

Efecto de Modificaciones Aplicadas en las Etapas de Síntesis del MOF-UiO-66

Effect of Modifications Applied to the Synthesis Steps of MOF-UiO-66

Presentación: 8 y 9 de octubre de 2024

Doctoranda:

Evelin SAVARINO

Centro de Investigación y Tecnología Química, Consejo Nacional de Investigaciones Científicas y Técnicas, Facultad Regional Córdoba, Universidad Tecnológica Nacional - Argentina.
evelinsavarino@gmail.com

Directora:

Angélica HEREDIA

Codirectora:

Nancy BÁLSAMO

Resumen

Los materiales metal-orgánicos estructurados (MOFs) son estructuras cristalinas estables con gran aplicabilidad como catalizadores. Entre la gran cantidad de MOFs conocidos se destaca el MOF UiO-66, debido principalmente a su buena estabilidad a altas temperaturas y elevada superficie específica, otorgándole potencial de utilización en procesos de separación, catálisis, adsorción, etc. En el presente trabajo se estudia la influencia del reemplazo de Dimetilformamida (DMF) por acetona en la etapa de lavado del MOF UiO-66 y el efecto del reemplazo de la agitación magnética por agitación ultrasónica a 60 °C. La síntesis se lleva a cabo mediante el método solvotermal a 120 °C durante 24 h, el cloruro de circonio (fuente metálica) y el ácido tereftálico (ligando orgánico) se ponen en contacto por agitación magnética o ultrasónica, según corresponda, en una relación molar 1:1, utilizando DMF como solvente. En el lavado se reemplaza la DMF por acetona en un 50, 70 y 80 % en volumen obteniendo los materiales M1, M2 y M3. En la síntesis con agitación por ultrasonido a 60 °C se realizó un lavado con un 80 % de acetona, obteniendo el material denominado MU. Las propiedades fisicoquímicas se evaluaron mediante Difracción de Rayos X (XRD), Espectrometría Infrarroja con Transformada de Fourier (FTIR), Microscopía Electrónica de Barrido (SEM) y área superficial (BET). Mediante el análisis de los resultados de XRD se observa la presencia de las señales características correspondiente a los planos cristalográficos (1 1 1), (2 0 0) y (6 0 0) de la estructura MOF, determinando que el uso de ultrasonido en la etapa de agitación y el aumento de acetona durante el lavado no generan cambios en la cristalinidad del material. Los resultados de FTIR muestran las señales correspondientes al ligante orgánico y al clúster inorgánico en todos los materiales. Se observa por SEM y FTIR una disminución de la presencia de cristales de ZrO_2 y por BET un incremento en el área desde $816 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$ (M1) a $924 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$ (M3) a medida que se reemplaza en el lavado la DMF por acetona desde un 50 a 80 % en volumen, y un aumento desde $924 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$ (M3) a $1099 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$ (MU) al utilizar ultrasonido en la etapa de agitación.

Palabras clave: MOF UiO-66, Solvotermal, Acetona, Ultrasonido.

Abstract

Structured metal-organic materials (MOFs) are stable crystalline structures with great applicability as catalysts. Among the large number of known MOFs, the UiO-66 MOF stands out, mainly due to its good stability at high temperatures and high specific surface area, giving it potential for use in separation, catalysis, adsorption, etc. processes. In the present work, the influence of replacing Dimethylformamide (DMF) with acetone in the washing step of the UiO-66 MOF and the effect of replacing magnetic stirring with ultrasonic stirring at 60°C are studied. The synthesis is carried out by the solvothermal method at 120 °C for 24 h, the zirconium chloride (metallic source) and the terephthalic acid (organic ligand) are brought into contact by magnetic or ultrasonic stirring, as appropriate, in a molar ratio 1:1, using DMF as solvent. In the wash, the DMF is replaced by acetone in 50, 70 and 80% by volume, obtaining the materials M1, M2 and M3. In the synthesis with ultrasonic stirring at 60°C, a wash was carried out with 80% acetone, obtaining the material called MU. The physicochemical properties were evaluated by X-ray Diffraction (XRD), Fourier Transform Infrared Spectrometry (FTIR), Scanning Electron Microscopy (SEM) and surface area (BET). Through the analysis of the XRD results, the presence of the characteristic signals corresponding to the crystallographic planes (1 1 1), (2 0 0) and (6 0 0) of the MOF structure is observed, determining that the use of ultrasound in the stirring stage and the increase in acetone during washing does not generate changes in the crystallinity of the material. The FTIR results show the signals corresponding to the organic binder and the inorganic cluster in all materials. By SEM and FTIR, a decrease in the presence of ZrO₂ crystals is observed, and by BET, an increase in the area from 816 m²g⁻¹ (M1) to 924 m²g⁻¹ (M3) as the DMF is replaced in the washing by acetone from 50 to 80% in volume, and an increase from 924 m²g⁻¹ (M3) to 1099 m²g⁻¹ (MU) when ultrasound is used in the stirring stage.

