

## INFLUENCIA DEL SOLVENTE Y EL PROTOCOLO DE SÍNTESIS EN LA FORMACIÓN DE LA RED METAL-ORGÁNICA UiO-66

Lozano Solórzano Luis

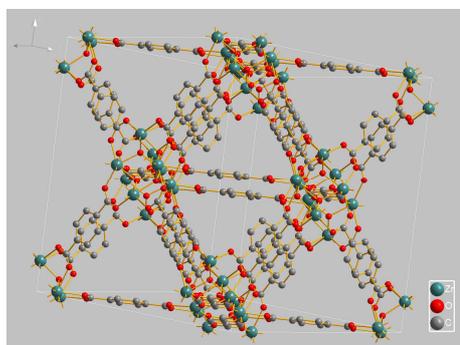
Instituto de Investigaciones en Catálisis y Petroquímica (INCAPE), Facultad de Ingeniería Química,  
Universidad Nacional Del Litoral, Santiago del Estero 2829-3000, Santa Fe, Argentina.

Área: Ingeniería  
Sub-Área: Materiales  
Grupo: Y

**Palabras clave:** Red metal-orgánica (MOF), UiO-66, Cristal microporoso

### INTRODUCCIÓN

La red metal-orgánica (MOF) denominada UiO-66 es un material cristalino microporoso constituido por un *cluster* de átomos de Zr conectados mediante moléculas de bencenodicarboxilatos en un arreglo tridimensional (**Figura 1**). Su elevada superficie específica (~1000 m<sup>2</sup>/g), partículas con nanoporos cercanos a 6 Å, buena estabilidad térmica y química, e importante resistencia mecánica; le otorgan potencial de utilización en procesos de adsorción, separación, catálisis, entre otros.



**Figura 1:** Celda unitaria del UiO-66 simulada a partir de su archivo CCDC empleando el software Diamond 3.2.

Cavka y col. (2008) sintetizaron por primera vez el UiO-66, y tradicionalmente, sus cristales son obtenidos mediante tratamientos solvotérmicos a 120°C con dimetilformamida (DMF) como solvente. Este último, es tóxico y caro, lo cual sugiere encontrar rutas de síntesis alternativas, considerando otros solventes y condiciones más suaves de tratamiento. En este contexto, se plantea como objetivo estudiar la síntesis del UiO-66, analizando la influencia del solvente y aditivos, procedimiento de mezcla, tiempos y temperaturas.

### METODOLOGÍA

#### Reactivos y protocolos de síntesis

Como reactivos se utilizaron bencenodicarboxilato (BDC), y tetracloruro de circonio (ZrCl<sub>4</sub>); como solventes dimetilformamida (DMF), etanol, acetona o agua. Primero se sintetizó el MOF tomando como referencia las condiciones propuestas por Cavka y col. (2008), con ciertas modificaciones (Protocolo 1). Luego se analizó otra metodología que contempla la mezcla de reactivos en una sola etapa (Protocolo 2).

Proyecto: Síntesis y aplicación catalítica de películas porosas funcionalizadas en canales de micro-reactores.

Director del proyecto: Juan Manuel Zamaro.

Directores del becario/tesista: Juan Manuel Zamaro. Co-Directora: María Alicia Ulla.

Protocolo 1: se disolvieron cantidades equimolares de los reactivos en forma separada en iguales proporciones de DMF, resultando una relación molar total BDC:ZrCl<sub>4</sub>:solvente 1:1:1500. Ambas soluciones se agitaron por 30 min (300 rpm) y sin interrumpir la agitación, se agregó la solución de Zr a la de BDC. Además, en ciertas experiencias se reemplazó parcialmente el DMF por cantidades crecientes de etanol.

Protocolo 2: se colocaron los dos sólidos en un mismo recipiente, esta mezcla se homogeneizó mediante ultrasonido durante 20 min en 3 ml de solvente, y luego de agregado el resto del mismo para completar la proporción, se continuó el ultrasonido por 5 min. Las relaciones molares fueron iguales a las del Protocolo 1.

Luego de mezclar el gel de síntesis, éste se trasvasó a un vaso de teflón en una autoclave y se colocó en estufa para la síntesis solvotérmica. Al finalizar, se centrifugó (10000 rpm, 5 min) y se recuperaron los sólidos. Se efectuaron dos lavados con etanol y finalmente se secó en estufa a 80°C toda la noche.

