

## Síntese e Caracterização do MOF-235

### Synthesis and Characterization of the MOF-235

**Matheus Martins Canesin**  
[matheuscanein@alunos.utfpr.edu.br](mailto:matheuscanein@alunos.utfpr.edu.br)  
Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Apucarana, Paraná, Brasil

**Alessandro Bail**  
[ailebail@utfpr.edu.br](mailto:ailebail@utfpr.edu.br)  
Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Apucarana, Paraná, Brasil

#### RESUMO

As estruturas metalorgânicas (MOFs) são conhecidas há aproximadamente 20 anos e têm chamado a atenção por suas interessantes propriedades físico-químicas, tais como, elevada área superficial e possibilidade de controle fino do tamanho e tipo de poros. Elas podem ser aplicadas na adsorção em sistemas sólido-gás e sólido-líquido. Assim, o objetivo deste trabalho foi sintetizar um MOF de ferro e ácido tereftálico (TPA), alterando as condições experimentais encontradas na literatura, de modo a obter melhores rendimentos com o menor consumo de solventes. A síntese foi realizada em condições solvotérmicas empregando soluções dos precursores TPA e  $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  em N,N-dimetilformamida (DMF) e um reator do tipo autoclave, formado por um vaso de teflon e camisa de aço-inox, durante 24h à 85°C. O sólido obtido foi lavado e seco em estufa. O MOF sintetizado foi caracterizado preliminarmente (cor e testes rápidos de adsorção) e analiticamente por DRX, FTIR e análise textural. Em geral, os resultados indicaram a obtenção do MOF-235, formado por clusters contendo íons  $\text{Fe}^{3+}$  e TPA. A área superficial foi de  $514\text{m}^2\text{g}^{-1}$ , com isotermas de adsorção/dessorção do Tipo I (sólido microporoso) e distribuição de tamanho de poros controlada.

**PALAVRAS-CHAVE:** MOF. Material Poroso. Solvotérmica.

#### ABSTRACT

Metal-organic framework (MOFs) have been studied for approximately 20 years and have attracted attention due to their striking physicochemical features, such as high surface area and possibility of fine control of type and size of the pores. They can be applied in adsorption in solid-gas and solid-liquid systems. Thus, the objective of this work was to synthesize an MOF of iron and terephthalic acid (TPA), altering the experimental conditions found in the literature, in order to obtain better yields with lower consumption of solvents. The synthesis was performed under solvothermic conditions employing solutions of the precursors TPA and  $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  in N, N-dimethylformamide (DMF) and an autoclave type reactor, formed by a teflon vessel and stainless steel jacket, for 24h at 85°C. The obtained solid was washed and oven dried. The synthesized MOF was preliminarily characterized (color and fast adsorption tests) and analytically by XRD, FTIR and textural analysis. In general, the results indicated the obtaining of the MOF-235, formed by clusters containing  $\text{Fe}^{3+}$  ions and TPA. The surface area was  $514\text{m}^2\text{g}^{-1}$ , with Type I adsorption/desorption isotherms (microporous solid) and controlled pore size distribution.

**KEYWORDS:** MOF. Porous material. Solvothermic.

**Recebido:** 31 set. 2018.

**Aprovado:** 04 out. 2018.

#### Direito autoral:

Este trabalho está licenciado sob os termos da Licença Creative Commons-Atribuição 4.0 Internacional.





## INTRODUÇÃO

Materiais porosos cristalinos são materiais amplamente conhecidos por possuírem características específicas em relação a sua estrutura, além de sua grande variabilidade de tamanhos, formatos e constituições. Estes materiais tornaram-se objetos de pesquisas em todo o mundo visando, principalmente, à compreensão de suas propriedades e possíveis aplicações (em especial nas indústrias).

Nesse contexto, as estruturas metalorgânicas - MOFs - destacaram-se nas últimas décadas pelo estudo de sua síntese através de diferentes precursores, sua caracterização e sua aplicabilidade, tais como o armazenamento e/ou separação de gases, catálises e adsorção de moléculas em sistemas sólido-gás e sólido-líquidos (HAQUE et al, 2009).

