

12º CONGRESSO BRASILEIRO DE PESQUISA E DESENVOLVIMENTO EM PETRÓLEO E GÁS



TÍTULO DO TRABALHO:

**SYNTHESIS AND SCALING-UP OF ZIF-8 NANOPARTICLES:
PROCESS OPTIMIZATION AND PARAMETER INFLUENCE**

AUTORES:

Bianca Maciel Marques^{1*}, Daniel Eiras¹

INSTITUIÇÃO:

¹Programa de Pós-Graduação em Engenharia e Ciência dos Materiais - PIPE, Centro Politécnico, Universidade Federal do Paraná

SYNTHESIS AND SCALING-UP OF ZIF-8 NANOPARTICLES: PROCESS OPTIMIZATION AND PARAMETER INFLUENCE

Resumo

O objetivo deste trabalho foi desenvolver um método eficaz para sintetizar nanopartículas de ZIF-8, com foco na ampliação da escala (escalonamento) para aumentar o rendimento em massa das nanopartículas. O processo começou com a produção de uma solução totalizando 400mL, e então o escalonamento foi realizado modificando os parâmetros de síntese (tempo de centrifugação, velocidade e temperatura durante a secagem) e dobrando o volume da solução para obter mais partículas. Após a síntese, as partículas foram caracterizadas utilizando duas técnicas principais: DRX e FTIR. O DRX forneceu informações sobre a cristalinidade das amostras. Observou-se que a lavagem das amostras resultou em uma melhoria na cristalinidade. Apesar das variações nos parâmetros experimentais, nenhuma influência significativa no rendimento final da síntese foi observada. O rendimento foi calculado através do balanço de massa, e a comparação da síntese com e sem lavagem mostrou uma diminuição no rendimento de 51% para 31%. Essa diminuição foi atribuída à remoção de impurezas, confirmada pelo DRX entre amostras com e sem lavagem, destacando a maior cristalinidade do ZIF-8. Em relação ao processo de escalonamento foi enfatizada a importância da ordem de mistura das soluções. Duas soluções distintas foram preparadas e misturadas mecanicamente: uma composta de nitrato de zinco e metanol, e a outra contendo metilimidazol e metanol. Com a produção de 400mL, a solução de nitrato de zinco foi adicionada à solução de metilimidazol; para 800mL, essa ordem foi invertida, conforme proposto por Cravillon [1] para obtenção de partículas de ZIF-8. Este estudo não só alcançou a síntese bem-sucedida das nanopartículas desejadas, mas também forneceu percepções valiosas sobre o processo de escalonamento e a influência da ordem de mistura das soluções na síntese desses materiais.

Palavras-chave: ZIF-8, Síntese, Escalonamento.

Abstract

The objective of this work was to develop an effective method for synthesising ZIF-8 nanoparticles, with a focus on scaling up to increase the mass yield of the nanoparticles. The process began with the production of a solution totalling 400mL, and then scaling up was carried out by modifying the synthesis parameters (centrifugation time, speed, and temperature during drying) and doubling the volume of the solution to obtain more particles. Following synthesis, the particles were characterised using two main techniques: XRD and FTIR. XRD provided information on the crystallinity of the samples. It was observed that washing the samples resulted in an improvement in crystallinity. Despite variations in the experimental parameters, no significant influence on the final synthesis yield was observed. The yield was calculated through mass balance, and comparing synthesis with and without washing showed a decrease in yield from 51% to 31%. This decrease was attributed to impurity removal, confirmed by XRD between samples with and without washing, highlighting the increased crystallinity of ZIF-8. Regarding the scaling-up process, the importance of the solution mixing order was emphasised. Two distinct solutions were prepared and mechanically mixed: one composed of zinc nitrate and methanol, and the other containing methylimidazole and methanol. With the production of 400mL, the zinc nitrate solution was added to the methylimidazole solution; for 800mL, this order was reversed as proposed by Cravillon [1] for obtaining ZIF-8 particles. This study not only achieved

successful synthesis of the desired nanoparticles but also provided valuable perceptions into the scaling-up process and the influence of the solution mixing order on the synthesis of these materials.

