



## Síntese de metal organic framework usando ferro e cobre

### *Organic metal frame synthesis using iron and copper*

Natália Costa Martins, Murilo Pereira Moisés.

#### RESUMO

Metal Organic Framework (MOF) são estruturas porosas assim nomeadas por sua composição constituída por uma parcela orgânica e uma inorgânica. Tais elementos possuem vasta aplicabilidade, sendo possível seu emprego para catálise, liberação de fármacos e armazenamento de gases. Além disso, seu desempenho pode ser ampliado através de sua incorporação à materiais têxteis. Neste trabalho foi realizada a síntese de MOF com o objetivo de aplicação na área têxtil, através de seu emprego como material antimicrobiano. A caracterização do material obtido se deu através da utilização de difração de raio x. Os resultados obtidos apontam um material caracterizado pela alta cristalinidade e todos os sinais são coerentes com o encontrado na literatura.

**Palavras-chave:** MOF, ferro, cobre e microcápsulas.

#### ABSTRACT

Metal Organic Framework (MOF) are porous structures named like this because of their composition, that consists of an organic and an inorganic portion. Such elements have a wide applicability, being possible their use for catalysis, drug release and gas storage. Furthermore, its performance can be enhanced by its incorporation into textile materials. In this paper, the synthesis of MOF was developed with the objective of application in the textile area, through its use as an antimicrobial material. The characterization of the obtained material took place through the use of x-ray diffraction. The obtained results indicate a high crystal material and all signs are consistent with what is found in the literature.

**Keywords:** MOF, iron, copper and microcapsules.

## 1 INTRODUÇÃO

Metal Organic Framework (MOF) são estruturas porosas, compostas por uma parcela orgânica e outra inorgânica (FREM *et al.*, 2018), sendo estas geometricamente definidas e altamente cristalinas. Sua formação se dá por síntese reticular, através de fortes ligações entre unidades inorgânicas e orgânicas. Tal formação proporciona características de cristais de ultra alta porosidade e boa estabilidade térmica e química, permitindo a alteração do interior da MOF, consentindo seu emprego na separação e armazenamento de gás e diversas outras aplicações.

As aplicabilidades das MOFs foram ampliadas através do desenvolvimento da tecnologia de sua síntese, sendo inicialmente desenvolvidas para catálise, liberação de fármacos e armazenamento de gases (ROWSSELL *et al.*, 2014). Conforme mencionado, destaca-se sua utilização como acabamento de superfícies poliméricas.

Rodenas *et al.* (2015) e Rodriguez *et al.* (2014) utilizaram MOFs como acabamento têxtil buscando aprimorar seu desempenho por meio da adsorção de gases e atividade bactericida, respectivamente. Com isso,



fica evidente o potencial de sua utilização em diferentes campos de pesquisa em adsorção, armazenamento e separação de gases, carreadores de drogas e neurociência, dispositivos sensoriais, energia limpa, entre outras. (COLLINS e ZHOU, 2007; KESKIN e KIZILEL, 2011; CAMPBELL et al., 2015)

As redes metalorgânicas podem ser preparadas por diferentes rotas sintéticas. Em geral, a realização das sínteses se inicia em fase líquida e envolvem a solubilização de um precursor do metal e do ligante orgânico, que geralmente é uma molécula rígida, nas proporções adequadas para a formação da estrutura do sólido (DEY et al., 2014; STOCK e BISWAS, 2012).

Dentre as composições mais comuns de MOFs, destacam-se as sínteses de Ferro e Cobre, ambas foram empregadas para o estudo das atividades bactericidas e transporte de fármacos.

A técnica de formação de microcápsulas, conforme apontado por Peña *et. al.* (2012) e Deasy (1984), consiste em um método de revestimento de pequenas quantidades de elementos em estado sólido, líquido ou componentes gasosos envoltos por uma pequena membrana. Tais elementos são assim denominadas por conta de seu tamanho, tendo o seu diâmetro entre 1  $\mu\text{m}$  e 1000  $\mu\text{m}$  (GHOSH, 2006). Estes elementos podem ser subdivididos conforme Kirk-Othmer (1998), em nanopartículas, caso possuam seu diâmetro médio menor que 1  $\mu\text{m}$ , ou macrocápsulas, caso possuam seu diâmetro médio igual ou superior a 1000  $\mu\text{m}$ .

