

# Síntesis de Metal Organic Frameworks para Aplicaciones Tecnológicas

Área temática: Innovación y Gestión de Productos

Ing. Pablo Gauna\*, Dr. Manuela Kim, Dr. Ismael Fábregas, Dr. Eugenio Otal.

*Facultad Regional Santa Cruz, Universidad Tecnológica Nacional.  
Av. Inmigrantes 555 Río Gallegos Santa Cruz, Argentina. pablogauna@gmail.com*

## RESUMEN

Metal Organic Framework (MOF) es el término que recibe una familia de sólidos híbridos capaces de formar estructuras en una, dos o tres dimensiones. Su característica principal es la de poseer alta área específica superficial ( $>1000 \text{ m}^2/\text{g}$ ) con una gran estabilidad química y térmica.

Entre las aplicaciones más destacadas de estos materiales, se pueden nombrar: purificación, separación y almacenamiento de gases y catálisis de reacciones heterogéneas, entre otras.

Los MOFs cuentan con grandes ventajas respecto de otros materiales porosos como la zeolita o el carbón activado: dada la enorme cantidad de combinaciones posibles entre los diferentes ligandos orgánicos y metales, pueden obtenerse MOFs con las propiedades específicas que se deseen. Es posible también sintetizarlos a temperatura ambiente y con métodos ecológicamente sustentables en los que se reemplaza el uso de solventes orgánicos por reacciones en fase sólida o asistidas por líquidos inocuos (síntesis mecanoquímicas).

En este trabajo se describen los experimentos realizados para la síntesis del MOF-199 mediante el método mecanoquímico; se discuten los resultados comparando las características del mismo compuesto obtenido por vía solvotérmica, y se realiza el estudio comparativo de los costos de producción.

**Palabras Clave:** MOF, metal- organic framework, aplicaciones, síntesis.

## ABSTRACT

The term Metal Organic Framework (MOF) represent a large numbers of hybrid solids with capacity to form structures in one, two or three dimensions. Their main property is the high specific surface area ( $>1000 \text{ m}^2/\text{g}$ ), with a great thermal and chemical stability.

MOFs are considered promising porous materials, given their large number of applications in many different fields: purification, separation and storage of gases and heterogeneous catalysis.

MOFs have several advantages compared to other porous material as zeolites or activated coal: given the big number of combination between metals and organic linkers, it is possible to create "customized" MOFs, according to a set of desired specifications. It is also possible to synthesize them at room temperature, and with ecological methods in which the use of solvents is replaced by a solid- phase reaction, or assisted by a minimum quantity of a harmless liquid (mecanochemical synthesis).

In this paper, we report experiments for MOF-199 synthesis by mecanochemical method; the results are discussed compared to characteristics of solvothermal synthesis method. A study for production costs is also reported.

## 1. INTRODUCCIÓN

Durante las últimas décadas, el área de los sólidos porosos se ha convertido en una de las más intensamente investigada por físicos, químicos y especialistas en materiales. Este gran interés se debe a que se han encontrado un importante número de aplicaciones para estos sólidos en diferentes campos: separación, purificación y almacenaje de gases, así como también en el campo de la catálisis heterogénea. Una nueva clase de sólidos conocida como Metal Organic Frameworks (MOFs), emergió hace aproximadamente dos décadas.

Los MOFs pueden definirse como moléculas híbridas sintetizadas a partir de iones metálicos y ligandos orgánicos que forman estructuras en una, dos y tres dimensiones, y que cuentan con una alta porosidad y gran estabilidad química y térmica.

Hasta mediados de la década del '90, solamente dos tipos de materiales porosos eran ampliamente usados en la industria: la zeolita y el carbón activado. De hecho, la mayor parte de la economía global utiliza zeolitas en sus procesos productivos: se estima una producción mundial anual de 4 millones de toneladas de este producto, lo cual representan unos 3 mil millones de dólares para este mercado. Estas cifras dan cuenta de la importancia de los materiales porosos en la vida diaria. [1]

El término MOF es general y se refiere a una gran familia de estos compuestos híbridos (Figura 1); en este trabajo se reportan los resultados sobre la síntesis y caracterización del MOF-199, también conocido como HKUST-1 o Cu-BTC.