Keywords: ZIF-8, Synthesis, Scale-up.

Introdução

Os Zeolites Imidazolate Frameworks (ZIFs), uma subclasse das estruturas metalorgânicas (MOFs), são compostos por um metal de transição ligado a moléculas de imidazolato, formando uma disposição angular de aproximadamente 145°, que se assemelha às tradicionais zeólitas à base de silício, originando o termo "estruturas de imidazolato" (NOGUERA-DIAZ et al., 2019).

As ZIFs possuem uma série de propriedades atrativas, como alta porosidade e grande área superficial, o que as torna aplicáveis em diversos campos, incluindo catálise, adsorção e eletrodos. Destaca-se sua notável eficácia na captura e armazenamento de CO₂, além da habilidade de separação de gases com base no tamanho das moléculas. No entanto, sua estrutura flexível pode resultar em poros de dimensões variáveis, uma característica importante a ser considerada em suas aplicações (LOURENÇO, 2020; BERTELLA; SOUZA, 2023; FINGOLO, 2022).

Comparadas a materiais como carvões ativados, zeólitas e polímeros porosos, as MOFs oferecem vantagens significativas devido à sua capacidade de adsorção e seletividade. Esses materiais cristalinos são compostos por ligantes orgânicos que conectam aglomerados metálicos, formando estruturas com uma variedade de canais abertos, desde microporos até mesoporos. Devido à presença de íons de imidazol, as ZIFs demonstram compatibilidade com materiais poliméricos. Essa compatibilidade pode influenciar as propriedades de transporte e separação de gases das ZIFs, devido à flexibilidade de sua estrutura. Isso implica que o tamanho da abertura do poro pode exceder o valor nominal de 3,4 Å, permitindo que gases com diâmetro cinético superior a 3,4 Å sejam absorvidos pela rede de poros, como o N₂, que possui um diâmetro cinético de 3,64 Å. Esse fenômeno, conhecido como "gate-opening", resulta na diminuição da seletividade das ZIFs em relação a gases como o CO₂ (NOGUERA-DIAZ et al., 2019).

A diversidade de tamanhos de poros permite interações amplas com diversas moléculas, conferindo às MOFs uma versatilidade singular. Uma das características mais distintivas das MOFs, incluindo as ZIFs, é sua fácil caracterização por técnicas como difração de raios X (XRD), permitindo uma análise detalhada de sua estrutura cristalina e oferecendo valiosos insights sobre suas propriedades (NOGUERA-DIAZ et al., 2019).

Em suma, essa classe de MOFs representa uma categoria vital de materiais com vasto potencial em diversas áreas, graças a suas propriedades únicas e à capacidade de adaptação estrutural para atender a necessidades específicas em cada aplicação.

