MOF comercializado pela *Aldrich* (Figura 4.7).

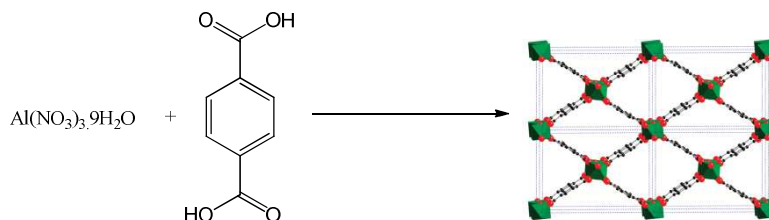


Figura 4.6 – Esquema representativo da síntese da Basolite A100. ^{Adaptado de 152,153}

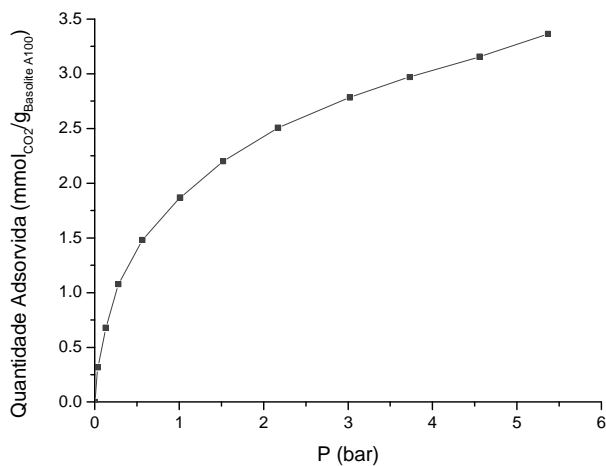


Figura 4.7 - Isotérmica de adsorção de CO₂ da Basolite A100, até 5 bar (os pontos fechados representam a carga e os pontos abertos a descarga).

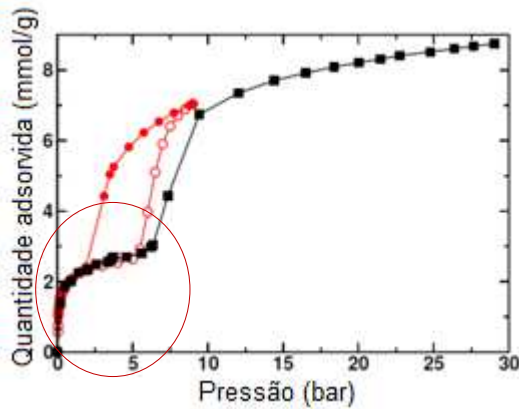


Figura 4.8 - Isotérmicas de adsorção de CO₂ da Basolite A100 realizadas por Bourrely e colaboradores¹⁵⁴ a 304 K (preto) e por Boutin e colaboradores a 298 K (vermelho).¹⁵²

Comparando os resultados obtidos com os da literatura (Figura 4.8),^{154,152} verifica-se que estão concordantes. Para ambos os casos, a adsorção é de aproximadamente 3 mmol_{CO2}/g_{Basolite A100}, para pressões até 5 bar, demonstrando que o sistema volumétrico e o *software* estão a funcionar correctamente, permitindo assim uma fiabilidade nos resultados do estudo de amostras desconhecidas que foram sintetizadas e preparadas.

5. Estudos de Adsorção de CO₂ em compostos naturais

Uma vez que o aproveitamento de recursos é muito importante, considerou-se premente incluir neste trabalho alguns estudos realizados com compostos de origem natural, neste caso, provenientes de matérias que seriam consideradas desperdícios ou de matérias aproveitadas noutra tipo de aplicações. Desta forma, não só foram reutilizados desperdícios que apenas se iriam acumular no solo, podendo mesmo prejudicá-lo, como também foram testados recursos naturais que podem ser uma mais-valia em termos económicos.

Neste estudo, usaram-se dois compostos distintos: a casca moída de sementes de Moringa, uma planta originária de países tropicais, a que chamámos farinha de Moringa, e o Biochar, um de Pinheiro e outro de Choupo, sujeitos a diferentes tratamentos. Estes materiais foram devidamente tratados e caracterizados (capítulo 3), por forma a serem utilizados nos estudos realizados.

5.1. Farinha de Moringa

Para a farinha de Moringa foram feitos 3 ensaios de adsorção/desadsorção de CO₂ com pressões até 5 bar, de forma a observar se a adsorção era ou não reprodutível. O que se verifica, pela análise do gráfico (Figura 5.1), é que este composto tem uma boa adsorção de CO₂ conseguindo uma captura na ordem dos 0,3 mmol/g, sendo os ciclos reprodutíveis e não reversíveis. O que se observa na desadsorção (evidenciado pela forma não reversível da curva) é que há

uma possível cinética lenta. Isto pode ser provocado pela dificuldade que o CO₂ poderá ter a sair dos poros das moléculas que constituem a Moringa, lignina e da celulose, que têm na sua constituição cavidades onde o CO₂ fica retido. A lenta cinética de desadsorção e o facto de não voltar a zero confere à Moringa alguma capacidade sequestrante de gás por certo período de tempo e, possivelmente, alguma reacção do CO₂ com o material.

Na introdução, foi referida a enorme capacidade de nutrição desta planta, bem como a capacidade de purificação das águas. Agora pode-se ver que também na retenção de CO₂ é muito promissora abrindo ainda mais o leque de aplicações que pode ter.

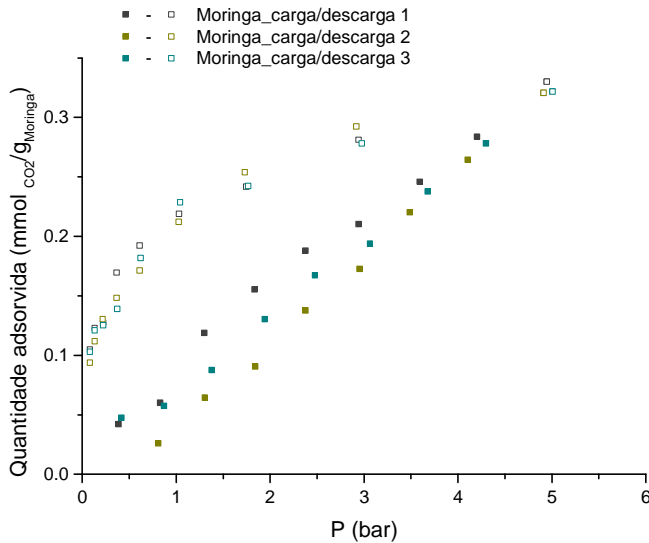


Figura 5.1 - Isotérmicas de adsorção/desadsorção de CO₂ da casca de Moringa, até 5 bar (os pontos fechados representam a carga e os pontos abertos a descarga).

5.2. Biochar

No caso do Biochar, foram estudados dois tipos (Pinheiro e Choupo), bem como diferentes tratamentos (pirólise rápida e pirólise lenta, descritos no capítulo 3), com pressões até 5 bar e foram feitos vários ensaios para cada amostra.

Relativamente ao Pinheiro, tratado com pirólise rápida (PR) e com pirólise lenta (PL), pode-se ver pelo gráfico que as adsorções são bastante diferentes (Figura 5.2). Fazendo uma comparação relativamente à quantidade de CO₂ adsorvido por PL e PR, verifica-se que PL tem uma maior capacidade de adsorção de CO₂ (cerca de 2 mmol/g) comparativamente a PR (cerca de 0,73 mmol/g).

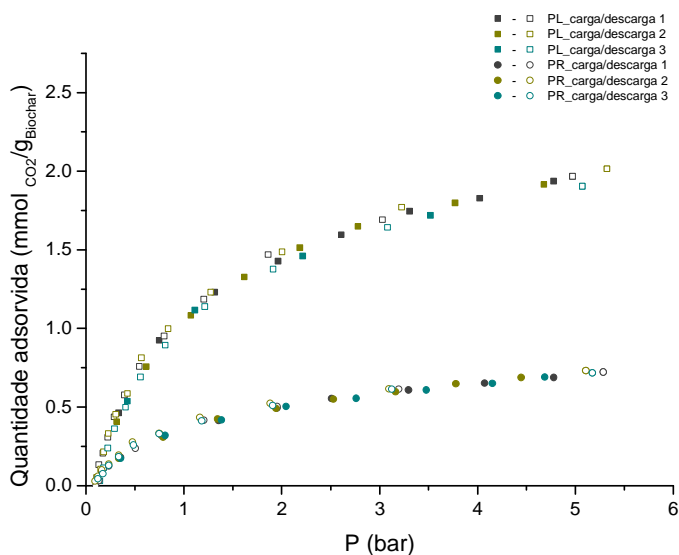


Figura 5.2 - Isotérmicas de adsorção/desadsorção de CO₂ de Biochar de Pinheiro, a 5 bar: PL – Biochar de Pinheiro de pirólise lenta, PR – Biochar de Pinheiro de pirólise rápida (os pontos fechados representam a carga e os pontos abertos a descarga).

Esta diferença na adsorção de CO₂ pode dever-se ao facto de as amostras apresentarem diferentes tamanhos de partículas visivelmente diferentes. Tal como referido no capítulo 3, nota-se que, para PL, estão apresentadas duas gamas distintas de tamanhos de partículas, tendo a gama de partículas mais pequenas um maior volume. Por outro lado, PR apresenta duas gamas de tamanhos de partículas não tão definidos, podendo indicar a presença de outras duas gamas. O facto de ter bandas de distribuição mais definidas, não apresentar uma grande cauda para tamanhos superiores de partículas (o que pode indicar uma dispersão dos tamanhos de partículas) e um maior volume de partículas mais pequenas pode, possivelmente,

conferir a PL uma maior capacidade de adsorção de CO₂. Por outro lado, a área de superfície de PL é bastante superior à de PR (0,141 e 0,056 m²/g, respectivamente) o que se traduz numa maior área de interacção do CO₂ com a superfície do Biochar.

O outro tipo de Biochar estudado foi o Choupo que foi tratado, também, por pirólise rápida (CR) e por pirólise lenta (CL), e foi testada a sua capacidade de adsorção/desadsorção de CO₂ com pressões até 5 bar (Figura 5.3).

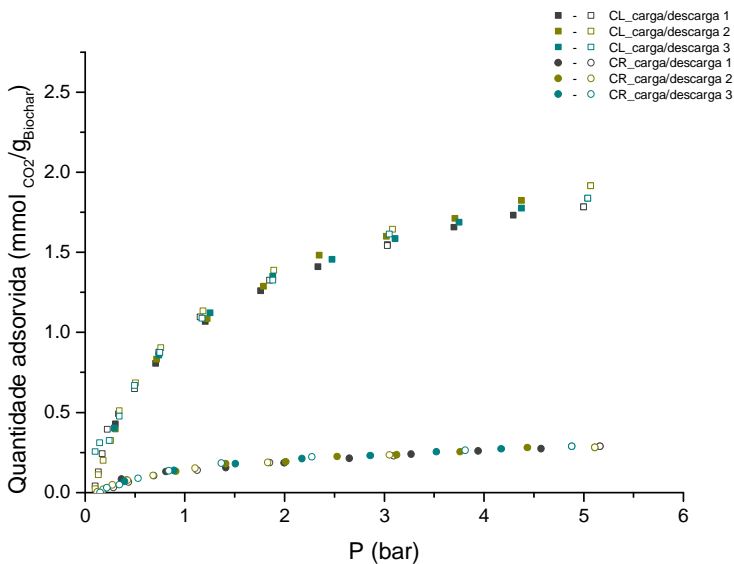


Figura 5.3 - Isotérmicas de adsorção/desadsorção de CO₂ de Biochar de Choupo, a 5 bar: CL – Biochar de Choupo de pirólise lenta, CR – Biochar de Choupo de pirólise rápida (os pontos fechados representam a carga e os pontos abertos a descarga).

Neste caso CR tem uma capacidade de adsorção de cerca de 0,3 mmol/g, enquanto que CL, cerca de 1,9 mmol/g. Tal como no caso do Pinheiro, pode-se verificar que o tratamento de pirólise lenta é o mais eficaz, com uma capacidade de adsorção bastante superior sendo, neste caso, cerca de 6 vezes maior.

No caso de Biochar de Choupo, a distribuição de tamanhos de partículas para CL (Figura 3.5) apresenta duas bandas de tamanhos de partículas mais pequenas, enquanto que CR apresenta apenas uma banda. Por outro lado, nota-se em CR uma cauda para partículas maiores (evidenciando alguma dispersão de

tamanhos). Assim, esses tamanhos pequenos e a distribuição mais centrada das partículas podem conferir a CL uma maior adsorção face a CR. Neste Biochar, apesar de não ser tão evidente como para o Pinheiro, a área superficial de CL é também superior a CR (0,113 e 0,106 m²/g, respectivamente).

Outro dado a realçar é que, tanto para PL como para CL, as gamas de distribuição de partículas são semelhantes, demonstrando que esta poderá ser a melhor gama de tamanhos de partículas que o Biochar pode ter, bem como as suas áreas superficiais são as maiores. Estes dois critérios parecem ser importantes para uma melhor eficiência de adsorção e CO₂.

Face a todas as considerações feitas entre as adsorções e as distribuições de tamanhos de partículas, pode-se dizer que a pirólise lenta é mais eficaz relativamente à pirólise rápida. Falta agora perceber se apenas o tipo de tratamento influencia a capacidade de adsorção ou se o tipo de Biochar também.

Observando o gráfico da Figura 5.4, podem-se tirar duas conclusões. Quando se obtém Biochar de Pinheiro e de Choupo por pirólise lenta, a capacidade de adsorção de CO₂ destes compostos é praticamente idêntica (PL cerca de 2 mmol/g e CL cerca de 1,9 mmol/g), podendo ser escolhido um ou outro consoante a disponibilidade (facto facilmente explicado por terem a gama de tamanho de partículas maiores idêntica e maior área de superfície). No entanto, o caso altera-se, quando se obtém Biochar de Pinheiro e Choupo por pirólise rápida. Ao serem analisados os resultados da adsorção, verifica-se que, neste caso, o Biochar de Pinheiro revela ser o melhor, uma vez que tem maior capacidade de adsorção (PR cerca de 0,72 mmol/g e CR cerca de 0,3 mmol/g). Este facto pode ser explicado pelo facto de PR ainda abranger a gama de tamanhos de partículas considerada a mais eficiente para a adsorção e CR não.

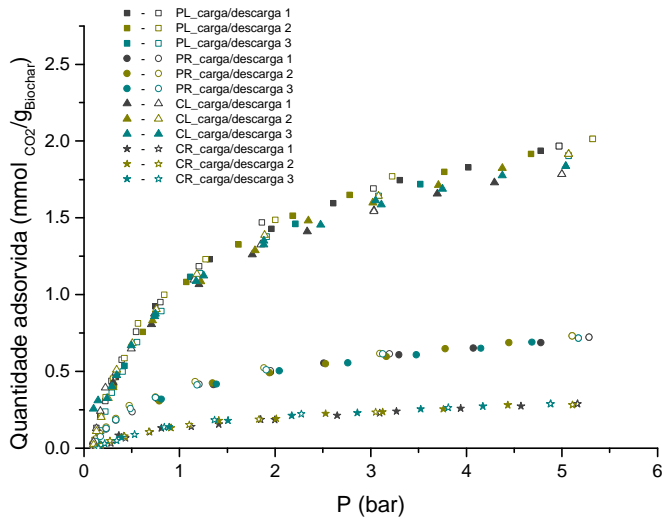


Figura 5.4 - Isotérmicas de adsorção/desadsorção de CO₂ dos diferentes Biochar, a 5 bar: PL – Biochar de Pinheiro de pirólise lenta, PR – Biochar de Pinheiro de pirólise rápida, CL – Biochar de Choupo de pirólise lenta, CR – Biochar de Choupo de pirólise rápida (os pontos fechados representam a carga e os pontos abertos a descarga).

5.3. Conclusão

Foram realizados diversos ensaios para verificar a capacidade de adsorção de CO₂ por parte da farinha de Moringa e de quatro amostras de Biochar. Verificou-se que as cinco amostras mostraram grande capacidade de adsorção e, dentro das amostras de Biochar, a que mostrou maior capacidade de adsorção foi a PL (Pinheiro de pirólise lenta), enquanto que a CR (Choupo de pirólise rápida) foi a que apresentou valores mais baixos de adsorção.

Pelo facto de estas amostras, que provêm de recursos naturais, terem mostrado valores de adsorção de CO₂ bastante relevantes, considera-se que estes materiais são bastante promissores e deverão continuar a ser investigados.

6. Estudos de Adsorção de CO₂ em compostos sintéticos

Como já foi mencionado no primeiro capítulo, conhecem-se actualmente diversos compostos químicos de origem sintética que já foram avaliados como possíveis sequestradores de CO₂ atmosférico. Dentro destes estão incluídos algumas MOFs¹⁵⁵ assim como diversas outras classes de compostos.¹⁵⁶⁻¹⁵⁹

Para o caso dos compostos sintéticos preparados neste trabalho, os estudos foram divididos em três partes. Inicialmente, foram estudados os MOFs, a pressões até 5 bar, uma vez que estes compostos são, desde há alguns anos, considerados dos mais promissores para adsorções de CO₂. Numa segunda fase, foram estudadas as porfirinas meso-substituídas livres, também a pressões até 5 bar. Foram ainda estudadas as metaloporfirinas da TPP, TCPP e T(NH₂)PP, com a finalidade de avaliar o efeito da presença do metal no anel aromático da porfirina, na capacidade de adsorção do CO₂ por parte do macrociclo. Por fim, foi feito um breve estudo das porfirinas livres até 40 bar, com o intuito de verificar se o perfil de adsorção se alterava com o aumento de pressão.

Em resumo, o objectivo global destes estudos era descobrir as relações estrutura-actividade, derivadas da presença de diversos grupos funcionais distintos, e a possibilidade da existência de diferentes interacções entre cada um deles e o CO₂ gasoso.

6.1. Estudos de CO₂ com MOFs até 5 bar

Tal como referido na introdução, os MOFs são compostos cujas propriedades físico-químicas permitem uma boa captura de CO₂. Os MOFs sintetizados foram estudados em ciclos de adsorção/desadsorção de CO₂ com pressões até 5 bar, à temperatura ambiente (entre 22 e 24°C).

Os primeiros estudos foram feitos com o MOF-S, sintetizado de forma convencional e o MOF-MW sintetizado por microondas, compostos estes que são reproduções do MOF-5, cuja síntese foi realizada por dois métodos diferentes por forma a verificar qual o mais eficaz, no que respeita às propriedades do composto final. Ambos os compostos foram estudados no sistema Sievert, com base no procedimento descrito no capítulo 4, de forma a tentar perceber qual dos dois teria melhor capacidade de adsorção/desadsorção de CO₂ gasoso. De uma breve análise dos dados de adsorção/desadsorção de CO₂ gasoso (Figura 6.1) verifica-se que o MOF-MW tem uma capacidade de adsorção superior (0,16 mmol_{CO2}/g_{composto}) comparativamente ao MOF-S (0,11 mmol_{CO2}/g_{composto}). Estes resultados, a adicionar aos restantes argumentos já mencionados no capítulo 2, levaram a que fosse adoptada a estratégia de sintetizar os MOF pela técnica de microondas.

