Síntese de ZIFs com topologia SOD e RHO em meio aquoso para captura do CO2

Graziele R. Constancio1, Isabelle M. S. Bispo1, Emmanuel M dos Reis1, Fernanda T. Cruz1, Artur J. S. Mascarenhas1,2, Mauricio B. dos Santos1\*

1 Laboratório de Catálise e Materiais, Instituto de Química, Universidade Federal da Bahia UFBA), R. Barão de Jeremoabo, 147, Campus de Ondina, 40170-115, Salvador-BA, Brasil.

2 Instituto Nacional de Ciência e Tecnologia em Energia e Ambiente (INCT-E&A), Brasil.

\*mauriciobrandao@ufba.br

Resumo/Abstract

RESUMO – Os ZIFs, redes metalorgânicas com topologias zeolíticas, são uma classe de materiais com grandes perspectivas de aplicação na captura de poluentes como o CO2. A síntese destes materiais é realizada principalmentecom uso de solventes orgânicos como DMF. Desta forma, a síntese em meio aquoso é uma perspectiva que tem ganhado incentivos visto ao custo e sustentabilidade do processo. O uso de uma base desprotonadora do ligante é uma saída para a otimização da síntese de ZIFs em meio aquoso pois reduz as perdas do ligantes pois resulta em estruturas sintetizadas com razões molares Zn2+:Im na proporção estequiométrica 1:2. Neste trabalho, um novo ZIF com topologia sod foi obtido utilizando o ligante 4-hidroximetil-5-metilimidazol (hymeIm) e NH4OH como agente desprotonador. O ligante hymeIm é utilizado, normalmente para a produção do ZIF-97 (topologia RHO) utilizando o solvente DMF. Desta forma, foi possível produzir os ZIF com topologia SOD e RHO em meio aquoso e, alguns materiais foram testados preliminarmente, na captura de CO2.

*Palavras-chave: síntese de ZIF em meio aquoso, topologias SOD e RHO, captura de CO2.*

ABSTRACT – ZIFs, metal-organic frameworks with zeolitic topologies, are a class of materials with great application perspectives in capturing pollutants such as CO2. The synthesis of these materials is carried out mainly using organic solvents such as DMF. In this way, the synthesis in aqueous medium is a perspective that has gained incentives due to the cost and sustainability of the process. The use of a ligand-deprotonating base is an option for optimizing the synthesis of ZIFs in aqueous media, as it reduces ligand losses as it results in structures synthesized with molar ratios Zn2+:Im in a stoichiometric ratio of 1:2. In this work, a new ZIF with SOD topology was obtained using the ligand 4-hydroxymethyl-5-methylimidazole (hymeIm), and NH4OH as a deprotonating agent. The hymeIm is used, normally to produce ZIF-97 (RHO topology) using DMF solvent. In this way, it was possible to produce the ZIF with SOD and RHO topology in aqueous medium and, some materials were preliminarily tested, in CO2 capture.

*Keywords: ZIF synthesis in aqueous media, SOD and RHO topologies, CO2 capture.*

## Introdução

Zeolitic Imidazolate Framework (ZIF) são uma classe de materiais pertencentes as redes metalorgânicas formadas pela coordenação de ligantes imidazolatos a íons metálicos de Co, Zn, gerando estruturas que podem ser similares àquelas dos zeólitos (1). Os ZIFs apresentam características porosas intrínsecas, grande diversidade de funcionalidades devido no ligante orgânico e excepcional estabilidade térmica e química. Esses materiais têm sido empregados como adsorventes na captura de CO2 (2). A interação de CO2 ocorre sobre os grupos funcionais nas posições 2, 4 e 5 do anel imidazol do ZIF.

Neste sentido, a síntese de ZIFs com diferentes ligantes imidazóis que contenham diferentes grupos funcionais bem como topologias com tamanho de poro que possibilite as interações adequadas cos grupos substituídos do ligante (3-5). Devido à grande possibilidade de estruturas os efeitos voltados as interações e poros continuam sendo estudados na captura de CO2 em diferentes topologias.

O ZIF-97 possui topologia RHO, tem sido aplicado na captura de CO2. Esse material ligante 4-hidroximetil-5-metilimidazol (hymeIm) contém os grupos -CH3 e -C-OH e, é utilizado para preparo de ZIF-97 em presença de DMF (5).

A síntese de ZIF em meio aquoso é um processo mais sustentável frente ao uso de solvente orgânico devido ao custo e etapas de remoção deste (6). O uso de bases como NH4OH para desprotonação do ligante em meio aquoso é essencial para a obtenção de ZIF mantendo a razão molar Hmim/Zn2+ estequiométrica (7).

Desta forma, neste trabalho foi realizada a síntese de ZIFs com topologia sod e rho com 2-mIm, hymeIm e aplicados, preliminarmente, na captura de CO2 a 1 atm e 30°C.

## Experimental

*Síntese dos materiais*

As sínteses dos materiais foram realizadas adicionando-se a 30 mL de água deionizada 1,41 g de nitrato de zinco hexahidratado. Em seguida, o hidróxido de amônio 27% e a massa do ligante mantendo a razão molar da mistura Zn2+:hymeIm:NH4OH:H2O, 1:2:32:350, respectivamente. Após 15 min de agitação a mistura foi encaminhada para tratamento hidrotérmico a 85°C por 1 e 2 dias. Após retirada a amostra foi resfriada e filtrada para a obtenção do sólido que foi secado por 24 h, a 65°C. As amostras foram denominadas GRC-número conforme Tabela 1.

