

SÍNTESE ZINC IMIDAZOLATE FRAMEWORKS-8: INFLUÊNCIA DA ETAPA DE LAVAGEM NA ESTRUTURA

Diogo Pierre Alves Rodrigues¹
Tellys Lins Almeida Barbosa²
Meiry Glauca Freire Rodrigues³

RESUMO

A influência de parâmetros de síntese da *Zinc Imidazolate Frameworks-8* (ZIF-8) foi intensivamente investigada na literatura. Diversos estudos mostraram que condições de síntese podem influenciar a cristalização e que o tamanho de partícula pode ser obtido modificando o solvente, o sal de zinco ou a composição global da mistura de reação. Este é o primeiro trabalho que avaliou a influência da etapa de lavagem na estrutura metalorgânica ZIF-8. A ZIF-8 foi sintetizada por um método de precipitação rápida em soluções metanólicas à temperatura ambiente. Durante a etapa de purificação a ZIF-8 foi fracionada em três partes e submetida a três lavagens (ZIF-8 Lavada 3 x), duas lavagens (ZIF-8 Lavada 2 x) e lavagem única (ZIF-8 Lavada 1 x) com metanol, respectivamente. Os materiais foram caracterizados por difração de raios X pelo método do pó a temperatura ambiente. A partir dos difratogramas foi possível estimar o tamanho médio das partículas pela equação de Scherrer. A percentagem de cristalinidade relativa foi calculada com base nas áreas dos picos difratados de maior intensidade. Os parâmetros de rede e volume de cela unitária foram calculados e comparados com os dados padrões de cristal único. Foi possível concluir que a lavagem exerceu influência na estrutura da ZIF-8.

Palavras-chave: Metal-organic frameworks, ZIF-8, Tamanho de partícula, Cristalinidade, Parâmetros de rede.

INTRODUÇÃO

As estruturas metalorgânicas (*Metal-organic frameworks* – MOFs) são materiais de estrutura regular que possuem elevada área superficial específica e porosidade significativa (KITAGAWA, KITAURA e NORO, 2004).

Zeolite imidazolate frameworks (ZIFs) é um subconjunto das estruturas metalorgânicas (MOFs) que atraíram a atenção devido às suas características, tais como, alta estabilidade térmica, estabilidade química e área superficial, em comparação com muitas outras MOFs (JIN e LI, 2018). ZIFs estendem estruturas tridimensionais com topologias

¹ Mestrando em Engenharia Química da Universidade Federal de Campina Grande – UFCG, diogopierrealvesrodrigues@gmail.com;

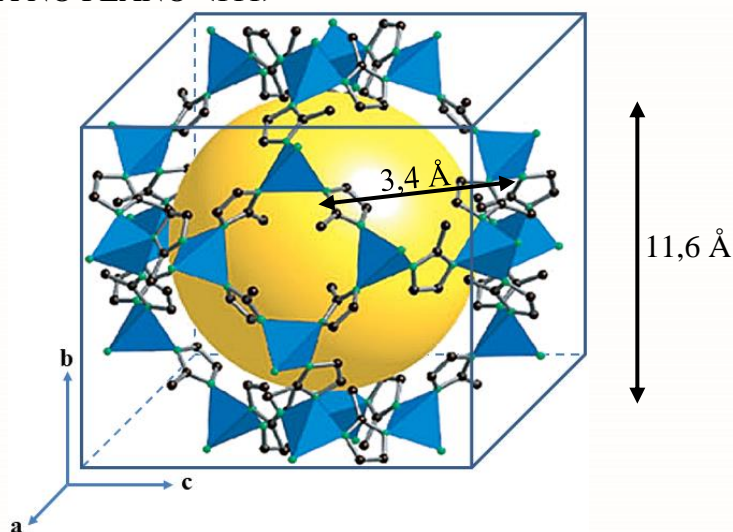
² Doutorado em Engenharia Química da Universidade Federal de Campina Grande – UFCG, tellyslins@hotmail.com;

³ Professora do Departamento de Engenharia Química da Universidade Federal de Campina Grande – UFCG, meiry.rodrigues@ufcg.edu.br;

tetraédricas, que são construídas por nós metálicos (Zn^{2+} , Co^{2+} , Cu^{2+} , Cd^{2+}) conectados por ligantes de imidazol e, ou seus derivados (imidazol, 2-metilimidazol, benzimidazol) (PARK et al., 2006).

A ZIF-8 (*Zinc Imidazolate Frameworks-8*) é composta de íons de zinco tetraedricamente coordenados conectados com ligante 2-metilimidazol (CRAVILLON et al., 2009). A estrutura molecular da ZIF-8 possui cavidades grandes de 11,6 Å, englobadas por uma janela de anel de seis membros formando pequenas aberturas de 3,4 Å. É classificada no grupo de espaço cúbico I-43 m com o íon Zn^{2+} conectado aos átomos de nitrogênio dos grupos 2-metilimidazol através de ligação de coordenação, resultando em uma estrutura tipo zeólita de topologia sodalita (SOD). A Fig. 1 mostra a estrutura tridimensional da ZIF-8 em células unitárias cúbicas no plano <111> (PARK et al., 2006).

FIGURA 1 – ESTRUTURA TRIDIMENSIONAL DA ZIF-8 EM CÉLULA UNITÁRIA CÚBICA NO PLANO <111>

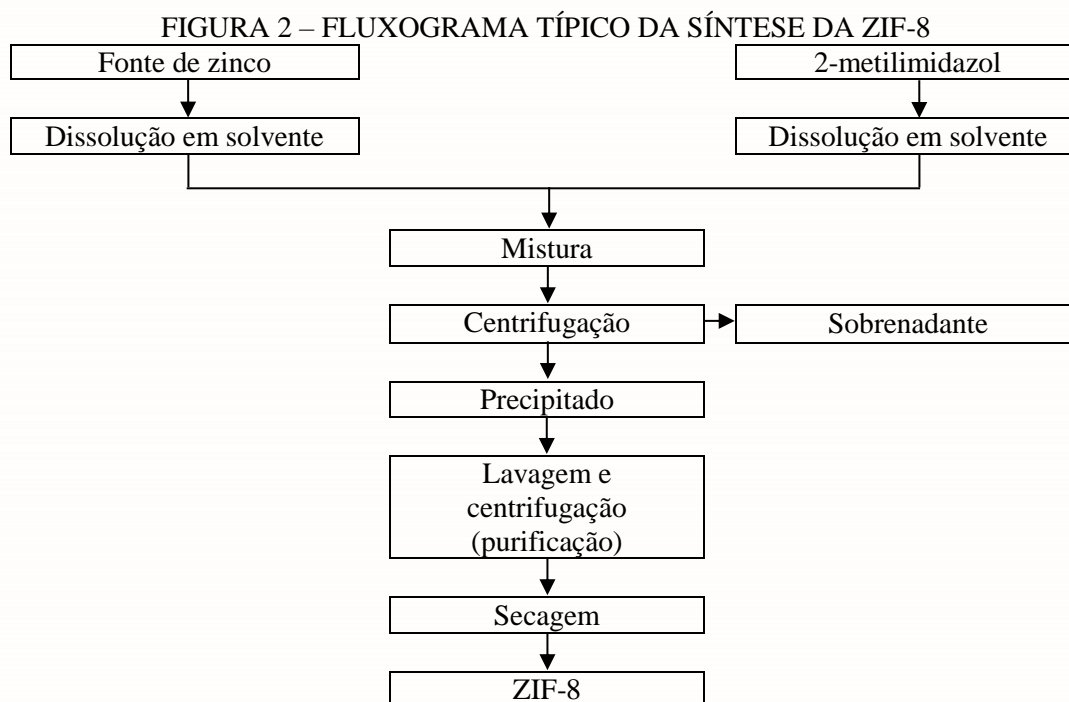


Fonte: Adaptada de Park et al. (2006).