Sua notoriedade em relação aos demais tipos de sólidos porosos é consequência de sua elevada área superficial específica, alta porosidade e capacidade de controle do tamanho e do tipo de poro (FURUKAWA et al, 2010). Segundo Furukawa et al (2013), os valores de área superficial das MOFs podem variar de 1000 a 10.000 m<sup>2</sup>g<sup>-1</sup> (dependendo do ligante utilizado em sua estrutura), ultrapassando materiais porosos tradicionais, tais como as zeólitas e o carbono ativado.

Essas estruturas são construídas pela união entre ligantes orgânicos (geralmente carboxilados ditópicos ou politópicos) e ligantes metálicos inorgânicos (FURUKAWA et al, 2013). Nessa união entre os ligantes, o metal compõe os centros metálicos da estrutura que se ligam através do compartilhamento de elétrons nas moléculas orgânicas, originando assim, arranjos ordenados ou como são chamados, *clusters* (RAMOS; TANASE; ROTHENBERG, 2014). Esses *clusters* unem-se entre si por meio dos ligantes orgânicos promovendo então a abertura permanente dos poros nas estruturas.

A escolha dos constituintes orgânicos e inorgânicos na estrutura do MOF possui uma grande variabilidade de possibilidades permitindo um potencial de obtenção de mais de 20.000 diferentes estruturas, conforme já estudado nas últimas décadas (FURUKAWA et al, 2013). Sabe-se também, conforme afirma James (2003), que de acordo com o tipo de ligante e do metal utilizado, pode-se conferir ao MOF propriedades distintas como magnéticas, estruturais, ópticas, elétricas e catalíticas.

Dentre os vários MOFs estudados, o MOF-235, segundo Anbia, Hoseini e Sheykhi (2012), foi sintetizado pela primeira vez pelo grupo Yaghi em 2005 e trata-se de um sólido de cor laranja, dispondo como ligante metálico e orgânico Fe<sup>3+</sup> e o ácido tereftálico (TPA), respectivamente, sendo então construído a partir de trechos de ferro octaédricos conectados entre si por meio das ligações lineares de ácido tereftálico.

O MOF-235 tem sido estudado em pesquisas de adsorção de gases como CH<sub>4</sub>, CO<sub>2</sub> e H<sub>2</sub>, revelando-se uma alta seletividade do CH<sub>4</sub> sobre os outros gases (ANBIA; HOSEINI; SHEYKHI, 2012). Constam também pesquisas na área de adsorção de corantes catiônicos e aniônicos nocivos em águas contaminadas, em que o MOF-235 revelou-se capaz de remover tais contaminantes de forma eficiente, mesmo em fase líquida (HAQUE; JUN; JHUNG, 2010).

Devido às várias características positivas acerca das estruturas metalorgânicas e em especial o MOF-235, foi proposto nesse trabalho a síntese e posterior caracterização do composto obtido. Diferentemente do apresentado pela literatura, no entanto, foi alterado as condições experimentais e avaliado o rendimento decorrente da síntese como menor consumo de solventes e maior concentração dos precursores em solução.

## MATERIAIS E MÉTODOS

A síntese do MOF-235 foi embasada na metodologia apresentada por Haque, Jun e Jhung (2010). Para a síntese pretendida, foi adicionado em um béquer 512,5mg de ácido tereftálico e 30mL de N,N-dimetilformamida, agitando-se a solução por meio de agitação magnética durante 10min, sem aquecimento. Posteriormente, foi adicionado 500,0mg de cloreto férrico ( $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ) e mantido sob as mesmas condições de agitação por mais 5min.

Em um béquer, misturou-se 15mL da solução anteriormente preparada com 15mL de álcool etílico absoluto. A solução resultante foi inserida em um reator do tipo autoclave formada interiormente por um vaso de teflon e externamente por uma camisa de aço-inox. O reator foi colocado em uma estufa durante 24h a uma temperatura de 85°C.

Após o tempo na estufa e de se restaurar o equilíbrio térmico, foi retirado o sobrenadante e lavado o MOF-235 obtido com pequenas adições de álcool etílico absoluto gelado. Foram realizadas 3 lavagens no total. Entre cada uma destas lavagens, a solução foi agitada em um vórtex por cerca de 30 segundos e centrifugado em uma centrífuga para tubos por 9min à 4000 rpm, retirando sempre o sobrenadante formado após cada centrifugação. Por fim, para se obter o sólido de interesse, colocou-se o MOF-235 resultante das lavagens na estufa por aproximadamente 4 horas, observando-se a secagem adequada.