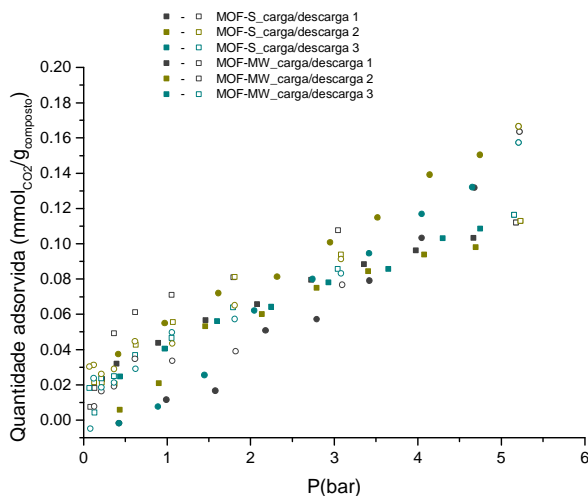


Figura 6.1 - Isotérmicas de adsorção/desadsorção de CO₂ dos MOFs MW e S, até 5 bar (os pontos fechados representam a carga e os pontos abertos a descarga).

Escolhida a síntese que apresentou melhores resultados e, após a síntese dos diferentes MOFs, procedeu-se aos estudos de adsorção/desadsorção de CO₂.

A partir do ácido 2,6-naftalenodicarboxílico foram sintetizados os compostos MW-1Zn e MW-1Cu (descritos no capítulo 3) usando, respectivamente, zinco e cobre como metais de coordenação. Seguidamente foi avaliada a capacidade de adsorção de CO₂ por parte destes compostos, bem como do ácido que lhes deu origem, com aplicação de pressão até 5 bar, para tentar perceber se a adsorção observada estava mesmo relacionada com a estrutura dos MOFs (Figura 6.2).

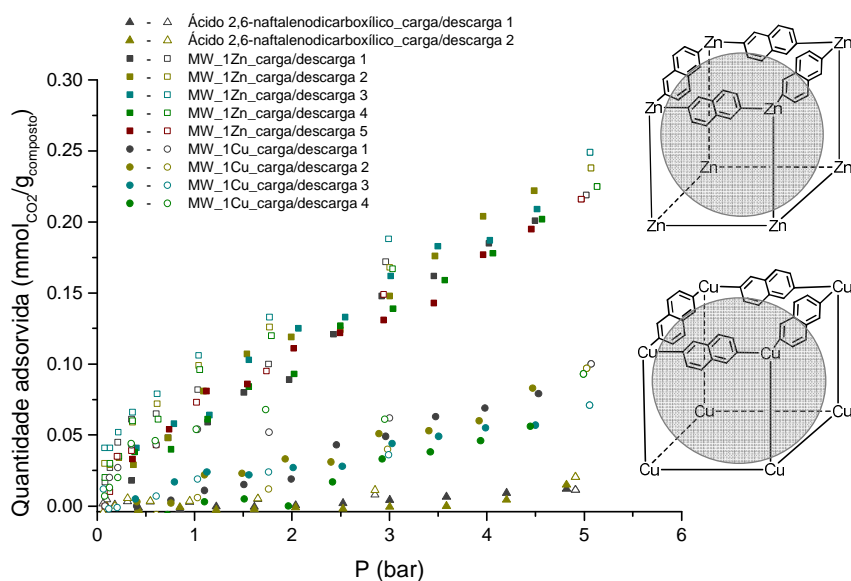


Figura 6.2 - Isotérmicas de adsorção/desadsorção de CO₂ dos MW-1Zn, MW-1Cu e do ácido 2,6-naftalenodicarboxílico que lhes deu origem, até 5 bar (os pontos fechados representam a carga e os pontos abertos a descarga).

Pela observação do gráfico da figura 6.2, verifica-se que o ligando ácido não mostra qualquer capacidade de adsorção de CO₂, o que leva a pressupor que a estrutura tridimensional do MOF será de facto a causadora da sua capacidade de adsorção.

Relativamente ao MWF-1Zn e MW-1Cu, o primeiro tem duas vezes mais capacidade de adsorção (cerca de 0,25 mmol_{CO2}/g_{MOF}) face ao segundo (cerca de

0,1 mmol/CO₂/g_{MOF}). Estas observações conduzem agora ao pressuposto de que a capacidade de adsorção destes MOFs estará relacionada com o diâmetro e volume de poro de cada composto, relação essa já anteriormente descrita.¹⁶⁰

Para o MW-1Zn, o diâmetro de poro é de aproximadamente, 123 Å, comparativamente ao do MW-1Cu que é de 52 Å. Dado que o diâmetro do CO₂ considerado para este tipo de estudos é de 3,4 Å,¹⁶¹ facilmente se percebe a elevada capacidade de adsorção de CO₂ dos dois MOFs, especialmente do MW-1Zn.

Um outro composto estudado foi o MW-2Zn, obtido a partir do ácido 2-aminotereftálico usando, como metal, o zinco. Também, neste caso, foi testado o ácido que originou o MOF-2Zn (Figura 6.3). Pela análise dos dados obtidos, verifica-se que o MOF-2Zn possui uma capacidade de adsorção de, aproximadamente, 0,16 mmol_{CO₂}/g_{MOF} justificada pelo diâmetro dos seus poros que foi determinado como sendo 165 Å. Aqui também se verifica que o ligando ácido mostra uma capacidade de adsorção de CO₂ praticamente nula.

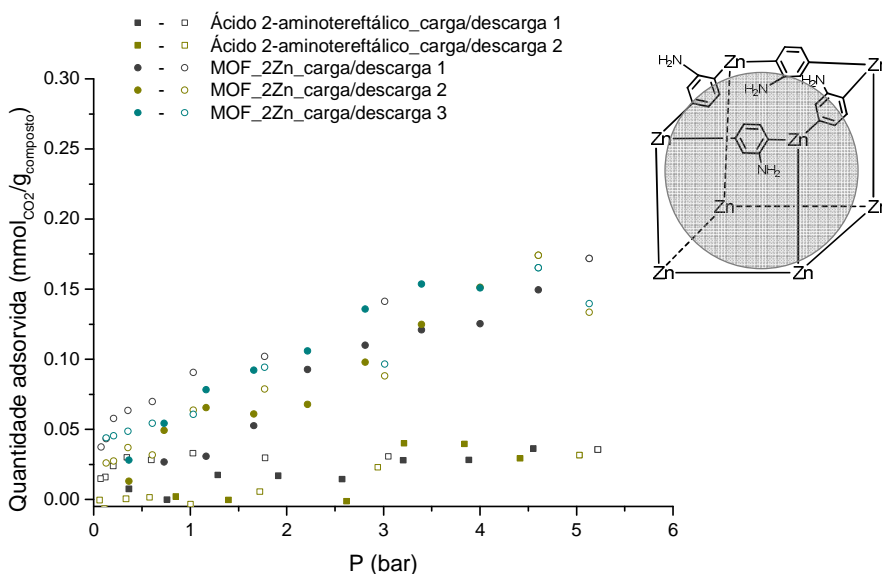


Figura 6.3 - Isotérmicas de adsorção/desadsorção de CO₂ do MW-2Zn e do ácido 2-aminotereftálico que lhe deu origem, até 5 bar (os pontos fechados representam a carga e os pontos abertos a descarga).

Por fim foram feitos estudos com o último MOF – o MW-3Zn, que foi sintetizado usando o ácido 1,2,4- benzenotricarboxílico como ligando. Neste caso, verifica-se uma elevada adsorção, comparativamente aos MOFs previamente estudados, que foi de aproximadamente 0,3 mmol_{CO2}/g_{MOF}, apesar deste MOF ter um diâmetro de poro mais pequeno, 71Å (Figura 6.4). Desta observação conclui-se que a capacidade de adsorção de CO₂ por parte destas estruturas tridimensionais deverá estar relacionada não só com as dimensões dos poros, como também com a sua própria constituição química, nomeadamente das estruturas químicas dos ligandos assim como da natureza do metal coordenado.

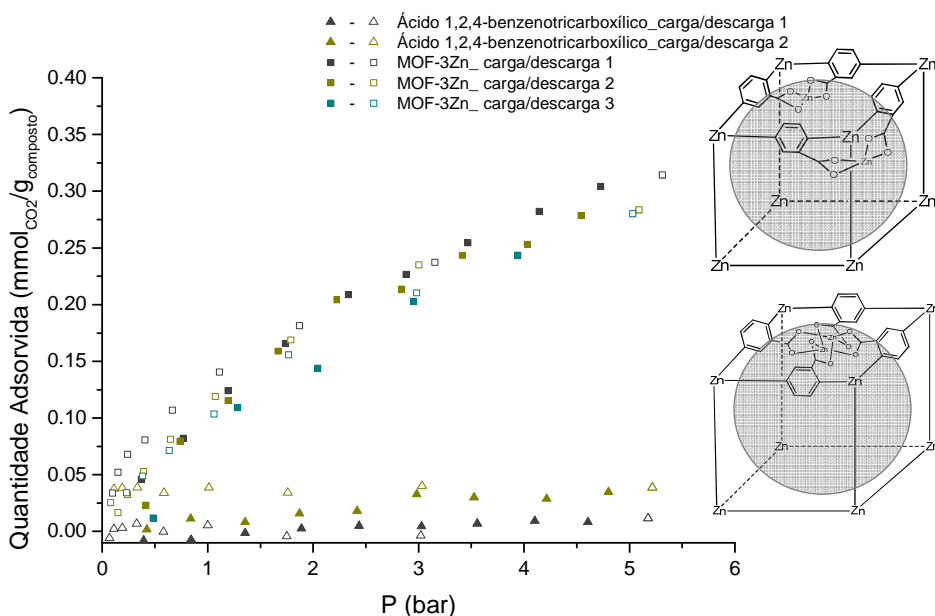


Figura 6.4 - Isotérmicas de adsorção/desadsorção de CO₂ do MW-3Zn e do ácido 1,2,4-benzenotricarboxílico que lhe deu origem, até 5 bar (os pontos fechados representam a carga e os pontos abertos a descarga).

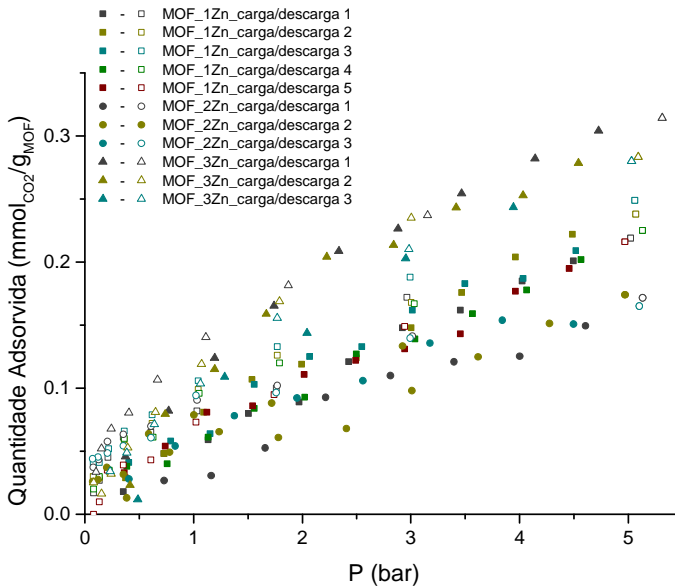


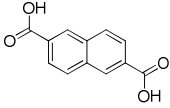
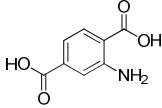
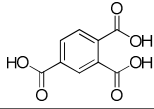
Figura 6.5 - Isotérmicas de adsorção/desadsorção de CO₂ dos MOFs MW-1Zn, MW-2Zn e MW-3Zn, até 5 bar (os pontos fechados representam a carga e os pontos abertos a descarga).

Assim sendo, comparou-se os três MOFs sintetizados com o mesmo metal, mas onde o ligando ácido variava, MW-1Zn, MW-2Zn e MW-3Zn (Figura 6.5).

Ao analisar as diferentes isotérmicas verifica-se que o MW-3Zn é o que tem maior capacidade de adsorção e que o MW-2Zn o que tem menor. Por outro lado, o diâmetro de poro do MW-2Zn é o maior e o do MW-3Zn o menor. Estes dados mostram que, mais do que o tamanho e volume será a natureza do ligando ácido que terá maior influência na capacidade de adsorção do MOF.

Visualizando as estruturas dos diferentes ligandos (Tabela 6.1), verifica-se que o MW-1Zn possui dois locais de ligação ao metal e que MW-2Zn e MW-3Zn três sítios de possível ligação.

Tabela 6.1 – Representação da estrutura dos ligandos ácidos, diâmetros dos poros e capacidades de adsorção de três dos MOFs sintetizados.

MOF	Ligando	Diâmetro do poro (Å)	Capacidade de Adsorção (mmol _{CO2} /g _{MOF})
MW-1Zn		123	0,25
MW-2Zn		165	0,16
MW-3Zn		71	0,30

Foram efectuadas simulações computacionais para determinar o volume livre de cada poro, verificando-se que este volume livre difere para cada composto. Esse cálculo teve como base a distância entre cada metal (Zn-ligando-Zn) em cada estrutura tridimensional, considerando também o volume ocupado pelos grupos funcionais ligados aos anéis benzénicos. No caso de MW-2Zn e MW-3Zn, os volumes são ligeiramente semelhantes, devido à semelhança na estrutura dos ácidos que lhes deram origem, resultando a ligeira diminuição de MW-2Zn no facto de ter o grupo –NH₂ livre. O MW-1Zn tem nitidamente poros maiores, devido à estrutura linear do ácido que lhe deu origem e à geometria resultante da coordenação com o zinco, que difere da que resulta da coordenação com o cobre, o que confere ao MW-1Cu um volume de poro inferior (Tabela 6.2).

Tabela 6.2 - Estimativa dos volumes livres possíveis para cada MOF.

MOF	Volume (Å ³)
MW-1Zn	110 - 683
MW-1Cu	107 - 674
MW-2Zn	57 - 384
MW-3Zn	110 - 554

No caso do MOF MW-3Zn, está-se na presença de três grupos –COOH em cada molécula de ligando, o que permite três pontos de ligação muito fortes à molécula de CO₂, resultando numa maior adsorção comparativamente aos outros dois MOFs. Essa afinidade é também partilhada com o MW-1Zn, apesar de só ter dois pontos de ligação correspondentes aos dois grupos –COOH presentes no ligando.

O caso do MW-2Zn é ligeiramente diferente. De facto tem, também dois locais de ligação com forte afinidade para com o CO₂, os grupos –COOH. O grupo –NH₂ presente no ligando também terá alguma afinidade, embora menor que o –COOH, para as moléculas de CO₂. Todavia pensa-se que a presença do grupo amina, como está livre, exercerá maior influência na capacidade de adsorção do CO₂ por alterar a geometria da estrutura molecular do MOF. Isto leva a que o MOF MW-2Zn, que por ter cavidades demasiado grandes retenha o CO₂ mas deixe escapar uma parte, apresente uma menor capacidade de adsorção, comparativamente ao MW-3Zn.

Todas estas afirmações são corroboradas pelos modelos propostos para a estrutura tridimensional dos compostos (estruturas mostradas nas Figura 6.2 a Figura 6.4).

6.2. Estudos de porfirinas meso-substituídas livres até 5 bar

As porfirinas são compostos volumosos, com uma estrutura macromolecular e de grandes aplicações. A sua estrutura macromolecular, a possibilidade de lhe poderem ser introduzidos grupos funcionais e o facto de o anel aromático poder estar livre ou ligado a catiões metálicos fazem destes compostos promissores para estudos de captura de CO₂. No entanto, estudos quanto à adsorção de CO₂ com porfirinas livres não são conhecidos, até à data, o que levou a que fossem estudadas.

As porfirinas estudadas foram todas sintetizadas no laboratório, com a excepção da 5,10,15,20-tetraquis-(4-piridil)-porfirina que foi adquirida à *Sigma-*

Aldrich. Todas foram cuidadosamente purificadas e caracterizadas, como está descrito nas secções 2.2 e 7.3.

Em todos os ensaios, para comparação no que respeita às adsorções, usou-se a 5,10,15,20-tetraquis-(fenil)-porfirina (TPP), uma vez que é a porfirina meso substituída mais simples e que, à partida, não perspectivava adsorção de CO₂ gasoso (tendo em conta a sua estrutura molecular, sem grupos funcionais ligados ao anel).

Ao analisar-se a estrutura da TPP porfirina pensou-se que, a interação com o CO₂ aconteceria no centro do anel, uma vez que para além de as dimensões desta cavidade serem suficientemente grandes para albergar a molécula de CO₂, os átomos de azotos aí presentes poderiam estabelecer ligações com esta. Contudo, o que se verifica é que não há, praticamente, adsorção de dióxido de carbono gasoso por parte da TPP. A TPP tem um comportamento semelhante ao do estudo de adsorção do ensaio em branco (Figura 4.5, capítulo 4).

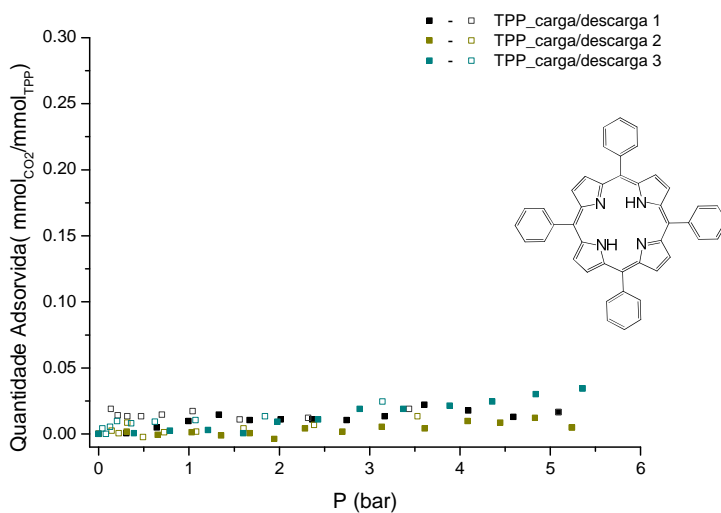


Figura 6.6 - Isotérmicas de adsorção/desadsorção de CO₂ da TPP, até 5 bar (os pontos fechados representam a carga e os pontos abertos a descarga).

De seguida, foi estudada a família das porfirinas piridil, cuja estrutura química difere da TPP por possuírem anéis piridilo ligados a pontes metino. Partiu-

se do pressuposto de que a presença dos átomos de azoto do grupo piridilo poderia de alguma forma, alterar a capacidade de adsorção de CO₂ (Figura 6.7 a Figura 6.9). Contudo, o que se verifica é que estas porfirinas têm o mesmo comportamento que a TPP.