Os dados de cristal único da ZIF-8 [forma sod-Zn(II)-2-metilimidazol] cúbica são: $a_0 = 16,991 (1) \text{ \AA}$; $V = 4905,2 (6) \text{ \AA}^3$, $R_1 = 0,0314$ (PARK et al., 2006). Esses dados estão depositados no *Cambridge Structural Database* (CSD), conforme a referência de CSD de inscrição 602542.

As etapas típicas de síntese da ZIF-8 são: 1. Reação entre fonte de zinco e solvente (por exemplo, metanol, etanol, água, dimetilformamida, amônia, dimetilsulfóxido) sob temperatura e tempo específicos; 2. Reação entre ligante e solvente sob temperatura e tempo específicos; 3. Mistura das duas soluções obtidas nas etapas anteriores, sob determinada temperatura e tempo; 4. Centrifugação para obtenção dos nanocristais de acordo com

condições operatórias específicas; 5. Lavagem do precipitado com solvente, seguida de centrifugação; 6. Secagem (PARK et al., 2006; CRAVILLON et al., 2011; PAN et al., 2011; LEE et al., 2015; FENG, WU e CARREON, 2016; SHAHRAK, GHAHRAMANINEZHAD e EYDIFARASH, 2017). Uma representação esquemática está apresentada na Fig. 2.



Vários estudos já comprovaram que o tipo de síntese e as condições (tipo de solvente, temperatura de reação, razão metal/ligante) têm impacto nas propriedades físico-químicas do ZIF-8, como tamanho de partícula, morfologia, pureza de fase e porosidade (LEE et al., 2015; SHIEH et al., 2013; CHEN et al., 2014; LAI et al., 2014; BUSTAMANTE, FERNÁNDEZ e ZAMARO, 2014; MALEKMOHAMMADI et al., 2019). Por exemplo, Bustamante, Fernández e Zamaro (2014) verificaram que a natureza do solvente teve um efeito crítico nas etapas de formação e evolução dos cristais e manipularia a taxa de cristalização, determinando o tamanho médio dos cristais finais.

Bustamante, Fernández e Zamaro (2014) aplicaram a metodologia de síntese de Cravillon et al. (2009). Entretanto houve uma diferença na etapa de lavagem e centrifugação, também denominada de purificação. Yang, Yang e Yan (2013) usaram o mesmo procedimento de síntese de Park et al. (2006), mas também a etapa de lavagem foi diferente. Pan et al. (2011) realizaram a etapa diversas vezes na metodologia de síntese da ZIF-8, e Yin et al. (2015) reproduziram essa mesma metodologia, mas a etapa aplicada foi executada três vezes. Zhou et al. (2019) seguiram a mesma metodologia de Venna, Jasinski e Carreon

(2010), mas também variaram o número de lavagens. Alguns autores como Wang, Fan e Jia (2014), Butova et al. (2017), Sheng et al. (2017) e Hobday et al. (2018) fornecem detalhes dessa etapa como, por exemplo, quantidade de solvente de lavagem utilizada. Portanto, as diferenças de metodologias da síntese da ZIF-8 também podem estar atreladas ao número de lavagens, que podem ser negligenciadas ou mal executadas, ou que são omitidas algumas informações por parte dos autores a respeito desta etapa.

O Quadro 1 apresenta o número de lavagens aplicado em algumas sínteses da ZIF-8 encontradas na literatura. Sem levar em consideração o tipo de solvente utilizado na etapa de lavagem e centrifugação, geralmente esse passo de síntese é executado com três repetições para eliminar espécies não reagidas. Foi descrito na literatura que a lavagem foi realizada por cinco vezes (CAI et al., 2017). Em outros trabalhos a etapa foi repetida duas vezes (CHIN et al., 2018) ou uma única vez (BUTOVA et al., 2017). Em outros estudos a quantidade de repetição não foi relatada (CRAVILLON et al., 2009). Em outro caso essa etapa não foi executada (MASSOUDINEJAD et al., 2018).

QUADRO 1 – REPETIÇÕES DA LAVAGEM DURANTE A SÍNTESE DA ZIF-8

Lavagem	Autores
Repetida cinco vezes	Cai et al. (2017)
Tripla	Cravillon et al. (2011); Zhu et al. (2011); Gross, Sherman e Vajo (2012); Li et al. (2016); Sheng et al. (2017); Hobday et al. (2018); Zhou et al. (2019)
Duplicada	Venna, Jasinski e Carreon (2010); Yang, Yang e Yan (2013); Bustamante, Fernández e Zamaro (2014); Demir et al. (2014); Feng, Wu e Carreon (2016); Şahin, Topuz e Kalipçilar (2018); Chin et al. (2018)
Única	Butova et al. (2017); Shahrak, Ghahramaninezhad e Eydifarash (2017)
Com número de repetições não relatado	Cravillon et al. (2009); Pan et al. (2011); Jayaramulu et al. (2015); Lee et al. (2015); Shams et al. (2016); Kaur et al. (2017); Li et al. (2017); Bai et al. (2018); Sann et al. (2018); Zhang, Zhao e Lin (2019)
Não executada	Massoudinejad et al. (2018)

Apesar de cada caso, o efeito da etapa de lavagem e centrifugação nas características estruturais da ZIF-8 ainda não foi considerado.

Diante desse contexto, o objetivo desse trabalho é avaliar a influência do processo de lavagem no tamanho da partícula, na cristalinidade e nos parâmetros de rede e volume da cela unitária da ZIF-8. Este é o primeiro trabalho que avaliou a influência da etapa de lavagem na estrutura metalorgânica.

METODOLOGIA

Os experimentos foram desenvolvidos no Laboratório de Desenvolvimento de Novos Materiais (LABNOV), localizado na Unidade Acadêmica de Engenharia Química, no Centro de Ciências e Tecnologia da Universidade Federal de Campina Grande (UAEQ/CCT/UFCG).

Todos os produtos químicos e solventes foram comprados de fornecedores comerciais e usados como recebidos (sem purificação adicional) e incluíram nitrato de zinco hexaidratado (Acros Organics, 98 %), 2-metilimidazol (Aldrich, 99 %), álcool metílico P. A. (Neon, 99,9 %). Água destilada foi feita no laboratório.