Utilizando los protocolos antes detallados, se efectuaron modificaciones de distintos parámetros, tales como el solvente (DMF, etanol, agua y acetona) y sus proporciones, tiempos (24-72 h) y temperaturas de síntesis (40-160°C).

Se realizó la caracterización fisicoquímica de los sólidos obtenidos mediante Difracción de Rayos X (XRD), Espectroscopía Infrarroja (FTIR), Microscopía Electrónica de Barrido (SEM) e Isotermas de adsorción-desorción de N<sub>2</sub> y CO<sub>2</sub>.

## RESULTADOS Y DISCUSIONES

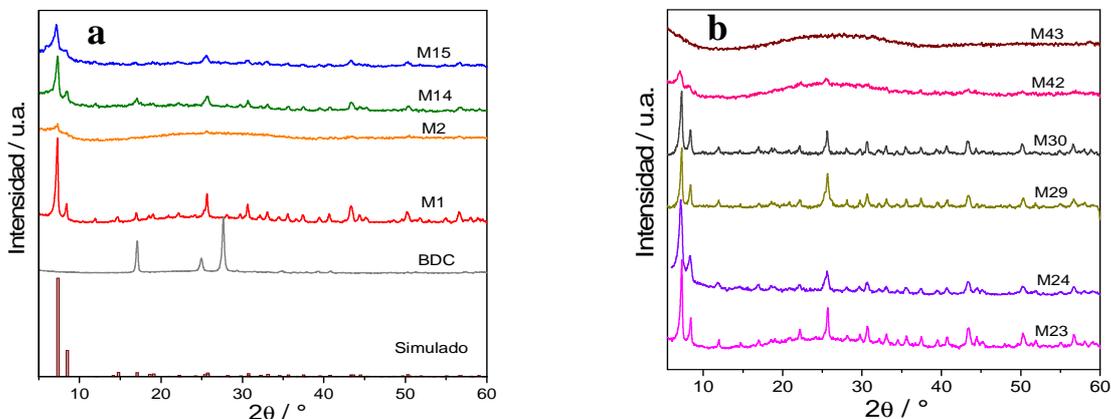
Con el Protocolo 1 se obtuvo una muestra en DMF (M1) del UiO-66 (120°C y 24h), en la que se observaron todas las señales de difracción del MOF y la ausencia de impurezas en el sólido, tales como BDC. Luego, se adicionaron proporciones crecientes de etanol en remplazo de DMF y se observó la precipitación de materiales amorfos, aunque empleando la menor proporción de etanol (M2) se notaron señales incipientes del MOF que sugieren una cristalización incompleta. No obstante, al incrementar el tiempo de tratamiento hasta 72h no se obtuvo mejora, e incluso agregando aditivos como pequeñas cantidades de agua, ácido acético, acetato de sodio o cristales de UiO-66 pre-sintetizados (resultados no mostrados). Evidentemente, solo el cambio del medio de síntesis modifica la formación del MOF.

Seguidamente se experimentó con el Protocolo 2, y utilizando una pequeña cantidad de DMF (7% v/v) para luego completar con otros solventes (etanol, agua, acetona). Luego de llevar las mezclas así preparadas a tratamientos en autoclave a 120°C, se recuperaron sólidos que presentaron difractogramas, como se ve en la **Figura 2a**, cuyas principales señales coinciden con los del MOF, para el caso de acetona (M14) y etanol (M15), pero no así para agua. Estos resultados resaltan la alta sensibilidad en la formación y desarrollo de cristales del UiO-66 tanto al solvente, como a la ruta de preparación de la mezcla de reacción.