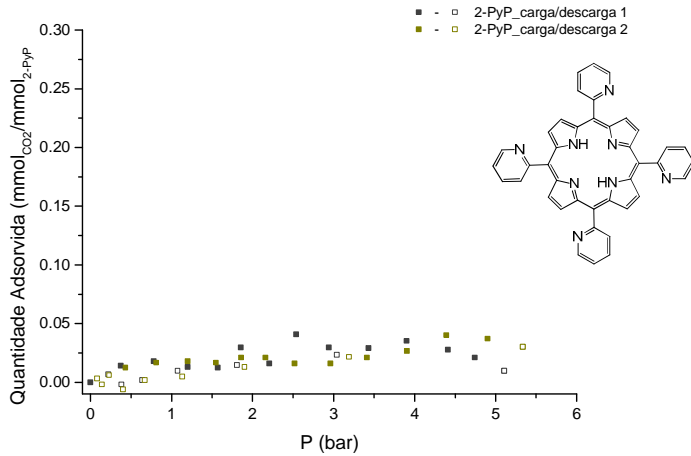


Figura 6.7 - Isotérmicas de adsorção/desadsorção de CO₂ da 2-PyP, até 5 bar (os pontos fechados representam a carga e os pontos abertos a descarga).

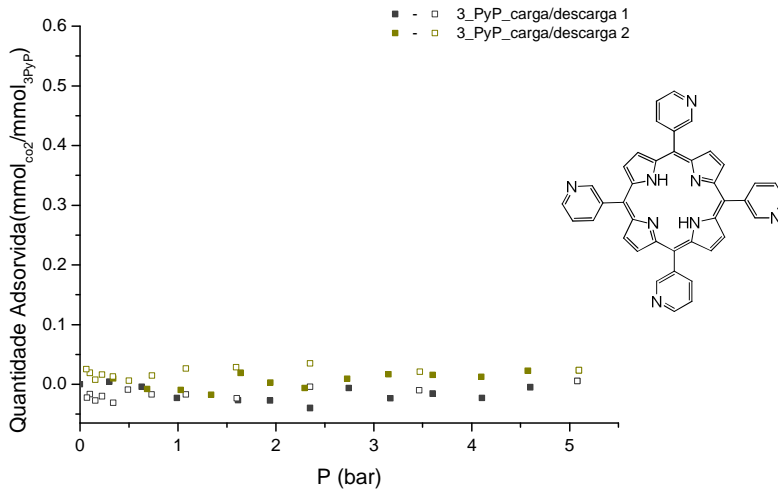


Figura 6.8 - Isotérmicas de adsorção/desadsorção de CO₂ da 3-PyP, até 5 bar (os pontos fechados representam a carga e os pontos abertos a descarga).

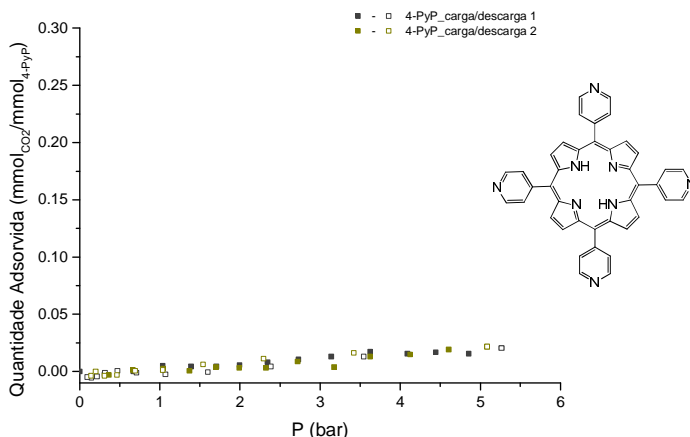


Figura 6.9 - Isotérmicas de adsorção/desadsorção de CO₂ da 4-PyP, até 5 bar (os pontos fechados representam a carga e os pontos abertos a descarga).

A explicação para estes resultados poderá estar relacionada com o empacotamento das moléculas.

Tanto a 2-PyP¹⁶² como a 4-PyP¹⁶³, ao empacotarem, fazem-no de forma a que não haja praticamente nenhuma cavidade acessível a outras moléculas. No caso da 3-PyP esta, ao empacotar, permite que se formem cavidades que representam 2,7 % do volume total da célula unitária (1557,64 Å³), o que corresponde a cerca de 42 Å³. Assumindo o volume de uma molécula de CO₂ como sendo de 51 Å³,¹⁴⁷ pode constatar-se que a 3-PyP não tem capacidade para permitir a presença de moléculas de CO₂ nas suas cavidades.

Depois das piridil-porfirinas resolveu-se estudar uma porfirina que contém um grupo quinolilo – a 5,10,15,20-tetraquis-(quinolina-2-il)-porfirina (TQP). O grupo quinolilo tem algumas semelhanças ao grupo piridilo, devido à presença de um átomo de azoto mas tem um grupo benzeno ligado a ele, tornando o material cristalino derivado desta porfirina mais poroso.

Os estudos de adsorção de CO₂ gasoso para a TQP, até 5 bar, mostram um resultado bem diferente dos anteriores (Figura 6.10). Para esta pressão obteve-se uma capacidade de adsorção de cerca de 0,15 mmol_{CO2}/mmol_{TQP}. O resultado é

semelhante para os 3 ciclos, dentro dos limites de sensibilidade das medições, demonstrando repetibilidade.

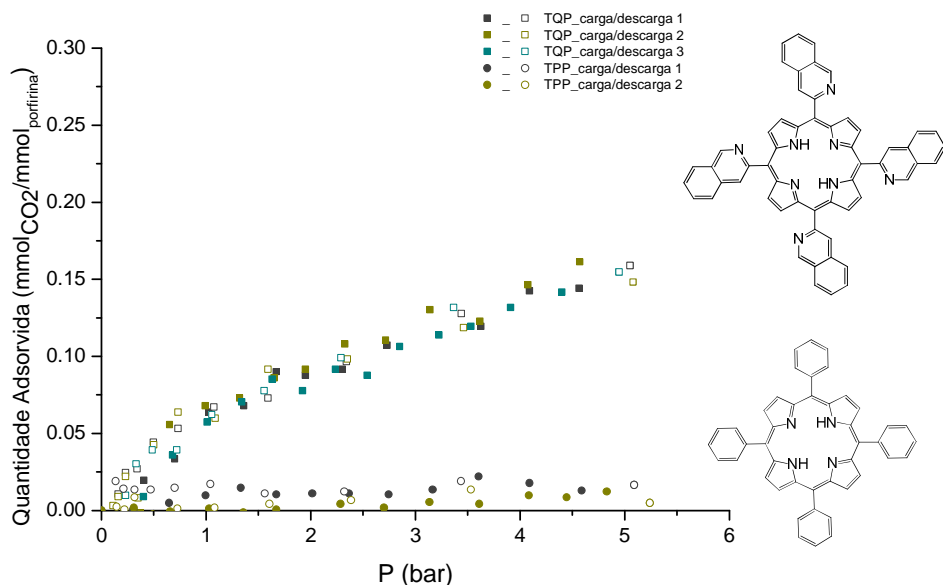


Figura 6.10 - Isotérmicas de adsorção/desadsorção de CO₂ da TQP e da TPP, até 5 bar (os pontos fechados representam a carga e os pontos abertos a descarga).¹⁴⁷

A adsorção de CO₂ gasoso por parte desta porfirina é facilmente justificada se se tiver em conta o espaço fica existente na TQP cristalina (Figura 6.11). A célula unitária da porfirina contém cavidades acessíveis e largas que representam 18,4% do volume total da célula, correspondendo a 423 Å³. Estas cavidades adequam-se perfeitamente à captura de CO₂, uma vez que o volume de uma molécula de CO₂ é, aproximadamente 51 Å³.

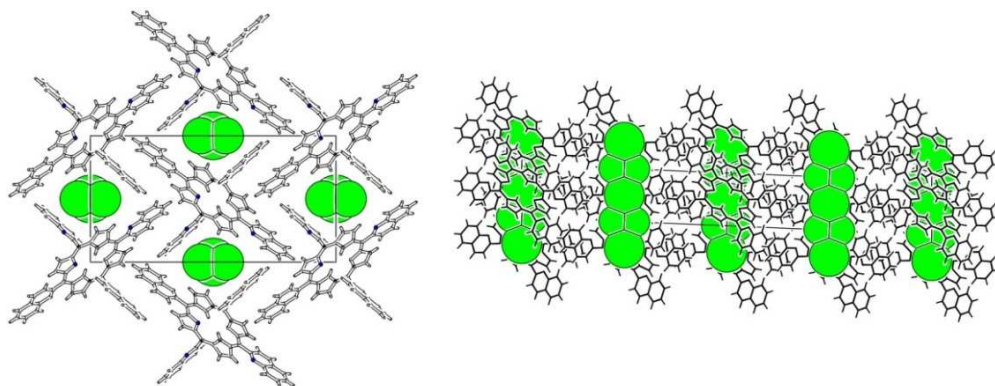


Figura 6.11 - Diagrama de empacotamento da TQP projectada ao longo do eixo *a* (figura à esquerda) e ao longo do eixo *b* (figura à direita). As esferas verdes representam as cavidades acessíveis.

Por fim, estudou-se o efeito da presença de um grupo ácido e de um grupo básico nas posições *para* dos grupos fenilo situados nas posições *meso* das porfirinas. As porfirinas estudadas foram a 5,10,15,20-tetraquis-(4-carboxifenil)-porfirina (TCPP) e a 5,10,15,20-tetraquis-(4-aminofenil)-porfirina (T(NH₂)PP). A Figura 6.12 apresenta as isotérmicas de adsorção de CO₂ para pressões até 5 bar, para a TCPP e para a T(NH₂)PP comparativamente à TPP.

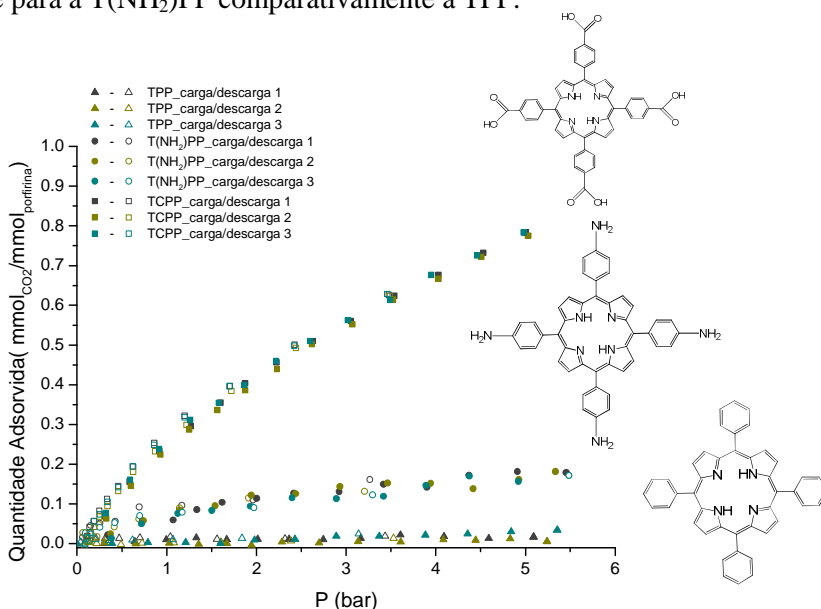


Figura 6.12 - Isotérmicas de adsorção/desadsorção de CO₂ da TCPP, T(NH₂)PP e da TPP, até 5 bar (os pontos fechados representam a carga e os pontos abertos a descarga).

Logo, à primeira vista, verifica-se que tanto a TCPP como a T(NH₂)PP possuem uma maior capacidade de adsorção de CO₂ gasoso relativamente à TPP, nomeadamente de 0,78 mmol_{CO₂}/mmol_{TCPP} e 0,26 mmol_{CO₂}/mmol_{T(NH₂)PP}, respectivamente, demonstrando uma grande afinidade para com as moléculas de CO₂.

Comparando a TCPP com a T(NH₂)PP conclui-se que a capacidade de adsorção de CO₂ gasoso entre as duas porfirinas difere grandemente, sendo que a TCPP adsorve quase três vezes mais que a T(NH₂)PP. Tanto uma como a outra porfirina têm grupos que poderão interagir directamente com o CO₂: o grupo –NH₂ e o grupo –COOH (Figura 6.13). No caso do grupo –NH₂, este estabelece interacções por pontes de hidrogénio com a molécula de CO₂, enquanto que no caso do grupo –COOH, este estabelece interacções iónicas, através do grupo –OH do carboxilo, com o carbono do CO₂ ¹⁶⁴. Dado que as interacções iónicas são bastante mais fortes que as interacções por pontes de hidrogénio, podemos justificar com base nesta força relativa, a maior capacidade de adsorção de CO₂ por parte da TCPP. Assim sendo as interacções destas porfirinas com o CO₂ podem dever-se a pontes de hidrogénio no caso da porfirina básica e a interacções iónicas no caso da porfirina ácida e as quantidades adsorvidas traduzirão a força dessas mesmas ligações ¹⁶⁴.

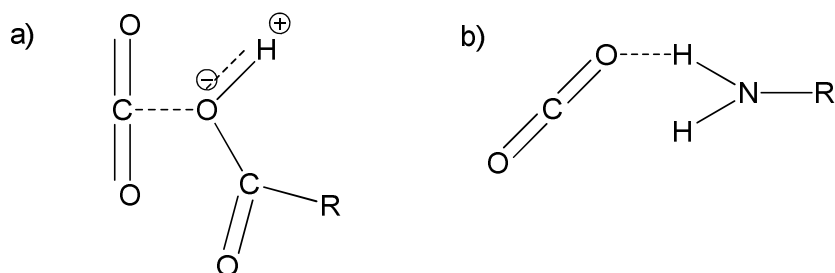


Figura 6.13 - Esquema representativo das interacções entre. a) CO₂ e grupo carboxilo e b) CO₂ e grupo amina.

Numa tentativa de explicar as diferenças na capacidade de adsorção das porfirinas estudadas, procurou-se justificar a afinidade do CO₂ para com os grupos substituintes nas posições meso da porfirina – os grupos C₆H₅, C₆H₄NH₂ e C₆H₄COOH. Logo à partida, sobressaiu a hipótese de que a polarizabilidade destas moléculas teria grande influência nas interações.

O conceito de ácidos e bases duros e moles (Princípio *HSAB* – do inglês "*Hard Soft Acid Base*" Principle), também conhecido como teoria de Pearson,¹⁶⁵ foi desenvolvido como forma de comparar qualitativamente a força de ácidos e bases de Lewis. O Princípio *HSAB* classifica as espécies químicas em duras e moles de acordo com a sua polarizabilidade, raio atómico e carga nuclear efectiva. Ainda de acordo com esta teoria, os ácidos duros interagem melhor com as bases duras e os ácidos moles com bases moles. Os mesmos pressupostos foram já aplicados para interações entre electrófilos e nucleófilos.¹⁶⁶

Embora o Princípio *HSAB* tenha sido desenvolvido para espécies em solução e a sua aplicação em fase gasosa ainda seja discutível, existem inúmeros exemplos em que este princípio explica as interações entre moléculas em fases não solvatadas.¹⁶⁷

Na escala de dureza de ácidos e bases o CO₂ e o grupo C₆H₄COOH são considerados ácidos duros, o grupo C₆H₄NH₂ uma base intermédia e por fim o grupo C₆H₅ é considerado uma base mole.¹⁶⁸ Assim, não é estranho observar que a TPP não tenha apresentado capacidade de adsorção de CO₂, enquanto que a T(NH₂)PP apresentou uma capacidade intermédia e a TCCP foi a porfirina que apresentou maior capacidade de adsorção de CO₂, dentro da gama de pressões estudada.

6.3. Estudos de complexos metálicos de porfirinas meso-substituídas

Após estudar as diversas porfirinas meso-substituídas livres, foram estudadas porfirinas complexadas com o intuito de verificar se a presença do cátion metálico altera a capacidade de adsorção de CO₂.

Para os estudos usando complexos de porfirinas, escolheu-se usar a TPP como referência, a TCPP por ser uma porfirina ácida, e a T(NH₂)PP por ser uma porfirina básica e como metais usaram-se o cobre (II) e o zinco (II). Sintetizaram-se, assim, 6 complexos porfirínicos que foram estudados em ciclos de adsorção/desadsorção de CO₂ gasoso, até 5 bar, e os resultados foram comparados com os das porfirinas que lhes deram origem.

A Figura 6.14 apresenta os resultados obtidos para os complexos de cobre e zinco da TPP. Pode-se verificar que a capacidade de adsorção por parte destes complexos da TPP, não difere dos resultados obtidos para a porfirina que lhes deu origem, mantendo-se uma capacidade de adsorção nula.

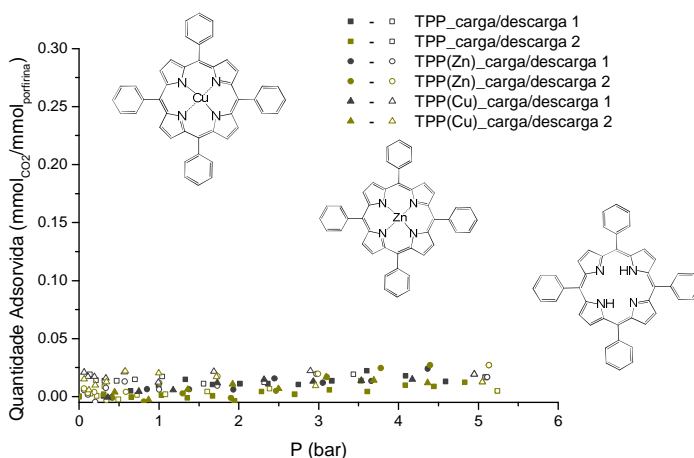


Figura 6.14 - Isotérmicas de adsorção/desadsorção de CO₂ da TPP e dos respectivos complexos, até 5 bar (os pontos fechados representam a carga e os pontos abertos a descarga).

Quando analisadas as isotérmicas de adsorção de CO₂ da TCPP e dos respectivos complexos (Figura 6.15), verificam-se algumas diferenças na capacidade de adsorção de CO₂. No caso do complexo com cobre, a capacidade de adsorção reduziu ligeiramente (cerca de 0,6 mmol_{CO2}/mmol_{TCPP(Cu)}) relativamente à TCPP mas, no caso do complexo de zinco, a capacidade de adsorção aumentou muito (cerca de 2,41 mmol_{CO2}/mmol_{TCPP(Zn)}).

No caso dos estudos com os complexos da T(NH₂)PP (Figura 6.16), o caso é mais difícil de analisar, uma vez que os efeitos produzidos são menores. Aqui, o complexo de zinco diminui a capacidade de adsorção de CO₂ (cerca de 0,12 mmol_{CO2}/mmol_{T(NH2)PP(Zn)}) e o de cobre aumenta ligeiramente (cerca de 0,22 mmol_{CO2}/mmol_{T(NH2)PP(Cu)}). Contudo, uma vez que os valores diferem de forma pouco significativa, conclui-se que no caso da T(NH₂)PP o efeito do metal não é notório.