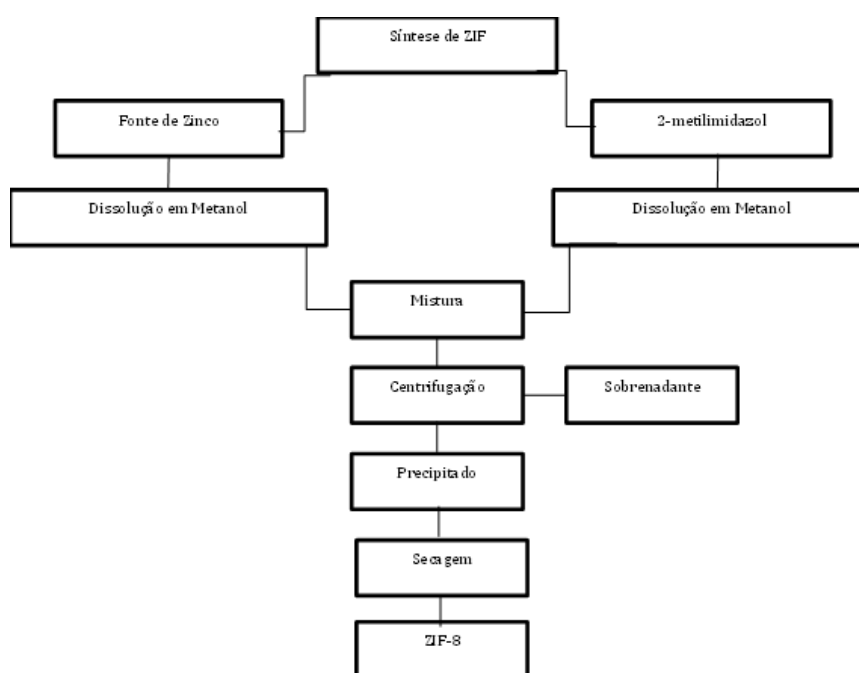
A ZIF-8, em particular, apresenta uma estrutura com íons de zinco ordenados com átomos de hidrogênio do ligante 2-metilimidazol (FINGOLO, 2022). Sua fórmula química é C₈H₁₀N₄Zn, com massa molar de 273,10 g/mol (MOHAMED; KROKIDA; ECONOMOU, 2018) e área superficial específica de cerca de 690,75 m²/g (RODRIGUES; BARBOSA; RODRIGUES, 2019).

Diante da versatilidade e do potencial das ZIFs, a investigação contínua sobre a introdução de novos materiais e suas implicações nas propriedades dessas estruturas é essencial para o avanço tecnológico e o desenvolvimento de novas aplicações em diversas áreas científicas e industriais, incluindo a separação de gases por meio de membranas poliméricas. O escalonamento desses materiais é necessário para ampliar sua aplicação, sendo um dos principais desafios, como destaca a Dra. Fátima Adhaim do MIT, e o qual é foco deste trabalho.

Metodologia

A síntese das nanopartículas foi realizada por meio do método solvotérmico, seguindo os passos ilustrados no Diagrama 1.

Diagrama 1: Processo de síntese de nanopartículas de ZIF-8.



Fonte: a autora, 2024.

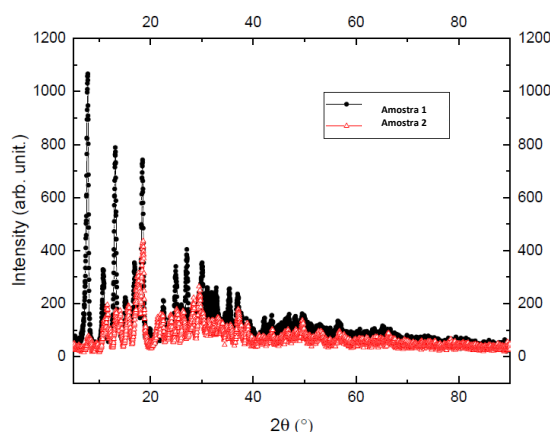
Primeiramente, foi preparada uma solução de 400 mL utilizando uma proporção de 1:8:1000. Para isso, foram medidos 200 mL de Metanol, nos quais foi dissolvido Nitrato de Zinco Hexahidratado. Em outro recipiente, foram medidos 200 mL de Metanol, aos quais foi adicionado Metilimidazol. As duas soluções foram então combinadas em um único recipiente, totalizando 400 mL. Após a combinação, a mistura foi submetida à agitação em um agitador mecânico por 15 minutos, a uma velocidade constante de 300 rpm. Após a agitação, a solução foi centrifugada por 15 minutos a uma velocidade de 4000 rpm. O precipitado formado durante o processo de centrifugação foi separado do sobrenadante e transferido para uma estufa a vácuo, onde foi submetido à secagem a uma temperatura de 50°C por um período de 48 horas.

