

Síntese e caracterização de estruturas ZIF-8 de Ni^{2+} e Zn^{2+} amino modificados

Gabriel Alves Da Silva^{1*}, João Pedro Dias Querino¹, Luiz Gustavo Possato¹.

¹gabriel.alves-silva@unesp.br; Departamento De Química, UNESP, Faculdade De Ciências, Bauru-SP.

Resumo/Abstract

RESUMO - Neste trabalho, foram sintetizadas estruturas ZIF-8 de Ni^{2+} e Zn^{2+} e estruturas ZIF-8 de Ni^{2+} e Zn^{2+} amino modificados em temperatura ambiente. O composto amino utilizado foi a hexadecilamina. Os padrões de difração de raios X das amostras apresentaram os planos cristalográficos característicos da estrutura ZIF-8 original ((110), (200), (211) e (222)), na qual a amostra S-80/20 obteve picos com intensidades maiores e mais finos em relação às amostras S-12,5% e S-25% que obtiveram picos com intensidades mais baixas e mais alargados. A espectroscopia Raman das amostras apresentou bandas características da estrutura ZIF-8 original. Após as análises de difração de raios X e espectroscopia Raman, é possível concluir que amostras amino modificadas contendo Ni^{2+} e Zn^{2+} desejadas foram sintetizadas.

Palavras-chave: ZIF-8, Hexadecilamina, Adsorção de CO_2 , Catalisadores.

ABSTRACT - In this work, ZIF-8 structures of Ni^{2+} and Zn^{2+} and ZIF-8 structures of Ni^{2+} and Zn^{2+} amino modified at room temperature were synthesized. The amino compound used was hexadecylamine. The X-ray diffraction patterns of the samples showed the crystallographic planes characteristic of the original ZIF-8 structure (110), (200), (211) and (222)), in which sample S-80/20 obtained peaks with higher intensities and thinner than samples S-12.5% and S-25%, which obtained peaks with lower intensities and broader. The Raman spectroscopy of the samples showed bands characteristic of the original ZIF-8 structure. After the X-ray diffraction and Raman spectroscopy analyses, it can be concluded that amino modified samples containing Ni^{2+} and Zn^{2+} were synthesized.

Keywords: ZIF-8, Hexadecylamine, CO_2 adsorption, catalysts

Introdução

Nas últimas décadas, há uma preocupação crescente com a acumulação excessiva de dióxido de carbono (CO_2) na atmosfera e o seu profundo impacto no ambiente global, uma vez que este gás é um dos contribuintes para as alterações climáticas globais. Lidar com a quantidade cada vez maior de CO_2 requer estratégias inovadoras e sustentáveis para mitigar as emissões desse gás (1).

Neste contexto, destacam-se o Zeolitic Imidazolate Frameworks (ZIFs). Esses materiais são conhecidos por suas propriedades características e têm sido intensamente investigados por seu potencial para captura de CO_2 . Dentro os ZIFs, o ZIF-8 tem atraído grande atenção devido à sua excelente estabilidade que permite uma operação de longo prazo e alta capacidade de adsorção de CO_2 . Originalmente, ZIF-8 é uma estrutura sintetizada na presença de Zn^{2+} como cátion e ligante 2-metilimidazol (1).

Estudos recentes têm conduzido a aprimoração do ZIF-8 para possuir um ótimo desempenho na aplicação desejada, essa aprimoração vem na utilização de outro metal de transição na estrutura do ZIF-8. Uma substituição parcial de Zn^{2+} por Ni^{2+} é uma tentativa de associar a capacidade de adsorção de CO_2 da estrutura ZIF-8 com o potencial catalítico do Ni^{2+} . A adição do Ni^{2+} tem uma melhora na capacidade catalítica do material, porém tem uma diminuição da capacidade de adsorção de CO_2 devido a diminuição da porosidade do material. Essa diminuição da porosidade está relacionada pela tendência do Ni^{2+} a formar

geometrias octaédricas, enquanto o Zn^{2+} , cátion original da estrutura, formar geometrias tetraédricas (2).

Uma maneira de aumentar a adsorção de CO_2 dessa estrutura é adicionar um composto amino (Hexadecilamina), visto que a extensão da estrutura do ZIF-8 com sítios amino apresenta uma abordagem promissora, atribuído à sua notável capacidade de grupos funcionais amina interagirem quimicamente com moléculas de CO_2 (1). Esta interação química, denominada quimissão, desempenha um papel fundamental na facilitação da captura e imobilização eficientes de CO_2 de misturas gasosas (1).

Experimental

Síntese dos ZIFs

As estruturas foram sintetizadas com o uso dos reagentes nitrato de níquel hexahidratado ($\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, 97%), Nitrato de zinco hexahidratado ($\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, 98%), 2-metilimidazol ($\text{C}_4\text{H}_6\text{N}_2$, 99%), hexadecilamina ($\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{15}\text{NH}_2$, 98%, para as Amostras S-12,5% e S-25%) e metanol (CH_3OH , 100%). Todos os reagentes são da Sigma-Aldrich.

