

## Síntese de estruturas metal orgânicas usando ligantes carboxilados

## Synthesis of metal organics frameworks using carboxylated linkers

### RESUMO

Compostos metal orgânicos porosos são estruturas híbridas orgânico-inorgânicas nas quais íons metálicos ligam-se entre si por meio de moléculas orgânicas multidentadas. Esta classe de materiais porosos foi denominada de *Metal Organic Frameworks* (MOFs). As MOFs apresentam rotas sintéticas de fácil aplicação em processos industriais como a purificação de gás natural, devido condições amenas de sínteses como baixa temperatura e pressão, e o uso de solventes disponíveis comercialmente. Os materiais sintetizados neste projeto foram obtidos utilizando centros metálicos como cobre, ferro e zinco, e ligantes orgânicos carboxilados como ácido tereftálico, ácido trimésico e ainda, o ligante nitrogenado imidazol. A metodologia de síntese aplicada se mostrou eficiente, produzindo estruturas cristalinas, confirmadas por difração de raios X.

**PALAVRAS-CHAVE:** Compostos metal orgânicos. Difração de raios X. Gás Natural.

### ABSTRACT

Porous metal organic frameworks are hybrid organic-inorganic structures in which metal ions bond together through multidentified organic molecules. This class of porous materials was called Metal Organic Frameworks (MOFs). MOFs have synthetic routes that are easy to apply in industrial processes such as the purification of natural gas, due to mild synthesis conditions such as low temperature and pressure, and the use of commercially available solvents. The materials synthesized in this project were obtained using metallic centers such as copper, iron and zinc, and organic carboxylated linkers such as terephthalic acid, trimethic acid and also, the nitrogenous ligand imidazole. The applied synthesis methodology proved to be efficient, producing crystalline structures, confirmed by X-ray diffraction.

**KEYWORDS:** Metal organic framework. Natural gas. X-ray diffraction.

Donizeti Leonardo Mancini Tolari  
[donizetileonardo3@gmail.com](mailto:donizetileonardo3@gmail.com)  
Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Apucarana, Paraná, Brasil

Murilo Pereira Moisés  
[murilomoises@utfpr.edu.br](mailto:murilomoises@utfpr.edu.br)  
Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Apucarana, Paraná, Brasil

**Recebido:** 19 ago. 2020.

**Aprovado:** 01 out. 2020.

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



## INTRODUÇÃO

A evolução da humanidade está atrelada ao desenvolvimento e aperfeiçoamento de materiais utilizados no trabalho. A descrição de propriedades estruturais e de processamento de materiais é responsabilidade da ciência dos materiais, quando alinhada a engenharia trabalham para a transformação de materiais em produtos necessários e desejados pela sociedade (SMITH, 2013, p.452).

O desenvolvimento de ferramentas para observação e meios de manipular em escala molecular os materiais foi instigante para todos os campos da ciência. O fato de os materiais apresentarem as mais variadas propriedades (óptica, elétrica, física e química) despertou o campo da nanociência (DEVADASU, 2013, p.1688). Materiais com grande área específica exibem alto potencial de aplicação em diversas áreas, como adsorção e catálise heterogênea e liberação controlada de moléculas ativas (HOFFMANN, 2006, p.3218).

Os materiais porosos são classificados de acordo com o tamanho de poro, de acordo com a classificação da IUPAC (*International Union of Pure and Applied Chemistry*) os materiais chamados de microporosos possuem um diâmetro de até 2 nm, mesoporosos com poros de 2 a 50 nm e os materiais macroporosos são aqueles com poros de diâmetro superior a 50 nm (MCCUSKER, 2001, p.382).

Uma extensa classe de materiais microporosos cristalinos de alta porosidade são conhecidos como polímeros de coordenação. Estes foram primeiramente introduzidos por Wells em 1954 como estruturas cristalinas inorgânicas nas quais os íons metálicos ligavam-se entre eles através de moléculas orgânicas multidentadas. Tais estruturas receberam pouca atenção até meados da década de 90, quando em 1995 o grupo de Yaghi criaram o termo “*metal-organic framework*” (MOFs) (RAMOS, 2014, p.124).

Este campo da ciência fornece aos pesquisadores da área de química, oportunidades de expressão criativa na formulação de novas estruturas. A natureza multifuncional faz com que as MOFs estimulem aplicações industriais inovadoras em uma grande gama de campos tecnologicamente importantes (XUAN, 2012, p.1678).