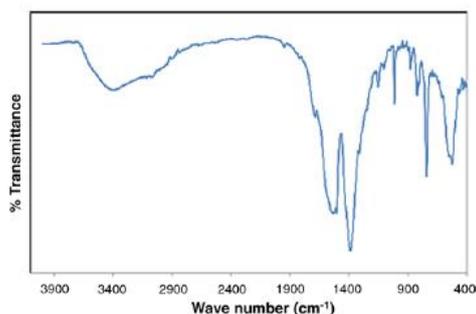
## RESULTADOS E DISCUSSÕES

O MOF-235 sintetizado foi caracterizado inicialmente por testes rápidos e qualitativos de adsorção e por meio da coloração característica deste tipo de MOF. Posteriormente, a caracterização foi realizada analiticamente por meio de análises como a difração de raios X (DRX), a espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier (FTIR) e através da análise textural.

Dentre os testes qualitativos foi observado desde a secagem do sólido que o mesmo apresentou cor laranja, característica intrínseca deste material, conforme apresentado por Sudik, Côté e Yaghi (2005). A fim de se avaliar sua capacidade de adsorção, foi adicionado 6,9mg do MOF-235 em 2mL de corante amarelo (Amarelo BG-R;  $2\text{gL}^{-1}$ ) e, paralelamente, 6,5mg do MOF-235 em 2mL do corante vermelho (Vermelho 3G 33;  $20\text{mgL}^{-1}$ ). Após agitação de ambas as soluções em um vórtex por aproximadamente 30 segundos e um período de 30min a 1h de descanso, foi verificada a adsorção do corante por meio do descoloramento das soluções (tornaram-se incolores). Porém, após alguns dias que a solução contendo o corante amarelo permaneceu em repouso, foi observado cor na solução novamente, indicando uma possível reversibilidade do equilíbrio de adsorção.

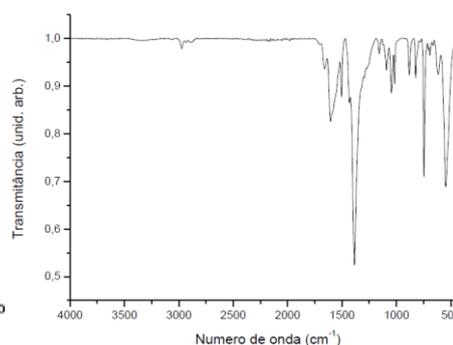
Dentre as análises realizadas, a análise do FTIR indicou que a estrutura do sólido obtido na síntese se assemelha com aquele apresentado na literatura por Anbia, Hoseini e Sheykhi (2012) e por Sudik, Côté e Yaghi (2005). Tal espectro encontrado apresenta as principais bandas e intensidade de sinal em números de onda correspondentes ao do MOF-235, sendo eles:  $1386\text{cm}^{-1}$  (MF),  $546\text{cm}^{-1}$  (F),  $746\text{cm}^{-1}$  (F),  $823\text{cm}^{-1}$  (M),  $1018\text{cm}^{-1}$  (M), onde MF: muito forte, F: forte e M: médio. Entretanto, para as bandas correspondentes a  $1597\text{cm}^{-1}$  e  $3440\text{cm}^{-1}$ , relatados na literatura, não houveram correspondência. A partir desses dados, que podem ser observados nas Figuras 1 e 2, pode-se sugerir que o material sintetizado foi o MOF-235.

Figura 1 – Espectro de FTIR do MOF-235



Fonte: Anbia, Hoseini e Sheykhi (2012).

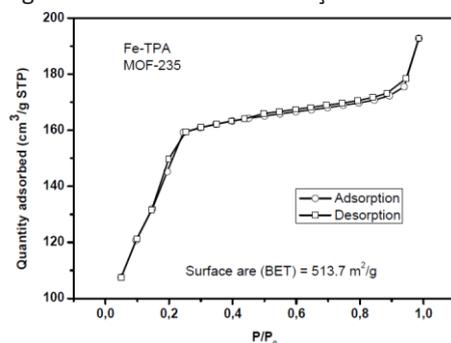
Figura 2 – Espectro de FTIR do MOF-235



Fonte: Autoria Própria (2018).