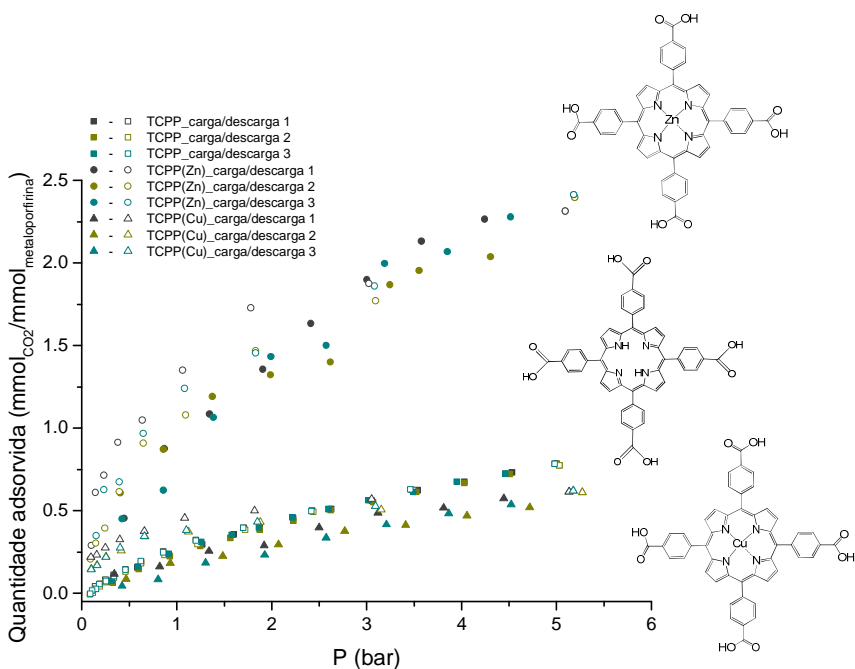


Figura 6.15 - Isotérmicas de adsorção/desadsorção de CO₂ da TCPP e dos respectivos complexos, até 5 bar (os pontos fechados representam a carga e os pontos abertos a descarga).

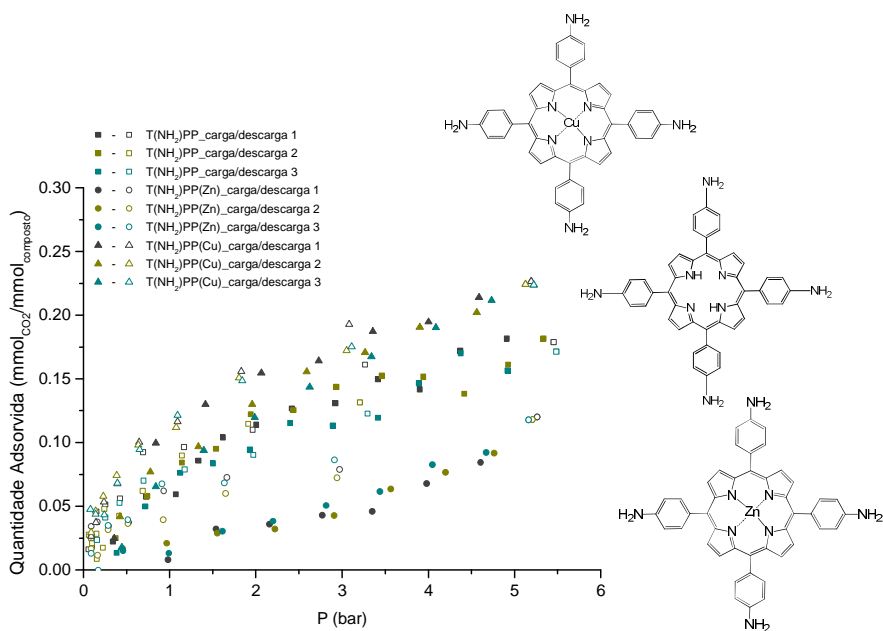


Figura 6.16 - Isotérmicas de adsorção/desadsorção de CO₂ da T(NH₂)PP e dos respectivos complexos, até 5 bar (os pontos fechados representam a carga e os pontos abertos a descarga).

6.4. Estudos de porfirinas meso-substituídas livres até 40 bar

Depois dos estudos a 5 bar das porfirinas livres e complexadas, as porfirinas meso-substituídas livres foram estudadas a 40 bar, com o intuito de ver se, a pressões elevadas, os resultados se mantinham ou se iria existir alguma alteração. Tal como nos ensaios anteriores, inicialmente, estudaram-se todas as porfirinas meso-substituídas livres.

A primeira porfirina a ser estudada foi a TPP. Neste caso, e ao contrário do que sucedeu para pressões até 5 bar, verificou-se que houve adsorção de CO₂ por parte da porfirina (Figura 6.17), sendo que para valores de pressão até 40 bar, a TPP consegue adsorver cerca de 0,2 mmol_{CO2}/mmol_{TPP}. Na descarga não se observa a libertação total do gás adsorvido, permanecendo a pressão no valor de aproximadamente 0,1 mmol_{CO2}/mmol_{TPP} no final do ciclo de carga/descarga. Poder-se-á encontrar uma explicação para esta alteração se pensarmos que a 40 bar poderá

haver uma distorção da geometria molecular favorecendo a interação das moléculas de CO₂ gasoso com os átomos de azoto do interior do anel aromático e que pode, na desadsorção prender o CO₂, dado que este não tem energia cinética suficientemente grande para sair dos poros, quando nos aproximamos da pressão atmosférica.¹⁶⁹

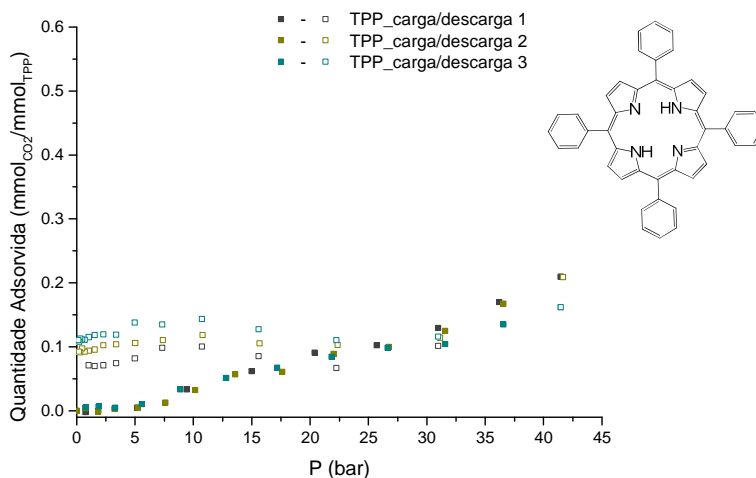


Figura 6.17 - Isotérmicas de adsorção/desadsorção de CO₂ da TPP, até 40 bar (os pontos fechados representam a carga e os pontos abertos a descarga).

No caso da família das tetra-piridil-porfirinas, os resultados foram bastante surpreendentes. Se a 5 bar nenhuma das porfirinas tinha mostrado qualquer capacidade de adsorção, a 40 bar o caso é completamente diferente. Não só adsorvem, como adsorvem de forma diversa. Tanto a 2-PyP (Figura 6.18) como a 4-PyP (Figura 6.20) têm um comportamento reproduzível apresentando a 2-PyP um comportamento cumulativo enquanto que a porfirina 4-PyP também apresenta um comportamento deste tipo mas em que a quantidade adsorvida final é bastante inferior comparativamente à primeira porfirina.

A 40 bar a 2-PyP adsorve cerca de 0,5 mmol_{CO2}/mmol_{2-PyP} tendo, no processo da descarga uma acumulação final de cerca de 0,45 mmol_{CO2}/mmol_{2-PyP}. Descarga também anómala, mas menos significativa, acontece com a 4-PyP onde se vê uma acumulação final de cerca de 0,10 mmol_{CO2}/mmol_{4-PyP}, e cuja capacidade de

adsorção é de cerca de 0,4 mmol_{CO2}/mmol_{4-PyP}. Este facto pode dever-se a produtos secundários que se formaram devido às altas pressões e que estão a ser arrastados, aquando da descarga. Por outro lado, a 3-PyP tem um comportamento complexo não sendo ainda possível tirar conclusões (Figura 6.19).

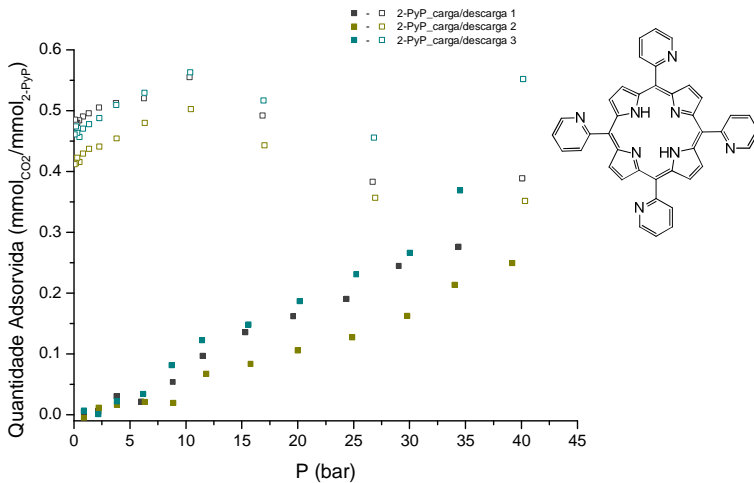


Figura 6.18 - Isotérmicas de adsorção/desadsorção de CO₂ da 2-PyP, até 40 bar (os pontos fechados representam a carga e os pontos abertos a descarga).

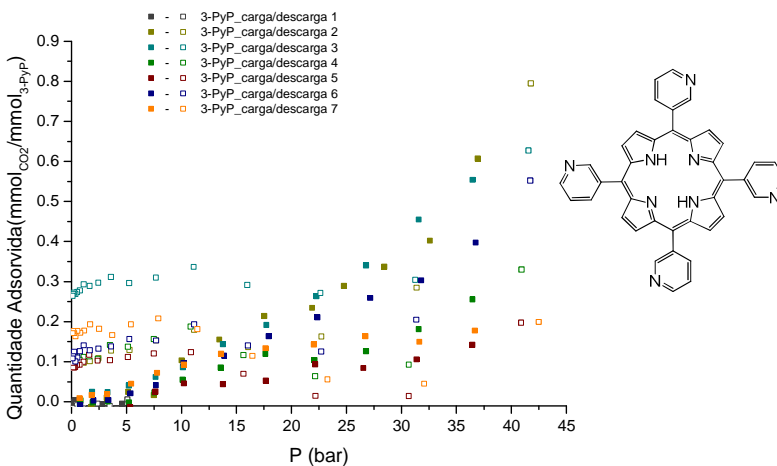


Figura 6.19 - Isotérmicas de adsorção/desadsorção de CO₂ da 3-PyP, até 40 bar (os pontos fechados representam a carga e os pontos abertos a descarga).

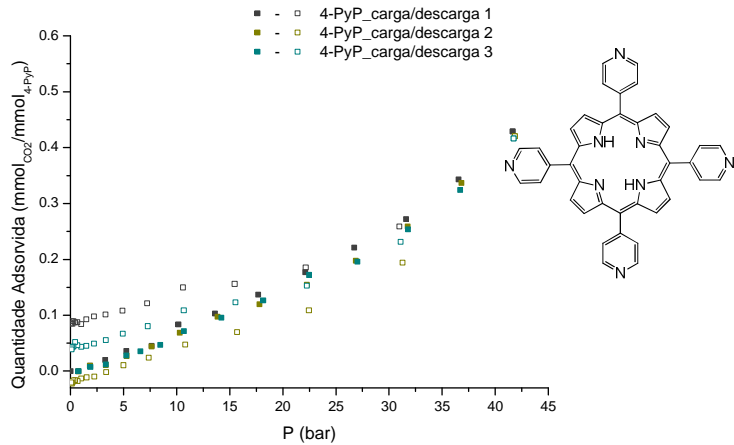


Figura 6.20 - Isotérmicas de adsorção/desadsorção de CO₂ da 4-PyP, até 40 bar (os pontos fechados representam a carga e os pontos abertos a descarga).

No caso da TQP, como pode ser observado na Figura 6.21, o perfil dos ciclos de adsorção/desadsorção é reprodutível e muito semelhante ao obtido para os estudos a 5 bar, não apresentando acumulação, sendo neste caso a capacidade de adsorção de cerca de 1,6 mmol_{CO₂}/mmol_{TQP}.

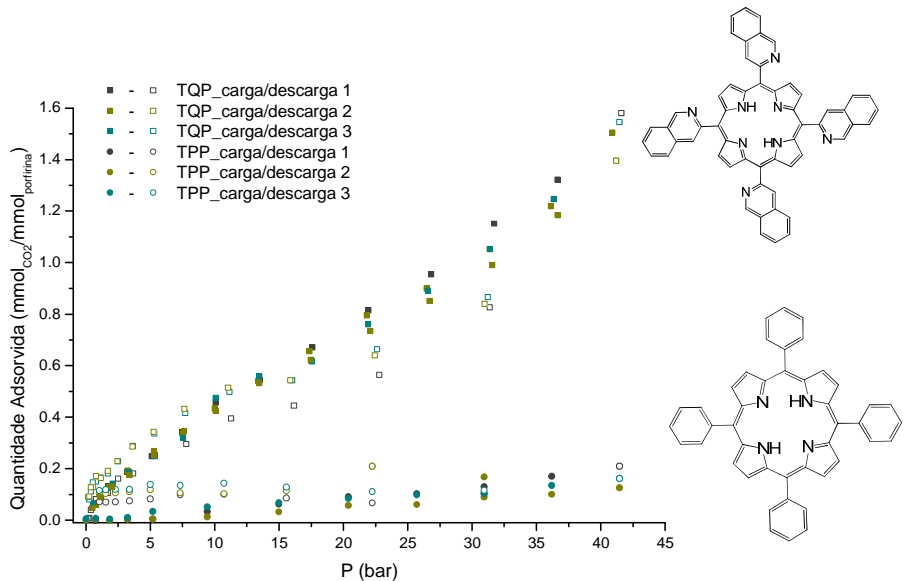


Figura 6.21 - Isotérmicas de adsorção/desadsorção de CO₂ da TQP e da TPP, até 40 bar (os pontos fechados representam a carga e os pontos abertos a descarga).

Da mesma forma que no caso anterior, respeitante às piridil-porfirinas, conclui-se também que se trata de uma adsorção física, porque a variação de energia da molécula na presença das moléculas de CO₂ ou directamente ligada a estas é insignificante, havendo grande distorção do macrociclo. Este facto pode ser explicado, tal como nas porfirinas anteriores, se pensarmos que a 40 bar poderá haver uma distorção da molécula favorecendo a interacção das moléculas de CO₂ gasoso com os átomos de azoto do anel aromático. Quando ocorre a desadsorção, a molécula volta à sua forma inicial (podendo evidenciar uma desadsorção elástica), afirmação esta que é suportada pela inexistência de alteração dos ângulos de difracção antes e após os estudos de CO₂.

Por fim, analisaram-se as porfirinas ácida e básica, respectivamente a TCPP e a T(NH₂)PP a 40 bar, com o objectivo de verificar se a pressões mais elevadas também se observa um comportamento distinto para as duas porfirinas no que respeita à capacidade de adsorção/desadsorção de CO₂ gasoso.

Pela observação da Figura 6.22 conclui-se que a capacidade de adsorção da TCPP foi de cerca de 3,9 mmol_{CO₂}/mmol_{TCPP} enquanto que a da T(NH₂)PP foi cerca de 1,28 mmol_{CO₂}/mmol_{T(NH₂)PP}. Neste caso verifica-se, à semelhança do que aconteceu nos estudos a 5 bar, quantidade de CO₂ adsorvido pela TCPP é cerca de três vezes superior à da T(NH₂)PP.

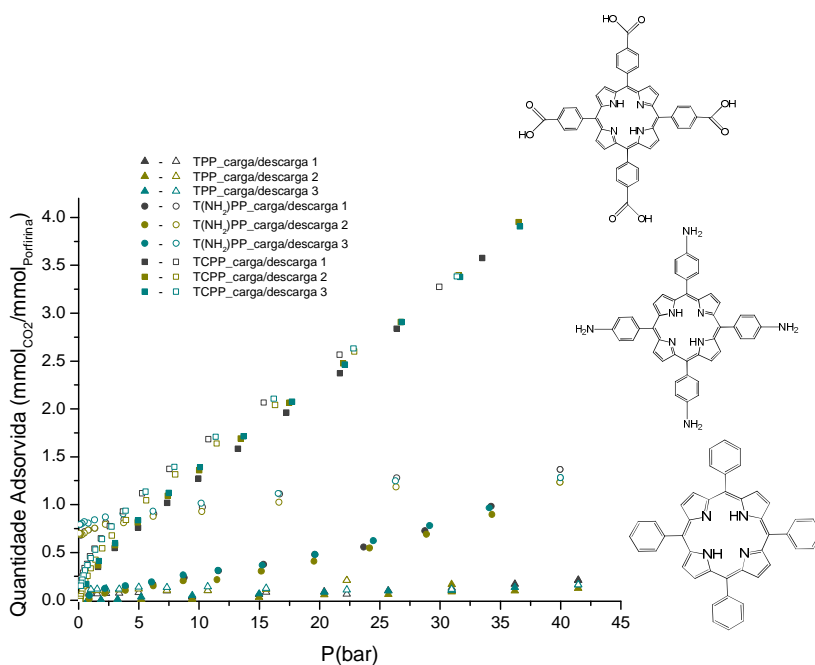


Figura 6.22 - Isotérmicas de adsorção/desadsorção de CO₂ da TCPP, T(NH₂)PP e da TPP, até 40 bar (os pontos fechados representam a carga e os pontos abertos a descarga).

Numa tentativa de interpretar estes dados, calcularam-se, com recurso a programas de cálculo computacional de mecânica molecular (MM2)¹⁷⁰, as energias dos sistemas envolvidos nestes estudos (Figura 6.23 e Figura 6.24).

A energia da T(NH₂)PP, quando ligada a quatro moléculas de CO₂, é bastante menor (94,748 kcal/mol) que a da TCPP quando ligada a quatro moléculas de CO₂ (237,291 kcal/mol). Assim sendo, a T(NH₂)PP deveria adsorver mais CO₂, caso a adsorção fosse química, uma vez que tem uma menor energia de estabilização da molécula ligada ao CO₂ (Figura 6.23, lado direito da figura). O facto de isso não acontecer não aponta para um processo químico, mas para um processo de adsorção físico.

