

SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE ZEOLITIC IMIDAZOLATE FRAMEWORKS (ZIF): PERSPECTIVAS DE APLICAÇÃO NA INDÚSTRIA

Categoria do Trabalho – Pôster

*Crivian Pelisser¹; Atefeh Shokrgozar²; Giovana Pelisser³; Erick Emmanuel Gerardo
Morales⁴; Daniel Eiras¹*

*Universidade Federal do Paraná¹; University of Alberta²; UCEFF³; Universidad
Autónoma Metropolitana Azcapotzalco⁴*

e-mail: crivian.pelisser@edu.sc.senai.br

RESUMO

Zeolitic Imidazolate Frameworks (ZIFs) surgiram como novos materiais com inúmeras aplicações. Especificamente, o ZIF-8 tem sido investigado para aplicações em processos de adsorção, tecnologia de membranas, separação de gases, catálise, entrega de medicamentos e sensores devido as suas propriedades como área superficial, estabilidade química e resistência térmica. Neste trabalho, nanopartículas de ZIF-8 foram sintetizadas através de uma rota alternativa e caracterizadas via difração de raios-X (DRX), análise BET (Brunauer-Emmett-Teller) e medidas de Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV). A análise de XRD confirmou a síntese bem-sucedida do ZIF-8, como evidenciado pela presença de picos semelhantes aos observados na amostra comercial. As micrografias revelaram que a morfologia corresponde a esperada para ZIF-8 flower. Esta abordagem visa superar as limitações de custo e facilitar a investigação das propriedades e aplicações potenciais da ZIF-8 em diversos campos.

Palavras-chave: nanopartículas; ZIF-8; indústria; caracterização.

INTRODUÇÃO

As estruturas metal-orgânicas (MOFs) são caracterizadas por serem um material híbrido orgânico/inorgânico poroso, com atributos semelhantes às zeólitas. As MOFs são formadas através de ligações de coordenação entre o ligante orgânico e íons metálicos. As MOFs possuem estabilidade a temperaturas superiores a 200 °C e elevada área superficial que é consequência da porosidade de sua estrutura (CHEE et al., 2019). Zeolitic imidazolate frameworks (ZIF) são uma subclasse de estruturas orgânicas metálicas (MOFs). As ZIFs são estruturadas a partir de complexos químicos de metais de transição como zinco e cobalto com imidazol, formando um aglomerado com ângulo de ligação semelhante a das zeólitas convencionais. A ZIF-8, a qual tem sido investigada para aplicação em diversos processos industriais devido as suas propriedades promissoras.

Chen et al. (2022) estudaram aplicações em processos de um catalisador heterogêneo para síntese catalítica, com potencial uso na produção de solventes ecologicamente corretos. Zhang et al. (2018) destacaram o potencial de aplicação como anticorrosivo devido as suas propriedades hidrofóbicas. Cai et al. (2021) estudaram a aplicação de ZIF-8 em filmes poliméricos com atividade antimicrobiana. Os resultados mostraram que redução de 99.9% *Escherichia coli* e *Staphylococcus aureus* a concentrações superiores de 15%. Diversos outros estudos relacionados a aplicação da ZIF-8 em membranas poliméricas para remoção de xenobióticos (REN et al., 2021).

No entanto, a ZIF-8 comercial (Basolite® Z1200) tem um custo elevado, o que torna difícil a realização de estudos mais aprofundados nesta área. Assim, a proposta deste trabalho foi sintetizar a ZIF-8 utilizando uma rota mais eficiente e econômica, permitindo uma caracterização detalhada do produto obtido. Esta abordagem visa superar as limitações de custo e facilitar a investigação das propriedades e aplicações potenciais da ZIF-8 em diversos campos da indústria.

METODOLOGIA

Síntese das nanopartículas de ZIF-8

Para a síntese de ZIF-8, 2,9659 g de nitrato de zinco hexahidratado foram dissolvidos em 120 mL de metanol, enquanto 6,5889 g de 2-metil-imidazol foram dissolvidos em 60 mL de metanol. As soluções resultantes foram agitadas até completa dissolução dos reagentes e posteriormente combinadas. A reação prosseguiu por 20 minutos sob agitação magnética a 1000 rpm. Após isso, a mistura foi submetida à centrifugação a 3000 rpm por 15 minutos, seguida por duas lavagens com metanol. As amostras foram então secas em estufa a 80 °C por um período de 24 horas, conforme metodologia adaptada de (ABDELHAMEED et al., 2019).

