



ZIF-8 dopada com nióbio para processos de remoção de contaminantes emergentes

Pedro H. M. L. da Fonseca¹ (G), Jennefer V. M. Oliveira¹ (G), Eudes Lorençon (PQ)¹ e Priscila P. S. Caldeira^{1*} (PQ)

¹ Centro Federal de Educação Tecnológica de Minas Gerais, Departamento de Química, Belo Horizonte, Minas Gerais, Brasil, 30.421-169.

email: priscila@cefetmg.br

RESUMO

O descarte irregular de contaminantes emergentes em corpos d'água é um problema da sociedade atual. Dessa forma, ao longo dos anos têm sido investigadas formas que sejam mais eficientes para remoção desses resíduos tóxicos. Recentemente, redes metalorgânicas, tais como a ZIF-8 têm sido muito visadas como alternativas por apresentarem um desempenho notável para remoção de poluentes devido a características de alta porosidade e área superficial específica. A atividade de adsorção e o potencial de catálise podem ser aprimorados com dopagem metálica. O nióbio, escolhido como dopante, apresenta características como baixa toxicidade e impacto ambiental. Após a síntese os materiais foram caracterizados através de DRX, FTIR, fluorescência de raios X, tamanho de partícula e potencial zeta. O material proposto foi obtido com sucesso, sendo encontrados valores efetivos de dopagem de 3 e 6% de nióbio em relação ao zinco.

Palavras-chave: MOF, ZIF-8, nióbio, adsorção, materiais.

Introdução

O uso intensivo de corantes sintéticos na indústria têxtil, cuja produção anual ultrapassa 700 mil toneladas, constitui um sério desafio ambiental, pois muitos desses compostos são tóxicos, de alta persistência e frequentemente descartados de maneira inadequada em corpos d'água. Esse cenário tem estimulado o desenvolvimento de tecnologias mais eficientes, econômicas e ambientalmente sustentáveis para a remoção desses poluentes. Entre as alternativas emergentes, destacam-se as estruturas metal-orgânicas (MOFs), especialmente a ZIF-8, reconhecida por sua elevada porosidade, grande área superficial e notável estabilidade térmica e química, atribuídas à sua estrutura zeolítica. Essas características conferem às MOFs aplicações promissoras na remoção de contaminantes. Além disso, estudos têm demonstrado que a dopagem com metais pode potencializar ainda mais essas propriedades (1,2). Apesar dos avanços, o uso do nióbio – elemento de baixa toxicidade, abundante no Brasil e ainda pouco explorado nesse contexto – apresenta uma oportunidade estratégica (3). Diante disso, este trabalho propõe a dopagem da ZIF-8 com nióbio(V) para a remoção de corantes em soluções aquosas, oferecendo uma abordagem inovadora com relevância ambiental e estratégica, ao incorporar um recurso majoritariamente nacional em novos cenários de aplicação.

Experimental

Síntese

Para a síntese da ZIF-8 primeiramente foram preparados 10 mL de uma solução 0,5 mol.L⁻¹ de Zn(NO₃)₂.6H₂O, para isso utilizou-se 1,487 g (1,2 mmol de Zn) e em seguida a primeira solução foi

lentamente vertida em uma segunda de 1,0 mol.L⁻¹ de 2-metilimidazol (Hmim), preparada a partir da solubilização de 4,105 g do ligante (50 mmol) em 50 mL também em água deionizada, sob agitação constante e temperatura ambiente. Após a reação o produto foi coletado por filtração à vácuo por membrana e lavado duas vezes com água deionizada e duas vezes com álcool etílico para que fosse realizada a ativação dos poros do material, que em seguida foi seco em estufa a 120 °C (overnight). Para a síntese da MOF dopada usando 4 e 8% do nióbio em relação ao zinco, denominadas 4Nb@ZIF-8 e 8Nb@ZIF-8, foram adicionados 10 mL de uma solução contendo, respectivamente, 0,0435 e 0,0860 g de oxalato amoniacal de nióbio (NbOx) (0,14 e 0,28 mmol de Nb) à solução inicial de Zn(NO₃)₂.6H₂O, e logo após, seguiu-se o mesmo procedimento para a síntese da ZIF-8 com a adição de um segundo aquecimento a 200 °C por 4 horas a fim de melhorar a disponibilidade no Nb degradando o oxalato do precursor.

Caracterização

Os materiais obtidos foram caracterizados por espectroscopia de absorção na região do infravermelho por transformada de Fourier (FTIR), difratometria de raios X (DRX), fluorescência de raios X (FRX), tamanho de partícula, índice de polidispersão (PDI) e potencial Zeta (ZP).

Resultados e discussão

Os produtos 4Nb@ZIF-8 e 8Nb@ZIF-8 adquiriram uma coloração levemente amarelada típica de materiais constituídos de nióbio que se difere da coloração branca comumente encontrada para ZIF-8 pura. Para confirmação da dopagem dos materiais foram realizadas



então análises de FRX para quantificação de Nb e Zn presentes nas amostras (Tabela 1).