A síntese destas estruturas, além de possuir uma abordagem atraente já que permite reações em temperatura ambiente, acontece através da montagem de íons metálicos com ligantes mono, bi, tridentados (EDDAOUDI, 2001, p.320).

Os mais variados mecanismos de síntese são propostos na literatura como difusão lenta (PINTO, 2012), hidro/solvotérmica (DANG, 2016), mecanoquímica, eletroquímica (VILELA, 2009), refluxo sob pressão ambiente (SCHLESINGER, 2010), e montagem camada por camada (ABBASI, 2011). As abordagens utilizadas nas sínteses são a hidro/solvotérmica e a de refluxo sob pressão ambiente. O método hidro/solvotérmico também utiliza de um solvente, porém trabalha em temperaturas mais elevadas e com um tempo maior de reação enquanto o método de refluxo sob pressão ambiente é uma alternativa que oferece uma maior pureza dos produtos e um tempo menor de reação.

Com a estrutura sintetizada um desafio enfrentado é evitar um colapso da estrutura devido a troca ou saída da molécula intraestrutural. Para que seja evitado o problema e uma estrutura rígida seja formada, são utilizados ligantes

multidentados como os carboxilatos, tais ligantes permitem tal formação devido a agregação dos íons metálicos em *clusters* M-O-C (EDDAOUDI, 2001, p.320).

A ultra porosidade (até 90% do volume livre), enorme capacidade de área específica (podendo alcançar acima de 6000 m<sup>2</sup>/g) e um grau de variabilidade extraordinário para os componentes orgânicos e inorgânicos de sua estrutura colocaram as MOFs em um grande destaque para os mais diversos estudos (ZHOU, 2012, p.673).

Com a energia fóssil dominando o mercado energético atual, o elevado consumo e a degradação ambiental são problema enfrentados atualmente no meio industrial, porém dentre os fósseis disponíveis o gás natural é alternativamente preferível por ser abundante e ecológico frente a gasolina e o diesel (LI, 2016, p.9777).

Por mais que seja viável a alternativa de utilização do gás natural o processo de destilação criogênica para a separação de hidrocarbonetos leves utilizado consome muita energia e também exige condições extremas de trabalho (alta pressão e/ou baixa temperatura), frente a isto, as MOFs tem sido alvo de intensos estudos para aplicações no armazenamento e separação de gases como um adsorvente sólido para a separação de hidrocarbonetos leves (LI, 2016, p.9778).

## MATERIAIS E MÉTODOS

Foram sintetizados seis materiais, nestes ocorreu a variação quanto o centro metálico utilizado e o ligante para a formação da estrutura. O material 1 foi sintetizado pela metodologia solvotermal e os demais seguiram a rota de síntese utilizando o sistema de refluxo a pressão ambiente.

A síntese de MOF utilizando zinco como centro metálico e imidazol como ligante por metodologia solvotérmica é a responsável pela produção do material 1. As MOFs que apresentam o ligante orgânico imidazol pertencem à classe de ZIFs (Zeolitic Imidazole Frameworks) e de acordo com o metal e a metodologia de síntese esta é classificada, neste caso o material sintetizado chamado de ZIF-10.

Seguindo a metodologia descrita por Park (2006), em um frasco reagente boro graduado com tampa rosca adicionou-se 150 mL de N,N-dimetilformamida (DMF), imidazol (C<sub>3</sub>H<sub>4</sub>N<sub>2</sub>, 0,24 mol, 16,16 g) e nitrato de zinco hexahidratado (Zn(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>.6H<sub>2</sub>O, 0,02 mol, 4,9 g). O frasco contendo o meio reacional foi mantido em estufa (85 °C) durante 48 horas. O material obtido foi lavado com 20 mL de DMF e imerso em 50 mL de diclorometano (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>) por 48 horas, após este período foi filtrado e seco em dessecador sob vácuo.

Os demais materiais foram sintetizados utilizando um sistema de refluxo a pressão ambiente, essa rota alternativa de síntese é relatada em diversos trabalhos como o relatado por Schlesinger (2010). A vantagem da utilização de uma rota alternativa a hidro/solvo termal são condições mais amenas como temperatura e pressão mais baixas e também um tempo menor de síntese.