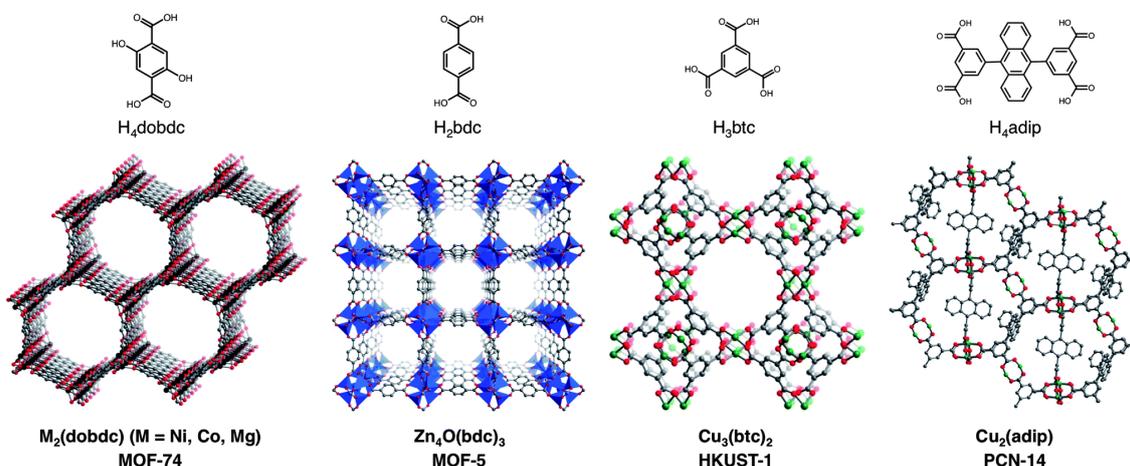


Figura 1: Estructuras cristalinas y ligandos orgánicos para 6 tipos distintos de MOF:  $M_2-dobdc$  ( $M=Ni, Co, Mg$ ;  $dobdc^4 = 2,5$ -dihidroxi-1,4-benzenodicarboxilato),  $Zn_4O(bdc)_3$  ( $bdc^2 = 1,4$ -benzenodicarboxilato),  $Cu_3(btc)_2$  ( $btc^3 = 1,3,5$  benzenotricarboxilato),  $Cu_2(adip)$  ( $adip^4 = 5,5'$ -(9,10-antracenedil)di-isoftalato). Las esferas verdes, grises y rojas representan átomos de Cu, C y O respectivamente. Se omiten átomos de H. Las esferas negras representan átomos Ni, Co o Mg y el tetraedro azul, átomos de Zn. [2]

### 1.1 Aplicaciones de MOFs

Dada la gran cantidad de combinaciones que se pueden realizar entre metales y ligandos orgánicos, es posible “diseñar” MOFs con características específicas. Estos compuestos se diseñan de modo tal de obtener cierto tamaño de poro para retener selectivamente una molécula determinada.

Un campo de aplicación de estos sólidos es el de la remoción de trazas de distintos compuestos en gases. Un ejemplo de esto, es la remoción de tetrahidrotiopenteno (THT, odorizante) de gas natural. En este caso se demostró que es posible bajar su concentración de 15 a 1 ppm utilizando un MOF sintetizado a partir de cobre y ácido trimésico. [3]

Se utilizan MOFs en procesos de separación: en estos, la mezcla gaseosa normalmente consiste en componentes cuya concentración es similar. Esto es lo que lo diferencia conceptualmente del proceso de purificación. Ejemplos de este proceso es la separación con MOFs de las mezclas oxígeno-nitrógeno, nitrógeno-metano, kriptón-xenón. [3]

Otro uso importante de estos materiales, es su capacidad de adsorción de gases ya que, un gas adsorbido sobre un sólido puede ser almacenado a menor presión que en un tanque sin

adsorbente. Esto posibilita el almacenaje de gases a menor presión sin perder densidad de energía. [3]

Para reemplazar el uso de solventes en la síntesis solvotérmica, se seleccionó el método mecanoquímico.