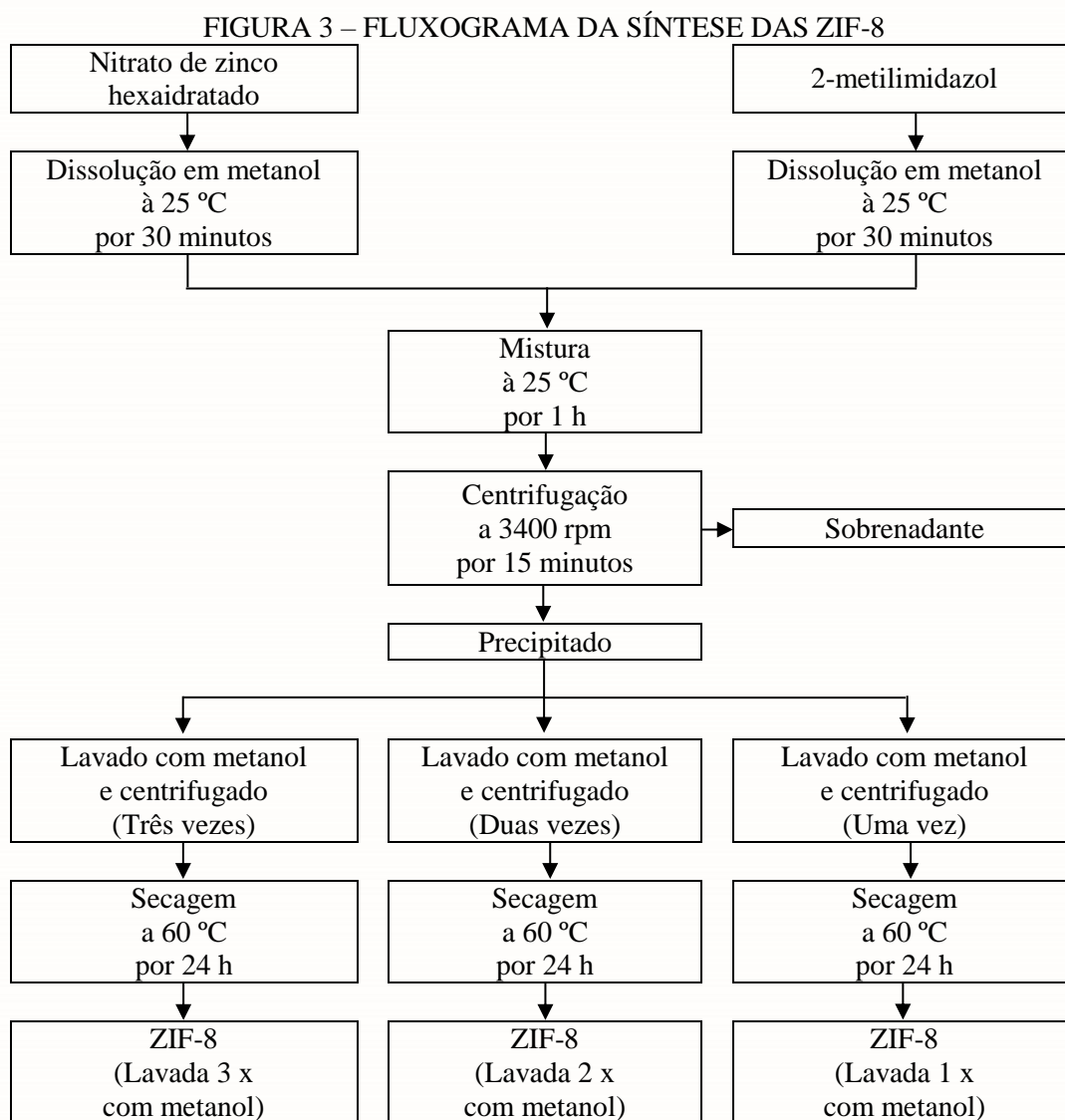
Síntese

As estruturas metalorgânicas ZIF-8 foram sintetizadas por um método de precipitação rápida em soluções metanólicas à temperatura 25 °C de acordo com a metodologia relatada na literatura (CRAVILLON et al., 2011).

Foi preparada uma Solução (A) com nitrato de zinco hexaidratado (1,47 g) dissolvido em metanol (100 mL) sob agitação durante 30 minutos com uma barra magnética. Uma Solução (B) com 2-metilimidazol (3,25 g) em metanol (100 mL) foi preparada e permaneceu sob agitação durante 30 minutos com uma barra magnética. A solução límpida (B) foi vertida na solução límpida (A). Em seguida, agitou-se magneticamente à temperatura de 25 °C durante 1 hora. A mistura rapidamente ficou turva, com aspecto de dispersão coloidal leitosa. Os nanocristais da ZIF-8 resultantes foram recolhidos por centrifugação (3400 rpm/15 minutos) utilizando uma centrífuga de velocidade fixa Cole-Parmer. O sobrenadante foi removido e armazenado.

Foram realizados três processos de purificação ou, simplesmente, lavagem: o precipitado foi fracionado em três partes onde cada uma foi cuidadosamente lavada com metanol (~ 1 mL) e centrifugada (3400 rpm/15 minutos) por três vezes, duas vezes e por uma

única vez, respectivamente. Todos os nanocristais denominados respectivamente, ZIF-8 (Lavada 3 x), ZIF-8 (Lavada 2 x) e ZIF-8 (Lavada 1 x), foram secos em uma estufa (Quimis) a 60 °C por 24 horas e apresentaram coloração branca. Um fluxograma esquemático simples do procedimento de síntese está mostrado na Fig. 3.



Caracterização

Difração de raios X (DRX)

As amostras foram analisadas através do método do pó a temperatura ambiente 25 °C empregando-se um difratômetro Shimadzu XRD-6000 com radiação CuK α , tensão de 40 KV,

corrente de 30 mA, tamanho do passo de 0,020 (2 θ) e tempo por passo de 1 s com velocidade de varredura de 2 ° (2 θ)/min, com ângulo 2 θ percorrido de 3 ° a 40 °.

Estimativa do tamanho das partículas: Equação de Scherrer

O método de DRX é descrito pela relação entre a radiação utilizada com comprimento de onda λ e o material composto de átomos com distribuição própria, cujos planos cristalinos com distância $d_{(hkl)}$ funcionam como rede de difração produzindo máximos de interferência de ordem n para os ângulos de Bragg θ que satisfaçam a Lei de Bragg (Equação 1) (HART, 1981):

$$n \cdot \lambda = 2 \cdot d_{(hkl)} \cdot \sin \theta$$

Equação 1

Onde: n é a ordem de reflexão; λ é o comprimento de onda da radiação eletromagnética utilizada (Å); $d_{(hkl)}$ é a distância entre os planos de índice hkl (Å); θ é ângulo de Bragg do plano cristalino hkl (rad).

Partindo-se do princípio que a largura das linhas de DRX de uma substância é relacionada com a espessura das partículas na direção perpendicular ao plano difratante do material, podem-se empregar os alargamentos das linhas de DRX como um indicador da cristalinidade da amostra do material (BAIG et al., 1999).

A forma mais usual de se determinar diâmetro médio dos cristalitos (ou tamanho médio das partículas) de um material através do seu padrão de DRX é utilizando a equação de Scherrer, Equação 2 (BURTON et al., 2009).

$$D = \frac{K \cdot \lambda}{\beta \cdot \cos \theta}$$

Equação 2

Onde: D é a dimensão do cristal perpendicular ao plano hkl de difração (Å); K é a constante de Scherrer de proporcionalidade. De modo geral: assume-se $K = 0,9$ quando não se conhece o formato da partícula (AMARANTE et al., 2016) e $K = 0,89$ para partículas esféricas (LAZARO et al., 2012); λ é comprimento de onda da radiação empregada em ångström (Å); β é a largura a meia altura do pico corrigido da linha de difração, dada em radianos, definida pela Equação 3 (SILVA et al., 2011); θ é o ângulo de Bragg do plano cristalino (rad).

$$\beta = \sqrt{B^2 - b^2}$$

Equação 3

Onde: B é a largura a meia altura do pico difratado da amostra (rad); b é a largura a meia altura do pico de um padrão difratométrico externo ou de referência (rad).

