

Zn-ZIF EM TECIDO APLICADO NO PROCESSO DE CAPTURA DE CH₄

G. A. GIL, G. O. LIMA, L. M. PEDRO, V. H. S. LIMA, F. M. BEZERRA e M. P. MOISÉS

¹ Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Departamento de Engenharia Química
E-mail para contato: guilherme_gil_@hotmail.com

RESUMO – O composto metalorgânico Zn-ZIF-8 foi sintetizado e impregnado em tecido de algodão para aplicação no processo de captura de metano (CH₄) devido sua capacidade de adsorção e armazenamento de gases. Como o CH₄ aparece como um dos principais gases responsáveis pelo efeito estufa, reduzir sua emissão é de fundamental importância no controle dos problemas ambientais. A área específica da Zn-SIF-8 impregnada no tecido foi de 574,3 m²g⁻¹ (BET) e área de microporos (t-Plot) de 553,9 m²g⁻¹. A fixação do material no tecido foi confirmada por DRX do tecido, da MOF e da MOF impregnada no tecido. Portanto neste trabalho foi avaliado a eficiência da Zn-ZIF em tecido, a 25 °C e 1 bar, no processo de captura de metano sendo adsorvido 680 cm³ do gás por área (m²) do tecido.

1. INTRODUÇÃO

Segundo Baldé *et al.* (2016), o potencial de poluição do metano (CH₄) faz desse gás um dos principais responsáveis pelo efeito estufa. Com isso pesquisadores de diferentes áreas buscam alternativas que visam diminuir a emissão desse gás e consequentemente os impactos ambientais gerados por ele. Os autores Anbia, Hoseini e Sheykhi (2012) apresentam as estruturas metalorgânicas como importante alternativa de controle ambiental devido sua excelente capacidade no processo de adsorção de metano.

Compostos metalorgânicos ou *metal-organic frameworks* (MOFs), são estruturas cristalinas híbridas porosas, formadas por metais conectados a ligantes orgânicos, que podem ser em uma, duas ou três dimensões (Cliffe *et al.*, 2014). Segundo Wu *et al.* (2013), as MOFs apresentam grande área específica, volume e uniformidade de diâmetro de poros, além de vários sítios ativos para funcionalização pós-síntese (FPS). De acordo com Rosseinsky (2003), as características estruturais desse material garantem potencial capacidade de adsorver e armazenar gases como, por exemplo, o CH₄.

As *zeolitic imidazolate frameworks* (ZIFs) é um subgrupo das MOFs, que devido sua elevada estabilidade química e térmica é preferencialmente aplicada na captura de gases (Yin *et al.*, 2015). De acordo com Wang *et al.* (2016), Zn-ZIF são ZIFs que possuem como centro metálico o metal zinco conectado a ligantes orgânicos imidazólicos, e apresentam um microcristal com tamanho médio de 172 nm, volume do microporo de 0,4 cm³g⁻¹ e área

específica de $1200 \text{ cm}^2\text{g}^{-1}$. Os autores Li *et al.* (2016) ainda afirmam que esta estrutura possui geometria dodecaédrica.

Portanto neste trabalho a Zn-ZIF-8 foi sintetizada utilizando nitrato de zinco e 2-metilimidazol com o objetivo de utilizá-la, quando fixada em tecido de algodão, no processo de captura de CH_4 a 25°C , afim de observar sua alta eficiência na adsorção desse gás.

2. MATERIAIS E MÉTODOS

2.1. Síntese do material Zn-ZIF@tecido

Para a síntese da estrutura metalorgânica Zn-ZIF-8 foi adicionado 2-metilimidazol em uma solução aquosa de nitrato de zinco. O material foi lavado com água e seco em estufa por 6 horas a 80°C . Após, foi preparado uma suspensão do material em água ($0,5 \text{ g}/10 \text{ mL}$) e esta suspensão foi adicionada ao tecido de 100% algodão (2 cm^2). Por último o tecido com o material já em sua superfície foi seco em estufa com ventilação de ar a 60°C .

2.2. Caracterização do material Zn-ZIF@tecido

A estrutura metalorgânica Zn-ZIF, o tecido de algodão e o material Zn-ZIF@tecido foram caracterizados por difração de raios X (Shimadzu 6000) e fisissorção de N_2 a 77 K (Micromeritics ASAP 2020C). O potencial de adsorção de metano foi avaliado usando $0,5 \text{ m}^2$ de tecido no intervalo de pressão entre 0,01 e 1 bar.