La síntesis mecanoquímica puede definirse como la reacción química llevada a cabo gracias a fuerzas mecánicas. Esto es, por ejemplo, someter reactivos en estado sólido a un proceso de molienda. De este modo se eliminarían claramente las dificultades relacionadas con la solubilidad, dado que se evita el uso de los solventes.

Sin embargo, el desarrollo de la técnica mecanoquímica, ha conducido a que las reacciones se realicen más eficientemente agregando cantidades catalíticas de un líquido para impartir movilidad a los componentes de la reacción e inducir la reactividad en sistemas inactivos para la reacción en fase completamente seca. La cantidad de líquido agregada es lo suficientemente pequeña para evitar el efecto de las solubilidades relativas de los reactivos y productos. [4]

El presente trabajo se centra en optimizar la síntesis mecanoquímica del MOF-199 y minimizar su costo de producción para reemplazar el método solvotérmico, dado que éste emplea solventes peligrosos, tóxicos y/o volátiles (dimetilformamida, etanol, diclorometano). De este modo se busca lograr una síntesis económica y ecológicamente sustentable.

## 2. MATERIALES Y MÉTODOS

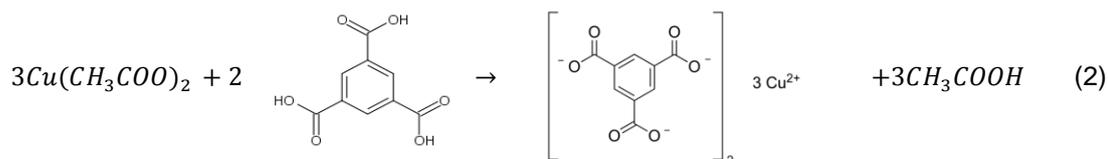
Las muestras obtenidas se caracterizaron mediante la difracción de Rayos X (XRD), utilizando un difractómetro PW 3719 (Philips®), técnica usada para determinar la estructura cristalina del MOF; para la obtención de la isoterma de adsorción y estimación del área superficial (capacidad de adsorción) se utilizó un equipo Autosorb 1 (Quantachrome®).

Se utilizaron como reactivos: acetato de cobre 99%, ácido trimésico 95% (ambos marca Aldrich®) y etanol absoluto Merck® (pro análisis).

Para la síntesis mecanoquímica se utilizó un molino planetario Pulverisette 7 (Fristch®).

### *Síntesis de MOF-199 por método mecanoquímico*

La síntesis mecanoquímica del MOF-199 se realiza según Klimakow et al [6]: los reactivos fueron colocados en un recipiente especial de teflón (reactor) junto con un número variable de bolas de acero (las cuales entregan energía cinética a la mezcla); este recipiente luego fue introducido en un molino automático con el cual se controló la velocidad y el tiempo de molienda. En resumen, las variables planteadas como sensibles para la reacción fueron la cantidad y el diámetro de bolas introducidas en el reactor, la cantidad de reactivo líquido para asistir la reacción, el tiempo y la velocidad de molienda. La reacción ocurrió según la ecuación:



Se diseñaron seis pruebas (según se detalla en la Tabla 1) con las cuales se estudió cómo influirían las distintas variables en el producto final: se cambiaron la cantidad y el diámetro de bolas y se mantuvieron fijas las relaciones estequiométricas de los reactivos y el volumen de etanol utilizado.

En todos los casos, se realizaron dos pasos de mezcla en el molino: el primero, con los reactivos sin etanol a 500 rpm por 30 minutos, y el segundo a 600 rpm por 45 minutos con la adición de etanol.