A otimização da síntese foi realizada reduzindo a razão molar NH4OH/Zn2+ para 4 e a modificação da sequência de adição da base junto ao ligante. O efeito da fonte do metal também foi verificado usando acetato de zinco diidratado.

**Tabela 1.** Composição química, tempo e temperatura e fase obtida.

|  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| **Amostra** | **Precursor do metal** | **Ligante** | **NH4OH** | **t (dias)** | **Fase**  **(DRX)** |
| GRC | Zn(NO3)2 | Im0,6hymeIm1,4 | 32 | 2 | sod |
| GRC-00 | Zn(NO3)2 | hymeIm | 32 | 2 | sod |
| GRC-01 | Zn(NO3)2 | hymeIm | 4 | 2 | sod |
| GRC-07 | Zn(ac)2 | hymeIm | - | 2 | ZIF-97 |
| GRC-20 | Zn(ac)2 | hymeIm | 4 | 1 | sod |
| GRC-23 | Zn(NO3)2 | hymeIm | 4 | \* | sod |
| GRC-27 | Zn(NO3)2 | 2-mIm | 4 | 1 | ZIF-L sod |
| GRC-32 | Zn(NO3)2 | 2-mIm | 4# | 1 | ZIF-8 sod |

\*18 h a 30ºC e 1 atm. # solução amoniacal concentrada H2O/Zn2+=100

*Caracterização físico-química*

As amostras foram analisadas por DRX, TGA, MEV, MEV-EDS, FTIR.

*Teste preliminar na captura de CO2*

Os testes foram realizados em um equipamento Shimadzu DTG-60H. As amostras foram tratadas a 150°C por 30 min, resfriada até 30°C e purgada com mistura gasosa CO2/N2 50% por 30 min sob vazão de 100 mL min-1.

## Resultados e Discussão

As condições em meio básico usando o ligante hymeIm, dois ligantes com proporção hymeIm1,6Im0,4, bem como reduzindo a razão molar NH4OH/Zn2+ obtêm-se o novo ZIF de topologia SOD (Figura 1.a).

|  |  |
| --- | --- |
|  |  |
|  |
| (a) | (b) |

**Figura 1.** (a) DRX das amostras sintetizadas (b) Imagens de MEV das amostras x5000: (acima) GRC20; (abaixo) GRC07.

No entanto, comparando o perfil dos ZIF com topologia sod com o padrão de mesma topologia do ZIF-8 (Figura 2), observa-se deslocamento dos picos para 2θ maiores. Este fato ocorre devido ao efeito estérico do ligante bem como pela possível coordenação através do oxigênio presente no ligante mostrando picos próximos a fase do ZIF-L.

O efeito da fonte de zinco foi realizado na presença e ausência da base NH4OH. No primeiro caso, amostra GRC-07, observou-se um perfil de difração do ZIF-97 (topologia RHO), o que sugere que a presença de uma espécie básica mais volumosa e o controle do pH favorece a mudança de topologia. A síntese em presença da base (GRC-20) resultou em um material ZIF com maior cristalinidade.

Alterando a adição dos reagentes, desprotonando o ligante em uma solução separada foi possível obter o ZIF de topologia sod em 18 h sem o tratamento hidrotérmico.

Com base nos espectros de infravermelho a banda alargada em 3250 cm-1 referente a vibração ν-O-H de grupos do ligante hymeIm indicando a coordenação pelo nitrogênio com o Zn2+ mais evidente no GRC devido a presença do Im.

Os materiais de topologia sod, apresentam aglomerados grandes resultantes da aglutinação de cristalitos esféricos com diâmetros menores que 0,5 µm. O ZIF-97, por outro lado, apresenta cristalitos na forma de placas resultante da aglutinação de cristais menores (Figura 1.b).

A análise termogravimétrica confirma maior estabilidade para o ZIF de topologia sod, degradação da estrutura entre 350 e 400ºC do que o ZIF-97 (topologia RHO) que inicia em 200ºC.

Os testes preliminares indicam que o material novo de topologia sod apresenta maior percentual de captura de CO2 chegando a 4,7% do que o ZIF-8. Este fato está relacionado a presença de grupos funcionais -CH2OH e -NH2 que conduzem a interações mais fortes com o CO2 do que a presença de grupos funcionais -CH3 presentes no 2-mIm.

## Conclusões

Foi possível obter um novo material ZIF de topologia SOD e o ZIF-97 (rho) em condições mais sustentáveis com o uso do ligante hymeIm em meio aquoso. Os materiais apresentam excelentes perspectivas para a captura de CO2.

## Agradecimentos

Os autores agradecem a UFBA pelo incentivo financeiro e bolsa de I.C. de Graziele R. C. pelo projeto JOVEMPESQ. Ao LAMUME, ao projeto FINEP n° 0057/21, a CAPES e aos professores Silvio Cunha e Mauricio Victor.

## Referências

1. B. Chen *et al*. *J. Mater. Chem*. A, **2014**, 2, 16811.
2. Y. Liu *et al*. *Chem. Eng. J*., **2021**, 417, 1, 127914.
3. W. Morris *et al.* *J. Am. Chem*. Soc. **2010**, 132, 11006.
4. L. Li *et al*. *Ren. Sust. Ener. Rev*., **2022**, 162, 112441.
5. M. Gao *et al*. *RSC Adv*., **2018**, 8, 39627.
6. W. Morris *et al*. *J. Phys. Chem. C*., **2012**, 116, 24084.
7. B. Chen *et al*. *Micro. Meso. Mater*., **2014**, 193, 7.