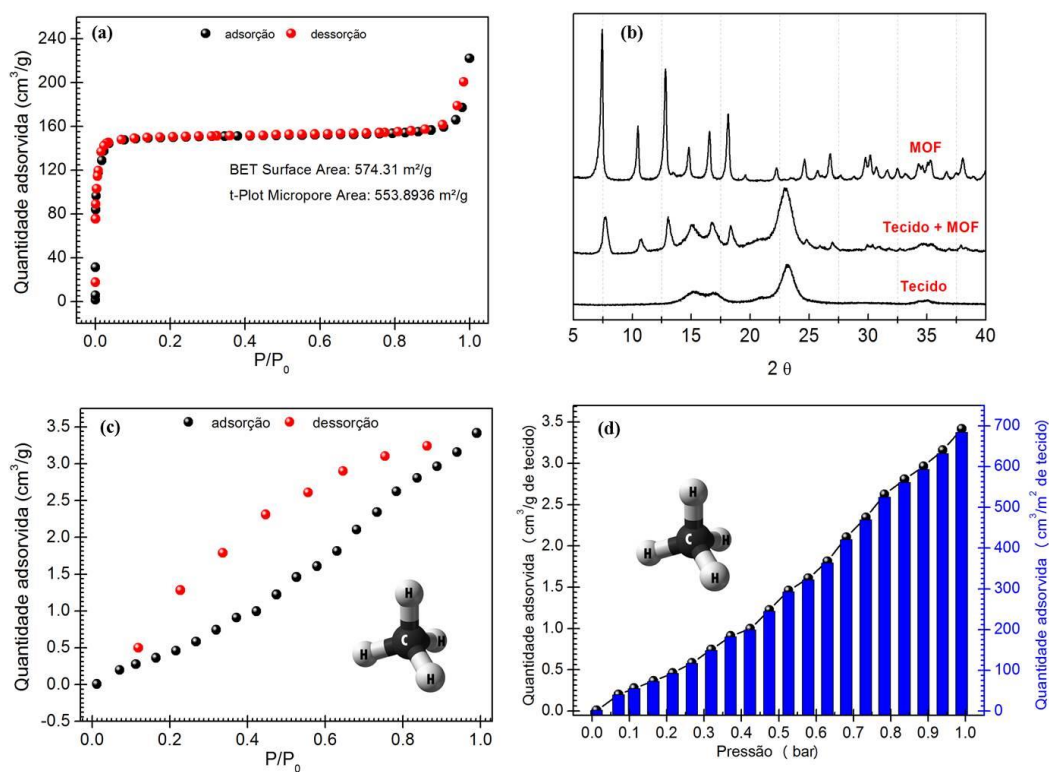
3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Foi feita a caracterização das propriedades texturais da Zn-ZIF-8, assim como sua área específica total e de seus microporos, por meio da fisissorção de N_2 (a), o DRX do tecido, da MOF e do tecido de algodão já com a MOF impregnada em sua superfície (b), a isoterma de adsorção/dessorção de CH_4 no tecido impregnado com MOF a 30°C (c) e adsorção de CH_4 utilizando o tecido com MOF afim de determinar o volume de gás adsorvido por metro quadrado de tecido, conforme mostra a Figura 1.

Na Figura 1(a) é apresentada a isoterma de fisissorção de N_2 a 77 K para a Zn-ZIF-8. Esta isoterma é classificada segundo a IUPAC como do tipo I, característica de sólidos microporosos. A área específica calculada pelo método BET foi de $574,31 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$ e área de microporos (t-Plot) de $553,8936 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$. Estas propriedades texturais estão de acordo com os resultados reportados na literatura, como exemplo, Barbosa *et.al.*, que encontrou área de $843 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$ para a Zn-ZIF-8 sintetizada com razão molar Zn:IM 1:4. Vale a pena destacar que a área específica apresentada pelo material ZIF@tecido é extremamente relevante e inovadora, visto que esta medida é representada pela relação área/massa do material e no material ZIF@tecido a massa é maior do que nos materiais Zn-ZIF-8 reportados na literatura, pois considera-se a massa do tecido, subestimando a área da Zn-ZIF-8. A formação da estrutura cristalina Zn-ZIF e sua fixação no tecido pode ser confirmada na Figura 1(b) por comparação entre os

difratogramas de raios X da amostra da MOF sintetizada com o do tecido com MOF impregnada, onde os sinais de difração se sobrepõem, indicando que há Zn-ZIF no tecido. Os planos cristalinos característicos da estrutura ZIF encontrados estão de acordo com o padrão reportado na literatura (Yo *et. al.*, 2015). Na Figura 2(c), são mostrados os resultados de adsorção de CH₄, obtendo o volume adsorvido deste gás por massa do material Zn-ZIF, chegando a um valor de 3,4 cm³g⁻¹, quando a pressão é de 1,0 bar. Enquanto que na Figura 1(d) relaciona o volume adsorvido de CH₄ com a área (m²) de tecido, obtendo o valor de 680 cm³m⁻², também a 1,0 bar.