Luego de esto, se lavó el producto con una mezcla de etanol-agua (proporción 1 a 1) y se eliminó el etanol.

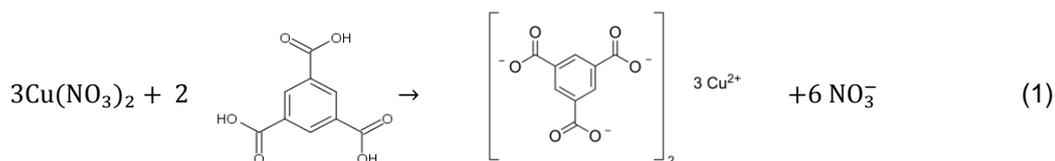
Tabla 1. Condiciones experimentales para la síntesis mecanoquímica

| Test                            | 1     | 2     | 3     | 4     | 5     | 6     |
|---------------------------------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
| <b>Variable</b>                 |       |       |       |       |       |       |
| <b>Masa Acetato Cobre (g)</b>   | 1,148 | 1,148 | 1,148 | 2,87  | 2,87  | 2,87  |
| <b>Masa ácido trimésico (g)</b> | 0,806 | 0,806 | 0,806 | 2,015 | 2,015 | 2,015 |
| <b>Masa total reactivos (g)</b> | 1,954 | 1,954 | 1,954 | 4,885 | 4,885 | 4,885 |
| <b>Diámetro de bolas (mm)</b>   | 4     | 6,4   | 7,9   | 4     | 6,4   | 7,9   |
| <b>Cantidad de bolas</b>        | 16    | 4     | 2     | 16    | 4     | 2     |
| <b>Masa bolas (g)</b>           | 4,08  | 4,188 | 4,078 | 4,08  | 4,188 | 4,078 |
| <b>Volumen etanol (mL)</b>      | 2     | 2     | 2     | 5     | 5     | 5     |

*Síntesis de MOF-199 por método solvotérmico.*

Se realiza la síntesis solvotérmica del MOF-199 de acuerdo a Chui et al [5]. Esto es: se mezclan nitrato de cobre y ácido trimésico en una solución de dimetilformamida, etanol y agua en partes iguales, y se lleva a 160°C por 24 horas. Luego se realizan lavados del producto con dimetilformamida y posteriormente con cloruro de metileno.

La reacción ocurre según:



### 3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Las figuras 2 y 3 muestran los difractogramas para los reactivos y los productos respectivamente, obtenidos por el método mecanoquímico.

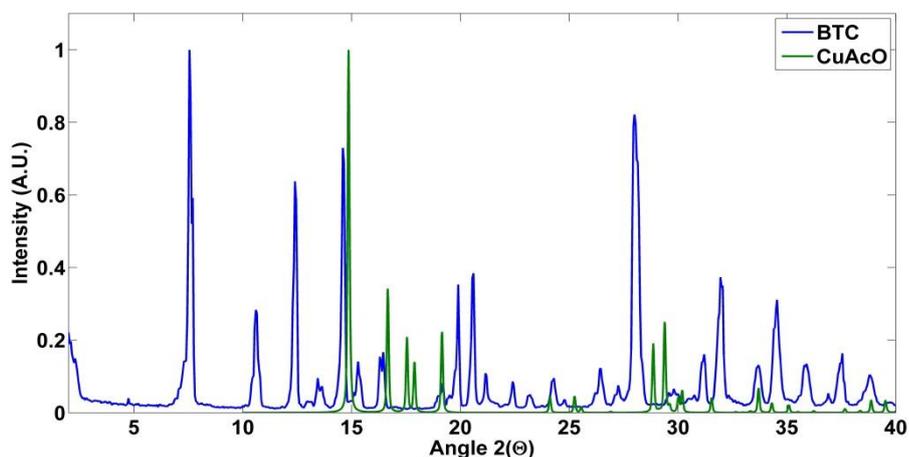


Figura 2. Patrón de difracción de los reactivos: acetato de cobre (CuAcO) y ácido trimésico (BTC).