Com o difratograma de DRX é possível realizar o cálculo do tamanho das partículas dos materiais, utilizando a equação de Scherrer (Equação 2), com o uso dos picos de maior intensidade.

A partir da análise de um difratograma comum da ZIF-8 ou ZIF-67, ambos isoestruturais (GROSS, SHERMAN e VAJO, 2012), conclui-se que a intensidade dos picos de valores de 2θ aproximadamente $7,35^\circ$, $12,75^\circ$, $18,07^\circ$, atribuídos aos planos (011), (112), (222), respectivamente, são maiores que os outros picos, e isso indica uma orientação favorável nessas direções, com destaque na direção (011) de maior intensidade (LI et al., 2015). Portanto, estas posições 2θ são utilizadas para estimar os tamanhos das partículas ZIF-8 com a equação de Scherrer.

A equação de Scherrer, Equação 1, foi utilizada para determinar o tamanho das partículas ZIF-8 a partir dos difratogramas de DRX experimentais. Os seguintes passos foram seguidos:

1. A constante K de Scherrer de proporcionalidade foi assumida como $K = 0,9$ porque não se conhece o formato da partícula experimental.

2. Para a radiação $\text{CuK}\alpha$ o comprimento de onda λ da radiação empregada foi $1,54056 \text{ \AA}$ (VENKATESWARLU et al., 2014).

3. Foram utilizados os picos de maior intensidade em posições de 2θ atribuídos aos planos (011), (112), (222), para os cálculos de θ e β .

3.1 θ foi calculado pela razão $2\theta/2$ (rad).

3.2 β (rad) foi determinada com auxílio do software *Origin* versão 8.

3.3 A amostra ZIF-8 (Lavada 3 x) foi considerada como referência para o cálculo de β das amostras ZIF-8 (Lavada 2 x) e ZIF-8 (Lavada 1 x). Portanto, b da Equação 3 foi considerada nula somente para a amostra ZIF-8 (Lavada 3 x).

4. Por fim, foram realizados os cálculos do tamanho das partículas ZIF-8 experimentais com a Equação 1 para cada um dos planos (011, 112, 222) e obtiveram-se para cada ZIF-8: $D_{011} (\text{Å})$, $D_{112} (\text{Å})$, $D_{222} (\text{Å})$.

4.1 Realizou-se conversão de unidade Å para nm através do fator 0,1 e obtiveram-se: $D_{011} (\text{nm})$, $D_{112} (\text{nm})$, $D_{222} (\text{nm})$.

4.2 Por último foi calculada a média aritmética entre os três valores (D_{011} , D_{112} , D_{222}) e o cálculo do desvio padrão: $D_{\text{médio}} \text{ (nm)} \pm \text{desvio padrão}$.

Cristalinidade relativa

O percentual de cristalinidade da ZIF-8 já foi estudado em vários trabalhos na literatura (DEMIR et al., 2014; ŞAHIN, TOPUZ e KALIPÇILAR, 2018; MALEKMOHAMMADI et al., 2019) e pode ser determinado através da soma das áreas dos picos escolhidos (alguns picos ou intervalo de picos) para o material em análise, dividido pela soma das áreas dos mesmos picos de uma amostra referida como padrão.

As cristalinidades relativas das amostras foram calculadas com base na área dos picos 011, 112, 222 em ângulos de Bragg entre 7 e 20 °. A soma das áreas dos picos (011, 112 e 222) da ZIF-8 produzida a partir da lavagem tripla com metanol (ZIF-8 Lavada 3 x) foi designada como referência com 100 % de cristalinidade e as cristalinidades relativas das outras amostras (ZIF-8 Lavada 2 x e ZIF-8 Lavada 1 x) foram determinadas em relação à amostra de referência (padrão). Utilizou-se a Equação 4 para os cálculos (SOUSA JÚNIOR et al., 2014):

$$\text{Cristalinidade relativa (\%)} = \frac{\Sigma \text{Área dos picos } 011, 112, 222 \text{ (amostra)}}{\Sigma \text{Área dos picos } 011, 112, 222 \text{ (padrão)}} \cdot 100 \quad \text{Equação 4}$$

Determinação dos parâmetros de cela unitária e volume

Os parâmetros de rede a, b e c da cela unitária e o volume da cela unitária da fase cristalina presente na ZIF-8 podem ser estimados aplicando-se as Equações 5 e 6 sabendo-se que a cela unitária ZIF-8 é pertencente ao sistema cristalino cúbico (PARK et al., 2006).

$$\frac{1}{d_{(hkl)}^2} = \frac{h^2}{a^2} + \frac{k^2}{b^2} + \frac{l^2}{c^2} \quad \text{Equação 5}$$

$$V = a \cdot b \cdot c \quad \text{Equação 6}$$

Onde: $d_{(hkl)}$ é a distância entre os planos de índice (hkl); (hkl) são os índices do plano cristalográfico ou índices de Miller; (a, b, c) são os parâmetros de rede da cela unitária (Å); V é o volume da cela unitária (Å³).

Os parâmetros de rede (a, b, c) da cela unitária e o volume da cela unitária da fase cristalina presente nas amostras foram estimados aplicando-se as Equações 5 e 6 sabendo-se que a cela unitária ZIF-8 é pertencente ao sistema cristalino cúbico. Os seguintes passos foram seguidos:

1. Calculou-se a distância $d_{(hkl)}$ entre os planos de índice $hkl = 002$ com a Lei de Bragg (Equação 1) utilizando valor de posição 2θ experimental (referente ao plano 002) e o valor de $\lambda_{CuK\alpha}$.

2. Utilizou-se a Equação 5 para determinar o valor de c (Å) a partir de $d_{(hkl)}$ e os índices $hkl = 002$.

3. Os valores de a e b foram considerados iguais ao valor de c porque os valores dos parâmetros teóricos (a, b, c) também são iguais (sistema cristalino cúbico).

4. Calcularam-se a percentagem de erro (% Erro) entre os valores teóricos e estimados de a, b e c utilizando a Equação 7.

$$\% \text{ Erro} = \frac{|\text{Valor}_{\text{Teórico}} - \text{Valor}_{\text{Estimado}}|}{\text{Valor}_{\text{Teórico}}}$$