Keywords: MOF UiO-66, Solvothermal, Acetone, Ultrasound.

Introducción

Los catalizadores juegan un papel fundamental en la industria moderna, por lo cual su estudio ha crecido enormemente en las últimas décadas, generando el descubrimiento de nuevas especies químicas como así también de nuevas técnicas de síntesis. Entre los materiales cristalinos surgidos más recientemente se encuentran las estructuras metal-orgánicas (Metal-Organic Frameworks, MOF, por sus siglas en inglés) (Bravo et al., 2022). Los MOFs son redes de coordinación poliméricas cristalinas constituidos por dos grandes componentes: los ligantes orgánicos, que son moléculas orgánicas que tienen grupos funcionales adecuados para unirse químicamente a átomos metálicos, y los nodos inorgánicos, que son la parte metálica de las especies y que pueden ser átomos únicos (iones) o cúmulos (agregados metálicos), y que forman redes bi- (2D) o tridimensionales (3D) (Villegas-Fernández et al., 2021).

Los MOFs cuentan con grandes ventajas respecto de otros materiales porosos como las zeolitas o el carbón activado: dada la enorme cantidad de combinaciones posibles entre los diferentes ligandos orgánicos y metales, pueden obtenerse MOFs con las propiedades específicas que se deseen. Entre las ventajas que presentan los MOFs frente a las zeolitas se encuentran el no requerimiento de activación o regeneración a altas temperaturas y la obtención de sólidos con áreas superficiales muy grandes (Bravo et al., 2019).

Un MOF recientemente descubierto es el material metal-orgánico UiO-66, donde los nodos inorgánicos están compuestos por agrupaciones de zirconio (Zr₆O₄(OH)₄) y los ligantes orgánicos por derivados del 1,4-

bencenodicarboxilato. Este MOF fue sintetizado por primera vez en 2008 por científicos de la Universitetet i Oslo (UiO) utilizando un tratamiento solvotérmico a 120 °C en dimetilformamida como solvente (Cavka et al., 2008). La presencia del grupo $Zr_6O_4(OH)_4$ como bloques de construcción inorgánicos le brindan al material una buena estabilidad térmica a altas temperaturas (hasta 540 °C). Debido a esta característica, a su buena estabilidad a altas presiones (hasta 10.000 kg/cm²) y a su elevada superficie específica, estos materiales son incentivo para ser utilizados en procesos de adsorción, separación y catálisis, entre otros. En cuanto a su estructura tridimensional, el material está formado por caras triangulares del octaedro Zr_6 cubiertas alternativamente con oxígeno e hidroxilos. Estas unidades de construcción están unidas a otras 12 subunidades inorgánicas a través de ligandos de tereftalato. Esto se traduce en una coordinación cuadrada y antiprismática de cada átomo de Zr con ocho átomos de oxígeno, de los cuales cuatro derivan del ácido carbónico, y los cuatro de los grupos O y OH. La estructura en sí comprende jaulas tetraédricas y octaédricas, en una proporción de 2:1, de dimensiones libres cerca de 8 y 11 Å, respectivamente (García et al., 2016).

La presente investigación se basa en la síntesis del material MOF UiO-66 mediante el método solvotermal, variando el método de agitación y el porcentaje de acetona en la etapa de lavado. El reemplazo de dimetilformamida (DMF) por acetona tiene como finalidad disminuir el punto de ebullición del solvente para facilitar su evaporación a bajas temperaturas sin dañar el material, además de reducir el consumo de DMF y mejorar las propiedades porosas del material cristalino. Los materiales se caracterizaron morfológica y estructuralmente, mediante difracción de rayos X, área superficial, espectroscopia infrarroja y microscopía electrónica de barrido.