Caracterização das nanopartículas de ZIF-8

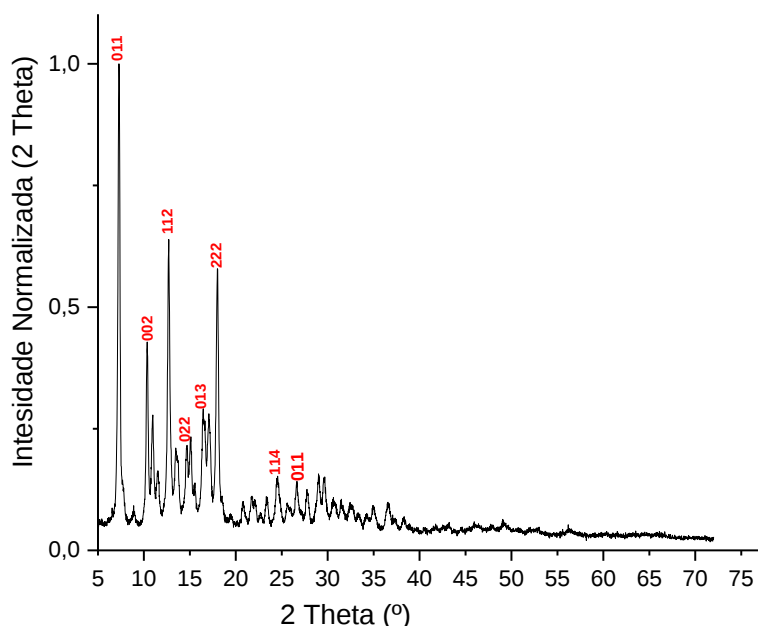
As nanopartículas de ZIF-8 foram submetidas a análises para avaliar suas propriedades mineralógicas e morfológicas. A caracterização foi realizada utilizando a técnica de difração de raio X (DRX) e de Brunauer, Emmett e Teller (BET). A análise da área de superfície por isoterma de Brunauer, Emmett e Teller (BET) foi conduzida para determinar a área superficial específica da ZIF-8 sintetizada. Análises de microscopia eletrônica de varredura (SEM) foram executadas, para caracterizar a morfologia das nanopartículas de ZIF-8.

RESULTADOS E DISCUSSÕES

Caracterização nanopartículas das ZIF-8

Após a realização da síntese das nanopartículas de ZIF-8, determinou-se sua composição mineralógica por difração de Raio X (DRX). O difratograma obtido está exibido na Figura 1.

FIGURA 1 – Difratoograma das nanopartículas de ZIF-8 sintetizadas.



Os padrões de difração de raios X relativos às nanopartículas de ZIF-8 revelaram picos a 2θ de 7,3°, 10,4°, 12,7°, 14,7°, 16,4°, 18,0°, 24,5° e 26,6°, os quais correspondem aos planos cristalinos (011), (002), (112), (022), (013) e (222), respectivamente. Esses resultados estão em concordância com dados previamente reportados na literatura (ZHANG et al., 2023) confirmando a síntese das nanopartículas de ZIF-8. Além da caracterização via DRX, é necessário conhecer a área superficial, volume dos poros e tamanho dos poros das nanopartículas sintetizadas. Os resultados da análise de BET das partículas é apresentado na Tabela 1.

TABELA 1 – BET área de superfície, volume e tamanho dos poros de acordo com o BJH da amostra sintetizada de ZIF-8.

Parâmetro	ZIF-8
Área superficial ($\text{m}^2\cdot\text{g}^{-1}$)	547,349
Volume do poro ($\text{mm}^3\cdot\text{g}^{-1}$)	0,015
Tamanho do poro (nm)	2,024

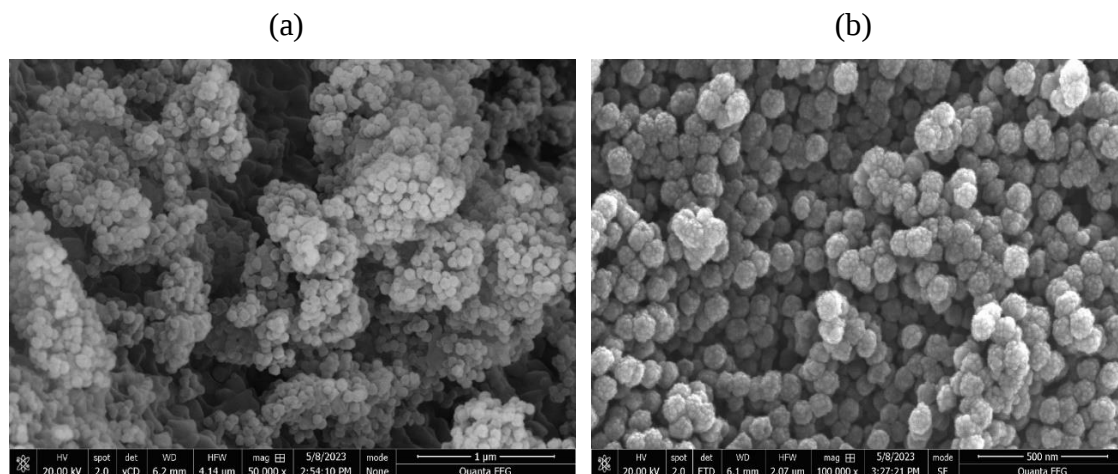
As ZIFs, em geral, têm uma área de superfície específica de 1.000 a 10.000 $\text{m}^2\cdot\text{g}^{-1}$ (MO et al., 2022). Enquanto as nanopartículas de ZIF-8 sintetizadas apresentaram área superficial de 547,349 $\text{m}^2\cdot\text{g}^{-1}$, fato que pode estar associado ao método empregado para