Equação 7

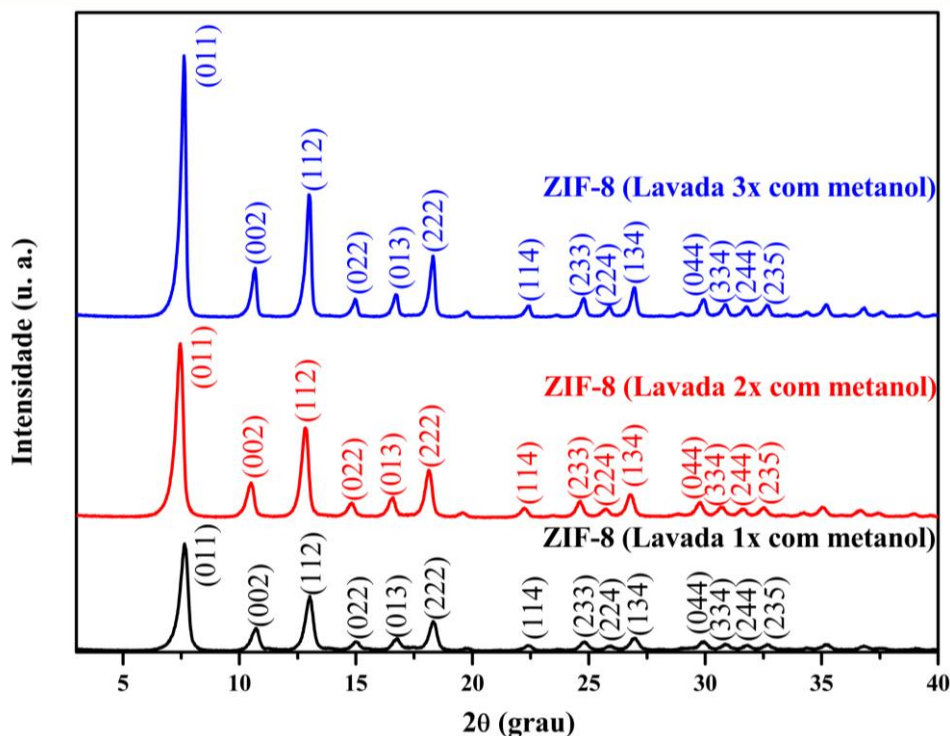
5. Utilizou-se a Equação 6 para determinar o valor de V (Å³).

6. Calcularam-se a percentagem de erro (% Erro) entre os valores teóricos e estimados de V utilizando a Equação 7.

Os padrões de referência utilizados foram os dados de cristal único da ZIF-8 depositados no *Cambridge Structural Database (CSD)*, *Cambridge Crystallographic Data Centre (CCDS)*, Reino Unido (conforme a referência de CSD de inscrição 602542): a = b = c = 16,991 Å; V = 4905,2 Å³.

A Fig. 4 mostra os difratogramas de raios X das ZIF-8 sintetizadas (ZIF-8 Lavada 3 x com metanol, ZIF-8 Lavada 2 x com metanol e ZIF-8 Lavada 1 x com metanol) com os picos característicos identificados pelos índices de Miller (hkl).

FIGURA 4 – PADRÕES DRX DAS ZIF-8 SINTETIZADAS



É possível verificar que os padrões de difração da estrutura metalorgânica ZIF-8 concordam com os padrões teóricos obtidos a partir dos dados de cristal único (PARK et al., 2006), o que evidencia que o material sintetizado é altamente cristalino. Os padrões de difração combinam bem com os da literatura para ZIF-8 (PARK et al., 2006; CRAVILLON et al., 2009; CRAVILLON et al., 2011; GROSS. SHERMAN e VAJO, 2012; JAYARAMULU et al., 2015; LEE et al., 2015; LI et al., 2016; SHENG et al., 2017; PAN et al., 2011; SHAMS et al., 2016; KAUR et al., 2017; LI et al., 2017; BAI et al., 2018; HOBDDAY et al., 2018; SANN et al., 2018; ZHANG, ZHAO e LIN, 2019; ZHOU et al., 2019), indicando que a amostra tem fase ZIF-8 pura e confirmando que a estrutura foi bem sintetizada.

A Tabela 1 apresenta os índices de linhas de difração, as posições de picos (2θ) e as distâncias $d_{(hkl)}$ entre os planos de índice hkl dos padrões de DRX experimentais e dos padrões simulados por Park et al. (2006) a partir da estrutura cristalina única da ZIF-8.

TABELA 1 – POSIÇÕES 2θ (GRAU) DE DRX E $d_{(hkl)}$ TEÓRICOS E EXPERIMENTAIS DAS ZIF-8

Índices hkl	2θ Simulados	$2\theta_{\text{Experimentais}}$			$d_{(hkl)}$ Simulados	$d_{(hkl)}_{\text{Experimentais}}$		
		ZIF-8 _{Lavada com metanol}				ZIF-8 _{Lavada com metanol}		
		3 x	2 x	1 x		3 x	2 x	1 x
011	7,35	7,46	7,62	7,64	12,014	11,850	11,602	11,571
002	10,4	10,68	10,5	10,7	8,496	8,283	8,425	8,268
112	12,75	12,98	12,82	13,02	6,937	6,820	6,905	6,799
022	14,73	14,96	14,82	15,00	6,007	5,922	5,977	5,906
013	16,48	16,72	16,6	16,76	5,373	5,302	5,340	5,290
222	18,07	18,3	18,12	18,32	4,905	4,848	4,896	4,843
114	22,18	22,38	22,24	22,38	4,005	3,972	3,997	3,972
233	24,55	24,78	24,64	24,82	3,622	3,593	3,613	3,587
224*	25,69*	25,92	25,74	25,9	3,468*	3,437	3,461	3,440
134	26,73	26,94	26,78	27,00	3,332	3,309	3,329	3,302
044	29,72	29,94	29,76	29,96	3,004	2,984	3,002	2,982
334	30,65	30,84	30,66	30,86	2,914	2,899	2,916	2,897
244	31,57	31,78	31,56	31,84	2,832	2,816	2,835	2,810
235	32,46	32,64	32,54	32,66	2,756	2,743	2,752	2,742

* Segundo Gross, Sherman e Vajo (2012).

As posições de picos 2θ e as distâncias $d_{(hkl)}$ entre os planos de índice hkl simuladas e experimentais mostraram excelente concordância, reforçando ainda mais que a amostra sintetizada é ZIF-8. Os desvios surgidos são provavelmente devidos à coleta de dados da estrutura de cristal único em temperaturas criogênicas e coleta dos dados da ZIF-8 pó deste trabalho a temperatura ambiente 25 °C.

De posse dos difratogramas, foi possível observar uma pequena redução nas intensidades dos picos e, portanto, na cristalinidade da amostra. Através deles foi possível o cálculo do tamanho das partículas. A Tabela 2 apresenta os tamanhos das partículas estimados a partir da aplicação direta da equação de Scherrer para reflexões hkl selecionadas e as percentagens de cristalinidade relativa (%) das amostras ZIF-8.

TABELA 2 – TAMANHO DA PARTÍCULA E CRISTALINIDADE RELATIVA DAS AMOSTRAS ZIF-8 SINTETIZADAS

ZIF-8	hkl	Tamanho da partícula (nm)	Tamanho médio da partícula $D_{\text{médio}}$ (nm)	Cristalinidade relativa (%)
Lavada 3 x com metanol	011	$D_{011} = 31,50$	$31,01 \pm 0,44$	100,00 *
	112	$D_{112} = 30,66$		
	222	$D_{222} = 30,85$		
Lavada 2 x com metanol	011	$D_{011} = 27,90$	$28,67 \pm 0,68$	52,77
	112	$D_{112} = 28,97$		
	222	$D_{222} = 29,15$		
Lavada 1 x com metanol	011	$D_{011} = 25,06$	$25,68 \pm 0,55$	35,79
	112	$D_{112} = 26,08$		
	222	$D_{222} = 25,90$		

* amostra considerada como referência.

O tamanho da partícula é função das etapas e parâmetros da síntese. No caso deste trabalho, variando o número de lavagens da ZIF-8 para purificação foi possível obter material com diferentes tamanhos de partículas. Portanto, a lavagem é uma etapa de síntese importante que reflete na qualidade da ZIF-8 e, conseqüentemente, no desempenho da aplicação.