Adotando uma metodologia de síntese em sistema de refluxo a pressão ambiente adaptado de Seo (2012) em um balão de fundo redondo contendo 50 mL de DMF adicionou-se o sal hidratado do centro metálico e o ligante carboxilado em uma razão molar de 1:1. O balão foi submetido à agitação em chapa de

aquecimento com agitador magnético com aquecimento constante (100 °C) acoplado a um sistema de refluxo. O meio reacional foi mantido em aquecimento nos períodos de 6 e 24 horas a fim de comparação entre os tempos de reação.

O material 2 é uma MOF que adota o ferro como um centro metálico e ácido trimésico como ligante carboxilado, relatado na literatura como MIL-100 (Fe). Para a síntese do material no balão contendo DMF adicionou-se 0,025 mol (6,97 g) de cloreto de ferro (III) hexahidratado ( $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ) e 0,025 mol (5,53 g) de ácido trimésico (1,3,5- $\text{H}_3\text{BTC}$ ) seguindo a metodologia de refluxo.

A MOF determinada como material 3 também utiliza o ferro como centro metálico, porém o ligante carboxilado é o ácido tereftálico, na literatura esse material é chamado de MIL-101 (Fe). A síntese foi realizada com a adição de 0,025 mol (6,97 g) de cloreto de ferro (III) hexahidratado ( $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ) e 0,025 mol (4,15 g) de ácido tereftálico ( $\text{C}_6\text{H}_4(\text{COOH})_2$ ) no balão contendo DMF que foi submetido ao refluxo.

O material 4 é composto pelo centro metálico de zinco e o ligante é o ácido trimésico sendo chamado de MOF-5. Sintetizado também por refluxo, em um balão contendo DMF foram adicionados 0,025 mol (7,7 g) de nitrato de zinco hexahidratado ( $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ) e 0,025 mol (5,53 g) de ácido trimésico (1,3,5- $\text{H}_3\text{BTC}$ ).

O quinto material é formado pelo centro metálico de cobre e o ligante carboxilado ácido tereftálico, o material 5 é descrito em diversos trabalhos como Cu-BDC. No balão de síntese adicionou-se 0,025 mol (6,1 g) de nitrato de cobre trihidratado ( $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ ) e 0,025 mol (4,15 g) do ligante ácido tereftálico ( $\text{C}_6\text{H}_4(\text{COOH})_2$ ).

A formação do sexto material é pelo centro metálico de cobre, assim como o material 5, porém o ligante carboxilado é o ácido trimésico. Este material 6 é nomeado na literatura como HKUST-1. Para a síntese por refluxo, no balão contendo DMF foi adicionado 0,025 mol (6,1 g) de nitrato de cobre trihidratado ( $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ ) e 0,025 mol (5,53 g) de ácido trimésico (1,3,5- $\text{H}_3\text{BTC}$ ).

Após os períodos de síntese de 6 e 24 horas, o balão foi resfriado até a temperatura ambiente, sendo o material obtido filtrado e posteriormente lavado com 20 mL de DMF, e imerso em diclorometano por 48 horas. Filtrou-se o material e este foi seco em dessecador sob vácuo.

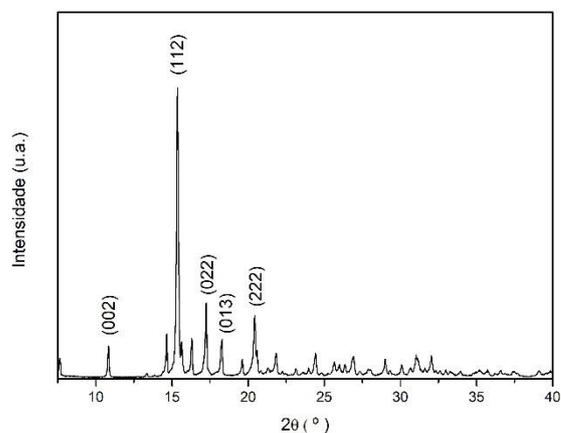
Os materiais sintetizados fora caracterizados em Difratorômetro de raios X (DRX) de pó D2 PHASER da BRUKER filtro de níquel – ânodo de cobre – potência 1,1 (kVA), com  $2\theta$  de 2° a 30°, e incremento angular em 1 grau/segundo.