En el difractograma de la Figura 2, se observan las reflexiones correspondientes al ácido trimésico (azul) y al acetato de cobre (verde).

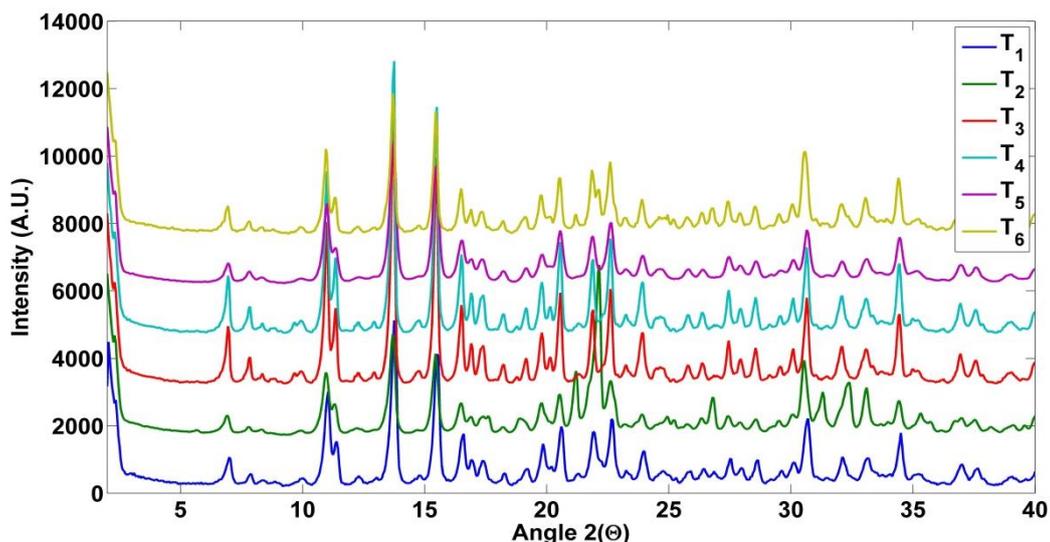


Figura 3. Patrón de difracción de los experimentos realizados según Tabla 1

Analizando los difractogramas de los experimentos realizados, para los test 1, 3, 4 y 6 (T<sub>1</sub>, T<sub>3</sub>, T<sub>4</sub> y T<sub>6</sub> respectivamente), se observaron claramente dos reflexiones, una a 10,6° y otra a 14,8°, que corresponden al ácido trimésico y al acetato de cobre respectivamente. Esto indica que en estas condiciones, los reactivos no se consumieron por completo. Por otro lado, para el test 2 (T<sub>2</sub>) a 17,4°, 35,7°, y 36,7° y 38,2° se observaron la presencia de reflexiones adicionales correspondientes a una fase desconocida. Por ello, se concluyó que el test 5 (T<sub>5</sub>) es el óptimo. Las posiciones de las reflexiones de la muestra T<sub>5</sub> coinciden con aquellas reportadas por Klimakow M. et al [6].

Las mediciones realizadas de las isotermas de BET reportan, para el MOF obtenido mediante la vía solvotérmica, un área superficial de 1500 m<sup>2</sup>/g, mientras que el valor reportado por Chui et al [5], es de 692,2 m<sup>2</sup>/g. Estas diferencias pueden deberse a las distintas condiciones de síntesis (mayor temperatura y ausencia de dimetilformamida en el caso de Chui et al).

Las mediciones realizadas para el MOF obtenido mediante el método mecanoquímico reportan un área superficial de 1216 m<sup>2</sup>/g, mientras que el área reportada por Klimakow et al [6] es de 1713 m<sup>2</sup>/g. El aumento en el área específica puede deberse a la diferente velocidad de molienda: 1500 rpm para el caso de Klimakow et al, contra 650 rpm del presente estudio.