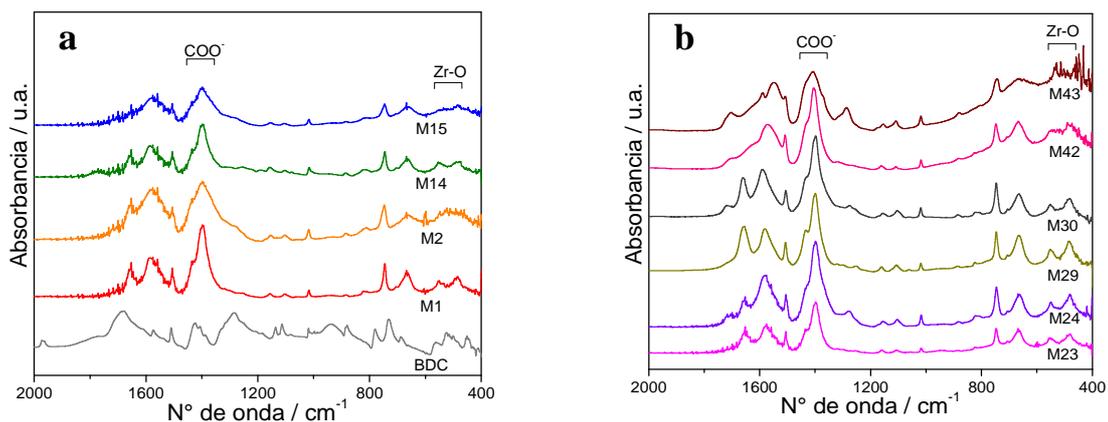
Con la última formulación, se modificó la temperatura, observándose un óptimo de cristalinidad a 80°C, tanto para el uso de acetona (M23) como de etanol (M24). A esta temperatura, se probó reducir el tiempo de síntesis de 72h a 24h. Si bien en ambos casos (M29 para acetona y M30 para etanol) se pudo obtener fase cristalina del UiO-66, sus picos característicos son menos intensos que M23 y M24 (**Figura 2b**). Del mismo modo, a estas muestras se les intentó sustituir completamente el DMF por acetona (M42) ó por etanol (M43), sin embargo, para el sólido en acetona se le observó un bajo desarrollo de su estructura cristalina, mientras que con etanol se detectó un material totalmente amorfo. En base a los resultados anteriores se puede especular la necesidad de la presencia de DMF para la obtención del MOF.

Al detectarse la estructura cristalina del MOF (por XRD), se observan señales IR esbeltas en la región de los grupos COO<sup>-</sup> (intenso doblete a 1589 y 1395 cm<sup>-1</sup>) y se definen claramente dos señales a bajas frecuencias (entre 400-600 cm<sup>-1</sup>) que se

podrían deber a estiramientos Zr-O en el *cluster* del MOF. Al no formarse su estructura ordenada o es de bajo desarrollo, las señales de COO<sup>-</sup> se ensanchan y se desdibujan las de baja frecuencia, pudiendo interpretarse como que los materiales amorfos serían tereftalatos de circonio con estructura desordenada, que tienen mayor variación del entorno de los COO<sup>-</sup> y en los que no se forma el *cluster* de Zr-O típico del MOF.



**Figura 2:** Difractogramas de muestras de UiO-66 obtenidas en diferentes condiciones de síntesis. Se incluye el patrón teórico del MOF simulado a partir de los datos cristalográficos.

