Síntese de redes metalorgânicas com topologias zeolíticas estratégicas para a captura de 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, \*graziele.rubianes@ufba.br

Resumo/Abstract

RESUMO - O interesse na síntese de novas redes metalorgânicas do tipo ZIF tem tido um crescimento, visto que já é comprovado o potencial adsortivo destes materiais para captura de CO2. Tal atributo se dá devido às suas características fisico-químicas quanto a estabilidade térmica, alta área superficial e poros moduláveis. Nesse sentido, o presente trabalho viabilizou rotas sintéticas para a produção de ZIF contendo os ligantes imidazol (Im), 5-metil-1H-imidazol-4il-metanol (hymelm) e o 2-benzimidazoletiol (sbIm), bem como o efeito cooperativo dos pares. Os materiais obtidos foram caracterizados por difração de raios X (DRX), espectroscopia na região do infravermelho (FTIR) e microscopia eletrônica de varredura (MEV). Os resultados indicam que os grupos substituintes, o tamanho e proporção dos ligantes são pontos essenciais para a obtenção da fase desejada. O ligante Im, menos volumoso, favorece a formação da topologia ZNI, o hymeIm à sodalita e o SbIm direciona para uma fase com coordenação através do enxofre mesmo em menor proporção. Além disso, diferentemente da síntese em solvente orgânico o hymeIm em meio aquoso em presença de NH4OH resulta em ZIF com topologia SOD.

*Palavras-chave: ZIF, topologia, ligantes imidazólicos, captura de CO2.*

ABSTRACT - The interest in the synthesis of new ZIF-type metal-organic networks has been growing, since the adsorptive potential of these materials for CO2 capture is already proven. This attribute is due to their physicochemical characteristics such as thermal stability, high surface area and modulatable pores. In this sense, the present work enabled synthetic routes for the production of ZIF containing the ligands imidazole (Im), 5-methyl-1H-imidazole-4yl-methanol (hymelm) and 2-benzimidazoethiol (sbIm), as well as the cooperative effect of the pairs. The obtained materials were characterized by X-ray diffraction, infrared spectroscopy and scanning electron microscopy. The results indicate that the substituent groups, the size and proportion of the ligands are essential points for obtaining the desired phase. The Im ligand, less bulky, favors the formation of ZNI topology, hymeIm to sodalite and SbIm directs to a phase with coordination through sulfur even in smaller proportion. In addition, unlike the synthesis in organic solvent, hymeIm in aqueous medium in the presence of NH4OH results in ZIF with SOD topology.

*Keywords: ZIF, topology, imidazolates linkers, CO2 capture.*

## Introdução

As emissões de carbono, principalmente, por queima de combustíveis fósseis é, sem dúvida, um dos problemas mais acentuados na atualidade impactando por exemplo nas mudanças climáticas. Diante disso, tem-se buscado caminhos que amenizem essas emissões e os danos causados com processos mais sustentáveis, menor demanda energética, além de possibilidades de métodos de captura e/ou conversão de CO2 (1).

Dentre os métodos de captura a adsorção se ressalta por ser simples, de baixo custo e viabilidade no seu reciclo.

Dentre os adsorventes as redes metalorgânicas (MOFs) tem tido destaque na aplicação de adsorção de CO2, essa relevância se dá por conta das suas propriedades. Os materiais tipo ZIFs que são uma subclasse das MOFs, apresentam propriedades como alta área superficial, estabilidade térmica, poros moduláveis e flexibilidade estrutural. Os ZIFs são formados por cátions metálicos, geralmente Co2+ e Zn2+, conectados a ligantes imidazólicos com topologias semelhantes às dos zeólitos. (2)

A presença de grupos substituintes, derivados dos seus ligantes, nos ZIFs contribuem para o aumento da interação com o adsorbato. Assim, a síntese de ZIFs com diferentes ligantes imidazolatos ou com a combinação entre eles amplia as possibilidades de interações, além da modulação dos poros e o direcionamento para diferentes topologias.

Nesse contexto, o presente trabalho viabilizou rotas sintéticas de materiais ZIFs com diferentes ligantes, em meio aquoso, com a perspectiva de serem aplicados na captura de CO2.

## Experimental

*Síntese de materiais com diferentes ligantes*

Como procedimento geral, a fonte do metal, Zn(NO3)2.6H2O, foi solubilizado em um primeiro béquer contendo água e a fonte do ligante solubilizado em um segundo. Após, foi adicionado o NH4OH ao segundo béquer e só depois ambas as soluções foram misturadas, permanecendo sob agitação por 15 minutos e, por fim, submetidas a tratamento hidrotérmico, a 85°C, por 24 horas. Após, foi feita a separação por filtração a vácuo e secagem.