síntese. Shi et al. (2011), em seu trabalho, realizou a síntese de ZIF-8 através da mesma metodologia utilizada nesse trabalho e obteve uma área superficial de 1470 m².g⁻¹. Hu et al. (2018) encontrou uma área superficial de 1292 m².g⁻¹ com DMF como solvente. A partir dos dados apresentados na Tabela 1 é possível definir que as nanopartículas de ZIF-8 sintetizadas neste estudo são um material mesoporoso por apresentar diâmetro do poro entre 2 a 50 nm (KOWALCZYK et al., 2016), o diâmetro dos poros está diretamente relacionado com as partículas nas quais se desejam interação.

Morfologia das nanopartículas de ZIF-8

As micrografias das amostras de ZIF-8 sintetizadas, obtidas por microscopia eletrônica de varredura, estão apresentadas na Figura 1, com ampliações de 50.000 vezes e 100.000 vezes.

FIGURA 1 – Micrografias das nanopartículas de ZIF-8 com ampliação de (a) 50.000 mil vezes e (b) 100.000 mil vezes



As micrografias revelam a estrutura cristalina das amostras de ZIF-8 sintetizadas, mostrando que as nanopartículas tendem a formar aglomerados com uma morfologia irregular, apresentando numerosas microcavidades, conforme relatado por Eiras, Labreche e Pessan (2016). Estruturas semelhantes às encontradas neste estudo também foram descritas por Saliba et al. (2018) em suas investigações sobre a síntese de ZIF-8.

CONSIDERAÇÕES FINAIS

Após a realização deste estudo, foi possível constatar a viabilidade da síntese de nanopartículas de ZIF-8 através de uma rota alternativa, proporcionando uma alternativa mais acessível em comparação com a ZIF-8 comercial. A caracterização detalhada das nanopartículas sintetizadas confirmou sua estrutura cristalina e morfologia, demonstrando resultados comparáveis aos da amostra comercial.

A abordagem adotada neste trabalho abre caminho para futuras investigações sobre as propriedades e aplicações potenciais da ZIF-8 em diversos campos da indústria, tais como adsorção, tecnologia de membranas, separação de gases, catálise, entrega de medicamentos e sensores. Além disso, a utilização de uma rota de síntese mais eficiente e econômica pode facilitar estudos mais abrangentes sobre as propriedades da ZIF-8 e sua aplicabilidade em larga escala.

REFERÊNCIAS

ABDELHAMEED, R. M. et al. Zeolitic imidazolate frameworks: Experimental and molecular simulation studies for efficient capture of pesticides from wastewater. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 7, n. 6, p. 103499, 2019.

CAI, Y. et al. pH and light-responsive polycaprolactone/curcumin@zif-8 composite films with enhanced antibacterial activity. **Journal of Food Science**, v. 86, n. 8, p. 3550–3562, 2021.

CHEE, D. N. A. et al. **Development of advanced nanocomposite membranes by molecular sieving nanomaterials (zeolite and MOF)**. [s.l.] Elsevier Inc., 2019.

KOWALCZYK, P. et al. Using in-situ adsorption dilatometry for assessment of micropore size distribution in monolithic carbons. **Carbon**, v. 103, p. 263–272, 2016.

MO, Z. et al. A comprehensive review on the adsorption of heavy metals by zeolite imidazole framework (ZIF-8) based nanocomposite in water. **Chemical Engineering Journal**, v. 443, n. February, p. 136320, 2022.

REN, Y. et al. A mini review of multifunctional ultrafiltration membranes for wastewater decontamination: Additional functions of adsorption and catalytic oxidation. **Science of the Total Environment**, v. 762, n. 163, 2021.

ZHANG, G. et al. Rapid and facile synthesis of micro-mesoporous ZIF-8 materials with enhanced adsorption of methylene blue. **Polyhedron**, v. 244, n. August, p. 116620, 2023.