Primeiramente, foram pesados os sais metálicos (80% de Níquel (0,6335g) e 20% de zinco (0,1617g)) em um bêquer e em outro bêquer foi pesado o 2-metilimidazol e hexadecilamina (para as amostras que contém). Em seguida foram colocados 20 mL de metanol em cada bêquer e feito a solubilização. As duas soluções foram misturadas em outro bêquer e depois transferido para uma autoclave de aço

com copo interno de teflon e foram mantidas por 24 h à temperatura ambiente. As amostras foram centrifugadas em 3000 rpm por 15 min e lavadas com metanol após o fim da centrifugação (essa etapa foi repetida três vezes em cada amostra). As amostras foram levadas a uma estufa a 60 C por 24 h. As amostras S-80/20 (Sintetizada sem hexadecilamina), S-12,5% (Sintetizada com uma massa de 0,0103g de hexadecilamina) e S-25% (Sintetizada com uma massa de 0,0205g de hexadecilamina) foram levadas para caracterizações (DRX e Espectroscopia Raman).

Os padrões de difração de raios X das amostras (Figura 1) apresentam os planos cristalográficos característicos da estrutura ZIF-8 original ((110), (200), (211) e (222)). A amostra S-80/20 obteve picos com intensidades maiores e mais finos em relação as amostras S-12,5% e S-25% que obtiveram picos com intensidades mais baixas e mais alargados. Isso ocorreu devido à diminuição da cristalinidade e tamanho dos cristais (Tabela 1) das amostras com hexadecilamina, na qual a hexadecilamina pode causar imperfeições na rede cristalina, microtensões internas e uma menor cristalização.

Tabela 1. Tamanho dos domínios cristalinos de cada amostra, calculados a partir da equação de Scherrer. Dados em preto S-80/20, vermelho S-25% e verde S-12,5%.

Amostra	Plano	2θ (°)	FWHM (°)	Tamanho Cristalino (nm)
S-25%	110	7,32	0,36	22,11
S-25%	200	10,36	0,40	19,94
S-25%	211	12,68	0,40	19,98
S-25%	222	18,00	0,44	18,28
S-12,5%	110	7,28	0,32	24,88
S-12,5%	200	10,32	0,32	24,93
S-12,5%	211	12,68	0,36	22,20
S-12,5%	222	18,00	0,36	22,34
S-80/20	110	7,32	0,00333	41,76
S-80/20	200	10,36	0,00346	40,20
S-80/20	211	12,72	0,00349	39,93
S-80/20	222	18,04	0,00369	38,04

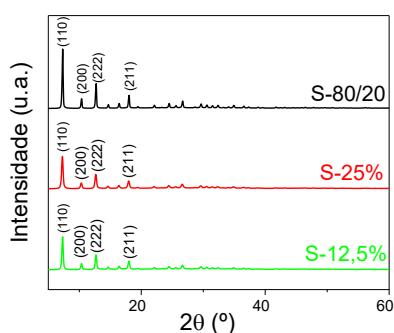


Figura 1. Difração de Raios-X das amostras S-80/20 (Preto), S-25% (Vermelho), S-12,5% (Verde).

A espectroscopia Raman das amostras apresenta bandas características da estrutura ZIF-8 original, ligação simples entre o metal e o nitrogênio em 180 cm^{-1} ; vibração do anel imidazol em 685 cm^{-1} ; ligação simples entre o carbono e hidrogênio em 1146 cm^{-1} ; contração do anel imidazol em 1500 cm^{-1} e ligações simples entre o carbono e hidrogênio em 2936 cm^{-1} e 3138 cm^{-1} .

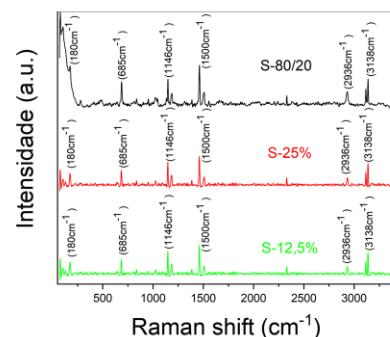


Figura 2. Espectroscopia Raman das amostras S-80/20 (Preto), S-25% (Vermelho), S-12,5% (Verde).

Conclusões

Após as análises de difração de raios X e espectroscopia Raman, é possível concluir que as sínteses das amostras amino modificadas contendo Ni^{2+} e Zn^{2+} geraram os materiais desejados, em qual se observa uma diminuição do tamanho dos domínios cristalinos das amostras S-25% e S-12,5% em relação à amostra S-80/20 (Figura 1 e Tabela 1) devido a adição da hexadecilamina. Por fim, os materiais sintetizados podem apresentar um ótimo potencial para adsorção e redução de CO_2 que serão avaliados em trabalhos futuros.

Agradecimentos

Os autores agradecem as agências de fomento FAPESP (Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de São Paulo) e CNPq (Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico) e à SBCat (Sociedade Brasileira de Catálise).

Referências

1. NEUBERTOVÁ, Viktorie; ŠVORČÍK, Václav; KOLSKÁ, Zdeňka. Amino-modified ZIF-8 for enhanced CO_2 capture: Synthesis, characterization and performance evaluation. *Microporous and Mesoporous Materials*, v. 366, p. 112956, 2024
2. ZHANG, Xinru et al. Membranas de matriz mista baseadas em $\text{Zn}/\text{Ni-ZIF-8-PEBA}$ para separação de CO_2 de alto desempenho. *Journal of Membrane*