As sínteses foram realizadas mantendo a razão molar Zn2+:Ligante:NH4OH:H2O igual a 1:2:4:350. Com isso, utilizou-se 1,41 g de Zn(NO3)2.6H2O, 30,0 mL de água deionizada e 2,5 mL de NH4OH 27%. As massas da fonte do ligante foram obtidas mantendo a razão molar ligante/Zn2+= 2.Considerou-se os seguintes códigos para os produtos obtidos nas sínteses com os respectivos ligantes: imidazol (Im) (Am01), 5-metil-1H-imidazol-4il-metanol (hymelm) (Am02) e o 2-benzimidazoletiol (sbIm) (Am03). Im1,4sbin0,6 (Am04), hymeIm1,4Im0,6 (Am05), hymeIm1,4sbIm0,6 (Am06).

Os materiais obtidos foram caracterizados por meio das seguintes análises: DRX, FTIR e MEV.

## Resultados e Discussão

Os difratogramas de raios X dos materiais obtidos são apresentados na Figura 1.



**Figura 1.** DRX das amostras sintetizadas com diferentes ligantes.

A amostra Am01 apresentou picos característicos da fase do ZIF-61 com topologia zni, fase mais estável dentre os ZIFs (3). Assim, o menor impedimento estérico e volume do Im, contribuíram para que a complexação com Zn2+ ocorresse mais facilmente, já que o ligante estará mais livre, favorecendo o aumento da cristalinidade como observado a partir da intensidade dos seus picos. O material Am02, tendo um ligante com maior volume e dois grupos substituintes, apresentou picos que não correspondem à fase zni, o que demonstra não ser favorável para tal formação. De acordo com o resultado da análise de DRX, é possível verificar um perfil de difração próximo a topologia SOD. Porém, as sínteses relatadas na literatura com esse ligante em presença solvente orgânico dimetilformamida (DMF) demonstram que o mesmo conduz apenas para uma topologia RHO (ZIF-97) (4). Em meio aquoso com presença do NH4OH a desprotonação e possível coordenação pelo nitrogênio, bem como pelo oxigênio, proporcionou a obtenção da topologia SOD.

Quanto a síntese do Am03, o produto apresentou picos que correspondem a duas fases cristalinas. Uma com picos semelhantes aos presentes no próprio ligante devido à baixa solubilidade do mesmo e a segunda formada por possível coordenação através do enxofre além da que ocorre pelo nitrogênio. Esta fase também é perceptível ao observar o perfil de difração da amostra Am04 que também apresenta os picos característicos da fase zni (ZIF-61) o que reforça o efeito dos ligantes Im e sbIm na fase almejada.

O produto Am05 apresentou os mesmos picos presentes na Am02, do ZIF com topologia SOD. O resultado infere que a preferência de direcionamento se deu pela presença do ligante hymelm. Entretanto, a síntese contendo o hymeIm com o SbIm, Am06, apresentou picos apenas da fase que resulta quando se utiliza o ligante SbIm, mesmo este estando em menor proporção, o que indica a formação predominante pela coordenação frente ao enxofre bem como os ligantes volumosos direcionando a fase obtida.

|  |  |  |
| --- | --- | --- |
| (a) | (b) | (c) |
| **Figura 1.** Imagens do MEV: (a) Am01; (b) Am02; (c) Am06. | | |

O ZIF-61, apresenta aglomerados em forma de bastões. Enquanto os materiais Am02 e Am06 são formados por aglomerados resultam de cristalitos com forma esférica e com crescimento uniforme (Figura 2).

## Conclusões

Com o presente trabalho, até então, foi possível verificar o direcionamento de três fases de ZIFs ao utilizar os diferentes ligantes imidazólicos. A combinação de ligantes exibe que os fatores que mais influenciam na fase obtida são o volume, a proporção e a presença de grupos substituintes. Assim, os grupos –SH, -NH, -CH2-OH nas diferentes fases obtidas potencializa a aplicação em captura de CO2.

## Agradecimentos

Os autores agradecem a UFBA pelo incentivo financeiro e bolsa de I.C. de Graziele R. C. pelo projeto JOVEMPES.

## Referências

1. K. M. BHIN, *et al. J. CO2 Utiliz.*. 17, 112-118. 2017.
2. S. SPRINGER, *et al.* *Micro. Meso. Mater.* 216, 61-170. 2015.
3. Z. LIAN, *et al. Mater. Lett.*125, 2014, 59-62.
4. JIN, H. *et al.* Ind. Eng. Chem. Res **2018. 57, 1963-11969.**