Para o escalonamento do processo, o volume da solução foi duplicado, mantendo-se a mesma proporção. Foram medidos 400mL de Metanol, nos quais foi dissolvido Nitrato de Zinco Hexahidratado, e 400mL de Metanol, aos quais foi adicionado Metilimidazol. As duas soluções foram combinadas em outro recipiente, totalizando 800mL de solução. Esta mistura foi então agitada mecanicamente por 30 minutos a uma velocidade de 700 rpm. Após a agitação, a solução foi centrifugada por 30 minutos a uma velocidade de 5000 rpm. Após a centrifugação, o precipitado foi lavado duas vezes com Metanol para garantir a remoção de impurezas. Finalmente, o precipitado lavado foi transferido para uma estufa a vácuo e seco a 50°C por 48 horas.

Resultados e Discussão

Primeiramente, foi feita a caracterização por meio de análise de DRX, das partículas obtidas com 400mL de solução (amostra 1), quanto das partículas obtidas com 800mL (amostra 2). Ambas estão representadas na Figura 1, onde pôde-se perceber que a intensidade dos picos da amostra 2 não são característicos da ZIF-8.

Figura 1: Difratoograma de Raio-X da ZIF-8.

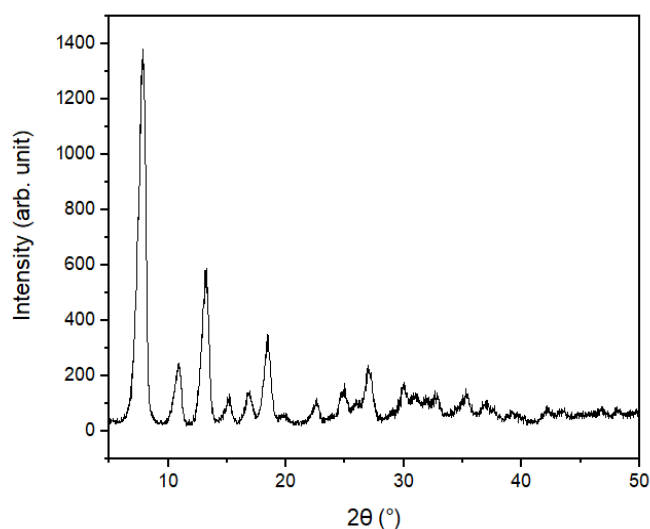


Fonte: a autora, 2023.

Diante disso, diversos parâmetros foram avaliados, incluindo a alteração do tempo de agitação mecânica de 15 para 30 e 60 minutos, bem como a variação da velocidade de agitação de 300 para 700 rpm. Ainda, foram testados diferentes tempos de centrifugação, variando de 15 para 30 minutos, e temperaturas de secagem ajustadas de 50 para 60 e 80°C. No entanto, nenhuma dessas variações resultou na formação da ZIF-8.

Conforme o método de síntese descrito por Cravillon em 2009, a ordem de mistura das soluções requer a adição do ligante orgânico sobre o íon metálico. Dessa forma, a solução de Metilimidazol foi cuidadosamente vertida sobre a solução contendo a fonte de Zinco. Em seguida, uma nova análise de DRX foi realizada, confirmando a presença dos picos característicos da ZIF-8. As posições dos três principais picos característicos dos cristais de ZIF-8 foram indexadas em 7,3°, 12,8° e 18,1°, correspondendo aos planos (011), (112) e (222), respectivamente, na faixa de 5° a 50°, conforme relatado por Li et al. (2020) e Rodrigues, Barbosa e Rodrigues (2019). A Figura 2 apresenta o Difratoograma de Raio-X da amostra sintetizada, com a ordem de mistura das soluções ajustada conforme o método proposto por Cravillon em 2009.