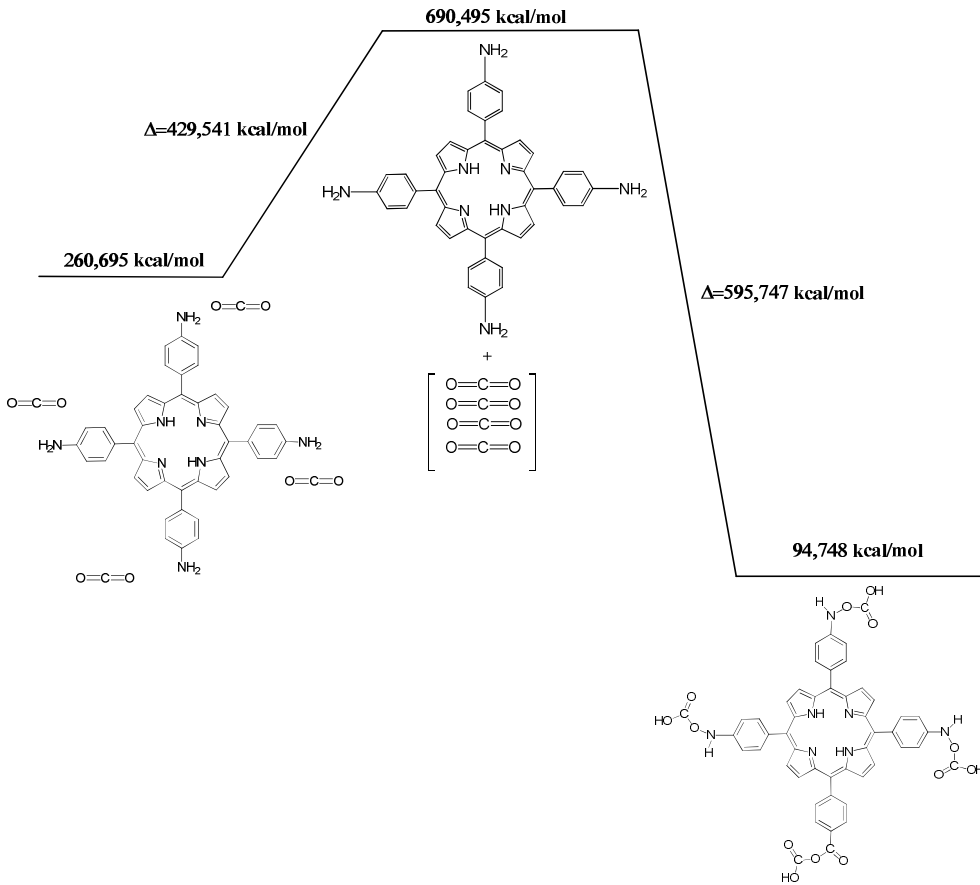


Figura 6.23 - Diagrama de energia da T(NH₂)PP, quando interage com o CO₂.¹⁷⁰

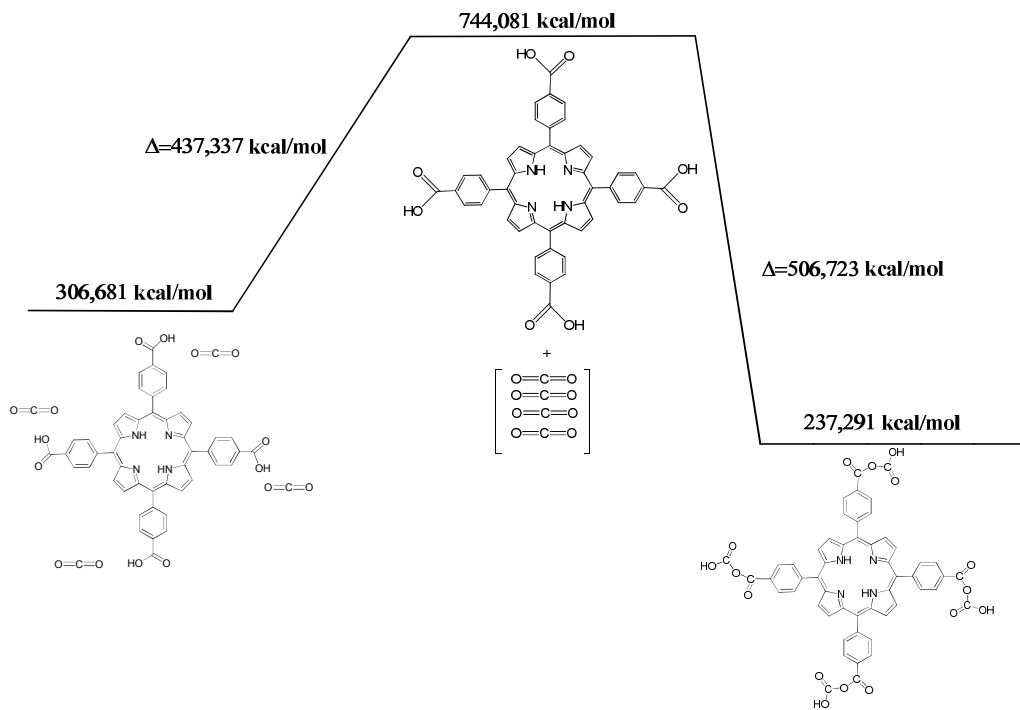


Figura 6.24 - Diagrama de energia da TCPP, quando interage com o CO₂.¹⁷⁰

6.1. Conclusão

Foram realizados diversos ensaios para verificar a capacidade de adsorção de CO₂ gasoso por parte dos diversos materiais sintetizados ao longo deste trabalho: estruturas organometálicas (MOFs) e porfirinas.

No que respeita aos MOFs foram feitos estudos com s MOFs MW-1Cu e MW-1Zn, derivados do ácido 2,6-naftalenodicarboxílico, o MW-2Zn, derivado do ácido 2-aminotereftálico e o MW-3Zn, derivado do ácido 1,2,4-benzenotricarboxílico. Verificou-se que usando o mesmo ligando e alterando o metal (MW-1Cu e MW-1Zn), o MOF coordenado com o zinco revela ser o mais eficiente para a adsorção de CO₂ gasoso. Quando se estuda a influência do ligando ácido, verifica-se que o ligando contendo um grupo -NH₂ livre, promove uma

melhor adsorção de CO₂ gasoso, possivelmente por provocar alterações estruturais. Em resumo, o MOF que se revelou mais eficaz na adsorção de CO₂ gasoso foi o MW-2Zn, derivado do ácido 2-aminotereftálico.

Em relação às porfirinas foram estudadas porfirinas de base livre: a 5,10,15,20-tetraquis-(fenil)-porfirina (TPP), a 5,10,15,20-tetraquis-(2-piridil)-porfirina (2-PyP), a 5,10,15,20-tetraquis-(3-piridil)-porfirina (3-PyP), a 5,10,15,20-tetraquis-(4-piridil)-porfirina (4-PyP), a 5,10,15,20-tetraquis-(4-aminofenil)-porfirina (T(NH₂)PP), a 5,10,15,20-tetraquis-(quinolina-2-il)-porfirina (TQP) e a 5,10,15,20-tetraquis-(4-carboxifenil)-porfirina (TCPP). Verifica-se que apenas a TQP, TCPP e T(NH₂)PP adsorvem CO₂ gasoso, sendo a TCPP a mais eficiente, resultado este que se atribui às interações iónicas entre o grupo –OH da porfirina e a molécula de CO₂. Os estudos feitos com os complexos de zinco (II) e cobre (II) da TPP, TCPP e T(NH₂)PP revelam que no caso da TPP a inserção do metal não favorece a capacidade de adsorção de CO₂, nem altera significativamente no caso da T(NH₂)PP. Porém, no caso da TCPP verifica-se um aumento significativo com seu complexo de zinco e uma ligeira diminuição no complexo de cobre.

Por fim fizeram-se os estudos de todas as porfirinas livres, a 40 bar, tendo-se verificando-se que a TCPP continua a ser a mais eficiente. A estas pressões a TPP, a 2-PyP, a 3-PyP e a 4-PyP apresentam agora alguma capacidade de adsorção de CO₂ gasoso, pressupondo-se que a deformação das moléculas de porfirina contribua para este resultado.

7. Secção Experimental

7.1. Reagentes e solventes

Os reagentes utilizados foram fornecidos pela *Sigma-Aldrich*, *Merck*, *Panreac*, *Riedel-de-Haën*. Todos os reagentes e solventes usados foram de grau analítico. No caso do estudo das amostras por HPLC-MS, todos os solventes usados tinham a referência *CHROMASOLV[®] Plus for HPLC*, $\geq 99,9\%$.

As reacções foram controladas por TLC (cromatografia de camada fina, do inglês "*Thin Layer Chromatography*"), usando placas de alumínio revestidas com sílica 60 (*Merck*) com indicador de fluorescência UV₂₅₄. Para a purificação dos compostos, foi usada sílica gel 60 para coluna cromatográfica como fase estacionária, porosidade 0,032-0,370 mm, fornecida pela *Acros*.

7.2. Instrumentação

7.2.1. Microondas

As sínteses por microondas foram realizadas no microondas *MARS 5* do Instituto de Medicina Legal da Universidade de Coimbra. A potência usada foi de 600 W e o aquecimento foi de 0-105°C nos primeiros 5 minutos, seguida de 15 minutos a uma temperatura de 105°C.

7.2.2. Espectroscopia de Ressonância Magnética Nuclear

Os espectros de ^1H e ^{13}C foram obtidos no espectrómetro Bruker AVANCE 400 MHz do Departamento de Química da Universidade de Coimbra. Os desvios químicos (δ) estão descritos em partes por milhão (ppm), as constantes de acoplamento (J) estão descritas em hertz (hz) e, como padrão interno, foi usado o tetrametilsilano (TMS). Como solvente, foi utilizado o clorofórmio deuterado, excepto quando devidamente referenciado. Os padrões de divisão por acoplamento são designados por s (singlete), d (duplete), t (tripleto) e m (multiplete).

7.2.3. Espectrometria de massa

Os espectros de massa foram obtidos num espectrómetro de massa do tipo *ion trap*: *Amazon SL*, *Bruker Daltonics*, usando uma fonte ionização do tipo electrospray (ESI). O programa de tratamento de dados utilizado foi o *Compass DataAnalysis* da *Bruker Daltonics*.

7.2.4. Cromatografia líquida de alta eficiência

Os cromatogramas de cromatografia líquida de alta eficiência (HPLC) foram adquiridos usando o sistema *Dionex Ultimate 3000* equipado com um auto-injector, usando uma coluna *Hichrom 5 C18* (150 mm x 4,6 mm) 100Å. Foram usados como eluentes Acetonitrilo (A): Ácido Fórmico 0,1 % (B) usando o seguinte método: 0–5 min 60% de A; 5–7 min 70% de A; 7–10 min 80% de A; 10–20 min 90% de A. As corridas foram feitas à temperatura de 30°C, o volume de injeção foi de 20 μL e com um fluxo de 1,0 cm^3/min .

7.2.5. Espectroscopia de Infravermelho

Os espectros de infravermelho foram obtidos à temperatura ambiente usando o espectrofotómetro *ThermoNicolete 380* acoplado ao aparelho de reflectância atenuada total (ATR) *Smart Orbit diamond 30 000-200 cm^{-1}* . Para cada espectro, foram feitos 16 varrimentos com uma resolução de 4 cm^{-1} . O programa de tratamento dos dados foi o *Omnice 32*.

7.2.6. Espectroscopia de Ultravioleta-Visível

Os espectros de absorção de Ultravioleta-Visível foram obtidos no espectrofotómetro *Ocean Optics USB4000*, usando uma célula de quartzo com 1 cm de largura. Todos os espectros foram obtidos contra a referência do solvente.

7.2.7. Cristalografia de Raios-X

Para análise dos compostos sintetizados, após escolha do cristal, estes foram montados no difractómetro *Bruker* com detector de área APEX2 CCD,¹⁷¹ da *Bruker AXS*, Wien, Áustria. Foi seleccionado um monocristal do composto que foi colocado no topo de uma fibra de vidro e colocado no difratómetro. A recolha dos dados foi efectuada à temperatura de 293 K, utilizando radiação monocromática Mo K α ($\lambda = 0,71073$ Å), tendo os parâmetros da célula unitária sido determinados pelo refinamento de mínimos quadrados de alguns ângulos de alguns milhares de reflexões seleccionadas.

Os dados foram processados através do programa SMART,¹⁷¹ com recurso a várias correcções,¹⁷² tendo a resolução da estrutura sido conseguida por métodos directos, usando os programas SHELXS-97.¹⁷³ A partir do modelo inicial, a estrutura foi sucessivamente refinada, usando o programa SHELXL-97¹⁷⁴ e ORTEP-II.¹⁷⁵

7.2.8. Difracção de Raios-X de pó

As difracções de pó foram feitas no *D8 Advanced da Bruker* e os dados foram tratados com o software *Diffraact.suite* do Departamento de Física da Universidade de Coimbra.

7.2.9. Microscopia electrónica de Varrimento

As imagens de Microscopia Electrónica de Varrimento, SEM, foram obtidas no *Tescan Vega3 SB* do Departamento de Física da Universidade de Coimbra.

7.2.10. Determinação das análises de BET

As análises de BET foram realizadas no aparelho *ASAP 2000* da *Micromeritics*, do Instituto Pedro Nunes. As amostras foram analisadas a seco, usando como gás de análise o N_2 .

7.2.11. Determinação do tamanho de partículas

O tamanho das partículas dos compostos naturais foi determinado no *MASTERSIZER 2000* do Departamento de Engenharia Química da Universidade de Coimbra, através da técnica de difracção laser. As amostras foram peneiradas com peneiro de 710 μm e, antes do processo de determinação do tamanho das partículas, a solução foi sujeita a ultrasons durante 1 minuto com rotação 2500 rpm. Nesta análise, o solvente usado foi água destilada.

7.2.12. Adsorção de CO_2

As medidas de adsorção de CO_2 foram realizadas no equipamento *Sievert I* do Departamento de Física da Universidade de Coimbra. A câmara usada é de aço inoxidável polida no interior e os tubos da amostra são de quartzo. Para a determinação do volume livre da câmara, foi utilizado o gás He e, para a determinação das isotérmicas, CO_2 . Os dados obtidos foram tratados pelo *software GS2013 (Gas Sorption 2013)*.

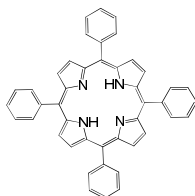
7.2.13. Modelos de mecânica molecular

Para o cálculo das energias mínimas, foi usado o ChemBio 3D Ultra, recorrendo à mecânica molecular, MM2 com um termo de interacção carga-dipolo e pontos de corte para termos electrostáticos de van der Waals. Foram feitos cálculos automáticos para os sistemas π (quando necessário) e algumas torções e restrições não ligantes.

7.3. Síntese de Porfirinas

Todas as porfirinas foram sintetizadas seguindo os métodos de Rothmund e Adler.^{144, 145}

7.3.1. Síntese da 5,10,15,20-tetraquis-(fenil)-porfirina (TPP)



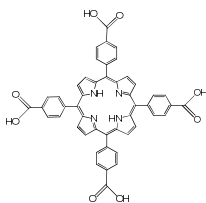
A 7 mL de benzaldeído ($6,9 \times 10^{-2}$ mol) foram adicionados 200 mL de ácido propiónico e 50 mL de anidrido acético. A mistura foi colocada a 120 °C, com agitação e, após a adição de 5,5 mL de pirrol ($7,9 \times 10^{-2}$ mol) foi colocada em refluxo durante aproximadamente 2 horas. A reacção foi controlada por TLC e, quando terminou, foi deixada 24h em repouso para a formação de precipitado. O precipitado foi filtrado e colocado, cerca de 30 minutos, em refluxo de água. Após esse tempo, o sólido foi filtrado, obtendo-se 2,088 g (19,7%) de um sólido púrpura brilhante.

HPLC-MS: massa calculada para $C_{44}H_{30}N_4$ (m/z): 614,74; encontrada $[M+1]^+$ 615,55.

RMN 1H ($CDCl_3$): δ ppm: δ -2,78 ppm (s, 2H, NH); δ 7,78 ppm (m, 12H, fenil); δ 8,22 ppm (m, 16H, fenil); δ 8,86 ppm (s, 8H, H β -pirrol).

UV-Vis (THF), λ_{max} , nm (%): 415,8 (100); 512,7 (7,1); 546,6 (2,9); 591,3 (1,6); 649,4 (1,7).

7.3.2. Síntese da 5,10,15,20-tetraquis-(4-carboxifenil)-porfirina (TCPP)



A 5g ($3,33 \times 10^{-3}$ mol) de 4-carboxybenzaldeído foram adicionados a 120 mL de ácido propiónico e 30 mL de anidrido acético. A mistura foi colocada a 120°C com agitação e, após a adição de 4 mL de pirrol ($5,77 \times 10^{-3}$ mol), colocou-se em refluxo durante aproximadamente 2 horas. A reacção foi controlada por TLC e,

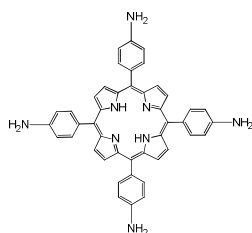
quando terminou, foi deixada 24h em repouso para a formação de precipitado. O precipitado foi filtrado e colocado, cerca de 30 minutos, em refluxo de água. Após esse tempo, o sólido foi filtrado, obtendo-se 2,182 g (33,4%) de um sólido púrpura brilhante.

HPLC-MS: massa calculada para $C_{48}H_{30}N_4O_8$ (m/z): 790,77; encontrada $[M+1]^+$ 791,28.

RMN 1H (DMF-d7): δ ppm: δ -2,80 ppm (s, 2H, NH); δ 8,40 ppm (dd, 16H, 4-carboxi.); δ 8,89 ppm (s, 8H, H β -pirrol).

UV-Vis (THF), λ_{max} , nm (%): 418,4 (100); 512,7 (6,4); 548,9 (3,3); 592,1 (2,3); 646,7 (1,5).

7.3.3. Síntese da 5,10,15,20-tetraquis-(4-aminofenil)-porfirina (T(NH₂)PP)



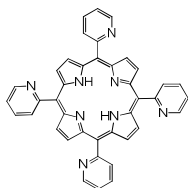
A 0,155 g de 5,10,15,20-tetraquis-(4-nitrofenil)porfirina ($2,34 \times 10^{-4}$ mol) foram adicionados 40 mL de HCl concentrado. Seguidamente, 5 g de $SnCl_2 \cdot 2H_2O$ foram adicionados à solução que foi deixada aproximadamente 1h a 65°C. No final da reacção, após arrefecimento, o pH da solução foi ajustado a 8, usando uma solução de NH_4OH . Filtrou-se e, ao sólido, foi adicionada acetona para extrair o produto final, obtendo-se 0,117 g (70,9%, calculado a partir da 5,10,15,20-tetraquis-(4-nitrofenil)porfirina).

HPLC-MS: massa calculada para $C_{44}H_{34}N_8$ (m/z): 674,79; encontrada $[M+1]^+$ 675,4.