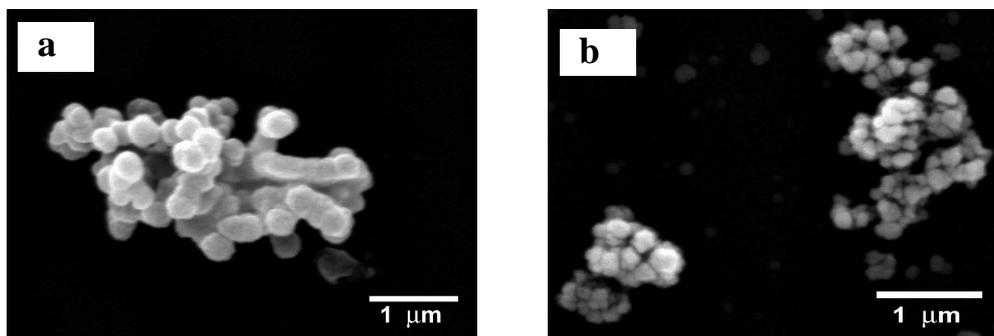


**Figura 3:** Espectros FTIR de muestras de UiO-66 sintetizadas en diferentes condiciones.

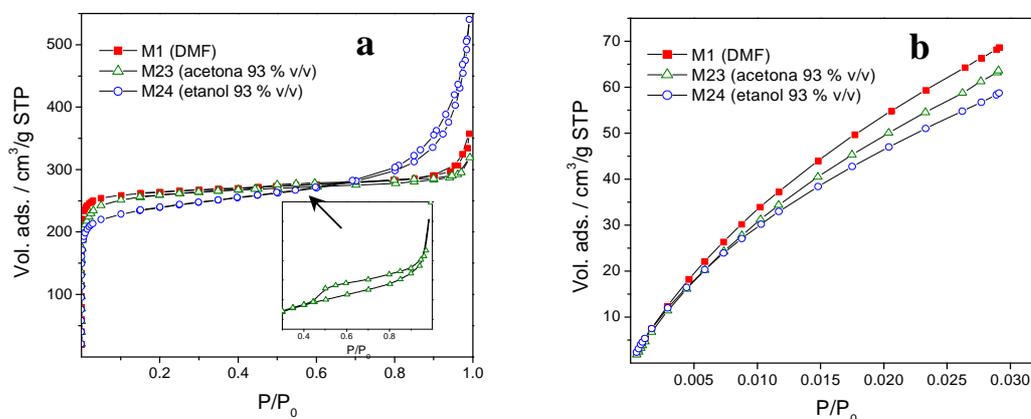
El análisis SEM de los sólidos M23 y M24 muestra cristales que para el caso de acetona tienen morfología esférica con tamaño promedio de 270 nm, agregados en formaciones algo alargadas de unos 2,6 x 1,4 μm (**Figura 4a**). Este aspecto es similar al del material obtenido en DMF, aunque sus cristales son más pequeños (170 nm). Los cristales sintetizados en etanol también presentan morfología esférica, con un tamaño similar al de DMF y los agregados son similares en apariencia y tamaño a los de acetona, aunque algo más compactos (**Figura 4b**).

Se obtuvieron isothermas de adsorción-desorción de N<sub>2</sub> tipo 1, típicas de materiales microporosos. El sólido sintetizado en acetona, tiene características casi idénticas al obtenido en DMF, mostrando un ciclo de histéresis que indicaría cierta mesoporosidad. El procesamiento de las isothermas por BET arrojó superficies específicas de 1055, 986 y 864 m<sup>2</sup>/g para las muestras M1, M23 y M24, respectivamente. La disminución de superficie en las últimas dos, se correlaciona con los resultados de DRX, ya se observa que las intensidades de los picos principales de estas muestras están en el orden M24<M23<M1. La utilidad práctica de la porosidad

pudo verse en las isothermas de adsorción de CO<sub>2</sub>. Hay muy buena capacidad de adsorción en los sólidos sintetizados en acetona y etanol, siendo similares a la referencia (M1), con tendencia del volumen adsorbido en línea a su área BET.



**Figura 4:** SEM del UiO-66 sintetizado a 80°C por 72 h: a) acetona 93 %v/v; b) etanol 93 %v/v.



**Figura 5:** Caracterización de las propiedades porosas: a) isothermas de adsorción-desorción de N<sub>2</sub>; b) isothermas de adsorción de CO<sub>2</sub>.

## CONCLUSIONES

La evaluación sistemática de algunas variables permitió optimizar la ruta de síntesis, obteniéndose el MOF en un medio de acetona o etanol ambos a 93 %v/v, con tratamientos solvotérmicos a 80°C; estos solventes son menos nocivos y más económicos que el DMF, además esta temperatura de síntesis es menor a la utilizada comúnmente cuando se usa DMF. Bajo el protocolo 2 con acetona o etanol 93% v/v se obtuvieron sólidos con propiedades comparables a los sintetizados en DMF, con elevada cristalinidad, partículas nanométricas y superficies específicas en torno de los 900 m<sup>2</sup>/g; calificándolo como una buena alternativa para explorar nuevas oportunidades nanotecnológicas en diversas aplicaciones industriales.

El análisis de las etapas de pre-tratamiento, evidenció que el método de preparación de la mezcla tiene un rol clave en el desarrollo de la estructura del MOF, ya que probablemente define la formación de precursores o núcleos del material en estas primeras etapas.

## BIBLIOGRAFÍA BÁSICA

Cavka J., Jakobsen S., Olsbye U., Guillou N., Lamberti C., Bordiga S. y Lillerud K., 2008. A new zirconium inorganic building brick forming metal organic frameworks with exceptional stability. *Journal of the American Chemical Society*, Vol. 130, No. 42, 13850–13851.