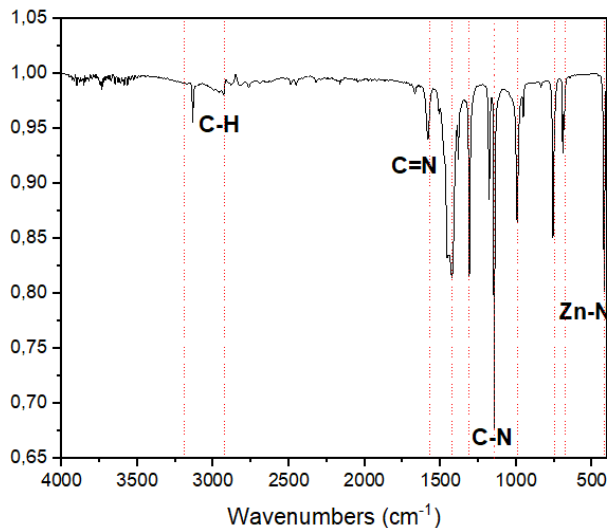
Figura 2: Difratoograma de Raio-X da ZIF-8.



Fonte: a autora, 2024.

Ainda foi realizada a análise de espectroscopia de infravermelho (FTIR), na qual o espectro FTIR revelou picos característicos em 418, 681, 750, 995, 1144, 1311, 1424, 1570, 2924 e 3194 cm^{-1} , como relatado por Attwa, (2023). A Figura 3 representa os espectros e os picos correspondentes a suas vibrações de alongamento características de sua composição.

Figura 3: Espectroscopia de Infravermelho da ZIF-8.



Fonte: a autora, 2024.

Quanto ao rendimento, este foi calculado utilizando a reação $[\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O} + 2 \text{C}_4\text{H}_6\text{N}_2 = 2 \text{HNO}_3 + \text{C}_8\text{H}_{10}\text{N}_4\text{Zn} + 6 \text{H}_2\text{O}]$ nas proporção 1:8 (400mL) e 2:16 (800mL) e está representado na Tabela 1:

Tabela 1: Rendimento ZIF-8.

ZIF-8	Volume de solução	Rendimento (g)	Rendimento %	Processo
1	400ml	1,0425	46%	SEM lavagens
2	800ml	2,3054	51%	SEM lavagens
3	800ml	1,3917	31%	DUAS lavagens

Fonte: a autora, 2024.

Para 400mL de solução e sem lavagens, o rendimento em massa foi de 46%. Quando comparado com 800mL de solução, houve um pequeno aumento no rendimento, atingindo 51%. No entanto, ao introduzir as lavagens no processo, o rendimento caiu para 31%. Essa redução se deve à remoção de impurezas, o que pode ser comprovado pelo Difratoograma de Raio-X (DRX) nas Figuras 1 e 2, onde é perceptível o aumento da cristalinidade, característico da formação das partículas.

Conclusões

Este trabalho teve como objetivo o escalonamento do processo para aumentar o rendimento em massa das partículas, com os resultados mostrando um pequeno aumento ao comparar as sínteses sem lavagem. Observou-se também que as mudanças nos parâmetros de síntese não foram suficientes para a formação das nanopartículas, sendo o ajuste na ordem de mistura das soluções o fator determinante. Assim, este estudo destaca a importância da ordem de mistura das soluções no processo de síntese, bem como o papel das lavagens na obtenção de ZIF-8 com alta cristalinidade.

Além de alcançar a síntese das nanopartículas de ZIF-8 com as propriedades desejadas, este trabalho forneceu informações importantes sobre o processo de escalonamento, contribuindo para o desenvolvimento de metodologias mais eficazes para a produção em larga escala desses materiais.

Agradecimentos

To UFPR, PIPE, PRH-ANP and the advisor professors.

Referências Bibliográficas

ATTWA, M., SAID, A., ELGAMAL, M. ET AL. Bespoke Energetic Zeolite Imidazolate Frameworks-8 (ZIF-8)/Ammonium Perchlorate Nanocomposite: A Novel Reactive Catalyzed High Energy Dense Material with Superior Decomposition Kinetics. *J Inorg Organomet Polym* 34, 387–400 (2024). <https://doi.org/10.1007/s10904-023-02834-2>. Acesso em: 28 jul. 2024.