RMN 1H (CDCl₃): δ ppm: δ -2,70 ppm (s, 2H, NH pirrol); δ 4,03 ppm (s, 8H, -Ar-NH₂); δ 7,07 ppm (d, $J=8,39$ Hz, 8H); δ 8,00 ppm (d, $J=8,24$ Hz, 8H); δ 8,91 ppm (s, 8H, β -pirrol).

UV-Vis (THF), λ_{max} , nm (%): 430,0 (100); 525,9 (8,1); 566,7 (10,2); 602,1 (5,0); 659,0 (5,2).

7.3.4. Síntese da 5,10,15,20-tetraquis-(2-piridil)-porfirina (2-PyP)



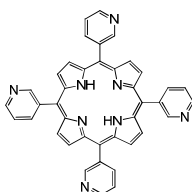
A 1 mL ($1,05 \times 10^{-2}$ mol) de 2-piridinecarboxaldeído foram adicionados 50 mL de ácido acético glacial. Posteriormente adicionaram-se 0,75 mL ($1,08 \times 10^{-2}$ mol) de 1H-pirrol e colocou-se a reacção em refluxo (120°C), com agitação, durante 95 minutos, tendo sido controlada por TLC, usando como eluente CH_2Cl_2 :Etanol (9:1). No final, o ácido foi evaporado e o composto foi dissolvido em etanol com 10% de DMF. Evaporou-se praticamente todo o solvente e passou-se por uma coluna de sílica, usando como eluente CH_2Cl_2 (9:1). Evaporou-se o solvente e obtiveram-se uns cristais púrpura correspondentes a 0,132 g (8,1%).

HPLC-MS: massa calculada para $\text{C}_{40}\text{H}_{26}\text{N}_8$ (m/z): 618,69; encontrada $[\text{M}+1]^+$ 619,3.

RMN ^1H (CDCl_3): δ ppm: δ -2,81 (s, 2H); δ 7,72 (dd, $J=7,64\text{Hz}$, 4H); δ 8,10 (dd, $J=7,67\text{ Hz}$, 4H); δ 8,22 (d, $J=7,71\text{ Hz}$, 4H), δ 8,87 (s, 8H); 9,14 (d, $J=4,88\text{ Hz}$, 4H).

UV-Vis (CH_2Cl_2), λ_{max} , nm (%): 416,8 (100); 513,7 (5,3); 547,9 (1,3); 590,5 (1,5); 644,5 (0,5).

7.3.5. Síntese da 5,10,15,tetraqui-(3-piridil)-porfirina (3-PyP)



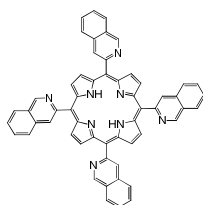
A 1 mL ($1,05 \times 10^{-2}$ mol) de 3-piridinecarboxaldeído foram adicionados 50 mL de ácido acético glacial. Posteriormente adicionaram-se 0,75 mL ($1,08 \times 10^{-2}$ mol) de 1H-pirrol e colocou-se a reacção em refluxo (120°C), com agitação, durante 110 minutos, tendo sido controlada por TLC, usando como eluente CH_2Cl_2 :Etanol (9:1). No final, o ácido foi evaporado e o composto foi dissolvido em etanol com 10% de DMF. Evaporou-se praticamente todo o solvente e passou-se por uma coluna de sílica, usando como eluente CH_2Cl_2 (9:1). Evaporou-se o solvente e, ao dissolver-se num pouco de etanol, começaram a aparecer uns cristais púrpura, que foram filtrados, obtendo-se 0,192 g (11,7%).

HPLC-MS: massa calculada para $C_{40}H_{26}N_8$ (m/z): 618,69; encontrada $[M+1]^+$ 619,3.

RMN 1H ($CDCl_3$): δ ppm: -2,82 (s,2H); 7,77 (dd,4H); 8,55 (d, 4H); 8,88 (s,8H), 9,07 (dd, 4H); 9,47 (s, 4H).

UV-Vis (CH_2Cl_2), λ_{max} , nm (%): 417,8 (100); 514,6 (5,7); 549,7 (2,9); 580,0 (2,5); 646,7 (1,7).

7.3.6. Síntese da 5,10,15,20-tetraquis-(quinolina-2-il)-porfirina (TQP)



A 1,14 g de 2-quinolinacarboxaldeído (7×10^{-3} mol) adicionaram-se 150 mL de ácido propiónico e 50 mL de anidrido acético. A mistura foi colocada a 140 °C, com agitação e, após a adição de 0,5 mL de pirrol (7×10^{-3} mol) foi colocada em refluxo durante aproximadamente 4 horas, sendo controlada por TLC (CH_2Cl_2/THF 9:1) Após o término da reacção desligou-se o aquecimento e evaporou-se o ácido até à secura. O sólido foi dissolvido em CH_2Cl_2 e a solução lavada com água destilada, com uma solução saturada de $NaHCO_3$ e com uma solução concentrada de $NaCl$. Recolheu-se a fase orgânica e removeu-se a água por adição de Na_2SO_4 anidro. Após filtrar, evaporou-se parcialmente o solvente e purificou-se o produto através de uma cromatografia em coluna (sílica/ CH_2Cl_2). Finalmente, recristalizou-se com CH_2Cl_2 /hexano, tendo-se obtido cristais púrpura (0,043 g, 3,2%). Para análise de HPLC utilizou-se uma mistura com 20% de água ultra-pura com 0,1% (v/v) de ácido fórmico e 80% de acetonitrilo como fase móvel.

HPLC-MS: massa calculada para $C_{58}H_{34}N_8$ (m/z): 818,90; encontrada $[M+1]^+$ 819,81.

RMN 1H ($CDCl_3$): δ ppm: δ -2,58 ppm (s, 2H, NH); δ 7,8 ppm (t, 3H, 2-quin.); δ 7,95 ppm (t, 3H, 2-quin.); δ 8,15 ppm (d, 2H, 2-quin.); δ 8,41 ppm (d, 2H, 2-quin.); δ 8,45 ppm (d, 2H, 2-quin.); δ 8,52 ppm (d, 2H, 2-quin.); δ 8,88 ppm (s, 8H, H β -pirrol).

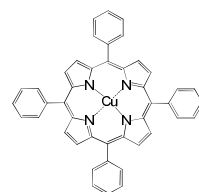
UV-Vis (THF), λ_{max} , nm (%): 421,1 (100); 516,8 (6,7); 551,1 (3,0); 592,7 (2,4); 648,0 (1,4).

7.4. Síntese de complexos de porfirinas

A síntese dos diferentes complexos seguiu a mesma reacção geral. Adicionou-se a porfirina livre (cerca de 0,3 g, excepto para a T(NH₂)PP onde apenas se usaram 0,15 g) a 60 mL de DMF. De seguida, foi adicionado o metal (cerca de 1,2 vezes o número de moles da porfirina). A reacção foi deixada em refluxo cerca de 2 horas e, após o arrefecimento, foi precipitado o composto em água destilada, contendo HNaCO₃. O composto foi filtrado e caracterizado.

7.4.1. Síntese do 5,10,15,20-tetraquis-(fenil)-porfirinato de cobre (II) (TPP(Cu))

Partindo de 0,301 g ($4,90 \times 10^{-3}$ mol) de TPP e de 1,024 g de CuCl₂ · 2H₂O ($6,01 \times 10^{-3}$ mol) obtiveram-se 0,275 g ($\eta=83,3\%$) de TPP(Cu).

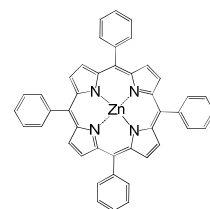


HPLC-MS: massa calculada para C₄₄H₂₈CuN₄ (m/z): 676,27; encontrada [M]⁺ 676,2.

UV-Vis (CH₂Cl₂), λ_{max}, nm (%): 414,3 (100); 538,7 (6,4).

7.4.2. Síntese do 5,10,15,20-tetraquis-(fenil)-porfirinato de zinco (II) (TPP(Zn))

Partindo de 0,301 g ($4,90 \times 10^{-3}$ mol) de TPP e de 0,808 g de Zn(CH₃COO)₂ · 2H₂O ($5,93 \times 10^{-3}$ mol) obtiveram-se 0,234 g ($\eta=70,7\%$) de TPP(Zn).



HPLC-MS: massa calculada para C₄₄H₂₈N₄Zn (m/z): 678,10; encontrada [M+1]⁺ 679,1.

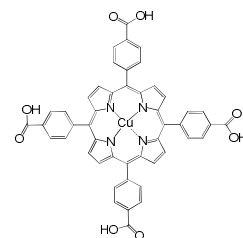
UV-Vis (CH₂Cl₂), λ_{max}, nm (%): 419,0 (100); 547,6 (6,2); 586,1 (2,4).

7.4.3. Síntese do 5,10,15,20-tetraquis-(4-carboxifenil)-porfirinato de cobre (II) (TCPP (Cu))

Partindo de 0,300 g ($3,79 \times 10^{-3}$ mol) de TCPP e de 0,790 g de $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ($4,63 \times 10^{-3}$ mol) obtiveram-se 0,072 g ($\eta=22,3\%$) de TCPP(Cu).

HPLC-MS: massa calculada para $\text{C}_{48}\text{H}_{28}\text{CuN}_4\text{O}_8$ (m/z): 852,30; encontrada $[\text{M}]^+$ 852,3.

UV-Vis (Etanol), λ_{max} , nm (%): 413,9 (100); 537,1 (10,8).

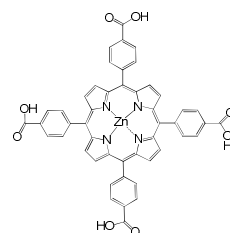


7.4.4. Síntese do 5,10,15,20-tetraquis-(4-carboxifenil)-porfirinato de zinco (II) (TCPP (Zn))

Partindo de 0,301 g ($3,79 \times 10^{-3}$ mol) de TCPP e de 0,647 g de $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ($4,75 \times 10^{-3}$ mol) obtiveram-se 0,142 g ($\eta=43,9\%$) de TCPP(Zn).

HPLC-MS: massa calculada para $\text{C}_{48}\text{H}_{28}\text{N}_4\text{O}_8\text{Zn}$ (m/z): 854,14; encontrada $[\text{M}-1]^+$ 853,3.

UV-Vis (Etanol), λ_{max} , nm (%): 425,7 (100); 557,9 (7,4); 596,9 (3,9).

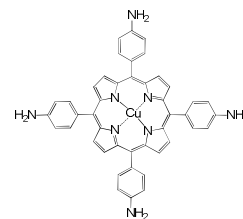


7.4.5. Síntese do 5,10,15,20-tetraquis-(4-aminofenil)-porfirinato de cobre (II) (T(NH₂)PP(Cu))

Partindo de 0,110 g ($1,63 \times 10^{-4}$ mol) de T(NH₂)PP e de 0,474 g de $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ($2,78 \times 10^{-3}$ mol) obtiveram-se 0,09 g ($\eta=90,8\%$) de T(NH₂)PP (Cu).

HPLC-MS: massa calculada para $\text{C}_{44}\text{H}_{32}\text{CuN}_8$ (m/z): 736,32; encontrada $[\text{M}-1]^+$ 735,7.

UV-Vis (DMF), λ_{max} , nm (%): 423,5 (100); 544,2 (9,6); 585,3 (3,5).

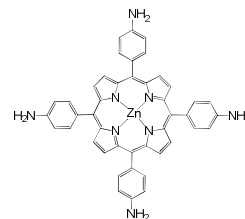


7.4.6. Síntese do 5,10,15,20-tetraquis-(4-aminofenil)-porfirinato de zinco (II) (T(NH₂)PP(Zn))

Partindo de 0,095 g ($1,41 \times 10^{-4}$ mol) de T(NH₂)PP e de 0,483 g de Zn(CH₃COO)₂·2H₂O ($3,5 \times 10^{-3}$ mol) obtiveram-se 0,0652 g ($\eta=62,7\%$) de T(NH₂)PP (Cu).

HPLC-MS: massa calculada para C₄₄H₃₂N₈Zn (m/z): 738,16; encontrada [M-1]⁺ 737,8.

UV-Vis (DMF), λ_{\max} , nm (%): 437,9 (100); 569,2 (7,6); 615,3 (9,0).



7.5. Síntese de MOFs

7.5.1. Síntese do MOF-S pelo método convencional

Adicionaram-se 5,065 g (0,030 mol) de ácido tereftálico a 400 mL de DMF. De seguida, a 500 mL de DMF adicionaram-se 16,99 g (0,077 mol) de Zn(CH₃COO)₂·2H₂O. As duas soluções foram adicionadas uma à outra e deixou-se a mistura à temperatura ambiente, com agitação, durante 2 horas e 30 minutos. Após esse período, a solução foi filtrada, obtendo-se um sólido branco.

Ao sólido obtido adicionaram-se 350 mL de CHCl₃ (seco e destilado) e a solução foi deixada a repousar. O solvente foi trocado nos dias 1, 2, 3 e 7 após a reacção. Filtrou-se a solução e o sólido foi colocado na estufa a -0,9 bar e a 120°C, durante 6 horas, para secar, obtendo-se 6,599 g (4,8%).

7.5.2. Procedimento geral para a síntese de MOFs, por microondas

Num vaso de teflon é adicionado o metal ($4,9 \times 10^{-3}$ mol), o ligando ($1,5 \times 10^{-3}$ mol) e 25 mL de n-metilpirrolidona (NMP). Coloca-se o vaso no aparelho de microondas tendo sempre um vaso de controlo, onde apenas temos solvente. A potência é ajustada para 600 W, com agitação média, e é feita uma rampa de aquecimento de 0 a 105°C em 5 minutos. Posteriormente, o microondas fica mais 15 minutos a 105°C com potência 600 W, rampa de temperatura 0°C-105°C de 5 minutos e, depois, 15 minutos de reacção.^{176,177,178}

7.5.2.1. Síntese do MW-1Zn

A reacção de 0,324 g ($1,5 \times 10^{-3}$ mol) g de ácido 2,6-naftalenodicarboxílico com 1,076 g ($4,9 \times 10^{-3}$ mol) de $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, em NMP gerou o MW-1Zn (0,548 g).

7.5.2.2. Síntese do MW-1Cu

A reacção de 0,324 g ($1,5 \times 10^{-3}$ mol) g de ácido 2,6-naftalenodicarboxílico com 1,184 g ($4,9 \times 10^{-3}$ mol) de $\text{CuNO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, em NMP gerou o MW-1Cu (0,243 g).

7.5.2.3. Síntese do MW-2Zn

A reacção de 0,272 g ($1,5 \times 10^{-3}$ mol) g de ácido 2-aminotereftálico com 1,076 g ($4,9 \times 10^{-3}$ mol) de $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, em NMP gerou o MW-2Zn (0,373 g).

7.5.2.4. Síntese do MW-3Zn

A reacção de 0,315 g ($1,5 \times 10^{-3}$ mol) g de ácido 1,2,4-benzenotricarboxílico com 1,076 g ($4,9 \times 10^{-3}$ mol) de $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ em NMP gerou o MW-3Zn (0,249 g).

7.5.2.5. Síntese do MOF-MW

A reacção de 0,30 g ($1,81 \times 10^{-3}$ mol) g de ácido tereftálico com 1,46 g ($6,65 \times 10^{-3}$ mol) de $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, em NMP gerou o MOF-MW (0,641 g; 11,55%).

7.6. Preparação e estudo das amostras com CO_2 gasoso

Para os estudos das amostras com CO_2 foi pesado um conjunto composto por um tubo de quartzo, amostra e lã de quartzo (que serviu para reter a amostra). De seguida, o conjunto (tubo + amostra + lã de quartzo) foi colocado a 120°C numa estufa, durante uma hora. Após esse tempo, foi medida a massa do conjunto durante aproximadamente meia hora, até não haver variação, onde após extrapolação dos valores para $t=0$ se retirou o valor da massa seca. O volume livre da câmara, para cada amostra, foi determinado por expansão de He à temperatura ambiente (Tabela 7.3 a Tabela 7.1).

Para os estudos de CO_2 gasoso até 5 bar cada ciclo demorou entre 1 hora a 1 hora e 30 minutos. No caso de estudos até 40 bar, cada ciclo demorou entre 1 hora e 30 minutos a 2 horas.

Tabela 7.1 - Massa e volume livre da câmara para as amostras de compostos naturais.

	Amostra	Massa seca (g)	Volume livre da câmara (cm^3)
Compostos Naturais	Moringa	0,0558	3,873(18)
	PL	0,1121	3,770(20)
	PR	0,1788	3,838(15)
	CL	0,0725	3,887(10)
	CR	0,2309	3,814(10)

Tabela 7.2 - Massa e volume livre da câmara para as amostras de porfirinas e de complexos porfirínicos.

	Amostra	Massa seca (g)	Volume livre da câmara (cm³)
Compostos Sintéticos	2-PyP	0,0859	3,930(20)
	3-PyP	0,0874	5,665(36)
	4-PyP	0,3419	5,410(25)
	TPP	0,2412	5,520(34)
	TPP(Cu)	0,1811	3,758(11)
	TPP(Zn)	0,1492	3,698(17)
	TQP	0,1085	5,613(36)
	TCPP	0,2711	5,658(25)
	TCPP(Cu)	0,0616	3,866(19)
	TCPP(Zn)	0,1316	3,805(17)
	T(NH ₂)PP	0,076	3,933(25)
	T(NH ₂)PP (Cu)	0,0961	3,833(10)
	T(NH ₂)PP (Zn)	0,0621	3,407(18)

Tabela 7.3 - Massa e volume livre da câmara para as amostras de MOFs e respectivos ligandos.

	Amostra	Massa seca (g)	Volume livre da câmara (cm³)
Compostos Sintéticos	Ácido 2,6-naftalenodicarboxílico	0,2341	3,673(13)
	MW-1Zn	0,1215	3,760(25)
	MW-1Cu	0,0952	3,837(21)
	Ácido 2-aminotereftálico	0,1526	3,729(16)
	MW-2Zn	0,1193	3,737(18)
	Ácido 1,2,4-benzenotricarboxílico	0,2162	3,691(20)
	MW-3Zn	0,1919	3,715(33)
	MOF-S	0,1088	3,793(13)
	MOF-MW	0,0975	3,797(26)

8. Conclusão e perspectivas futuras

O trabalho realizado nesta dissertação centrou-se no estudo de compostos naturais e sintéticos com vista a encontrar novos materiais para a adsorção de CO₂. Resulta de um esforço multidisciplinar entre a síntese química e o estudo de produtos naturais, com vista ao avanço nos métodos de captura e sequestro de CO₂ gasoso em materiais multiporosos. Além de multidisciplinar na sua essência, foi-o também na forma, envolvendo o Departamento de Química, de Física e de Ciências da Vida.