## RESULTADOS E DISCUSSÃO

A caracterização da estrutura cristalina dos materiais sintetizados foi realizada por DRX, vide resultado do material 1 na Figura 1. Pelo difratograma é possível observar a cristalinidade da amostra de material 1, essa cristalinidade é confirmada pelos sinais de difração, devidamente indicados com seus respectivos índices de Miller, apresentados no intervalo de  $2\theta$  igual a 10° à 20°, conforme apresentando por Chappanda (2018). Quando comparado também ao trabalho de

Park (2006) que descreve a metodologia de síntese utilizada os resultados de cristalinidade do material são favoráveis.

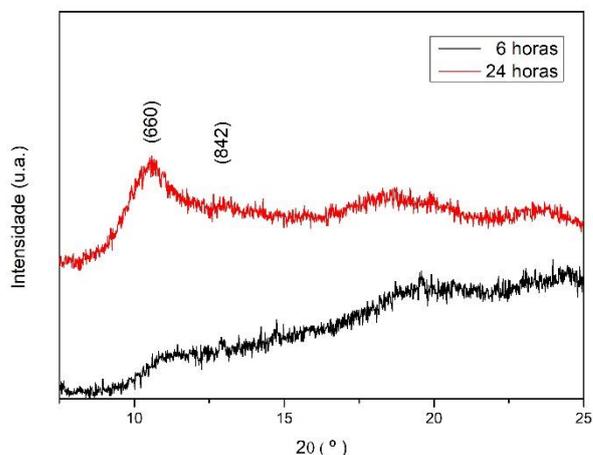
Figura 1 – DRX de Material 1 (ZIF-10).



Fonte: Autor (2020).

Na Figura 2 observa-se o resultado das análises de DRX para as amostras sintetizadas durante o período de 6 e 24 horas.

Figura 2 – DRX de Material 2 (MIL-100 (Fe)).



Fonte: Autor (2020).

Pelos difratogramas apresentados foi observado pouca cristalinidade das duas amostras. Para amostra de 24 horas é possível observar um pequeno indicativo do MIL-100(Fe) em 2θ igual a 10° e 15°, conforme trabalho de Simon (2019) o que não está bem definido para a amostra de 6 horas.

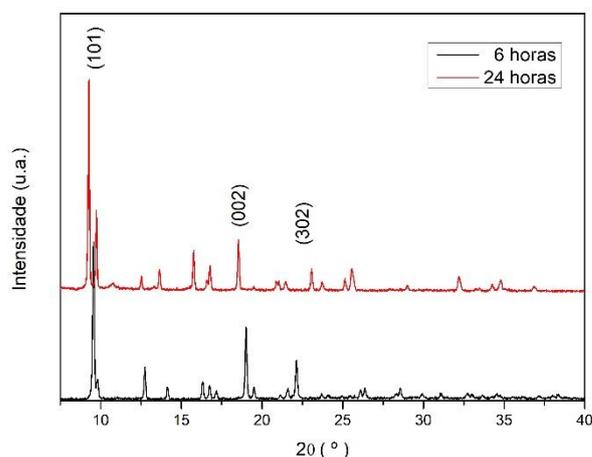
A síntese se mostrou mais eficiente quando realizada no período de 24 horas por reportar uma maior cristalinidade, análises de DRX para amostras sintetizadas. Frente a metodologias alternativas como realizada por Peng (2017) com uma temperatura alta (150 °C) e sem agitação e, a realizada por Guesh (2017) que

contava com agitação porém em temperatura ambiente, ambas metodologias hidrotermais com um tempo de reação de 24 horas que apresentam um difratograma semelhante ao obtido, com o destaque em  $2\theta$  igual a  $10^\circ$ .

O material 3, a MOF MIL-101 (Fe) apresentou uma maior cristalinidade quando comparada com o material 2. A análise de DRX para o material 3 é mostrado na Figura 3.

A formação da estrutura cristalina do material 3 é observada quando comparada com o trabalho de Nguyen (2019) apresentando picos em  $2\theta$  próximo a  $10^\circ$  e  $20^\circ$ . A metodologia de síntese em sistema de refluxo a pressão ambiente aplicada neste trabalho apresenta um difratograma com os mesmos sinais de cristalinidade do que sínteses utilizando uma rota solvotermal como as apresentadas nos trabalhos de Xie (2017) e Wang (2018).