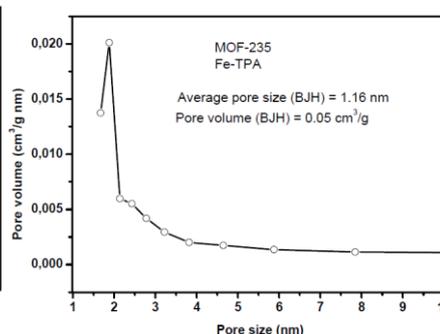
A quantificação da área superficial específica foi realizada segundo o método de BET (Brunauer-Emmett-Teller), na qual foi encontrado um valor de  $514\text{m}^2\text{g}^{-1}$ . A forma apresentada por essa isoterma de adsorção/dessorção, como observada na Figura 3, é referente às isotermas do Tipo I, caracterizando, portanto, o sólido como um material microporoso e estando em conformidade com a literatura (ANBIA; HOSEINI; SHEYKHI, 2012). A área superficial encontrada para o MOF-235 sintetizado pode ser considerado abaixo do esperado para as estruturas de MOF. Entretanto, tal valor se aproxima com resultados obtidos em pesquisas com rotas de sínteses semelhantes (LE et al, 2015).

Figura 3 – Isoterma de Adsorção do MOF-235



Fonte: Autoria Própria (2018).

Figura 4 – Espectro de FTIR do MOF-235



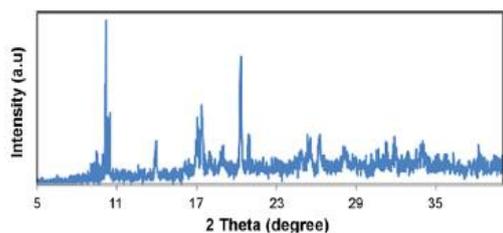
Fonte: Autoria Própria (2018).

De acordo com o método de BJH (Barrett-Joyner-Halenda), representado na curva da Figura 4, foi possível também obter dados referentes a estrutura porosa do material como o volume e tamanho médio dos poros, sendo eles  $0,05\text{cm}^3\text{g}^{-1}$  e  $1,16\text{nm}$  respectivamente. Assim, como evidenciado no método BET para a isoterma do Tipo I, o tamanho médio dos poros indica que o material é um sólido

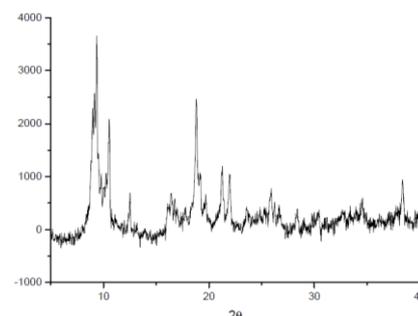
microporoso (sólidos com diâmetros menores que 2nm), característica do MOF-235.

A análise por difração de raios X (DRX) do MOF-235 sintetizado, indicou picos principais de difração em  $2\theta = 9,36; 10,54; 12,51; 18,79; 21,26; 21,94$  e  $44,60$ . Tais picos se assemelham com o obtido pela literatura (ANBIA; HOSEINI; SHEYKHI, 2012) referente aos padrões do material, que podem ser observados nas Figuras 5 e 6. Portanto, a análise aponta que o sólido é o MOF-235.

Figura 5 – Análise de DRX do MOF-235      Figura 6 – Análise de DRX do MOF-235



Fonte: Anbia, Hoseini e Sheykhi (2012).



Fonte: Autoria Própria (2018).

Como partedo objetivo deste trabalho, além da caracterização do MOF-235 obtido, foi avaliado o rendimento da síntese frente ao valor obtido através da rota experimental proposta pela literatura (HAQUE; JUN; JHUNG, 2010). De acordo com a síntese já conhecida, foi produzido 68,6mg, enquanto que para rota modificada pelo nosso grupo nas diferentes condições experimentais realizada, foi alcançado 277,9mg do sólido de interesse. Tal resultado demonstra um aumento proporcional no rendimento de 62% (com relação ao cloreto férrico) e uma diminuição de 50% do solvente empregado (DMF).