Foi feita uma avaliação macroscópica dos diferentes compostos em termos de porosidade, com vista à modelação das características dos materiais, no sentido de aumentar a sua capacidade de captura de CO₂. Para os compostos naturais, foi feita a determinação de tamanho da partícula, onde o Biochar de Pinheiro e Choupo de pirólise lenta apresenta uma distribuição semelhante, com bandas na zona de tamanhos de partículas pequenos e pouca dispersão para partículas superiores. Para os compostos sintetizados, nomeadamente os MOFs, determinou-se, por análise de BET, o diâmetro dos poros e sua respectiva área superficial, onde, para os MOFs sintetizados com o mesmo metal, o MW-3Zn apresenta diâmetro menor. No caso de MOFs com o mesmo ligando ácido e diferente metal, o MW-1Cu apresenta diâmetro menor mas área superficial maior. No grupo dos macrociclos tetrapirrólicos, foi sintetizada uma nova porfirina, cuja estrutura foi determinada pela primeira vez.

Em paralelo, foi feita uma interpretação molecular dos resultados experimentais baseados na actividade e capacidade de coordenação do CO₂ gasoso pelos grupos funcionais dos diferentes materiais.

Dos compostos naturais analisados, verificou-se que os dois tipos de Biochar têm a mesma capacidade de adsorção de CO₂ gasoso, no caso da pirólise lenta. Quando se comparam as pirólises rápidas, o Biochar de Pinheiro é notoriamente melhor. Uma outra conclusão, que se prende com o tipo de tratamento para a produção do Biochar, mostra que o tratamento por pirólise lenta é bastante mais eficaz, tornando o Biochar muito mais eficiente para a adsorção de CO₂ gasoso.

Relativamente ao uso de casca de Moringa, fica claro que estamos perante uma nova aplicação a acrescentar às que já são conhecidas e o facto de ter uma desadsorção lenta evidencia uma capacidade de captura por algum período de tempo.

No caso dos compostos sintéticos, o MOF MW-3Zn revela ser o mais eficiente, relativamente aos MOFs sintetizados, dado que os seus pequenos poros permitem uma melhor interacção do CO₂. O zinco demonstra ser o melhor metal a ser incorporado em MOF, não só pela maior capacidade de adsorção de CO₂ gasoso, quando comparamos MOFs com o mesmo ligando ácido, mas também pela facilidade de síntese dos seus MOFs. Embora não superem os resultados de capacidades de adsorção referidos na literatura, apresentam resultados bastante promissores. Abrem portas para novos estudos, quer de metodologias para a síntese quer para encontrar melhores conjugações ligando/metál, com o intuito de novos e melhores sequestrantes de CO₂.

Relativamente às porfirinas verificou-se que as que contêm o grupo carboxílico nas posições *meso* são mais eficientes, a pressões até 5 bar, onde as porfirinas com grupo piridil e a TPP não revelam qualquer interacção com o CO₂.

Quando as porfirinas são analisadas a pressões 40 bar, verificam-se alterações significativas. A porfirina com grupos carboxilo nas posições *meso* continua a ser a mais eficiente mas as porfirinas com grupo piridil e a TPP já

apresentam alguma capacidade de adsorção. Para todas as porfirinas, a adsorção é física, por interações de Van der Waals entre as moléculas de CO₂ e os azotos e oxigénios das moléculas das porfirinas. Demonstrou-se que a inserção do metal no anel aromático da porfirina não traduz efeito notório nas porfirinas com anel livre que já não adsorviam CO₂, mas que melhora algumas porfirinas livres que já apresentavam capacidades de adsorção. Também neste caso, o zinco supera o cobre.

Uma última nota centra-se no facto de a TCPP, cuja capacidade em gramas é de cerca de 1,0 mmol_{CO₂}/g_{TCPP} e, a TCPP(Zn), cuja capacidade em gramas é de cerca de 2,8 mmol_{CO₂}/g_{TCPP(Zn)}, revelarem ser os dois melhores compostos sintéticos, comparativamente aos MOFs, uma vez que superam as capacidades de adsorção de CO₂ destes.

Esta tese mostra estudos com alguns compostos de dois grandes grupos de compostos naturais e sintéticos que devem ser mais explorados. O futuro passa, no caso de compostos naturais, por estudos com compostos contendo fenóis e fazê-los interagir com o CO₂. A literatura refere alguns estudos de reacções entre fenóis e CO₂ extremamente eficientes. Assim permite que se estude o equilíbrio para uma melhor adsorção, podendo essa adsorção possibilitar a transformação em novos compostos químicos com novas aplicações. No caso das porfirinas, pretende-se variar os grupos funcionais e os metais em busca do melhor adsorvente, e estudá-las também com diferentes pressões e temperaturas com o intuito de se conseguir compreender se a adsorção pode passar a ser química. Estudos cinéticos do processo de entrada e saída de CO₂ estão planeados, e serão feitos, com o intuito de conhecer mais detalhadamente o processo de sequestro do CO₂ nestes materiais cristalinos.

Nos próximos anos, não se esperam reduções significativas nas emissões de Gases de Efeito de Estufa por diminuição do uso de combustíveis fósseis e, por isso, as tecnologias de CCS são determinantes para manter o equilíbrio climático.

O futuro dos processos dos CCS depende de passos como estes que foram dados na direcção de compostos capazes de capturar de forma eficiente o CO₂.

9. Referências

- ¹ Florides, G. A., Christodoulides, P.; *Environ. Int.*, **2009**, 35, 390-401.
- ² Contribution of Working Group I to the “*Fourth Assessment Report of the Intergovernmental Panel on Climate Change*”, Cambridge University Press, **2007** (www.ipcc.ch).
- ³ Hansen, J.; Sato, M.; Kharecha, P.; Beerling, D.; Berner, R.; Masson-Delmonte, V.; Pagani, M.; Raymo, M.; Royer, D. L.; Zachos, J. C.; *The Open Atmosp. Sc. J.*, **2008**, 2, 217-231.
- ⁴ Joos, F., Spahni, R., *Proceedings on the National Academy of Sciences of United States of America*, **2008**, 105, 1425-1430.
- ⁵ Hu, Y. H.; *Advances in CO₂ Conversion and utilization*, ACS Symposium Series 1056, American Chemical Society: Washington D. C., **2010**.
- ⁶ EPA, United States Environmental Protection Agency, acessado a 18 de Dezembro de 2013.
- ⁷ Grace, J.; *Enc. Biodiv.*, **2001**, 1, 306-628.
- ⁸ Aresta, M.; Dibenedetto, A.; *Dalton Trans.*, **2007**, 2975-2992.
- ⁹ Omae, I.; *Cat. Today*, **2006**, 115, 33-42.
- ¹⁰ Chang, R.; *Química*, McGraw-Hill, Inc., **1984**.
- ¹¹ http://unfccc.int/essential_background/convention/items/6036.php acessado a 20 de Agosto de 2013.
- ¹² Alves, M. R., Rodríguez, M., Roseta-Palma, C.; *Energ. Policy.*, **2011**, 39, 2528-2541.
- ¹³ Duan, Yuhara, T., Ujita, H., Tsuzuki, K., Shindou, T.; *Ener. Procedia.*, **2013**, 37, 7502-7511.
- ¹⁴ http://unfccc.int/essential_background/kyoto_protocol/items/6034.php, acessado a 20 de Agosto de 2013.
- ¹⁵ www.webofknowledge.com acessado a 10 de Fevereiro de 2014.
- ¹⁶ Carneiro, J. F.; Boavida, D.; Silva, R.; *Int. J. Greenh. Gas Con*, **2011**, 5, 538-548.
- ¹⁷ Gerbelová, H.; André, A.; Casimiro, S.; Melo, M.; Ferrão, P.; *Energ. Procedia.*, **2011**, 4, 6109-6116.
- ¹⁸ Gerbelová, H.; Verteeg, P.; Ioakimidis, C. S.; Ferrão, P.; *Appl. Energ.*, **2013**, 101, 280-287.
- ¹⁹ Agência Portuguesa do Ambiente, “*Emissões de poluentes atmosféricos por concelho 2009*”, Ministério do Ambiente e do Ordenamento do Território, **2011**.
- ²⁰ Gerbelová, H.; Ioakimidis, C. S.; Ferrão, P.; *Energ. Procedia.*, **2011**, 4, 1965-1972.
- ²¹ Ioakimidis, C.; Gerbelová, H.; Casimiro, S.; Chatzimichali, A.; Ferrão, P.; *Energ. Procedia.*, **2011**, 4, 3087-3094.
- ²² Ferreira, H. B. P.; Vale, D. L.; Andrade, L. S.; Mota, C. J. A.; Miranda, J. L.; *Rev. Virtual Quím.*, **2013**, 5, 188-200.

- ²³ Sakakura, T.; Choi, J.-C.; Yasuda, H.; *Chem. Rev.*, **2007**, *107*, 2365-2387.
- ²⁴ Darensbourg, D. J.; *Chem. Rev.*, **2007**, *107*, 2388-2420.
- ²⁵ Rabalais, J. W.; McDonald, J. M.; Scherr, V.; McGlynn, S. P.; *Chem. Rev.*, **1971**, *71*, 73-108.
- ²⁶ "Carbon dioxide utilization - Electrochemical conversion of CO₂", Research and Innovation, Position paper 07, **2011**.
- ²⁷ Ansari, M. B.; Park, S.-E.; *Energy Environ. Sci.*, **2012**, *5*, 9419-9437.
- ²⁸ Sakakura, T., Kohno, K.; *Chem. Comm.*, **2009**, 1312-1330.
- ²⁹ Kündig, E. P.; Perret, C.; *Helv. Chim. Acta.*, **1981**, *64*, 2606-2613.
- ³⁰ Jessop, P. G.; Joó, F.; Tai, C.-C.; *Coor. Chem. Rev.*, **2004**, *248*, 2425-2442.
- ³¹ Paddock, R. L., Nguyen, S. T.; *J. Am. Chem. Soc.*, **2001**, *123*, 11498-11499.
- ³² Huaman, R. N. E.; Jun, T. X.; *Renew. Sust. Energ. Rev.*, **2014**, *31*, 368-385.
- ³³ Bakhtiary-Davijany, H.; Myhrvold, T.; *A risk-based approach to scale-up of amine absorption processes for CO₂ capture and storage in Industrial Process Scale-up*, Harmsen, J., Editor, Elsevier The Boulevard, United Kingdom, **2013**.
- ³⁴ Nabais, J. M. V.; Laginhas, C.; Carrott, P. J. M.; Carrot, M. M. L. R.; *J. Anal. Appl. Pyrol.*, **2010**, *42*, 8-13.
- ³⁵ Suhas; Carrot, P. J. M.; Carrott, M. M. L. R.; *Bioresour. Technol.*, **2007**, *98*, 2301-2312.
- ³⁶ Shafeeyan, M. S.; Daud, W. M. A. W.; Houshmand, A.; Shamiri, A.; *J. Anal. Appl. Pyrol.*, **2010**, *89*, 143-151.
- ³⁷ Plaza, M. G.; Pevida, C.; Arais, B.; Feroso, J.; Casal, M. D.; Martín, C. F.; Rubiera, F.; Pis, J. J.; *Fuel*, **2009**, *88*, 2442-2447.
- ³⁸ Wee, J.-H.; *Appl. Energ.*, **2013**, *106*, 143-151.
- ³⁹ Vercelli, S.; Anderlucchi, J.; Memoli, R.; Battisti, N.; Mabon, L.; Lombardi, S.; *Energ. Procedia.*, **2013**, *37*, 7464-7473.
- ⁴⁰ Domenichini, R.; Mancuso, L.; Ferrari, N.; Davison, J.; *Energ. Procedia.*, **2013**, *37*, 2727-2737.
- ⁴¹ Middleton, R. S.; Eccles, J. K.; *Appl. Energ.*, **2013**, *108*, 66-73.
- ⁴² Li, L.; Zhao, N.; Wei, W.; Sun, Y.; *Fuel*, **2013**, *108*, 112-130.
- ⁴³ Araújo, C. S. T.; Carvalho, D. C.; Rezende, H. C.; Coelho, N. M. M.; Marques, T. L.; Alves, V. N.; *Bioremediation of Waters Contaminated with Heavy Metals Using Moringa oleifera Seeds as Biosorbent in Applied Bioremediation - Active and Passive Approaches*, Editor Yogesh B. Patil and Prakash Rao, INTECH, **2013**.
- ⁴⁴ Warhurst, A. M.; Fowler, G. D.; McConnachie, G. L.; Pollard, S. J. T.; *Carbon*, **1997**, *35*, 1039-1045.
- ⁴⁵ Gallão, M. I.; Damasceno, F.; Brito, E. S.; *Rev. Ciênc. Agro.*, **2006**, *37*, 106-109.
- ⁴⁶ Morton, J. F.; *Econ. Bot.*, **1995**, *45*, 318-333.

- ⁴⁷ <http://moringaseeds.webs.com/apps/photos/album?albumid=12298256>, acessado a 20 de Janeiro de 2014.
- ⁴⁸ <http://www.treesforlife.org/our-work/our-initiatives/moringa>, acessado a 19 de Janeiro de 2014.
- ⁴⁹ Price, M.; *The Moringa Tree*, **1985**, ECHO Technical Note, <http://www.echonet.org>, acessado a 15 de Dezembro de 2013.
- ⁵⁰ Amaglo, N. K.; Bennett, R. N.; Curto, R. B.; Rosa, E. A. S.; Turco, V. L.; Giuffrida, A.; Curto, A. L.; Crea, F.; Timpo, G. M.; *Food Chem.*, **2010**, *122*, 1047-1054.
- ⁵¹ Muhl, Q. E.; Toit, E. S. D.; Robbertse, P. J.; *Int. J. Agr. Biol.*, **2011**, *13*, 1021-1024.
- ⁵² Okuda, T.; Baes, A.; U., Nishijia, W.; Okada, M.; *Wat. Resour.*, **1999**, *33*, 3373-3378.
- ⁵³ Ndabigengesere, A.; Narasiah, K. S.; Talbot, B. G.; *Wat. Resour.*, **1995**, *29*, 703-710.
- ⁵⁴ Gueyrard, D.; Barillari, J.; Iori, R.; Palmieri, S.; Rollin, P.; *Tet. Lett.*, **2000**, *41*, 8307-8309.
- ⁵⁵ Ramachandraw, C.; Peter, K. V.; Gopalakrishnan, P. K.; *Econ. Bot.*, **1980**, *34(3)*, 276-283.
- ⁵⁶ Fuglie, L. J.; *Moringa oleifera: Natural nutrition for the tropics.*, Dakar, Senegal: Church World Service.
- ⁵⁷ Cáceres, A.; Saraiva, A.; Rizzo, S.; Zabala, L.; Leon, E. D.; Nave, F.; *J. Ethnopharmacol.*, **1992**, *36*, 233-237.
- ⁵⁸ Cáceres, A.; Cabrera, O.; Morales, O.; Mollinedo, P.; Mendia P.; *J. Ethnopharmacol.*, **1991**, *33*, 213-216.
- ⁵⁹ Bakre, A. G.; Aderibigde, A. O.; Ademowo, O. G.; *J. Ethnopharmacol.*, **2013**, *149*, 783-789.
- ⁶⁰ Gassenschmidt, U.; Jany, K. D.; Tauscher, B.; Nicbergall, H.; *Biochim. Biophys. Act.*, **1995**, *1243*, 447-481.
- ⁶¹ Olsen, A.; *Wat. Res.*, **1987**, *21*, 517-522.
- ⁶² Beltrán-Heredia, J.; Sánchez-Martín, J.; Munóz-Serrano, A.; Peres, J. A.; *Chem. Eng. J.*, **2012**, *188*, 40-46.
- ⁶³ Rashid, U.; Amwar, F.; Moser, B. R.; Knothe, G.; *Bioresourse. Tchnol.*, **2008**, *99*, 8175-8179.
- ⁶⁴ Rashid, U.; Amwar, F.; Ashaf, M.; Saleem, M.; Yusup.; *Energy Convers. Manage.*, **2011**, *52*, 3034-3042.
- ⁶⁵ Pollard, S. J. T.; Thompson, F. E.; McConnachie, G. L.; *Wat. Res.*, **1995**, *29*, 337-347.
- ⁶⁶ Warhurst, A. M.; Fowler, G. D.; McConnachie, G. L., Pollard, S. J. T.; *Carbon*, **1997**, *35*, 1039-1045.
- ⁶⁷ Haykiri-Acma, H.; Yaman, S.; Alkan, M.; Kucukbayrak, S.; *Energ. Conv. Manag.*, **2014**, *77*, 221-226.
- ⁶⁸ Singh, R.; Shukla, A.; *Renew. Sust. Energ. Ver.*, **2014**, *29*, 854-864.
- ⁶⁹ Suguilhiro, T. M.; Oliveira, P. R.; Rezende, E. I. P.; Mangrich, A. S.; Junior, L. H. M.; Bergamini, M. F.; *Bioresourse. Tchnol.*, **2013**, *143*, 40-45.

- ⁷⁰ Jones, D. L.; Murphy, D. V., Ahmad, W.; Edwards-Jones, G.; DeLuca, T. H.; *Soil Biol. & Biochem.*, **2011**, *43*, 1723-1731.
- ⁷¹ Jaffery, S.; Verheijen, F. G. A.; van der Velde, M.; Bastos, A. C.; *Agr. Ecosyst. Environ.*, **2011**, *144*, 175-187.
- ⁷² Lehmann, J.K.; Rillig, M.; Thies, J.; Masiello, C. A.; Hockaday, W. C.; Crowley, D.; *Soil Biol. Biochem.*, **2011**, *43*, 1812-1836.
- ⁷³ Base de dados da Universidade da Califórnia:<http://biochar.ucdavis.edu/>, acessado a 16 de Dezembro de 2013.
- ⁷⁴ Amellot, N.; Neve, S. D.; Jegajeevagan, K.; Yildiz, G.; Buchan, D.; Funkuin, Y. N.; Prins, W.; Bouckaert, L.; Sleutel, S., *Soil Biol. Biochem.*, **2013**, *57*, 401-410.
- ⁷⁵ Fabbri, D.; Torri, C.; Spokas, K. A.; *J. Anal. Appl. Pyrol.*, **2012**, *93*, 77-84.
- ⁷⁶ Kung, C-C.; McCarl, B. A.; Cao, X.; *Energ. Policy*, **2013**, *60*, 317-323.
- ⁷⁷ Bourke, J.; Manley-Harris, M.; Fushimi, C.; Dwaki, K.; Nunoura, T.; Antal, M. J., *Ind. Eng. Chem. Res.*, **2007**, *46*, 5954-5967.
- ⁷⁸ Tang, J.; Zhu, W.; Kookana, R.; Katayama, A.; *J. Biosci. Bioeng.*, **2013**, *116*, 653-659.
- ⁷⁹ Duku, M. H.; Gu, S.; Hagan, E. B.; *Renew. Sust. Energ. Rev.*, **2011**, *15*, 3539-3551.
- ⁸⁰ Fellet, G.; Marmiroli, M.; Marchiol, L.; *Sci. Total Environ.*, **2014**, *468-469*, 598-608.
- ⁸¹ Case, S. D. C.; McNamara, N. P.; Reay, D. S., Whitaker, J.; *Soil Biol. Biochem.*, **2012**, *51*, 125-134.
- ⁸² Méndez, A.L., Tarquis, A. M.; Saa-Requejo, A.; Guerrero, F.; Gascó, G.; *Chemosphere*, **2013**, *93*, 668-676.
- ⁸³ Inyang, M.; Gao, B.; Zimmerman, A.; Chen, H.; *Chem. Eng. J.*, **2014**, *236*, 39-46.
- ⁸⁴ Milgrom, R., *The Colours of Life: An Introduction to the Chemistry of Porphyrins and Related Compounds*, Oxford University Press, **1997**.
- ⁸⁵ Biesaga, M.; Pyzyska, K.; Trojanowucz, M.; *Talanta*, **2000**, *51*, 209-224.
- ⁸⁶ Dolphin, D., *The Porphyrins: Structure and Synthesis* PartA, vol.1, Academic Press Inc, Nova Iorque, **1978**. University Press, Oxford
- ⁸⁷ Lo, P-C.; Leng, X.; Ng, D. K. P.; *Coor. Chem. Rev.*, **2007**, *251*, 2334-2353.
- ⁸⁸ Ravikanth, M.; Chandrashekar, T.; *Struct. Bond*, **1995**, *82*, 105-188.
- ⁸⁹ Král, V.; Králová, J.; Kaplánek, R.; Bríza, T.; *Physiol Res.*, **2006**, *55*, S3-S26.
- ⁹⁰ Sheldon, R.; *Metalloporphyrins in Catalytic Oxidations*, Marcel Dekker Inc., Nova Iorque, **1994**.
- ⁹¹ Lee, S. J.; Hupp, J. T.; *Coor. Chem. Rev.*, **2006**, *250*, 1710-1723.
- ⁹² Sobral, A. J. F. N.; Justino, L. L. G.; Santos, A. C. C.; Silva, J. A.; Arranja, C. T.; Silva, M. R., Beja, A. M.; *J. Porphyr. Phthalocya.*, **2008**, *12*, 845-848.
- ⁹³ Pasternack, R. F.; Ewen, S.; Rao, A., Meyer, A. S.; Freedman, M. A.; Colling, P. J.; Frey, L. S.; Ranen, M. C.; de Paula, J. C.; *Inorg. Chim. Acta*, **2001**, *317*, 59-71.