Figura 3 – DRX de Material 3 (MIL-101 (Fe)).

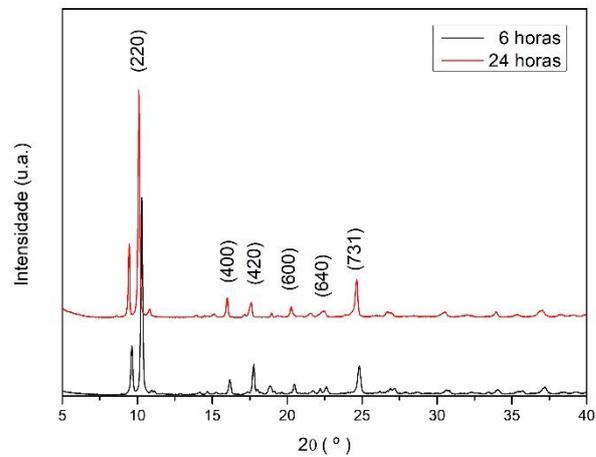


Fonte: Autor (2020).

O quarto material, MOF-5 apresentou uma formação da estrutura cristalina correspondente ao material sintetizado, a confirmação é dada com a avaliação do trabalho de Wang (2017). O DRX do material quatro é apresentado na Figura 4.

As metodologias solvotermiais apresentadas para o material 4 tem um tempo de reação grande conforme o descrito por Zheng (2014) atingindo um tempo de 96 horas. Porém de acordo com Tirmizi (2018) a síntese é realizada com um total de apenas 30 minutos, porém a rota abordada é bem complexa frente as adotadas atualmente.

Figura 4 – DRX de Material 4 (MOF-5).

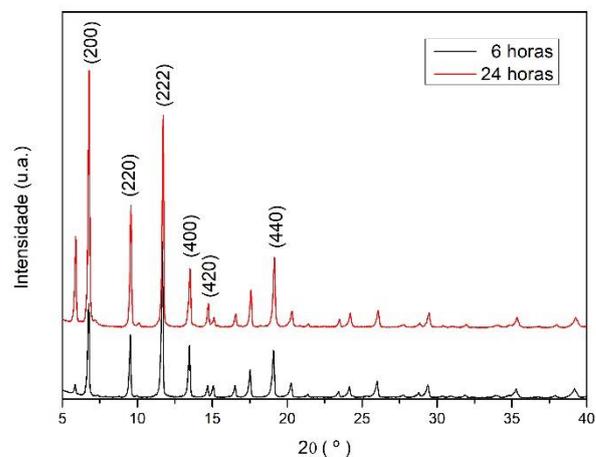


Fonte: Autor (2020).

O material 5, chamado de Cu-BTC apresentou uma boa cristalinidade, como mostrado pelo difratograma presente na Figura 5, essa cristalinidade pode ser confirmada em comparação com o trabalho de Kaur (2019) que apresenta uma metodologia hidrotermal. Em relação a uma metodologia solvotermal apresentada por Abbasi (2011).

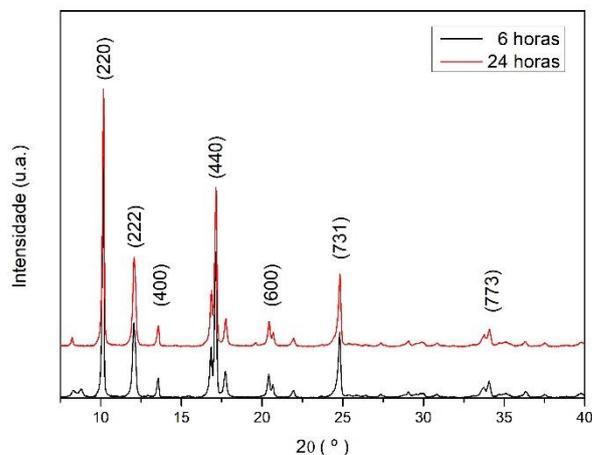
O sexto material, apresentado como HKUST-1, mostrou cristalinidade assim como o material 5, que também possui o centro metálico de cobre. Quando comparada com trabalhos da literatura como o de Pinto (2012) e de Schlesinger (2010) que utilizando rotas alternativas por uma metodologia solvotermal a cristalinidade do material obtido pode ser confirmada.

