



# 7mo encuentro de jóvenes investigadores en ciencia y tecnología de los materiales

5 y 6 de septiembre de 2019  
Rosario, Santa Fe, Argentina

## Síntesis y caracterización de UiO-66: uso de solventes amigables y variación de la fuente del metal.

**D. Bravo Fuchineco\*** <sup>(1)</sup>, **M. Crivello** <sup>(1)</sup> y **A. Heredia** <sup>(1)</sup>

(1) Centro de Investigación y Tecnología Química (CITEQ) / Consejo Nacional de Investigaciones Científicas y Técnicas (CONICET) / Universidad Tecnológica Nacional- Facultad Regional Córdoba (UTN-FRC), Maestro M. López esq. Cruz Roja Argentina - Edificio de Laboratorios 1º Piso, 5000, Córdoba, Argentina.

\* dbravo@frc.utn.edu.ar

**Tópicos:** T5 Procesamiento y caracterización; **Categoría:** C3. Ejecución de un posgrado.

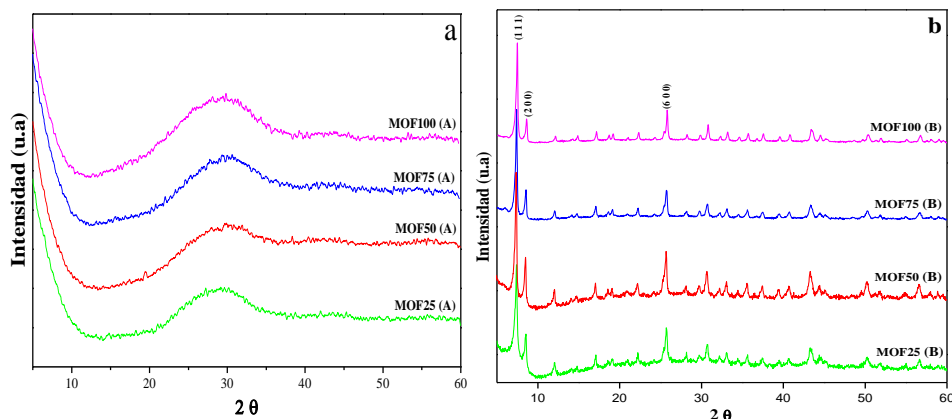
Se compararon dos fuentes de metales en la síntesis de compuestos del tipo MOF UiO-66 utilizando carbonato y tetracloruro de circonio. Se emplearon solventes alternativos para buscar condiciones más favorables desde el punto de vista económico y ambiental. La síntesis se realizó mediante el método solvotermal a 120 °C durante 24hs. Se utilizó dimetilformamida (DMF) como solvente y se reemplazó entre un 0 y 75%, de éste, por acetona. Las propiedades del material fueron caracterizadas por difracción de rayos X (DRX), microscopía electrónica de barrido (SEM-EDS), espectroscopia infrarroja (FTIR) y área superficial.

El marco metal-orgánico (MOF) UiO-66 es un tereftalato de circonio que consiste en grupos de átomos de circonio conectados entre sí por moléculas de benceno-dicarboxilatos, formando una disposición tridimensional. Sus características de elevada superficie específica, y buena estabilidad térmica y química, le otorgan un gran potencial de aplicación en adsorción, separación y catálisis; fueron sintetizados por primera vez en 2008 por científicos de la Universitet i Oslo (UiO). [1]

Para la preparación de los materiales se utilizó  $ZrCl_4$  (Merck,  $\geq 98\%$ ),  $Zr(CO_3)_2$  (Pfaltz & Bauer) ácido tereftálico (BDC, Aldrich, 98%), N,N-dimetilformamida (DMF, Biopack,  $\geq 99,8\%$ ), Acetona (Sintorgan, 99,5%). El método de síntesis fue solvotermal, descrito por Cavka y col. (2008). [2]