- ⁹⁴ Mammana, A.; Asakawa, T.; Bitsch-Jensen, K.; Wolfe, A.; Chaturantabut, S.; Otani, Y.; Li, X.; Nakanishi, K.; Balaz, M.; Ellestad, G. A.; Berova, N.; *Bioorgan. Med. Chem.*, **2008**, *16*, 6544-6551.
- ⁹⁵ Bhattacharjee, A. J.; Ahluwalia, K.; Taylor, S.; Jin, O.; Nicoludis, J. M.; Buscaglia, R.; Chaires, J. B.; Kornfilt, D. J. P.; Marquardt, D. G. S.; Yatsunyk, L. A.; *Biochimie*, **2011**, *93*, 1297-1309.
- ⁹⁶ Craver, E.; McCrate, A.; Nielsen, M.; Swavey, S.; *Inorg. Chim. Acta*, **2010**, *363*, 453-456.
- ⁹⁷ Dastgheyb, S. S.; Eckmann, D. M.; Composto, R. J.; Hickok, N. J.; *J. Photochem. Photobiol. B-Biol.*, **2013**, *129*, 27-35.
- ⁹⁸ Silva, M.; Azenha, M. E.; Pereira, M. M.; Burrows, H. D.; Sarakha, M.; Forano, C.; *Appl. Catal. B-Environ.*, **2010**, *100*, 1-9.
- ⁹⁹ Fujiwara, K.; Kurahashi, T.; Matsubara, S.; *J. Am. Chem. Soc.*, **2012**, *134*, 5512-5515.
- ¹⁰⁰ Rahimi, R.; Gholamrezapor, E.; Naimi-jamal, M. R.; *Inorg. Chem. Comm.*, **2011**, *14*, 1561-1568.
- ¹⁰¹ Mikroyannidis, J. A.; Charalambidis, G.; Coutsolelos, A. G.; Balraju, P.; Sharma, G. D.; *J. Power Sour.*, **2011**, *196*, 6622-6628.
- ¹⁰² Ali, R. N.; Naz, H.; Shah, S. M.; *Dyes and Pigments*, **2013**, *99*, 571-576.
- ¹⁰³ Tan, Q.; Zhang, X.; Mao, L.; Xin, G.; Zhang, S.; *J. Mol. Struct.*, **2013**, *1035*, 400-406.
- ¹⁰⁴ Cao, J.; Hu, D.-C.; Liu, J.-C.; Li, R.-Z.; Jin, N.-Z.; *Inorg. Chim. Acta*, **2014**, *410*, 126-130.
- ¹⁰⁵ Seo, K. D.; Lee, M. J.; Song, H. M.; Kang, H. S.; Kim, H. K.; *Dyes and Pigments*, **2012**, *94*, 143-149.
- ¹⁰⁶ Lee, M. J.; Seo, K. D.; Song, H. M.; Kang, M. S.; Eom, Y. K.; Kang, H. S.; Kim, H. K.; *Tet. Lett.*, **2011**, *52*, 3879-3882.
- ¹⁰⁷ Prodi, A.; Indelli, M. T.; Kleverlaan, C. J.; Alessio, E.; Scandola, F.; *Coor. Chem. Rev.*, **2002**, *229*, 51-58.
- ¹⁰⁸ Gupta, V. K.; Jain, A. K.; Maheshwari, G.; Lang, H.; Ishtaiwi, Z.; *Sensors and Actuators B*, **2006**, *117*, 99-106.
- ¹⁰⁹ Lvova, L.; Natale, C. D.; Paolesse, R.; *Sensors and Actuators B*, **2013**, *179*, 21-31.
- ¹¹⁰ Lvova, L.; Mastroiani, M.; Pomarico, G.; Santonico, G.; Pennazza, G.; Natale, C. D.; Paolesse, R.; D'Amici, A.; *Sensors and Actuators B*, **2012**, *170*, 163-171.
- ¹¹¹ Wang, B.; Zuo, X.; Wu, Y.; Chen, Z.; He, C.; Duan, W.; *Sensors and Actuators B*, **2011**, *152*, 191-195.
- ¹¹² Lin, X.; Champness, N. R.; Schröder, M.; *Hydrogen and Carbon Dioxide adsorption in Metal-Organic Frameworks Materials in Functional Metal-Organic Frameworks: Gas Storage, Separation and Catalysis*, Schröder, M., Editor, Springer Berlin Heidelberg: Germany, **2010**.
- ¹¹³ Chalati, T.; Horcajada, P.; Gref, R.; Couvreur, P.; Serre, C.; *J. Mat. Chem.*, **2011**, *21*, 2220-2227.
- ¹¹⁴ Rowsell, J. L. C.; Yaghi, O. M.; *Micropor. Mesopor. Mater.*, **2004**, *73*, 3-14.
- ¹¹⁵ Calleja, G.; Sanz, R.; Orcajo, G.; Briones, D.; Leo, P.; Martínez, F.; *Catal. Today*, **2014**, *in press*.
- ¹¹⁶ Guo, H.; Zhu, S.; Liu, C.; *Inorg. Chem. Commun.*, **2014**, *41*, 29-32.

- ¹¹⁷ Wu, X.; Bao, Z.; Yuan, B.; Wang, J.; Sun, Y.; Luo, H.; Deng, S.; *Micropor. Mesopor. Mat.*, **2013**, *180*, 113-122.
- ¹¹⁸ Qiu, S.; Zhu, G.; *Coord. Chem. Rev.*, **2009**, *25*, 2891-2991.
- ¹¹⁹ Czaja, A. U.; Trukhan, N.; *Chem Soc. Rev.*, **2009**, *38*, 1284-1293.
- ¹²⁰ Lee, J.; Farha, O. K.; Roberts, J.; Scheidt, K. A.; Nguyen, S. T., Hupp, J. T., *Chem. Soc. Rev.*, **2009**, *38*, 1450-1459.
- ¹²¹ Ma, L.; Abney, C.; Lin, W.; *Chem. Soc. Rev.*, **2009**, *38*, 1248-1256.
- ¹²² Dhakshinamoorthy, A.; Opanasenko, M.; Čejka, J.; Garcia, H.; *Catal. Sci. Technol.*, **2013**, *3*, 2509-2540.
- ¹²³ Allendorf, M. D.; Bauer, C. A.; Bhakta, R. K.; Houk, R. J. T.; *Chem. Soc. Rev.*, **2009**, *38*, 1330-1352.
- ¹²⁴ Jin, Z.; He, H.; Zhao, H.; Borjigin, T.; Sun, F.; Zhang, D.; Zhu, G.; *Dalton Trans.*, **2013**, *42*, 13335-13338.
- ¹²⁵ Zhou, L.; Xue, Y-S.; Xu, Y.; Zhang, J.; Du, H-B.; *Cryst. Eng. Comm.*, **2013**, *15*, 7315-7320.
- ¹²⁶ Wen, L.; Wang, D.; Wang, C.; Wang, F.; Li, D.; Deng, K.; *J. Sol. State Chem.*, **2009**, *182*, 574-579.
- ¹²⁷ Düren, T.; Bae, Y-S.; Snurr, R. Q.; *Chem. Soc. Rev.*, **2009**, *38*, 1237-1247.
- ¹²⁸ Poloni, R.; Smit, B.; Neaton, J. B.; *J. Phys. Chem.A*, **2012**, *116*, 4957-4964.
- ¹²⁹ Rosi, N. L.; Eckert, J.; Eddaoudi, M.; Vodak, D. T.; O’Keeffe, M., Yaghi, O. M., *Science*, **2003**, *300*, 1127-1129.
- ¹³⁰ Morris, W.; He, N.; Ray, K. G.; Klonowski, P.; Furukama, H.; Daniels, I. N.; Huoundonougbo, Y. A.; Asta, M.; Yaghi, O. M.; Laird, B. B.; *J. Phys. Chem. C*, **2012**, *116*, 24084–24090.
- ¹³¹ Furukawa, H.; Cordova, K. E.; O’Keeffe, M.; Yaghi, O. M.; *Science*, **2013**, *341*, 123044-1 a 1230444-12.
- ¹³² Tranchemontagne, D. J.; Mendinza-Cortés, L.; O’Keeffe, M.; Yaghi, O. M.; *Chem. Soc. Rev.*, **2009**, *38*, 1257-1283.
- ¹³³ Shi, X.; Zhu, G.; Qiu, S.; Huang, J. Y.; Xu, R.; *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2004**, *43*, 6482 –6485.
- ¹³⁴ Zhang, W-X.; Yang, Y-Y.; Zai, S-B.; Ng, S. W.; Chen, X-M.; *Eur. J. Inorg. Chem.*, **2008**, 679–685.
- ¹³⁵ Lu, C-M.; Liu, J.; Xiao, K.; Harris, A. T.; *Chemical Eng. J.*, **2010**, *156*, 465-470.
- ¹³⁶ Barton, T. J.; Bull, L. M.; Klemperer, W. G.; Loy, D. A.; McEnaney, B.; Misono, M.; Monson, P. A.; Pez, G.; Scherer, G. W.; Vartuli, J. C.; Yaghi, O. M.; *Chem. Mater.*, **1999**, *11*, 2633-2656.
- ¹³⁷ Tranchemontagne, D. J.; Hunt, J. R.; Yaghi, O. M.; *Tetrahedrom*, **2008**, *64*, 8553-8557.
- ¹³⁸ Hafizovic, J.; Bjorgen, M.; Olsbye, U.; Dietzel, P. D. C.; Bordiga, S.; Prestipio, C.; Lambertini, C.; Lillerud, K. P.; *J. Am. Chem. Soc.*, **2007**, *129*, 3612–3620.
- ¹³⁹ Shannon, R. D.; *Acta Cryst.*, **1976**, *A32*, 751-767.
- ¹⁴⁰ Tanabe, K. K.; Cohen, S. M.; *Chem. Soc. Rev.*, **2011**, *40*, 498-519.

- ¹⁴¹ Cotton, F. A.; Wilkinson, G.; “*Advanced Inorganic Chemistry*”, John Wiley & Sons, inc., **1988**.
- ¹⁴² Heslop, R. B.; Jones, H.; “*Química Inorgânica*”, 2ª Ed., Lisboa, Fundação Calouste Gulbenkian, 1976.
- ¹⁴³ Martins, N. D.; Silva, M. R.; **Silva**, J. A.; Beja, A. M.; Sobral, A. J. F. N.; *Acta Cryst. E.*, **2008**, *E64*, m829-m830.
- ¹⁴⁴ Rothmund, P.; *J. Am. Chem. Soc.*, **1936**, *58*, 625–627.
- ¹⁴⁵ Adler, A. D.; Longo, F. R.; Finarelli, J. D.; Goldmacher, J.; Assour, J.; Korsakoff, L.; *J. Org. Chem.*, **1967**, *32*, 476-476.
- ¹⁴⁶ Formiga, A. L. B.; Nogueira, A. F.; Araki, K.; Toma, H. E.; *New J. Chem.*, **2008**, *32*, 1167-1174.
- ¹⁴⁷ Silva, J. A.; Domingos, V. F.; Marto, D.; Costa L. D.; Marcos, M.; Silva, M. R.; Gil, J. M.; Sobral, A. J. F. N.; *Tet. Lett.*, **2013**, *54*, 2449-2451.
- ¹⁴⁸ Lim, C. (ed); *High-Performance Liquid Chromatography and Mass Spectrometry of Porphyrins, Chlorophylls and Bilins*, World Scientific Publishing Co. Pte. Ltd, Singapura, **2010**.
- ¹⁴⁹ Lehmann, J.; Joseph, S. (ed) “*Biochar for Environmental Management: Science and Technology*”, Earthscan, Sterling, VA, USA, **2009**.
- ¹⁵⁰ Benedict, M.; Webb, G. B.; Rubin, L. C.; *J. Chem. Phys.*, **1940**, *8*, 334-345.
- ¹⁵¹ *Software GS2013 (Gas Sorption 2013)* desenvolvido por Valdemar F. Domingos, CEMDRX, Departamento de Física da Universidade de Coimbra.
- ¹⁵² Boutin, A.; Coudert, F.-X.; Springuel-Huet, M.-A.; Neimark, A. V.; Ferey, G.; Fuchs, A. H.; *J. Phys. Chem. C*, **2010**, *114*, 22237-22244.
- ¹⁵³ Loiseau, T.; Serre, C.; Huguenard, C.; Fink, G.; Taulelle, F.; Henry, M.; Bataille, T.; Férey, G.; *Chem. Eur. J.*, **2004**, *10*, 1373-1382.
- ¹⁵⁴ Bourrelly, S.; Llewellyn, L.; Serre, C.; Millange, F.; Loiseau, T.; Ferey, G.; *J. Am. Chem. Soc.*, **2005**, *127*, 13519-13521.
- ¹⁵⁵ Sumida, K.; Rogow, D. L.; Mason, J. A.; McDonald, T. M.; Bloch, E. D.; Herm, Z. R.; Bae, T.-H.; Long, J. R.; *Chem. Rev.*, **2012**, *112*, 724–781.
- ¹⁵⁶ Caglayan, B. S.; Aksoylua, A. E.; *J. Hazard. Mater.*, **2013**, 252–253, 19–28.
- ¹⁵⁷ Sayari, A.; Belmabkhout, Y.; Serna-Guerrero, R.; *Chem. Eng.*, **2011**, *171*, 760–774.
- ¹⁵⁸ Kumar, S.; Cho, J. H.; Moon, I.; Int.; *J. Greenh. Gas Con.*, **2014**, *20*, 87–116.
- ¹⁵⁹ Li, B.; Duan, Y.; Luebke, D.; Morreale, B.; *Appl. Energ.*, **2013**, *102*, 1439–1447.
- ¹⁶⁰ Millward, A. R.; Yaghi, O. M.; *J. Am. Chem. Soc.*, **2005**, *127*, 17998-17999.
- ¹⁶¹ Kleeman, R. D.; “*A kinetic theory of gases and liquids*”, John Wiley & Sons, inc., London, **1920**.
- ¹⁶² Saltsman, I.; Botshansky, M.; Gross, Z.; *Tet. Lett.*, **2008**, *49*, 4163-4166.
- ¹⁶³ Yoon, S. M.; Hwang, I.-C.; Kim, K. S.; Choi, H. C.; *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2009**, *48*, 2506–2509.
- ¹⁶⁴ Li, J.-R.; McCarthy, M.; S, J.; Yu, J.; Jeong, H.-K.; Balbuena, P. B.; Zhou, H.-C.; *Coor. Chem. Rev.*, **2011**, *255*, 1791-1823.

9. Referências

- ¹⁶⁵ Pearson, R. G.; Songstad, J.; *J. Am. Chem. Soc.*, **1967**, *89*, 1827-1836.
- ¹⁶⁶ LoPachin, R. M.; Gavin, T.; DeCaprio, A.; Barber, D. S.; *Chem. Res. Toxicol.*, **2012**, *25*, 239-251.
- ¹⁶⁷ Carey, F. A., Sundberg, R. J.; *Advanced Organic Chemistry: Part A: Structure and Mechanisms*, Ed. Springer, **2007**.
- ¹⁶⁸ Ho, T.-L.; *Chem. Rev.*, **1975**, *75*, 1-20.
- ¹⁶⁹ Zhao, D.; Yuan, D.; Krishna, R.; Baten, J. M.; Zhou, H-C.; *Chem. Commun.*, **2010**, *46*, 7352-7354.
- ¹⁷⁰ Programa ChemBio 3D Ultra usado para a obtenção da energia das moléculas pelo modelo de mecânica molecular MM2.
- ¹⁷¹ Bruker, **2003**, SMART and SAINT. Bruker AXS inc Madison, Wisconsin, USA.
- ¹⁷² Sleddrick, G. M.; **2000**, SADABS, University of Göttingen, Germany.
- ¹⁷³ Sleddrick, G. M.; **2008**, SHELXS-97, Program for solutions of crystal structures, University of Göttingen, Germany.
- ¹⁷⁴ Sleddrick, G. M.; **2008**, SHELXL-97, Program of refine structures, University of Göttingen, Germany.
- ¹⁷⁵ Johnson, C. S.; **1976**, PRTEP II. Reprt ORNL-5138. Oak Ridges National Laboratory, Tennessee, USA.
- ¹⁷⁶ Chalati, T.; Horcajada, P.; Gref, R.; Couvreur, P.; Serre, C.; J.; *Mater. Chem.*, **2011**, *21*, 2220-2227.
- ¹⁷⁷ Lu, C-M.; L, J.; Xiao, K.; Harris, A.; *Chem. Eng. J.*; **2010**, *156*, 465-470.
- ¹⁷⁸ Choi, J-S.; Son, W-J.; Kim, J.; Ahn, W-S.; *Micropor. Mesopor. Mater.*, **2008**, *116*, 727-731.