Figura 5 – DRX de Material 5 (Cu-BDC).



Fonte: Autor (2020).

Figura 6 – DRX de Material 6 (HKUST-1).



Fonte: Autor (2020).

Para uma caracterização mais precisa são necessárias caracterizações complementares, como espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier (FTIR), bem como análises para a confirmação da aplicação do material na adsorção de gases, verificando eficiência do mesmo na purificação de gás natural e possível aplicação industrial.

Devido ao cenário atual fora da normalidade causado pelo Covid-19 as análises de FTIR assim como os ensaios de adsorção não foram realizados, com a pausa das atividades os testes foram postergados até que seja seguro o retorno às instituições de ensino, desta maneira serão realizados posteriormente.

## CONCLUSÕES

As sínteses de estrutura metal orgânicas realizadas utilizando um centro metálico proveniente de um sal hidratado e, ligantes carboxilados foram eficientes quando aplicada a metodologia de sistema de refluxo a pressão ambiente, isso é confirmado quando comparados os difratogramas obtidos com os de materiais provenientes de metodologias de síntese alternativas.

Por meio de análises de difratometria de raios X a estrutura cristalina dos materiais foi confirmada, porém outras caracterizações são necessárias para garantia de que a estrutura foi consolidada, assim como os ensaios de adsorção de gases para análise de aplicabilidade, entretanto devido ao cenário atual da pandemia não foi possível a realização da mesma.

## AGRADECIMENTOS

O presente trabalho foi realizado com o apoio do Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico CNPq – Brasil. Os autores gostariam de agradecer ao Laboratório Multiusuário do Campus Londrina da Universidade Tecnológica Federal do Paraná pelas análises realizadas. Também agradecemos ao Núcleo de Inovação Industrial do Campus Apucarana.

## REFERÊNCIAS

ABBASI, A. R.; AKHBARI, K.; MORSALI, A., Dense coating of surface mounted CuBTC Metal-Organic Framework nanostructures on silk fibers, prepared by layer-by-layer method under ultrasound irradiation with antibacterial activity. **Ultrasonics Sonochemistry**, p. 846-852, 2011.

CHAPPANDA, Karumbaiah N. et al. A Comparative Study of Interdigitated Electrode and Quartz Crystal Microbalance Transduction Techniques for Metal-Organic Framework-Based Acetone Sensors. **Sensors**, v. 18, n. 11, p. 3898, 2018.

DANG, G. H.; LAM, H. Q.; NGUYEN, A. T.; LE, D. T.; TRUONG, T.; PHAN, N. T. S., Synthesis of indolizines through aldehyde-amine-alkyne couplings using metalorganic framework Cu-MOF-74 as an efficient heterogeneous catalyst. **Journal of Catalysis**, 2016.

DEVADASU, Venkat Ratnam; BHARDWAJ, Vivekanand; KUMAR, MNV Ravi. Can controversial nanotechnology promise drug delivery?. **Chemical reviews**, v. 113, n. 3, p. 1686-1735, 2013.

EDDAOUDI, Mohamed et al. Modular chemistry: secondary building units as a basis for the design of highly porous and robust metal-organic carboxylate frameworks. **Accounts of Chemical Research**, v. 34, n. 4, p. 319-330, 2001.

GUESH, Kiros et al. Sustainable preparation of MIL-100 (Fe) and its photocatalytic behavior in the degradation of methyl orange in water. **Crystal Growth & Design**, v. 17, n. 4, p. 1806-1813, 2017.

HOFFMANN, Frank et al. Silica-based mesoporous organic-inorganic hybrid materials. **Angewandte Chemie International Edition**, v. 45, n. 20, p. 3216-3251, 2006.

KAUR, Ramanpreet et al. Metal organic framework (MOF) porous octahedral nanocrystals of Cu-BTC: Synthesis, properties and enhanced adsorption properties. **Materials Research Bulletin**, v. 109, p. 124-133, 2019.

LI, Lan et al. Water-stable anionic metal-organic framework for highly selective separation of methane from natural gas and pyrolysis gas. **ACS applied materials & interfaces**, v. 8, n. 15, p. 9777-9781, 2016.