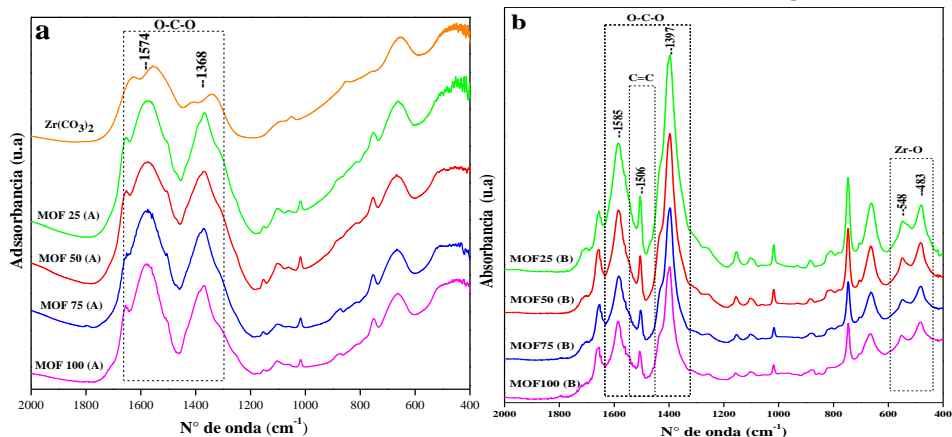
El procedimiento para la síntesis consistió en disolver la fuente del metal  $Zr(CO_3)_2$  (Síntesis A) o  $ZrCl_4$  (Síntesis B) en el solvente DMF o mezclas de DMF y acetona, agitando magnéticamente la solución por 5 minutos. Luego se incorpora ácido tereftálico (BDC) en una relación molar 1:1 de BDC a Zr, agitando la mezcla por 30 minutos. A continuación, se colocó la solución en un autoclave en una estufa precalentada a 120 °C durante 24 hs. Pasado dicho tiempo, se lo dejó enfriar hasta temperatura ambiente. El material obtenido se lavó con 30 mL de etanol. El sólido formado se separó del disolvente por centrifugación, obteniéndose un sólido pulverulento de color blanco. El material se secó a 80 °C por 24hs. La nomenclatura adoptada para las muestras fue  $MOF_x$  (A/B), donde el subíndice "x" indica el porcentaje de DMF presente y A o B según la fuente de metal.

Las figuras 1a y 1b muestran los patrones de DRX del material sintetizado por el método A y B respectivamente. En el caso A, el sólido no presentó estructura cristalina, es totalmente amorfo. En el caso B, se pueden notar 2 señales producidas a los 7,4° y 8,5° las que son asignadas a los planos cristalográficos (1 1 1) y (2 0 0) de la estructura MOF UiO-66. En cuanto al contenido del solvente, se observa una variación en la línea de base, con una tendencia de disminución de la cristalinidad.



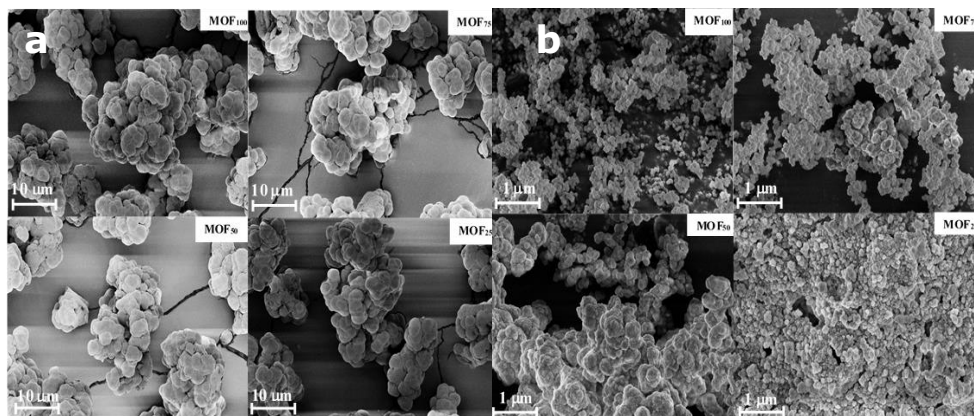
**Figura 1:** Difractogramas de RX de los sólidos con  $Zr(CO_3)_2$  (a) y con  $ZrCl_4$  (b)