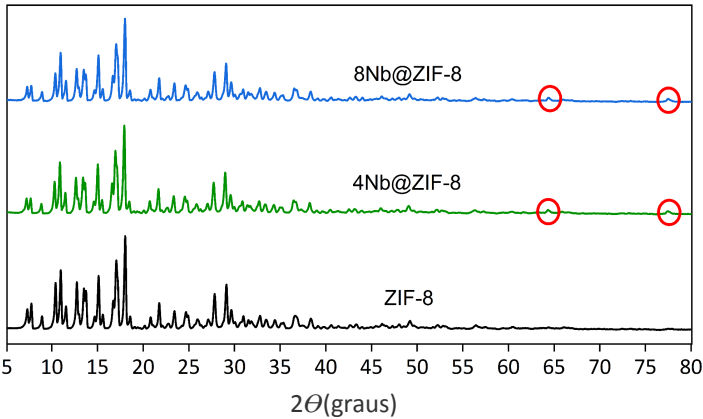
Tabela 1. Concentrações de Zn e Nb, obtidas por FRX.

Amostra	Zn (%)	Nb (%)
ZIF-8 (puro)	99.877	—
4Nb@ZIF-8	97.193	2.807
8Nb@ZIF-8	94.262	5.730

A análise da ZIF-8 pura apresentou aproximadamente 99,88% de zinco que já era esperado devido a natureza do material. Essa análise confirmou a presença de nióbio nas ZIF-8 dopadas. Observou-se que a eficiência de dopagem de nióbio foi de cerca de 75% para ambos os sistemas. Para a 4Nb@ZIF-8 houve uma dopagem de aproximadamente 3% e para a 8Nb@ZIF-8 de aproximadamente 6%.

Os difratogramas de raio X obtidos também indicaram a inserção do nióbio dentro da estrutura cristalina da ZIF-8 a partir de dois picos de baixa intensidade após $2\theta = 60^\circ$ (Figura 1). Observa-se que a dopagem manteve a integridade da estrutura cristalina da ZIF-8 nos materiais dopados como pode ser vista pela semelhança entre os difratogramas nas regiões de $2\theta < 60^\circ$.

Figura 1. DRX comparativo entre os materiais ZIF-8, 4Nb@ZIF-8 e 8Nb@ZIF-8.



Além das análises estruturais e químicas, os materiais também foram caracterizados quanto ao tamanho de partícula e potencial zeta. A Tabela 2 apresenta os dados de tamanho médio de partícula, índice de polidispersão e potencial zeta das amostras ZIF-8 e dopadas com diferentes teores de nióbio. Observa-se que a dopagem com nióbio alterou significativamente o tamanho das partículas, especialmente na amostra 8Nb@ZIF-8, que apresentou aumento expressivo no tamanho médio e no PDI, sugerindo maior grau de agregação. Os valores de potencial zeta indicam estabilidade coloidal moderada para todas as amostras, com variações que podem refletir mudanças nas interações eletrostáticas em função da dopagem.

Tabela 2. Tamanho médio de partícula, PDI e ZP obtidos.

Amostra	Tamanho médio (nm)	PDI	ZP (mV)
ZIF-8 (puro)	1870	0,4617	-25,13
4Nb@ZIF-8	1357	0,4193	-21,42
8Nb@ZIF-8	2213	0,6006	-30,64

A análise de espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier (FTIR) apresentou espectros semelhantes entre todas as amostras, com a manutenção das bandas vibracionais características da ZIF-8 em 450 cm^{-1} (Zn-N), $\sim 1350\text{ cm}^{-1}$ (C-N) e 1590 cm^{-1} (C=N) (4). Isso indica que a estrutura da estrutura da MOF foi mantida mesmo após a introdução do nióbio, em acordo com a análise de DRX.

Conclusões

Através do FRX confirmou a dopagem do material com incorporação efetiva de nióbio de cerca de 3 e 6% que representa uma eficiência de dopagem de 75%. FTIR e o DRX evidenciaram que a inserção do nióbio na MOF, manteve a estrutura da ZIF-8 nos materiais dopados. Como perspectivas futuras serão feitos ensaios de adsorção de corantes e testes fotocatalíticos de degradação desses modelos de contaminantes emergentes.

Agradecimentos

Cefet-MG, CNPq, PPGMQ-MG e Fapemig

Referências

- BOWEN, S. et al. Recent advances in nanomaterials for wastewater treatment. **Nanomaterials**, v. 10, p. 1636, 2020. <https://doi.org/10.3390/nano10091636>.
- KÜMBETLIOĞLU, F. et al. Synthesis, characterization and photocatalytic activity of novel $\text{ZnFe}_2\text{O}_4/\text{g-C}_3\text{N}_4$ nanocomposites under visible light. **ACS Omega**, v. 8, p. 27650–27662, 2023. <https://doi.org/10.1021/acsomega.3c03898>.
- HU, L. et al. Construction of magnetic $\text{g-C}_3\text{N}_4/\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{MIL-100}(\text{Fe})$ composites for photocatalytic removal of antibiotics. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 299, p. 110118, 2020. <https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2020.110118>.
- HAO, C.; ZHOU, D.; XU, J.; HONG, S.; WEI, W.; ZHAO, T.; HUANG, H.; FANG, W. One-pot synthesis of vancomycin-encapsulated ZIF-8 nanoparticles as multivalent and photocatalytic antibacterial agents for selective killing of pathogenic gram-positive bacteria. **Journal of Materials Chemistry B**, 2023.