MCCUSKER, L. B.; LIEBAU, F.; ENGELHARDT, G. Nomenclature of structural and compositional characteristics of ordered microporous and mesoporous materials

with inorganic hosts (IUPAC Recommendations 2001). **Pure and Applied Chemistry**, v. 73, n. 2, p. 381-394, 2001.

NGUYEN, Duyen Thi Cam et al. Metal-organic framework MIL-53 (Fe) as an adsorbent for ibuprofen drug removal from aqueous solutions: response surface modeling and optimization. **Journal of Chemistry**, v. 2019, 2019.

PARK, Kyo Sung et al. Exceptional chemical and thermal stability of zeolitic imidazolate frameworks. **Proceedings of the National Academy of Sciences**, v. 103, n. 27, p. 10186-10191, 2006.

PENG, Ling et al. Oxidation of benzyl alcohol over metal organic frameworks M-BTC (M= Co, Cu, Fe). **New Journal of Chemistry**, v. 41, n. 8, p. 2891-2894, 2017.

PINTO, M. S.; SIERRA-AVILA, C. A.; HINESTROZA, J. P., In situ synthesis of a CuBTC metal-organic framework (MOF 199) onto cellulosic fibrous substrates: cotton. **Springer Science and Business Media**, 2012.

RAMIREZ, Joseph R. et al. Reproducible synthesis and high porosity of mer-Zn (Im)<sub>2</sub> (ZIF-10): exploitation of an apparent double-eight ring template. **Journal of the American Chemical Society**, v. 138, n. 37, p. 12017-12020, 2016.

RAMOS, André Luis Dantas; TANASE, Stefania; ROTHENBERG, Gadi. Metal-organic frameworks and their applications in catalysis. **Química Nova**, v. 37, n. 1, p. 123-133, 2014.

SCHLESINGER, Maik et al. Evaluation of synthetic methods for microporous metal-organic frameworks exemplified by the competitive formation of [Cu<sub>2</sub>(btc)<sub>3</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>3</sub>] and [Cu<sub>2</sub>(btc)(OH)(H<sub>2</sub>O)]. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 132, n. 1-2, p. 121-127, 2010.

SEO, You-Kyong et al. Large scale fluorine-free synthesis of hierarchically porous iron (III) trimesate MIL-100 (Fe) with a zeolite MTN topology. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 157, p. 137-145, 2012.

SIMON, Meta A. et al. Hydrothermal synthesis of HF-free MIL-100 (Fe) for isoniazid-drug delivery. **Scientific reports**, v. 9, n. 1, p. 1-11, 2019.

SMITH, William F.; HASHEMI, Javad. **Fundamentos de engenharia e ciência dos materiais**. AMGH Editora, 2013.

TIRMIZI, Syed Ahmad et al. Synthesis of highly stable MOF-5@ MWCNTs nanocomposite with improved hydrophobic properties. **Arabian Journal of Chemistry**, v. 11, n. 1, p. 26-33, 2018.

VILELA, S. M. F., Síntese e Caracterização de Polímeros de Coordenação com Lantanídeos. 2009. Dissertação de Mestrado, Universidade de Trás-os-Montes e Alto Douro, 2009.

WANG, Xuemei et al. A zinc (II) benzenetricarboxylate metal organic framework with unusual adsorption properties, and its application to the preconcentration of pesticides. **Microchimica Acta**, v. 184, n. 10, p. 3681-3687, 2017.

WANG, Yu; GUO, Weilin; LI, Xianghui. Activation of persulfates by ferrocene–MIL-101 (Fe) heterogeneous catalyst for degradation of bisphenol A. **RSC advances**, v. 8, n. 64, p. 36477-36483, 2018.

XIE, Qiying et al. Effective adsorption and removal of phosphate from aqueous solutions and eutrophic water by Fe-based MOFs of MIL-101. **Scientific reports**, v. 7, n. 1, p. 1-15, 2017.

XUAN, Weimin et al. Mesoporous metal–organic framework materials. **Chemical Society Reviews**, v. 41, n. 5, p. 1677-1695, 2012.

ZHENG, Chunman et al. Microstructural study of the formation mechanism of metal–organic framework MOF-5. **CrystEngComm**, v. 16, n. 6, p. 1064-1070, 2014.

ZHOU, Hong-Cai; LONG, Jeffrey R.; YAGHI, Omar M. Introduction to metal–organic frameworks. 2012.