CRAVILLON, J., MÜNZER, S., LOHMEIER, S. J., FELDHOFF, A., HUBER, K., &. Rapid Room-Temperature Synthesis and Characterization of Nanocrystals of a Prototypical Zeolitic Imidazolate Framework. In: *Chem. Mater.* 2009, 21, 8, 1410–1412. Disponível em: <https://pubs.acs.org/doi/10.1021/cm900166h>>. Acesso em: 28 jul. 2024.

BERTELLA, Francine; SOUZA, Michele Oberson. Conversão de CO₂ a carbonato de propileno catalisada por Zn/Co- ZIFs com estruturas 2D e 3D. In: *Congresso Brasileiro de Catálise*. n° 22. 2023. Bento Gonçalves, RS. Disponível em: < <https://submissao.cbcat.sbc.org.br/index.php/2023-cbcat/article/view/296>>. Acesso em: 28 jul. 2024.

FINGOLO, Ana Claudia. **Dispositivos funcionais de ZIF-8 e ZnO derivado de ZIF-8**. 2022. Tese (Mestrado). Curso de Ciência e Tecnologia de Materiais. Universidade Estadual Paulista “Júlio De Mesquita Filho”. Sorocaba, SP, 2022. Disponível em: < <https://repositorio.unesp.br/items/0f5f9256-2baf-4a5a-9ad9-a980f3c78ba2> >. Acesso em: 28 jul. 2024.

LI, JUNQI & CHANG, HAIZHOU & LI, YUHAO & LI, QIUPING & SHEN, KAIYUAN & YI, HAN & ZHANG, JIWEI. (2020). Synthesis and adsorption performance of La@ZIF-8 composite metal–organic frameworks. *RSC Advances*. 10. 3380-3390. 10.1039/C9RA10548D. Acesso em: 20 jul. 2024.

LOURENÇO JUNIOR, O. D.*, Ramoni, M. C., Menezes, L. C. W., Bagnis, D., & Roman, L. S. (2020). Células Solares Orgânicas, a Energia que Vem dos Polímeros. *Rev. Virtual Quim.*, 12(3), 00-00. Data de publicação na Web: 14 de maio de 2020. Acesso em: 20 jul. 2024.

MOHAMED Amro; KROKIDAS Panagiotis; ECONOMOU Ioannis G. CO₂ selective metal organic framework ZIF-8 modified through ionic liquid encapsulation: A computational study. In: *Journal of Computational Science*. Vol. 27, July 2018, Pages 183-191. <https://doi.org/10.1016/j.jocs.2018.05.010>. Acesso em: 28 jul. 2024.

NOGUERA-DÍAZ, A., VILLARROEL-ROCHA, J., TING, V. P., BIMBO, N., SAPAG, K., & MAYS, T. J. (2019). Flexible ZIFs: probing guest-induced flexibility with CO₂, N₂ and Ar adsorption. *Journal of Chemical Technology & Biotechnology*, 34(4), pp. 07003–07009.. Acesso em: 28 jul. 2024.

RODRIGUES, Diogo Pierre Alves; BARBOSA, Tellys Lins Almeida; RODRIGUES, Meiry Glauca Freire. Síntese Zinc Imidazolate Frameworks-8: Influência da etapa de lavagem na estrutura. In: *Congresso Nacional de Pesquisa e Ensino em Ciências*. Nº 4. 2019. Campina Grande, Pb. Disponível em: <<https://editorarealize.com.br/artigo/visualizar/64962> >. Acesso em: 28 jul. 2024.

SOUZA, J. E. S. de .; ARAÚJO, B. A. .; SARMENTO , K. K. F. .; REBOUÇAS, L. D. .; MEDEIROS, K. M. de .; LIMA, C. A. P. de . Zinc oxide polymeric nanocomposite membranes for wastewater treatment: Literature review. *Research, Society and Development*, [S. l.], v. 10, n. 8, p. e46510817402, 2021. DOI: 10.33448/rsd-v10i8.17402. Disponível em: <<https://rsdjournal.org/index.php/rsd/article/view/17402>>. Acesso em: 28 jul. 2024.