As cristalinidades relativas da ZIF-8 (Lavada 2 x) e ZIF-8 (Lavada 1 x) foram calculadas com referência à cristalinidade da ZIF-8 (Lavada 3 x), que é assumida como sendo 100 %. As cristalinidades das ZIF-8 (Lavada 2 x) e ZIF-8 (Lavada 1 x) caíram para 52,77 % e 35,79 %, respectivamente. Estas informações podem ser confirmadas pelas análises de DRX (Fig. 4).

Com os dados da distância $d_{(hkl)}$ (Tabela 1) entre os planos de índice $hkl = 002$ calculados com a Lei de Bragg (Equação 1) foi possível determinar os parâmetros de rede e volume de cela unitária ZIF-8 utilizando as Equações 5 e 6, respectivamente. Os resultados estão apresentados na Tabela 3.

TABELA 3 – COMPARAÇÃO ENTRE OS PARÂMETROS DE REDE E VOLUME DE CELA UNITÁRIA DA ZIF-8 TEÓRICOS E EXPERIMENTAIS

ZIF-8		Parâmetros de cela unitária					
		a (Å)	b (Å)	c (Å)	% Erro	Volume (Å ³)	% Erro
ZIF-8 _{Padrão} (CCDC 602542)		16,991	16,991	16,991	-	4905,2	-
Experimental	ZIF-8 _{Lavada 3 x}	16,567	16,567	16,567	2,50	4546,9	7,30
	ZIF-8 _{Lavada 2 x}	16,850	16,850	16,850	0,83	4784,1	2,47
	ZIF-8 _{Lavada 1 x}	16,536	16,536	16,536	2,68	4521,5	7,82

É possível verificar que os parâmetros das estruturas metalorgânicas ZIF-8 concordam com os teóricos obtidos a partir dos dados de cristal único, conforme a inscrição CCDC 602542, correspondente a ZIF-8, na base de dados do *The Crystallographic Data Centre*. A amostra ZIF-8 (Lavada 2 x) apresentou semelhança ao padrão porque seus erros experimentais de aproximação aos dados teóricos foram 0,83 % para os parâmetros de rede e 2,47 % para o volume de cela unitária.

Em geral, cristais ZIF-8 de diferentes tamanhos podem ser sintetizados, seja sob temperatura ambiente ou por método solvotérmico, usando dimetilformamida ou metanol como solvente (LEE et al., 2015), ou por método hidrotérmico utilizando água (PAN et al., 2011; GROSS, SHERMAN E VAJO, 2012). No ramo da aplicação da ZIF-8 nos processos de adsorção, pode-se destacar alguns trabalhos que estudaram o efeito do tamanho do cristal ZIF-8 no desempenho da remoção de corantes. Li et al. (2016) avaliaram o efeito do tamanho do cristal ZIF-8 na capacidade de adsorção de corante e concluíram que cristais menores

proporcionaram capacidades de adsorção maiores. Tran et al. (2019) examinaram os efeitos do tamanho das partículas ZIF-8 na adsorção de corante. Fan et al. (2014) concluíram que ZIFs com área superficial alta ou tamanho de partícula grande possuem baixa adsorção do corante Rodamina B. Segundo Du et al. (2017) o desempenho da capacidade de remoção de corante utilizando ZIFs é influenciado pelo método de síntese porque reflete no parâmetro de tamanho de partícula da estrutura metalorgânica e, conseqüentemente, na área superficial externa. Percebe-se que a aplicação da ZIF-8 na adsorção de corantes é dependente do tamanho de partícula.

Neste trabalho foi destacada a importância da lavagem no tamanho das partículas ZIF-8, bem como na cristalinidade do material que são características importantes na catálise e foi comprovado por DRX que resultou em materiais com propriedades diferenciadas.

CONSIDERAÇÕES FINAIS

As estruturas metalorgânicas ZIF-8 lavadas com metanol foram sintetizadas com sucesso em nível de laboratório, confirmadas por DRX.

Este trabalho mostrou um estudo detalhado utilizando a técnica de DRX e apresentou uma visão geral da aplicação da equação de Scherrer para a aproximação dos tamanhos de partículas das ZIF-8.

Foi possível concluir que a etapa de lavagem é um fator importante na síntese da ZIF-8 e exerceu influência no tamanho de partícula, cristalinidade e nos dados teóricos do cristal ZIF-8.

AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem a Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoa de Nível Superior (Capes) e ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq) pelas bolsas concedidas.

REFERÊNCIAS

AMARANTE, S. F.; RAMOS, A. L. D.; FREIRE, M. A.; MENDES, D. T. S. L. Síntese e caracterização de redes metalorgânicas, ZIF-8 e ZIF-67. **Scientia Plena**, v. 12, n. 5, p. 1-9, abr. 2016. DOI. 10.14808/sci.plena.2016.054201.

BAI, L.; JIANG, X.; WU, C.; GAO, X.; SU, Y.; DING, K.; ZHANG, Z. Nanoporous carbons prepared with ZIF-8 as a template and activation agent for supercapacitors. **Materials Letters**, v. 223, p. 150-153, July 2018. DOI. 10.1016/j.matlet.2018.03.197.

BAIG, A. A.; FOX, J. L.; YOUNG, R. A.; WANG, Z.; HSU, J.; HIGUCHI, W. I.; CHHETTRY, A.; ZHUANG, H.; OTSUKA, M. Relationships among carbonated apatite solubility, crystallite size, and microstrain parameters. **Calcified Tissue International**, v. 64, n. 5, p. 437-449, May 1999.

BURTON, A. W.; ONG, K.; REA, T.; CHAN, I. Y. On the estimation of average crystallite size of zeolites from the Scherrer equation: A critical evaluation of its application to zeolites with one-dimensional pore systems. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 117, n. 1-2, p. 75-90, Jan. 2009. DOI. 10.1016/j.micromeso.2008.06.010.

BUSTAMANTE, E. L.; FERNÁNDEZ, J. L.; ZAMARO, J. M. Influence of the solvent in the synthesis of zeolitic imidazolate framework-8 (ZIF-8) nanocrystals at room temperature. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 424, p. 37-43, June 2014. DOI. 10.1016/j.jcis.2014.03.014.

BUTOVA, V. V.; BUDNYK, A. P.; BULANOVA, E. A.; LAMBERTI, C.; SOLDATOV, A. V. Hydrothermal synthesis of high surface area ZIF-8 with minimal use of TEA. **Solid State Sciences**, v. 69, p. 13-21, July 2017. DOI. 10.1016/j.solidstatesciences.2017.05.002.

CAI, Y.; CHEN, D.; LI, N.; XU, Q.; LI, H.; HE, J.; LU, J. Nanofibrous metal-organic framework composite membrane for selective efficient oil/water emulsion separation. **Journal of Membrane Science**, v. 543, p. 10-17, Dec. 2017. DOI. 10.1016/j.memsci.2017.08.047.

CHEN, B.; BAI, F.; ZHU, Y.; XIA, Y. A cost-effective method for the synthesis of zeolitic imidazolate framework-8 materials from stoichiometric precursors via aqueous ammonia modulation at room temperature. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 193, p. 7-14, July 2014. DOI. 10.1016/j.micromeso.2014.03.006.

