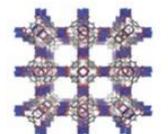




## CaracterizAR 2020 - Caracterización de Materiales 1er Encuentro Virtual 9 al 11 de Septiembre de 2020



### Síntesis alternativa de MOFs UiO-66 y UiO-66-NH<sub>2</sub>. Caracterización de propiedades fisicoquímicas.

Daiana A. Bravo Fuchineco<sup>1</sup>, Angélica C. Heredia<sup>1</sup>, Enrique Rodríguez-Castellón<sup>2</sup> y Mónica E. Crivello<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Centro de Investigación y Tecnología Química (CITeQ)/CONICET/UTN-FRC, Córdoba, Argentina. <sup>2</sup>Departamento de Química Inorgánica, Cristalografía y Mineralogía / UMA, Málaga, España. E-mail: [dbravo@frc.utn.edu.ar](mailto:dbravo@frc.utn.edu.ar)

El estudio de los compuestos metal-orgánicos ha experimentado un rápido crecimiento debido a sus interesantes propiedades como flexibilidad en el diseño, funcionalización de poros, elevada superficie específica y síntesis menos complejas. Los MOFs están constituidos por la unión de unidades metálicas con moléculas orgánicas que actúan como ligandos, formando estructuras cristalinas tridimensionales, con una composición híbrida de naturaleza inorgánica/orgánica. El objetivo del presente trabajo fue sintetizar compuestos del tipo UiO-66 y UiO-66-NH<sub>2</sub> con circonio como precursor metálico y ácido tereftálico (BDC) y aminotereftálico (BDC-NH<sub>2</sub>) como ligandos orgánicos. Se propone el uso de solventes alternativos con condiciones más favorables desde el punto de vista económico y ambiental. La síntesis se llevó a cabo por el método solvotermal a 120 °C durante 24hs. Se utilizó dimetilformamida (DMF) como solvente y se lo reemplazó entre un 0 y 75% por acetona. Las propiedades fisicoquímicas fueron evaluadas por DRX, FTIR, SEM-EDS, MP-AES, XPS y adsorción de N<sub>2</sub>. Por DRX, se determinaron 2 picos característicos del material, a 7,4° y 8,5°, y uno a los 25° correspondiente al agente ligante, el cual presenta una mayor intensidad en los materiales con BDC-NH<sub>2</sub>. Con la reducción del contenido de DMF como solvente, existe una tendencia a una menor cristalinidad, lo que se observa en la variación de la línea de base del espectro. En FTIR, se destacan las bandas características de UiO-66-NH<sub>2</sub> a los 3456 y 3350 cm<sup>-1</sup> tensión simétrica y asimétrica del enlace N-H, y otra a los 1259 y 1384 cm<sup>-1</sup> debida a absorción del enlace C-N. Las bandas a los 1657, 1575 y 1434 cm<sup>-1</sup> asociadas con las vibraciones de estiramiento asimétrica y simétrica correspondientes al grupo COO<sup>-</sup> de la BDC y BDC-NH<sub>2</sub>, y una más pequeña (1494 cm<sup>-1</sup>) debida a la vibración del C=C del anillo bencénico. Las dos señales de menor frecuencia (574 y 477 cm<sup>-1</sup>) se deben a los estiramientos Zr-O en el clúster del MOF. Por SEM se muestra que los materiales solidifican como nanocristales simétricos de forma octaédrica. Los cristales obtenidos en DMF pura son más pequeños y dispersos que los obtenidos con el reemplazo por acetona, los que generan una formación de agregados o clúster. En cuanto a las diferencias del ligante, los UiO-66-NH<sub>2</sub> han presentado un mayor tamaño de partícula y una aglomeración en forma más esférica. La composición elemental se determinó por un mapeo de EDS donde se observa una distribución homogénea de Zr, O, C y N en todo el material. El contenido de Zr% p/p en el catalizador, analizado por MP-EAS, fue del 28% en UiO-66 y 21% en UiO-66-NH<sub>2</sub>, es de destacar que no se observó una diferencia marcada a media que se efectúa el reemplazo del solvente (DMF). Mediante el análisis de las isotermas BET se determinó que los materiales presentan isotermas de Tipo Ib, según IUPAC, y que por el tamaño de poro, menor a 2 nm, corresponde a materiales microporosos. El material con un 100% de DMF presentó la mayor área superficial. Esto también es apreciable en las imágenes de SEM donde las estructuras se vuelven más compactas y cerradas con el incremento de contenido de acetona. Al reemplazar la DMF, responsable de la estructura interna del poro, por una molécula más pequeña como la acetona, se observa una tendencia a la disminución del área superficial y del volumen de poro. Por otro lado, al reemplazar el agente ligante BDC por BDC-NH<sub>2</sub>, se observa una disminución del 40% del área superficial desde 680 m<sup>2</sup>/g a 400 m<sup>2</sup>/g. Este efecto puede ser asignado al impedimento estérico del grupo amino en la estructura del MOF. Por último, por XPS, se determinó el entorno químico de los elementos en los materiales. El Zr, se encuentra como óxido metálico, con picos característicos del doblete a los 182 eV (Zr 3d<sub>5/2</sub>) y 185 eV (Zr 3d<sub>3/2</sub>). El carbono de la matriz orgánica con contribuciones de energía para C-C, C-O y O=C-O, y su pico satélite a altos valores de energía de enlace. El oxígeno a bajos valores de energía de enlace (530 eV) indica un entorno inorgánico, formando óxido con el Zr, mientras que a mayores energías hace referencia a compuestos orgánicos de la estructura del ácido (BDC o BDC-NH<sub>2</sub>). Por último, el nitrógeno, con una señal a los 400 eV en unión con el carbono del ligando orgánico, esto es observable únicamente en el material con el ligando BDC-NH<sub>2</sub>.

**Palabras Clave:** Red metal-orgánica (MOF), UiO-66, UiO-66-NH<sub>2</sub>, circonio, solvotermal.