

RESUMO - QUÍMICA DOS MATERIAIS

SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE ESTRUTURAS ZIF-8 A BASE DE Zn^{2+} E Ni^{2+} AMINO MODIFICADOS PARA A REDUÇÃO DE CO_2

João Pedro Dias Querino (jpedrodq10@gmail.com)

Gabriel Alves Da Silva (gabriel.alves-silva@unesp.br)

Luiz Gustavo Possato (gustavo.possato@unesp.br)

A remoção de dióxido de carbono (CO_2), um dos principais gases de efeito estufa da atmosfera, tornou-se um dos maiores desafios ambientais enfrentados pela raça humana no século XXI. Desde o início da era industrial no século XVIII, as atividades humanas aumentaram o CO_2 atmosférico em 50% – o que significa que a quantidade de CO_2 é agora 150% do seu valor em 1750. Este aumento induzido pelo homem é maior do que o aumento natural observado no final da última era glacial, há 20.000 anos. As tecnologias de captura e armazenamento/sequestro de CO_2 (CCS) são consideradas essenciais como uma solução de curto a médio prazo para minimizar o impacto do aquecimento global, até que as tecnologias renováveis atinjam a maturidade necessária.

Nesse cenário, materiais com poderes de capturar e converter esse gás em outro, de preferência com algum tipo de uso, como por exemplo industrial, se tornaram amplamente pesquisados e procurados, como soluções temporárias e

de boa eficiência até que outras alternativas renováveis sejam consolidadas. Com isso, é necessário encontrar estruturas/materiais de propriedades estruturais, de composição, de adsorção e de transporte adequadas e que tenham um papel eficiente em técnicas de redução do CO₂ atmosférico (como adsorção e reações catalíticas).

Nos últimos anos, as estruturas de imidazolato zeolítico (ZIFs) ou zeolitic imidazolate frameworks desenvolveram-se rapidamente. Suas estruturas são geradas de acordo com unidades tetraédricas onde cada íon metálico se liga a quatro ligantes de imidazolato orgânico. Os ZIFs são considerados uma subfamília de MOFs e sua topologia tem sido semelhante à das zeólitas. Os ZIFs combinam as vantagens dos MOFs e das zeólitas, pois possuem propriedades desses dois materiais, como cristalinidade, porosidade e estabilidade química e térmica fascinantes. Além disso, os ZIFs são considerados candidatos atraentes para diversas aplicações, onde, esta vantagem foi atribuída às suas excelentes propriedades, incluindo suas altas áreas de superfície, estruturas microporosas, estabilidades química e térmica e controlabilidade de síntese. O ZIF-8 é um membro da família dos imidazolatos zeolíticos, onde o MOF típico composto de ligantes 2-metilimidazol e um metal tem sido amplamente explorado em diversas áreas. O ZIF-8 também é caracterizado por sua capacidade de reter sua cristalinidade e porosidade quando colocado em várias soluções, como água e solventes orgânicos. Além disso, o tamanho dos poros e a estrutura do ZIF-8 são facilmente ajustáveis, tornando-o adequado para sua modificação

Contudo, sua limitação em sítios ativos catalíticos levou à incorporação de Ni²⁺, o que aumenta a atividade catalítica do material, devido ao maior tamanho atômico do íon Ni²⁺. Porém, a presença de Ni²⁺ reduz a adsorção de CO₂, devido a um entupimento dos poros da estrutura devido a incorporação de um componente novo (Ni²⁺) a estrutura, assim, foi adicionado o composto amino, hexadecilamina (HDA) para melhorar a afinidade da estrutura pelo gás, já que o par de elétrons livres no átomo de nitrogênio do grupo amina no HDA pode realizar uma interação ácido base de lewis com a molécula de CO₂.

Este trabalho tem como intuito, explicar a síntese e as caracterizações das estruturas ZIF-8 para verificar se é possível se produzir essas estruturas, incorporando tanto níquel quanto HDA na sua estrutura, mantendo ainda assim, as características estruturais e que garantem eficiência, sobretudo, na redução do CO₂ da atmosfera das estruturas de ZIF-8 sem modificações. Além disso, comparar os padrões estruturais e de características do ZIF-8 sem a adição de HDA, somente adicionando níquel (NiZnZIF) e com a adição de HDA em duas proporções diferentes de massa de HDA, 25% de massa de HDA adicionada (NiZnZIF-A2) e 12,5% de massa de HDA (NiZnZIF-A1).

As estruturas foram sintetizadas a partir de Ni(NO₃)₂·6H₂O, Zn(NO₃)₂·6H₂O, 2-metilimidazol, hexadecilamina (para S-12,5% e S-25%) e metanol, todos da Sigma-Aldrich. Os sais metálicos (80% Ni, 20% Zn) foram dissolvidos em metanol e misturados à solução de 2-metilimidazol, com ou sem hexadecilamina. As misturas permaneceram em autoclave por 24 h à temperatura ambiente, sendo posteriormente centrifugadas, lavadas com metanol e secas a 60 °C por 24 h. Obtiveram-se três amostras: NiZnZIF (sem HDA), NiZnZIF-A1 (0,0103 g de HDA) e NiZnZIF-A2 (0,0205 g de HDA), destinadas às caracterizações.

As caracterizações realizadas foram DRX, FTIR, Raman e MET (microscopia eletrônica de transmissão). As análises de DRX mostraram que as amostras formaram os planos cristalográficos padrões do ZIF-8, porém, as amostras contendo HDA, apresentaram picos mais alongados, menos intensos e deslocados, representando assim que a adição do composto amino resultou em modificações e deturpações estruturais, que são confirmadas pelas imagens de MET, onde a amostra sem a adição de HDA (somente níquel), apresenta uma estrutura cúbica característica da estrutura, enquanto as amostras com HDA ainda apresentam uma estrutura cúbica mas que se assemelha a um icosaedro. As bandas e gráficos de FTIR e Raman, confirmam a incorporação do HDA na estrutura, pois em ambas as caracterizações, as abandas de interação metal-nitrogênio e de vibração e contração do anel imidazol apresentam menores intensidades, mostrando que a ligação do metal com o ligante imidazol e a disposição do mesmo na estrutura foram alteradas, devido a presença do outro ligante (HDA) na estrutura.

Conclui-se, portanto, que as amostras de ZIF-8 modificadas com Ni^{2+} mantiveram a cristalinidade característica do material, como confirmado por DRX, FTIR e Raman. As imagens de MET mostram partículas com morfologia cúbica bem definida, típica do ZIF-8, e com algumas alterações morfológicas e no tamanho das partículas nas amostras com HDA. Por esses parâmetros, evidencia-se que as características principais do ZIF-8 foram mantidas, podendo obter sucesso em aplicações futuras para a redução do CO_2 atmosférico (como reações catalíticas e adsorção do gás).

Palavras-chave: zif-8; mofs; zeólitas; CO_2 ; níquel; zinco; hda.