Desarrollo

Reactivos

Para la síntesis de los materiales se utilizaron los siguientes reactivos de grado analítico: $ZrCl_4$ (Merck, $\geq 98\%$), ácido tereftálico (BDC, Aldrich, 98%), N,N-dimetilformamida (DMF, Biopack, $\geq 99,8\%$) y acetona (Sintorgan, 99,5%).

Síntesis de los catalizadores

Los materiales UiO-66 fueron sintetizados por el método solvotermal. En el lavado del material se reemplazó el solvente principal dimetilformamida (DMF) por acetona en un 50, 70 y 80 % en volumen, identificando las muestras como M1, M2 y M3 respectivamente. Se añadió una cuarta síntesis empleando el ultrasonido a 60 °C como método de agitación y aplicando un lavado con acetona al 80 % en volumen, el material obtenido se identificó como MU.

El procedimiento consistió en disolver 1,027 g de cloruro de circonio ($ZrCl_4$) en 50 ml de DMF por agitación magnética a temperatura ambiente o ultrasónica a 60°C, según corresponda, durante 5 min. Luego se incorporó 0,708 g de ácido tereftálico (BDC), se agitó por 25 min y se llevó a un reactor de teflón recubierto en acero inoxidable a 120°C durante 24 h. El material obtenido luego de enfriarlo a temperatura ambiente, se lo lavó con los porcentajes de acetona especificados previamente, se lo separó por centrifugación y se secó a 90 °C por 24 h obteniéndose un polvo de color blanco.

Técnicas de caracterización

Los materiales fueron caracterizados por difracción de rayos X (DRX) para estudiar la estructura cristalina en un difractómetro Xpert' PANalytical de radiación Cu-K α ($\lambda = 1,54 \text{ \AA}$), se recogieron difractogramas en un rango de 2θ de 5 a 50° con un paso angular de 0,01° y un tiempo por paso de 0,3 s. El área superficial específica por método BET se determinó mediante análisis de sorción de N_2 con un desgasado a 200 °C por 50 min

empleando un equipo ASAP 2020 Plus 2.0. Mediante la técnica infrarrojo con transformada de Fourier (FTIR) se obtuvo información estructural del catalizador, los análisis se realizaron en un espectrofotómetro Smartomi-Transmission Nicolet IS10 Thermo Scientific en el rango de 4000-400 cm^{-1} . Las morfologías de los catalizadores se observaron mediante microscopía electrónica de barrido de alta resolución (SEM) en un equipo Sigma-ZEISS.

Resultados

La Figura 1A muestra el patrón de difracción de rayos X de los catalizadores sintetizados. Se destacan 3 señales características producidas a los 7.4° , 8.5° y 25.6° , asignadas a los planos cristalográficos (1 1 1), (2 0 0) y (6 0 0) de la estructura MOF UiO-66 (Lin et al., 2016). En todas las muestras se observa un buen ordenamiento cristalino. Al aplicar el ultrasonido como método de agitación (MU) a la muestra M3, el difractograma presenta picos más altos y estrechos en comparación con las señales del material M3, lo que indicaría que el uso del ultrasonido a temperatura de 60°C contribuye a un aumento en la cristalinidad de las muestras.

La Figura 1B muestra los espectros de FTIR de las cuatro muestras, donde se destacan las señales del grupo COO^- a los 1575 y 1396 cm^{-1} , asociadas a las vibraciones de estiramiento asimétrica y simétrica del grupo carboxilo del ligante orgánico y una banda más pequeña a los 1507 cm^{-1} que representa la vibración del $\text{C}=\text{C}$ del anillo bencénico. Las dos señales de menor frecuencia (a los 561 y 488 cm^{-1}) se deben a los estiramientos Zr-O en el clúster inorgánico del MOF (Han et al., 2015).