CHIN, M.; CISNEROS, C.; ARAIZA, S. M.; VARGAS, K. M.; ISHIHARA, K. M.; TIAN, F. Rhodamine B degradation by nanosized zeolitic imidazolate framework-8 (ZIF-8). **RSC Advances**, v. 8, n. 47, p. 26987-26997, July 2018. DOI. 10.1039/c8ra03459a.

CRAVILLON, J.; MÜNZER, S.; LOHMEIER, S.; FELDHOFF, A.; HUBER, K.; WIEBCKE, M. Rapid room-temperature synthesis and characterization of nanocrystals of a prototypical zeolitic imidazolate framework. **Chemistry of Materials**, v. 21, n. 8, p. 1410-1412, Mar. 2009. DOI. 10.1021/cm900166h.

CRAVILLON, J.; NAYUK, R.; SPRINGER, S.; FELDHOFF, A.; HUBER, K.; WIEBCKE, M. Controlling zeolitic imidazolate framework nano- and microcrystal formation: insight into crystal growth by time-resolved in situ static light scattering. **Chemistry of Materials**, v. 23, n. 8, p. 2130-2141, Mar. 2011. DOI. 10.1021/cm103571y.

DEMIR, N. K.; TOPUZ, B.; YILMAZ, L.; KALIPCILAR, H. Synthesis of ZIF-8 from recycled mother liquors. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 198, p. 291-300, Nov. 2014. DOI. 10.1016/j.micromeso.2014.07.052.

DU, X.; WANG, C.; LIU, J.; ZHAO, X.; ZHONG, J.; LI, Y.; LI, J.; WANG, P. Extensive and selective adsorption of ZIF-67 towards organic dyes: Performance and mechanism. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 506, p. 437-441, Nov. 2017. DOI. 10.1016/j.jcis.2017.07.073.

FAN, X.; WANG, W.; LI, W.; ZHOU, J.; WANG, B.; ZHENG, J.; LI, X. Highly porous ZIF-8 nanocrystals prepared by a surfactant mediated method in aqueous solution with enhanced adsorption kinetics. **ACS Applied Materials & Interfaces**, v. 6, n. 17, p. 14994-14999, Sept. 2014. DOI. 10.1021/am5028346.

FENG, X.; WU, T.; CARREON, M. A. Synthesis of ZIF-67 and ZIF-8 crystals using DMSO (Dimethyl Sulfoxide) as solvent and kinetic transformation studies. **Journal of Crystal Growth**, v. 455, p. 152-156, Dec. 2016. DOI. 10.1016/j.jcrysgro.2016.10.016.

GROSS, A. F.; SHERMAN, E.; VAJO, J. J. Aqueous room temperature synthesis of cobalt and zinc sodalite zeolitic imidizolate frameworks. **Dalton Transactions**, v. 41, n. 18, p. 5458-5460, Mar. 2012. DOI. 10.1039/C2DT30174A.

HART, M. Bragg angle measurement and mapping. **Journal of Crystal Growth**, v. 5, n. 2, p. 409-427, Nov. 1981. DOI. 10.1016/0022-0248(81)90046-4.

HOBDAI, C. L.; WOODALL, C. H.; LENNOX, M. J.; FROST, M.; KAMENEV, K.; DÜREN, T.; MORRISON, C. A.; MOGGACH, S. A. Understanding the adsorption process in ZIF-8 using high pressure crystallography and computational modelling. **Nature Communications**, v. 9, n. 1429, p. 1-9, Apr. 2018. DOI. 10.1038/s41467-018-03878-6.

JAYARAMULU, K.; DATTA, K. K. R.; RČSLER, C.; PETR, M.; OTYEPKA, M.; ZBORIL, R.; FISCHER, R. A. Biomimetic superhydrophobic/superoleophilic highly fluorinated graphene oxide and ZIF-8 composites for oil-water separation. **Angewandte Chemie International Edition**, v. 55, n. 3, p. 1178-1182, Jan. 2016. DOI. 10.1002/anie.201507692.

JIN, H.; LI, Y. Flexibility of metal-organic frameworks for separations: utilization, suppression and regulation. **Current Opinion in Chemical Engineering**, v. 20, p. 107-113, June 2018. DOI. 10.1016/j.coche.2018.03.008.

KAUR, H.; MOHANTA, G. C.; GUPTA, V.; KUKKAR, D.; TYAGI, S. Synthesis and characterization of ZIF-8 nanoparticles for controlled release of 6-mercaptopurine drug. **Journal of Drug Delivery Science and Technology**, v. 41, p. 106-112, Oct. 2017. DOI. 10.1016/j.jddst.2017.07.004.

KITAGAWA, S.; KITAURA, R.; NORO, S. Functional porous coordination polymers. **Angewandte Chemie International Edition**, v. 43, n. 18, p. 2334-2375, Apr. 2004. DOI. 10.1002/anie.200300610.

LAI, L. S.; YEONG, Y. F.; ANI, N. C.; LAU, K. K.; SHARIFF, A. M. Effect of synthesis parameters on the formation of zeolitic imidazolate framework 8 (ZIF-8) nanoparticles for CO₂ adsorption. **Particulate Science and Technology**, v. 32, n. 5, p. 520-528, Sept. 2014. DOI. 10.1080/02726351.2014.920445.

LAZARO, S. de; PENTEADO, R. F.; TEBCHERANI, S. M.; BERGER, D.; VARELA, J. A.; KUBASKI, E. T. Energia de superfície para nanossuperfícies de TiO₂ na direção (001). **Química Nova**, v. 35, n. 5, p. 920-923, jan. 2012. DOI. 10.1590/S0100-40422012000500011.

LEE, Y.; JANG, M.; CHO, H.; KWON, H.; KIM, S.; AHN, W. ZIF-8: A comparison of synthesis methods. **Chemical Engineering Journal**, v. 271, p. 276-280, July 2015. DOI. 10.1016/j.cej.2015.02.094.

LI, H.; JIANG, L.; DONG, W.; ZHANG, E.; JI, Z. Preparation and characterization of ZnO/ZIF-8 composite with selective photoelectrochemical responses. **Materials Letters**, v. 201, p. 165-168, Aug. 2017. DOI. 10.1016/j.matlet.2017.05.005.

LI, X.; GAO, X.; AI, L.; JIANG, J. Mechanistic insight into the interaction and adsorption of Cr (VI) with zeolitic imidazolate framework-67 microcrystals from aqueous solution. **Chemical Engineering Journal**, v. 274, p. 238-246, Aug. 2015. DOI. 10.1016/j.cej.2015.03.127.

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**, v. 234, p. 287-292, Nov. 2016. DOI. 10.1016/j.micromeso.2016.07.039.

MALEKMOHAMMADI, M.; FATEMI, S.; RAZAVIAN, M.; NOURALISHAHI, A. A comparative study on ZIF-8 synthesis in aqueous and methanolic solutions: Effect of temperature and ligand content. **Solid State Sciences**, v. 91, p. 108-112, May 2019. DOI. 10.1016/j.solidstatedsciences.2019.03.022.

MASSOUDINEJAD, M.; GHADERPOORI, M.; SHAHSAVANI, A.; JAFARI, A.; KAMAREHIE, B.; GHADERPOURY, A.; AMINI, M. M. Ethylenediamine-functionalized cubic ZIF-8 for arsenic adsorption from aqueous solution: Modeling, isotherms, kinetics and thermodynamics. **Journal of Molecular Liquids**, v. 255, p. 263-268, Feb. 2018. DOI. 10.1016/j.molliq.2018.01.163.