Este trabalho tem como objetivo o estudo acerca das principais funções de MOFs e microcápsulas, buscando assim, avaliar sua eficiência e viabilidade para as mais diversas aplicações.

## 2 MÉTODO (OU PROCEDIMENTOS OPERACIONAIS DA PESQUISA)

A síntese do composto metal-orgânico denominada HKUST-1 foi realizada seguindo a metodologia descrita por Silva (2019) para futura aplicação em microencapsulação. Para a realização dos experimentos foi utilizado nitrato de cobre II trihidratado ( $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ , P.M. 241,60  $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$ ) (Vetec, Brasil), ácido trimésico ( $\text{C}_9\text{H}_6\text{O}_6$ , P.M. 210,14  $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$ ) (Golden Technology, Brasil), N,N-dimetilformamida (DMF,  $\text{C}_3\text{H}_7\text{ON}$ , P.M. 73,09  $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$ , 99,8%) (Synth, Brasil) e o álcool etílico absoluto ( $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$ , P.M. 46,07  $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$ , 99,3%) (Química Moderna, Brasil).

Para a execução do procedimento adicionou-se 60 g de nitrato de cobre II trihidratado em 100 mL de uma mistura de partes volumétricas iguais com N,N-dimetilformamida e etanol sob agitação mecânica até completa solubilização do sal metálico. Posteriormente, adicionou-se 30 g de ácido trimésico em 400 mL de uma mistura de partes volumétricas iguais de N,N-dimetilformamida e etanol sob agitação mecânica até completa solubilização do ligante orgânico.

Misturou-se as soluções de metal e ligante orgânico preparadas anteriormente mantendo-a sob agitação por 20 minutos para homogeneização. Em seguida, acrescentou-se a mistura preparada em um frasco reator de vidro com tampa com capacidade de 1000 mL, levando-o à estufa em temperatura de 85 °C por um período de 24 horas para reação de formação da MOF. Após a síntese térmica, os sólidos azuis foram recuperados por filtração comum e posteriormente secos à 160 °C por 5 horas, obtendo o produto final HKUST-1.

Outra variedade de composto metal-orgânico sintetizado foi o denominado MIL-53 (Al), sendo sua síntese desenvolvida conforme a metodologia descrita por Abdelhameed (2020) para futura aplicação em



microencapsulação, através do nitrato de alumínio nonahidratado ( $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ , P.M. 375,13  $\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$ ) (Êxodo Científica, Brasil), ácido tereftálico ( $\text{C}_8\text{H}_6\text{O}_4$ , 98%, P.M. 166,13  $\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$ ) (Sigma Aldrich, EUA) e N,N-dimetilformamida (DMF,  $\text{C}_3\text{H}_7\text{ON}$ , P.M. 73,09  $\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$ , 99,8%) (Synth, Brasil).

Considerando tal metodologia, adicionou-se 12 g de nitrato de alumínio nonahidratado em 30 mL de N,N-dimetilformamida sob agitação mecânica até completa solubilização do sal metálico. Seguindo da adição de 5,316 g de ácido tereftálico em 90 mL de N,N-dimetilformamida sob agitação mecânica até completa solubilização do ligante orgânico. Posteriormente, misturou-se as soluções de metal e ligante orgânico preparadas anteriormente e manteve-se sob agitação por 10 min para homogeneização. Tal mistura resultante foi transferida para um frasco reator de vidro com tampa com capacidade de 250 mL, levando-o à estufa, aquecida a uma temperatura de 120 °C por um período de 24 horas, possibilitando a reação de formação da MOF. Após a síntese térmica, realizou-se a centrifugação e coletou o sólido resultante para posterior secagem à 160 °C por 5 horas, obtendo como produto final a MOF MIL-53 (Al).

Posteriormente, realizou-se a síntese das microcápsulas, sendo utilizado para esta etapa, os componentes melamina ( $\text{C}_3\text{H}_6\text{N}_6$ , 99%, P.M. 126,12  $\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$ ) (Aldrich, Brasil), formaldeído (Estabilizado 37%) (Seiko, Brasil), água destilada, cloreto de amônio ( $\text{NH}_4\text{Cl}$ , 99,5%, P.M. 53,49  $\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$ ) (Neon, Brasil), resorcinol, salicilato de metila (Dinâmica, Brasil), monoleato (Golden Technology, Brasil) e goma arábica (Sigma, Brasil).