La firma BASF, para el mismo MOF-199 (Basolite C-300®), reporta un área de 1500 m<sup>2</sup>/g. Una discusión más extensa no es posible debido a que BASF utiliza un proceso propietario que no es de acceso público.

Las muestras del MOF-199 obtenidas por síntesis mecanoquímica y solvotérmica fueron observadas por microscopía electrónica de barrido (Figuras 4 y 5).

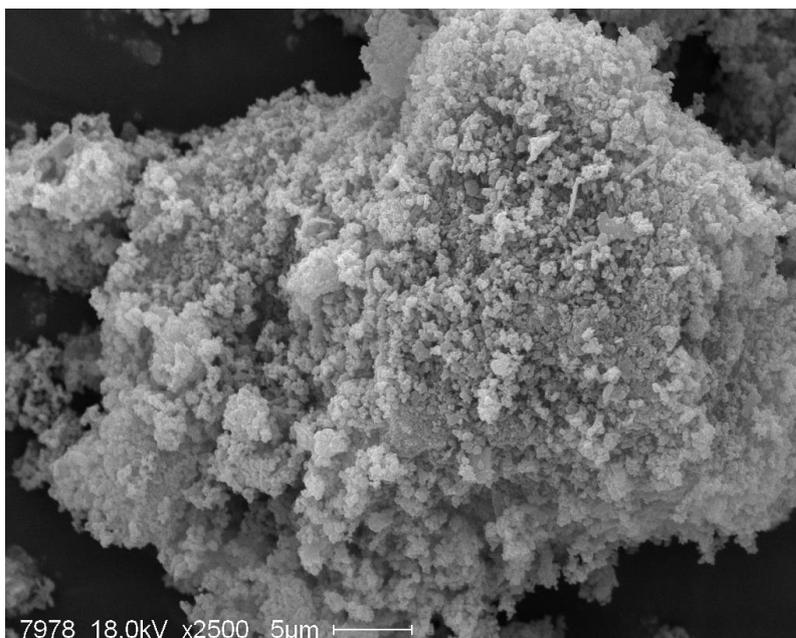


Figura 4. Micrografía SEM del MOF-199 obtenido por mecanoquímica.

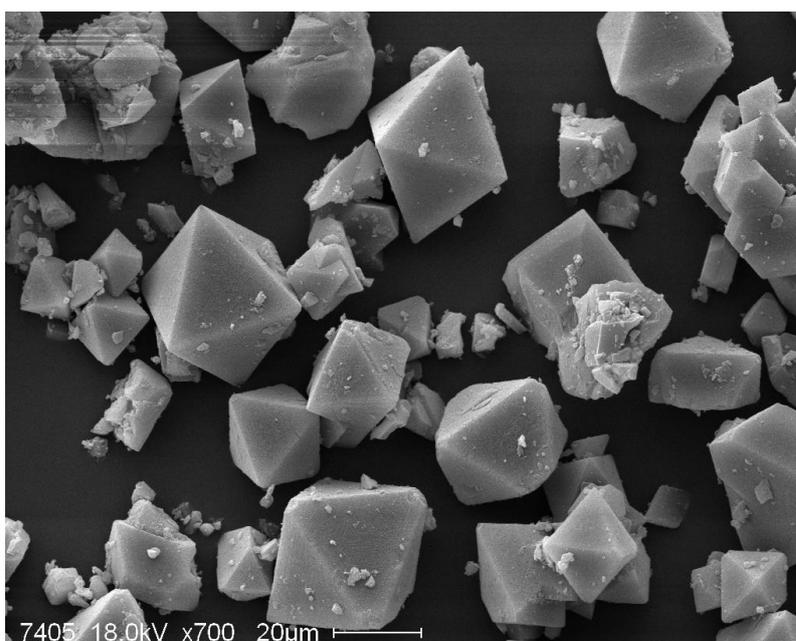


Figura 5. Micrografía SEM del MOF-199 obtenido por síntesis solvotérmica

Comparando las figuras 4 y 5, se puede observar una diferente morfología dependiendo del método de síntesis. Los tamaños de partícula para la síntesis mecanoquímica resultan más pequeños comparados a los de la síntesis solvotérmica. Además se observa una ausencia de la forma definida. Esto puede deberse a que en la síntesis mecanoquímica, el choque de las partículas con las bolas en el reactor, puede impedir la formación de planos cristalinos definidos.