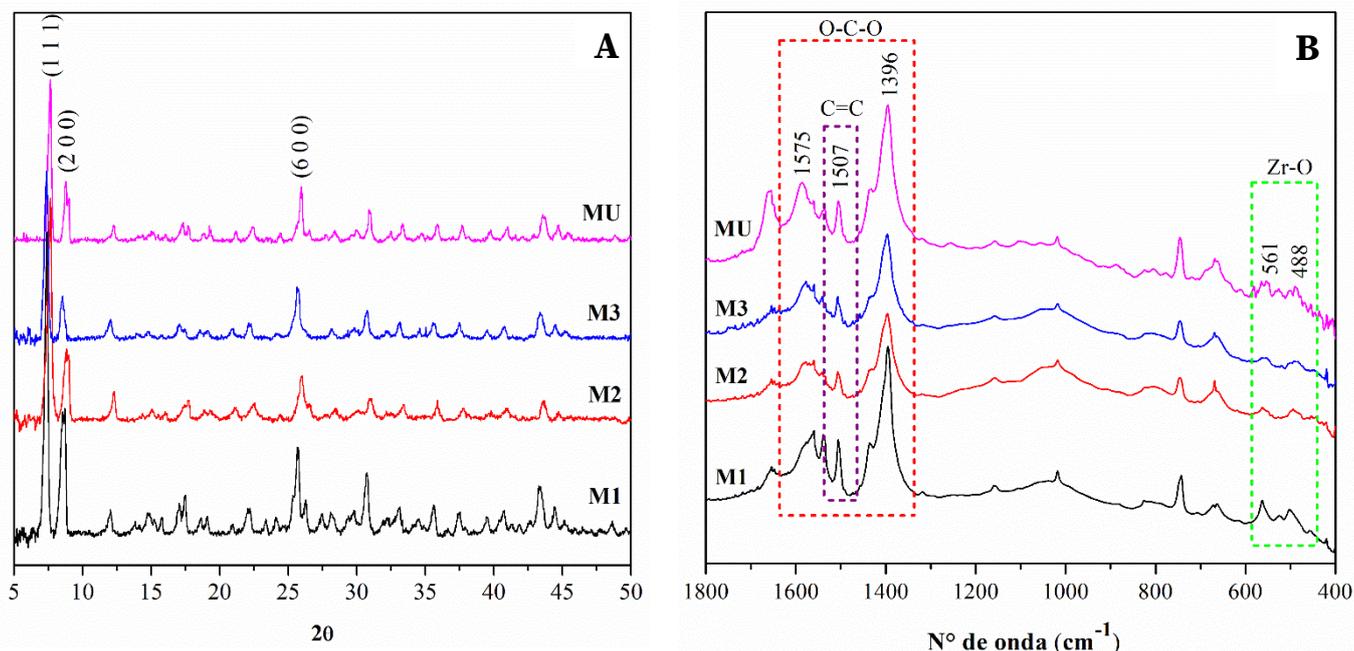


Figura 1. (A) Difractogramas de RX de las muestras M1, M2, M3 y MU. (B) Espectros FTIR de las muestras M1 M2, M3 y MU

En la Tabla 1 se puede observar que el área superficial del material M3 aumentó un 13,23% con respecto al área de M1. El incremento del área se debe a que, al aumentar el porcentaje de acetona en el lavado, existe un mayor reemplazo del solvente original DMF del interior de la estructura, lo cual facilita su evaporación y, por consiguiente, la liberación de solvente de los poros del material. Por otro lado, el área superficial del material MU aumentó un 18,94% con respecto al material M3, lo cual podría deberse a que la agitación por ultrasonido a una temperatura de 60°C permite una mayor solubilidad de los reactivos en el solvente, contribuyendo a la formación tridimensional del compuesto UiO-66 y, por ende, generando un aumento en la porosidad del material.