Sua metodologia se sucedeu através da sintetização de um pré polímero utilizando 3,620 g de melamina, 7 mL de formaldeído e 10 mL de água destilada, ajustando o pH entre um intervalo de 8 a 9 e mantendo uma agitação mecânica a temperatura de 70°C por um período de 50 minutos.

Durante o período de agitação mecânica do pré polímero, preparou-se uma solução a parte, composta de 20 mL de salicilato de metila, 1,250 g de monoleato, 1 g de goma arábica e 40 mL de água destilada em agitação mecânica constante, após um período de 35 minutos o pH foi medido e ajustado visando sua manutenção em um intervalo de 8 a 9. Após a estabilização do pH, a solução foi transferida para um balão de fundo redondo e movida para o equipamento ika ultra - torrax com rotação ajustada para 6.000 rpm por um período de 15 minutos, sendo esta etapa caracterizada pela emulsão da solução.

Após o período de prepara das duas soluções, estas foram incorporadas juntamente com 100 mL de água, mantendo tal solução em agitação constante por 15 minutos. Após este período, adicionou-se a solução de 0,700 g de cloreto de amônio, 0,360 g de resorcinol e 20 mL de água, ajustando o pH para 4,5, com isso, a solução foi mantida em agitação em banho de água, a temperatura mantida em 80 °C., por um período de 4 horas. Por fim, a solução final foi retirada e neutralizada, possibilitando sua lavagem com uma solução de 500 mL de água deionizada e 18,750 g de cloreto de amônio.

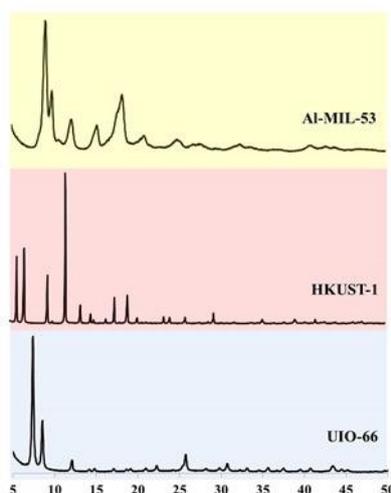
A etapa de incorporação da MOF à microcápsula se sucedeu, para efeitos comparativos, de duas metodologias de incorporação. A primeira, constitui-se na inserção da MOF no período de agitação mecânica

de formação do pré polímero. Já a segunda, constitui-se na inserção da MOF na etapa de emulsão da solução em equipamento ika ultra - torrax.

### 3 RESULTADOS

Através do emprego da metodologia anteriormente apresentada, foi possível analisar os resultados obtidos através de análise a partir do emprego de difrações de raios x das MOFs sintetizadas, conforme apresentado na Figura 1.

**Figura 1 – DRX das amostras de MOF UIO-66, HKUST-1 e Al-MIL-53**



Fonte: Autoria Própria (2021)

Como evidenciado na Figura 1, os sinais de difração coincidem com os difratogramas de raios x das MOFs relatados na literatura, indicando que a produção destes materiais em escala piloto foi executada com sucesso. A metodologia desenvolvida, em conjunto com a análise dos resultados obtidos, aponta uma possível viabilidade de implantação desta síntese em escala de produção industrial.

### 4 CONCLUSÃO

De acordo com as metodologias utilizadas e a partir da análise dos resultados obtidos, evidencia-se a possibilidade da síntese de MOFs com alta cristalinidade, bem como a possibilidade de estudo de viabilidade para implantação em escala industrial. Porém, devido ao contexto atual caracterizado pela pandemia da COVID-19, não foi possível realizar todos os experimentos previstos, entretanto foi possível sintetizar as MOFs previstas e dar início aos experimentos, sendo planejada a continuidade do projeto no ano de 2022.

### AGRADECIMENTOS

Ao CNPq (Conselho Nacional de Pesquisa e Desenvolvimento Científico) pelo auxílio financeiro ao desenvolvimento da pesquisa e incentivo em forma de bolsa. A UTFPR (Universidade Tecnológica Federal do Paraná) pela disponibilização de laboratórios para desenvolvimento de atividades de pesquisa.