La estructura química de los materiales se analizó por FTIR. En la figura 2b se muestran las señales para el grupo  $\text{COO}^-$  ( $1585$  y  $1397\text{ cm}^{-1}$ ) asociados con vibraciones de estiramiento asimétrica y simétrica en el grupo carboxilo de la BDC y una banda más pequeña ( $1506\text{ cm}^{-1}$ ) que representa la vibración del  $\text{C}=\text{C}$  del anillo bencénico. Las dos señales de menor frecuencia (a los  $548$  y  $483\text{ cm}^{-1}$ ) pueden deberse a los estiramientos  $\text{Zr}-\text{O}$  en el cluster del MOF. Para el caso de la figura 2a, las señales de  $\text{COO}^-$  se ensanchan y se desdibujan las de baja frecuencia debido a la no formación del cluster de  $\text{Zr}-\text{O}$  típico de estos tipos de materiales. Esto se explica mediante la comparación del espectro con el del carbonato de circonio, donde su parecido puede deberse a que no hubo disociación de la sal y por lo tanto el circonio no formó la estructura del MOF



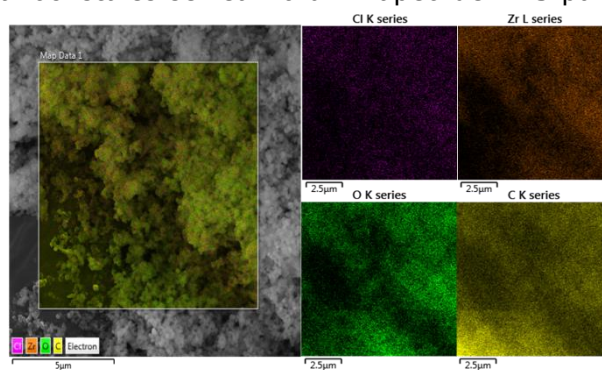
**Figura 2:** Espectros FTIR de los sólidos con  $\text{Zr}(\text{CO}_3)_2$  (a) y con  $\text{ZrCl}_4$  (b)

En cuanto al análisis SEM, para el caso de los sólidos sintetizados por el método A, presentan una morfología esférica con tamaño promedio de  $2,9\text{ }\mu\text{m}$ , un valor mucho mayor de lo que poseen los sólidos sintetizados por el método B, los que se asemejan más al tamaño característico de los MOF con un promedio de  $160\text{ nm}$ . Los cristales formados en DMF pura son más pequeños y dispersos que los obtenidos con el reemplazo del solvente por acetona, sin embargo la morfología continúa siendo esférica y con formación de agregados o clusters.



**Figura 3:** Imágenes SEM de los sólidos con  $\text{Zr}(\text{CO}_3)_2$  (a) y con  $\text{ZrCl}_4$  (b)

Para analizar la composición elemental de los nanocristales se realizó un mapeo de EDS para la muestra  $\text{MOF}_{100}$ . En la figura 5 se ve la presencia de  $\text{Zr}$  y el  $\text{O}$  bien distribuidos, como así también la presencia de átomos de  $\text{Cl}$  pertenecientes a la sal metálica. Los materiales sintetizados por el método A mostraron áreas superficiales muy pequeñas comparados con los materiales sintetizados con el  $\text{ZrCl}_4$ , donde las mismas van desde  $830\text{ m}^2\text{g}^{-1}$  hasta  $356\text{ m}^2\text{g}^{-1}$ . A medida que reemplazamos el contenido de DMF, existe una tendencia a la disminución del área superficial. Este efecto puede ser observado con las imágenes de SEM donde las estructuras se vuelven más compactas y cerradas con el incremento de acetona.



**Figura 4:** Imágenes EDS del sólido con  $\text{ZrCl}_4$

En conclusión, el MOF obtenido con 100% de DMF mostró las mejores propiedades cristalográficas y morfológicas. El reemplazo del contenido del solvente generó pequeños cambios en la estructura del MOF, por lo que podrían ser utilizados satisfactoriamente. El material sintetizado con  $\text{Zr}(\text{CO}_3)_2$  no logró la formación de estructura cristalina, este efecto se puede ser atribuido al bajo grado de disociación de la sal.

## Referencias

- [1] J. H. Cavka, S. Jakobsen, U. Olsbye, N. Guillou, C. Lamberti, S. Bordiga and K. P. Lillerud. J. Am. Chem. Soc. 130 42, 2008, 13850–13851.
- [2] L. Lozano, C. Iglesias, B. Faroldi, M. Ulla y J. Zamaro. J Mater Sci 53, 2018, 1862-1873.
- [3] Z. Hu, Y. Peng, Z. Kang, Y. Qian, and D. Zhao. Inorg. Chem. 54, 2015, 4862–4868.