Material	Área m ² g ⁻¹
M1	816,16
M2	894,85
M3	924,16
MU	1099,27

Tabla 1. Área superficial de muestras sintetizadas

En cuanto al análisis SEM, la Figura 2 muestra que los materiales sintetizados están compuestos por nanocristales con geometría uniforme y tamaños de partículas entre 150 y 200 nm. En las imágenes se puede observar que, al aumentar el porcentaje de acetona en el lavado, disminuye la presencia de partículas en forma de láminas con bordes afilados. Estas partículas pueden atribuirse a la presencia de ZrO₂ que se forma durante la etapa de síntesis, y una parte es extraído del material en la etapa de lavado por el incremento del porcentaje en volumen de acetona. Por análisis de la relación entre las intensidades de las señales de FTIR a 1396 cm⁻¹ y 561 cm⁻¹ (véase Figura 1B), correspondientes a COO⁻ y Zr-O, se observa un aumento de relaciones aproximadas a 6, 7 y 9 desde la muestra M1 a M3, indicando la menor presencia de ZrO₂ en la muestra M2 y M3. A su vez, al comparar las imágenes SEM del material M3 y MU, se observa que el uso del ultrasonido a temperatura de 60 °C no genera grandes cambios en cuanto al tamaño y forma de los cristales del MOF-UiO-66. El ZrO₂ no fue detectado por DRX debido a su estado amorfo, ya que presenta una muy baja cristalinidad a los 120°C (Aguilar et al., 1998).