## REFERÊNCIAS

CAMPBELL, M.G. et al. Cu<sub>3</sub>(hexaiminotriphenylene)<sub>2</sub>: An Electrically Conductive 2D Metal–Organic Framework for Chemiresistive Sensing. **Angewandte Chemie International Edition**, v. 54, n. 14, p. 4349-4352, 2015.

Cleiser Thiago Pereira da Silva, Fernanda Reis Veregue, Murilo Pereira Moisés, Marcos Rogério Guilherme, and Andrelson Wellington Rinaldi, “Synthesis of Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-nanowhisker-based HKUST-1 MOF composites”, **Materials Chemistry and Physics**, vol. 232, pp. 446-451, 2019.

COLLINS, D.J.; ZHOU, H.C. Hydrogen storage in metal-organic frameworks. **Journal of Materials Chemistry**, v. 17, n. 30, p. 3154-3160, 2007.

DEASY, P. B. **Microencapsulaion and related drug processes**. New York: Marcel Dekker, 1984.

DEY, C. et al. Crystalline metal-organic frameworks (MOFs): synthesis, structure and function. **Acta Crystallogr B Struct Sci Cryst Eng Mater**, v. 70, n. 1, p. 3-10, 2014.

FREM, Regina C. G.; ARROYOS, Guilherme; FLOR, Jader B. da Silva; ALVES, Renata C.; LUCENA, Guilherme N.; SILVA, Caroline M. da; COUR, E Mariana F.. mofs (metal-organic frameworks): uma fascinante classe de materiais inorgânicos porosos. **Química Nova**, Araraquara - São Paulo, v. 41, n. 10, p. 1178-1191, 11 set. 2018.

KESKIN, S.; SHOLL, D.S. Efficient Methods for Screening of Metal Organic Framework Membranes for Gas Separations Using Atomically Detailed Models. **Langmuir**, v. 25, n. 19, p. 11786-11795, 2009.

KIRK-OTHMER. Microcapsules. In: **Encyclopedia of Chemical Technology**, 4th ed., Vol. 16, 1998, p. 317-327.

PEÑA, B.; PANISELLO, C; ARESTÉ, G; GARCIA-VALLS, R; GUMÍ, T. Preparation and characterization of polysulfone microcapsules for perfume release. In: **Chemical Engineering Journal**, n. 179, p.394-403, 2012. Disponível em: <<https://www.journals.elsevier.com/chemical-engineering-journal>>. Acesso em: 13 de setembro de 2021.

Reda M. Abdelhameed, Mohamed Taha, Hassan Abdel-Gawad, and Bahira Hegazi, “Amino-functionalized Al-MIL-53 for dimethoate pesticide removal from wastewater and their intermolecular interactions”, **Journal of Molecular Liquids**, vol. 327, p. 114852, 2021.



SEI-SICITE 2021

Pesquisa e Extensão para um  
mundo em transformação

XI Seminário de Extensão e Inovação  
XXVI Seminário de Iniciação Científica e Tecnológica  
08 a 12 de Novembro - Guarapuava/PR



RODENAS, T.; LUZ, I.; PRIESTO, G.; SEOANE B.; MIRO, H.; CORMA, A.; KAPTEJIN, F.; XAMENA, F. X. L. X.; GASCON, J., Metal-organic framework nanosheets in polymer composite materials for gas separation. **Europe PMC Funders Group**, 2015.

RODRIGUEZ, H. S.; HINESTROZA, J. P.; PUENTES, C. O.; SIERRA, C. A.; SOTO, C. Y., Antibacterial Activity Against Escherichia coli of Cu-BTC (MOF-199) MetalOrganic Framework Immobilized onto Cellulosic Fibers. **Journal of Applied Polymer Science**, 2014.

ROWSELL, J. L. C.; YAGHI, O. M., Metal-Organic Frameworks: A New Class of Porous Materials. **Coordination Chemistry Reviews**, 2014.

STOCK, N.; BISWAS, S. Synthesis of metal-organic frameworks (MOFs): routes to various MOF topologies, morphologies, and composites. **Chem Rev**, v. 112, n. 2, p. 933-69, 2012.