## CONCLUSÃO

A partir dos dados referentes à caracterização por meio da análise textural, do FTIR e do DRX, foi possível concluir que os resultados indicaram a obtenção do MOF-235 constituído por *clusters* contendo íons  $Fe^{3+}$  conectados por ácido tereftálico. Também foi possível constatar um significativo aumento de 62% no rendimento da síntese realizada com a mudança das condições experimentais e 50 % de economia de solvente. Observou-se também que a mudança nessas condições ocasionou alterações morfológicas do composto (área superficial, tamanho e volume dos poros) em comparação a síntese tradicional.

## REFERÊNCIAS

HAQUE, Enamul et al. **Synthesis of a Metal–Organic Framework Material, Iron Terephthalate, by Ultrasound, Microwave, and Conventional Electric Heating: A Kinetic Study**. Chemistry A European Journal. Weinheim, p. 1046-1052. 11 dez. 2009. Disponível em: <<https://onlinelibrary.wiley.com/doi/epdf/10.1002/chem.200902382>>. Acesso em: 23 ago. 2018.



FURUKAWA, H. et al. Ultrahigh Porosity in Metal-Organic Frameworks. **Science**, [s.l.], v. 329, n. 5990, p.424-428, 23 jul. 2010. American Association for the Advancement of Science (AAAS). Disponível em: <<http://science.sciencemag.org/content/329/5990/424.full>>. Acesso em: 23 ago. 2018.

FURUKAWA, H. et al. The Chemistry and Applications of Metal-Organic Frameworks. **Science**, [s.l.], v. 341, n. 6149, p.1230444-1230444, 30 ago. 2013. American Association for the Advancement of Science (AAAS). Disponível em: <<http://science.sciencemag.org/content/341/6149/1230444>>. Acesso em: 23 ago. 2018.

RAMOS, André Luis Dantas; TANASE, Stefania; ROTHENBERG, Gadi. Redes metalorgânicas e suas aplicações em catálise. **Química Nova**, [s.l.], v. 37, n. 1, p.123-133, 2014. FapUNIFESP (SciELO). Disponível em: <[https://pure.uva.nl/ws/files/2466995/157684\\_Redes\\_metalorg\\_nicas.pdf](https://pure.uva.nl/ws/files/2466995/157684_Redes_metalorg_nicas.pdf)>. Acesso em: 23 ago. 2018.

JAMES, Stuart L.. Metal-organic frameworks. **The Royal Society Of Chemistry**. [s.l.], p. 276-345. 27 maio 2003. Disponível em: <<http://pubs.rsc.org/en/content/articlepdf/2003/cs/b200393g>>. Acesso em: 23 ago. 2018.

ANBIA, Mansoor; HOSEINI, Vahid; SHEYKHI, Sara. Sorption of methane, hydrogen and carbon dioxide on metal-organic framework, iron terephthalate (MOF-235). **Journal Of Industrial And Engineering Chemistry**, [s.l.], v. 18, n. 3, p.1149-1152, maio 2012. Disponível em: <<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1226086X12000196?via%3Dihub>>. Acesso em: 23 ago. 2018.

HAQUE, Enamul; JUN, Jong Won; JHUNG, SungHwa. Adsorption and removal of methyl orange and methylene blue from aqueous solution with a metal-organic framework material, iron terephthalate (MOF-235). **Journal Of Hazardous Materials**, [s.l.], v. 185, n. 1, p.507-511, set. 2010. Disponível em: <<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0304389410011945?via%3Dihub>>. Acesso em: 23 ago. 2018.

SUDIK, Andrea C.; CÔTÉ, Adrien P.; YAGHI, Omar M.. Metal-Organic Frameworks Based on Trigonal Prismatic Building Blocks and the New "acs" Topology. **Inorganic Chemistry**, [s.l.], v. 44, n. 9, p.2998-3000, maio 2005. American Chemical Society (ACS). Disponível em: <<https://pubs.acs.org/doi/pdf/10.1021/ic050064g>>. Acesso em: 24 ago. 2018.



LE, Thuan D. et al. 1,5-Benzodiazepine synthesis via cyclocondensation of 1,2-diamines with ketones using iron-based metal-organic framework MOF-235 as an efficient heterogeneous catalyst. **Journal Of Catalysis**, [s.l.], v. 333, p.94-101, oct. 2015. Disponível em: <<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0021951715003541?via%3DiHub>>. Acesso em: 24 ago. 2018.

#### AGRADECIMENTOS

A Universidade Tecnológica Federal do Paraná (UTFPR) pela disponibilidade dos equipamentos e do espaço utilizados.