Figura 1 - Representação das propriedades texturais (a). DRX do tecido, da MOF e do tecido impregnado com MOF (b). Isoterma de adsorção/dessorção de CH₄ (c). Adsorção de CH₄ usando o tecido impregnado com MOF, destacando o volume de metano adsorvido por m² de tecido (d).



Portanto, o material desenvolvido neste trabalho pode ser aplicado ao processo de captura de CH₄ da atmosfera quando impregnado em um tecido. Este fato é comprovado observando a quantidade adsorvida do gás analisado em pressões relativas entre 0 (vácuo) e 1,0 bar.

4. CONCLUSÃO

Com o avanço nas diferentes áreas da ciência e com o surgimento de materiais como as MOFs, criam-se novas maneiras de solucionar os problemas ambientais que tanto afetam o

planeta Terra, como por exemplo a emissão de gás metano. Pelos resultados apresentados no presente trabalho, observou-se que a Zn-ZIF-8 em tecido de algodão apresenta potencial capacidade de aplicação no processo de adsorção de CH₄ fazendo desse material uma excelente alternativa no controle ambiental.

6. REFERÊNCIAS

ANBIA, M.; HOSEINI, V.; SHEYKHI, S.. Sorption of methane, hydrogen and carbon dioxide on metal-organic framework, iron terephthalate. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, p. 1149-1152, 2012.

BALDÉ, H.; VANDERZAAG, A. C.; BURTT, S. D.; RIDDLE, C. W.; CROLLA, A.; DESJARDINS, R. L.; MACDONALD, D. J.. Methane emissions from digestate at an agricultural biogas plant. *Bioresource Technology*, p. 914-922, 2016.

BARBOSA, P; ROSERO-NAVARRO, N. C.; SHI, F.; FIGUEIREDO, F. M. L. Protonic Conductivity of Nanocrystalline Zeolitic Imidazolate Framework 8. *Eletrochimica Acta*, 2015, 19-27.

CLIFFE, M. J.; WAN, W.; ZOU, X.; CHATER, P. A.; KLEPPE, A. K.; TUCKER, M. G.; WILHELM, H.; FUNNELL, N. P.; COUDERT, F. X.; GOODWIN, A. L.. *Nature Communications*, 2014, 5 (4176), 1-9.

LI, Y.; ZHOU, K.; HE, M.; YAO, J.. Synthesis of ZIF-8 and ZIF-67 using mixed-base and their dye adsorption. *Microporous and Mesoporous Materials*, p. 287-292, 2016.

ROSSEINSKY, M. J.. Recent developments in metal-organic framework chemistry: design, discovery, permanent porosity and flexibility. *Microporous and Mesoporous Materials*, p. 15-30, 2003

YIN, H.; LEE, T.; CHOI, J.; YIP, A. C. K.. On the zeolitic imidazolate framework-8 (ZIF-8) membrane for hydrogen separation from simulated biomass-derived syngas. *Microporous and mesoporous materials*.

YU, H.; QIU, X.; NEELAKANDA, P.; DENG, L.; KHASHAB, N.; NUNES, S.; PEINEMANN, K.. Hollow ZIF-8 Nanoworms from Block Copolymer Templates. *Sci. Rep.* **5**, 15275; doi: 10.1038/srep15275, 2015

WANG, C.; YANG, F.; SHENG, L.; YU, J.; YAO, K.; ZHANG, L.; PAN, Y.. Zinc-substituted ZIF-67 nanocrystals and polycrystalline membranes for propylene/propane separation. *Chem. Communications*, p. 12578-12581, 2016

WU, H.; CHUA, I. S.; KRUNGLEVICIUTE, V.; TYAGI, M.; CHEN, P.; YILDIRIM, T.; ZHOU, W.. *J. Am. Chem. Soc.* **135**, 10525–10532, 2013