PAN, Y.; LIU, Y.; ZENG, G.; ZHAO, L.; LAI, Z. Rapid synthesis of zeolitic imidazolate framework-8 (ZIF-8) nanocrystals in an aqueous system. **Chemical Communications**, v. 47, n. 7, p. 2071-2073, Jan. 2011. DOI. 10.1039/c0cc05002d.

PARK, K. S.; NI, Z.; CÔTÉ, A. P.; CHOI, J. Y.; HUANG, Rudan; URIBE-ROMO, F. J.; CHAE, H. K.; O'KEEFFE, M.; YAGHI, O. M. Exceptional chemical and thermal stability of zeolitic imidazolate frameworks. **Proceedings of the National Academy of Sciences**, v. 103, n. 27, p. 10186-10191, July 2006. DOI. 10.1073/pnas.0602439103.

PARK, K. S.; NI, Z.; CÔTÉ, A. P.; CHOI, J. Y.; HUANG, Rudan; URIBE-ROMO, F. J.; CHAE, H. K.; O'KEEFFE, M.; YAGHI, O. M. Exceptional chemical and thermal stability of zeolitic imidazolate frameworks. **Proceedings of the National Academy of Sciences**, v. 103, n. 27, p. 10186-10191, July 2006. DOI. 10.1073/pnas.0602439103.

ŞAHİN, F.; TOPUZ, B.; KALIPÇILAR, H. Synthesis of ZIF-7, ZIF-8, ZIF-67 and ZIF-L from recycled mother liquors. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 261, p. 259-267, May 2018. DOI. 10.1016/j.micromeso.2017.11.020.

SANN, E. E.; PAN, Y.; GAO, Z.; ZHAN, S.; XIA, F. Highly hydrophobic ZIF-8 particles and application for oil-water separation. **Separation and Purification Technology**, v. 206, p. 186-191, Nov. 2018. DOI. 10.1016/j.seppur.2018.04.027.

SHAHRAK, M. N.; GHAHRAMANINEZHAD, M.; EYDIFARASH, M. Zeolitic imidazolate framework-8 for efficient adsorption and removal of Cr (VI) ions from aqueous solution. **Environmental Science and Pollution Research**, v. 24, n. 10, p. 9624-9634, Apr. 2017. DOI. 10.1007/s11356-017-8577-5.

SHAMS, M.; DEHGHANI, M. H.; NABIZADEH, R.; MESDAGHINIA, A.; ALIMOHAMMADI, M.; NAJAFPOOR, A. A. Adsorption of phosphorus from aqueous solution by cubic zeolitic imidazolate framework-8: Modeling, mechanical agitation versus sonication. **Journal of Molecular Liquids**, v. 224, p. 151-157, Sept. 2016. DOI. 10.1016/j.molliq.2016.09.059.

SHENG, L.; YANG, F.; WANG, C.; YU, J.; ZHANG, L.; PAN, Y. Comparison of the hydrothermal stability of ZIF-8 nanocrystals and polycrystalline membranes derived from zinc salt variations. **Materials Letters**, v. 197, p. 184-187, June 2017. DOI. 10.1016/j.matlet.2017.03.077.

SHIEH, F.K.; WANG, S.; LEO, S.; WU, K. C. Water-based synthesis of zeolitic imidazolate framework-90 (ZIF-90) with a controllable particle size. **Chemistry-A European Journal**, v. 19, n. 34, p. 11139-11142, July 2013. DOI. 10.1002/chem.201301560.

SILVA, A. O. S. **Síntese e Caracterização de catalisadores de Ferro e Cobalto suportados nas zeólitas HZSM-12 e HZSM-5 para a conversão de gás de síntese em hidrocarbonetos**. 2004. 203 f. Tese (Doutorado em Engenharia Química) – Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal.

SILVA, T. P.; RAUBACH, C. W.; ULLMANN, M. A.; CARREÑO, N. L. V.; CAVA, S.; GONÇALVES, M. R. F.; NUNES, M. R. Desenvolvimento e caracterização de partículas nanorecobertas à base de nanoargilas de haloisita. **Cerâmica**, v. 57, n. 341, p. 115-121, 2011. DOI. 10.1590/S0366-69132011000100015.

SOUSA JÚNIOR, L. V.; SILVA, A. O. S.; SILVA, B. J. B.; ALENCAR, S. L. Synthesis of ZSM-22 in static and dynamic system using seeds. **Modern Research in Catalysis**, v. 3, n. 2, p. 1-8, mar. 2014. DOI. 10.4236/mrc.2014.32007.

TRAN, B. L.; CHIN, H.; CHANG, B. K.; CHIANG, A. S. T. Dye adsorption in ZIF-8: The importance of external surface area. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 277, p. 149-153, Mar. 2019. DOI. 10.1016/j.micromeso.2018.10.027.

VENKATESWARLU, K.; SANDHYARANI, M.; NELLAIPPAN, T. A.; RAMESHBABU, N. Estimation of crystallite size, lattice strain and dislocation density of nanocrystalline carbonate substituted hydroxyapatite by X-ray peak variance analysis. **Procedia Materials Science**, v. 5, p. 212-221, 2014. DOI. 10.1016/j.mspro.2014.07.260.

VENNA, S. R.; JASINSKI, J. B.; CARREON, M. A. Structural evolution of zeolitic imidazolate framework-8. **Journal of the American Chemical Society**, v. 132, n. 51, p. 18030-18033, Dec. 2010. DOI. 10.1021/ja109268m.

WANG, S.; FAN, Y.; JIA, X. Sodium dodecyl sulfate-assisted synthesis of hierarchically porous ZIF-8 particles for removing mercaptan from gasoline. **Chemical Engineering Journal**, v. 256, p. 14-22, Nov. 2014. DOI. 10.1016/j.cej.2014.06.095.

YANG, X.; YANG, C.; YAN, X. Zeolite imidazolate framework-8 as sorbent for on-line solid-phase extraction coupled with high-performance liquid chromatography for the determination of tetracyclines in water and milk samples. **Journal of Chromatography A**, v. 1304, p. 28-33, Aug. 2013. DOI. 10.1016/j.chroma.2013.06.064.

YIN, H.; KIM, H.; CHOI, J.; YIP, A. C. K. Thermal stability of ZIF-8 under oxidative and inert environments: A practical perspective on using ZIF-8 as a catalyst support. **Chemical Engineering Journal**, v. 278, p. 293-300, Oct. 2015. DOI. 10.1016/j.cej.2014.08.075.

ZHANG, H.; ZHAO, M.; LIN, Y. S. Stability of ZIF-8 in water under ambient conditions. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 279, p. 201-210, May 2019. DOI. 10.1016/j.micromeso.2018.12.035.

ZHOU, L.; LI, N.; OWENS, G.; CHEN, Z. Simultaneous removal of mixed contaminants, copper and norfloxacin, from aqueous solution by ZIF-8. **Chemical Engineering Journal**, v. 362, p. 628-637, Apr. 2019. DOI. 10.1016/j.cej.2019.01.068.

ZHU, M.; VENNA, S. R.; JASINSKI, J. B.; CARREON, M. A. Room-temperature synthesis of ZIF-8: the coexistence of ZnO nanoneedles. **Chemistry of Materials**, v. 23, n. 16, p. 3590-3592, July 2011. DOI. 10.1021/cm201701f.