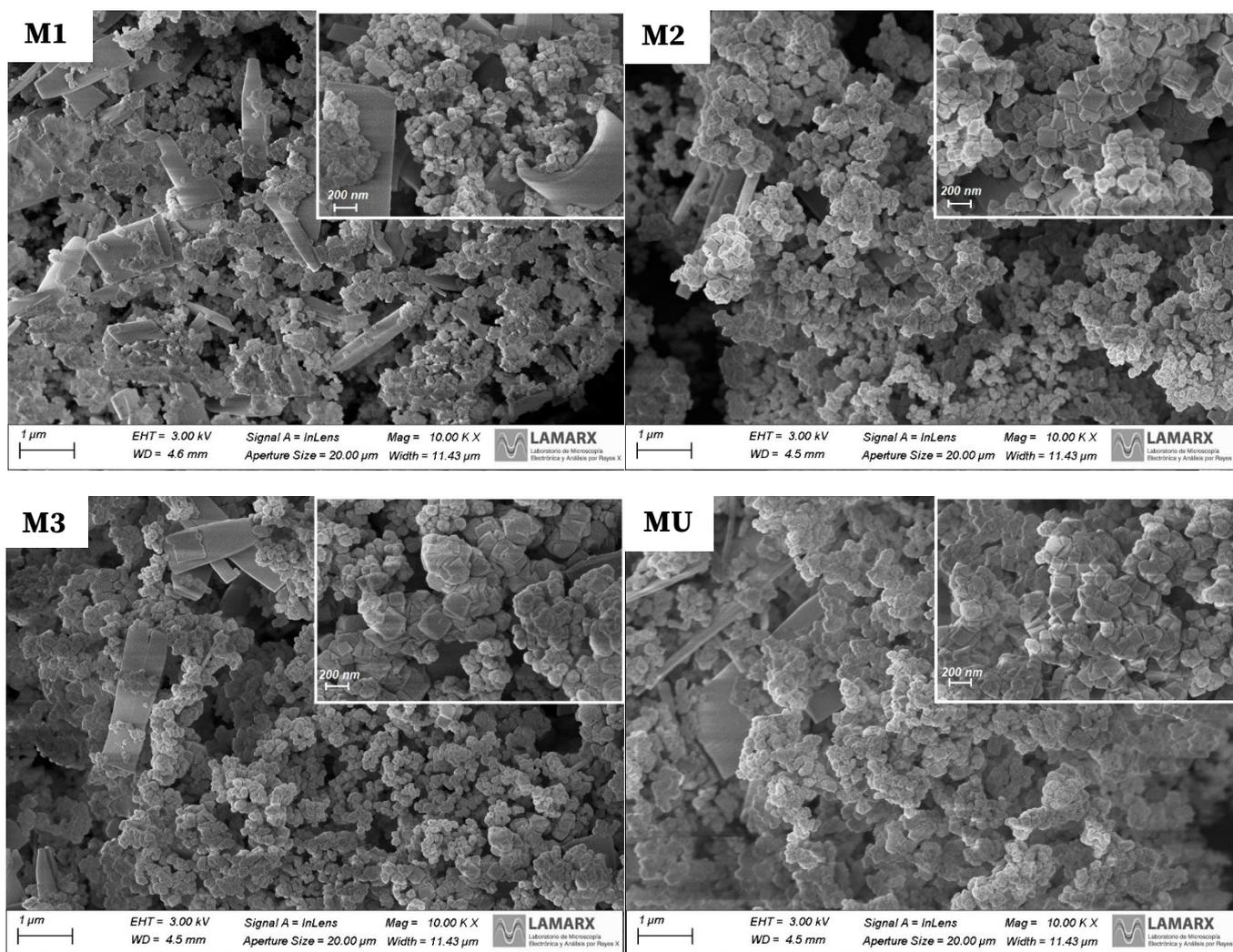


Figura 2. Imágenes SEM de las muestras sintetizadas

Conclusiones

Todos los compuestos sintetizados presentaron buenas propiedades cristalinas y morfológicas correspondientes al material MOF UiO-66. Por DRX se observan picos más definidos en la muestra con agitación ultrasónica. Al aumentar el porcentaje en volumen de acetona en la etapa de lavado y reemplazar la agitación magnética por la ultrasónica a 60 °C, el material presenta una mayor área superficial definida por BET y una menor presencia de ZrO₂ observada por SEM y FTIR, mientras que por DRX éste no fue detectado debido a su estructura amorfa a la temperatura de síntesis (120 °C). En todas las muestras se observó por SEM la presencia de nanocristales del MOF con geometría uniforme y tamaños de partículas entre 150 y 200 nm.

Referencias

Bravo F., D. A., Heredia, A. C., Mendoza, S. M., Rodríguez-Castellón, E., y Crivello, M. E. (2022). Production of Levulinic Esters by Heterogeneous Catalysis with Zr Metal–Organic Frameworks in Pressure Reactors. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 61(49), 17821–17832. DOI: 10.1021/acs.iecr.2c02786

Villegas-Fernández, M. H., Carpio-Granillo, M., Vargas-Hernández, E., Zuno-Cruz, F. J., y Sánchez-Cabrera, G. (2021). Una revisión general de las estructuras metal-orgánicas (MOF) dentro de la química inorgánica. *PÄDI Boletín Científico de Ciencias Básicas E Ingenierías del ICBI*, 8(16), 18–29. DOI: 10.29057/icbi.v8i16.5775

Bravo F., D. A., Heredia, A. C., y Crivello, M. E. (2019, 18-19 de septiembre). Síntesis y caracterización de MOF UiO-66 con solventes amigables. XXI Congreso Argentino de Catálisis X Congreso de Catálisis del Mercosur, Santa Fe, Argentina. https://ria.utn.edu.ar/bitstream/handle/20.500.12272/6321/9-%20XXI%20CAC%202019_Bravo%20Fuchineco_CITeQ_UTN.pdf?sequence=1&isAllowed=y

Cavka, J.H., Jakobsen, S., Olsbye, U., Guillou, N., Lamberti, C., Bordiga S. y Lillerud K.P., (2008). A new zirconium inorganic building brick forming metal organic frameworks with exceptional stability. *Journal of the American Chemical Society* 130, 13850–13851. DOI: 10.1021/ja8057953

García G, C., Navalón O, S., y Ferrer R, R.B. (2016). Estudio de la actividad catalítica de materiales híbridos metal-orgánico tipo UiO-66 en reacciones de interés para la industria de la Química Fina. València Departamento de Química - Departament de Química, U. P., & De València Escuela Técnica Superior de Ingenieros Industriales - Escola Tècnica Superior D'Enginyers Industrials, U. P. <http://hdl.handle.net/10251/67668>.

Lin, K.Y. A., y Liu, Y.T.; Chen, S.Y. (2016). Adsorption of fluoride to UiO-66-NH₂ in water: Stability, kinetic, isotherm and thermodynamic studies. *Colloid and Interface Science*, 461, 79– 87. DOI: 10.1016/j.jcis.2015.08.061.

Han, Y.; Liu, M.; Li, K.; Zuo, Y.; Wei, Y.; Xu, S.; Zhang, G.; Song, C.; Zhang, Z. (2015) Guo, X. Facile Synthesis of Morphology and Size-Controlled Zirconium Metal–Organic Framework UiO-66: The Role of Hydrofluoric Acid in Crystallization. *CrystEngComm*, 17 (33), 6434–6440. DOI: 10.1039/C5CE00729A

Aguilar T, D. H (1998). Estudio del proceso de cristalización del sistema binario SiO₂ –ZrO₂ sintetizado por el método sol-gel. Facultad de Ciencias Químicas, Universidad Autónoma de Nuevo León, Monterrey, México, 56–94. <http://eprints.uanl.mx/7784/1/1020120828.PDF>