#### 4. COMPARACIÓN DE COSTOS DE PRODUCCIÓN

Para realizar el cálculo del costo de producción del MOF-199 se tomaron como base los costos para sintetizar 500 gramos del producto, con reactivos que pueden adquirirse en el mercado local. Los valores están expresados en pesos argentinos. No se consideró el costo del packaging.

Tabla 2. Costos de síntesis de MOF-199 por método mecanoquímico

|                  |                  |                    |
|------------------|------------------|--------------------|
| <b>Reactivos</b> | Ácido Trimésico  | \$5.173,30         |
|                  | Acetato de Cobre | \$5.561,80         |
|                  | Etanol           | \$260,50           |
| <b>Otros</b>     | Energía          | \$405,10           |
|                  | Mano de obra     | \$170,50           |
| <b>Total</b>     |                  | <b>\$11.571,20</b> |

Tabla 3. Costos de síntesis de MOF-199 por método solvotérmico

|                  |                  |                    |
|------------------|------------------|--------------------|
| <b>Reactivos</b> | Ácido Trimésico  | \$5.173,30         |
|                  | Nitrato de Cobre | \$5.561,80         |
|                  | Dimetilformamida | \$13.440,00        |
|                  | Etanol           | \$12.960,00        |
| <b>Otros</b>     | Energía          | \$658,00           |
|                  | Mano de obra     | \$340,00           |
| <b>Total</b>     |                  | <b>\$38.133,10</b> |

En el mercado local, el costo de 500 g de MOF-199 (Basolite C-300) es de \$177.694,60

#### 5. CONCLUSIONES

El MOF-199 fue sintetizado por dos métodos distintos; sus propiedades fueron medidas y comparadas entre sí, y con los resultados reportados en bibliografía.

De estos análisis se puede concluir que es posible reemplazar el método solvotérmico por el método mecanoquímico de síntesis, ya que las propiedades medidas son prácticamente las mismas según se desprende de la sección 3, siendo este último un método más simple y rápido.

Los costos de producción de 500 gramos de producto con ambos métodos resultan más económicos que el MOF-199 comercial: \$11.571,20 y \$38.133,10, (aunque sin considerar el costo de reciclado y disposición de solventes) contra el Basolite C-300® de Sigma-Aldrich, \$177.694,60.

Por otro lado, la factibilidad del cambio de síntesis permite evitar el uso de solventes peligrosos.

#### 6. REFERENCIAS

- [1] Li, Jian Rong; Sculley, Julian; Zhou, Hong-Cai. (2011). "Metal- Organic Frameworks for Separations". *Chemical Reviews*. 112, 869-932.
- [2] Mason, Jarad; Veenstra, Mike; Long, Jeffrey. (2013). "Evaluating metal-organic frameworks for natural gas storage". *Chemical Science*. 5, 32-51.
- [3] Czaja, Alexander; Trukhan Natalia; Müller Ulrich. (2009). "Industrial applications of metal-organic frameworks". *Chemical Society Reviews*. 38.1284-1293.
- [4] Friscic, Tomislav.(2010). "New opportunities materials synthesis using mecanochemistry". *Journal of Materials Chemistry*.20, 7599-7605.
- [5] Chui, S. et al. (1999). "A Chemically Functionalizable Nanoporous Material [Cu<sub>3</sub>(TMA)<sub>2</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>3</sub>]*n*". *Science*. 283, 1148-1150.
- [6] Klimakow, M et al. (2010) "Mechanochemical Synthesis of Metal–Organic Frameworks: A Fast and Facile Approach toward Quantitative Yields and High Specific Surface Areas".*Chem. Mater.* 22 (18), 5216-5221.