

Síntese de Cu-BTC, MIP-207 e MIL-100 com redução de solvente e/ou etapas para aplicação na captura de CO₂

Thaiane Siqueira dos Santos^{1,3}, Juliele M. A. Teixeira¹, Danilo S. Marques¹, Luciana A. Silva³, Fernanda T. Cruz¹, Raildo A. Fiuza-Junior¹, Artur J. S. mascarenhas¹, Mauricio Brandão dos Santos^{1*}.

¹Laboratório de Catálise e Materiais, Departamento de Química Geral e Inorgânica, Instituto de Química, Universidade Federal da Bahia, R. Barão do Jeremoabo, s/n, Ondina, 40170-280, Salvador-Bahia, Brasil.

²Programa de Pós-Graduação em Energia e Meio Ambiente, Instituto Nacional de Ciência e Tecnologia em Energia e Ambiente (INCT-E&A), Universidade Federal da Bahia, Salvador, Bahia, Brasil.

³Laboratório de Fotocatálise e Materiais Semicondutores, Departamento de Química Geral e Inorgânica, Instituto de Química, Universidade Federal da Bahia, R. Barão do Jeremoabo, s/n, Ondina, 40170-280, Salvador-Bahia, Brasil.

*mauriciobrandao@ufba.br

Resumo/Abstract

RESUMO – As redes metalorgânicas são materiais relativamente novos que apresentam propriedades que as possibilitam serem aplicadas em diversas áreas como na adsorção. Estes materiais apresentam altas áreas superficiais, diversidade de estruturas e possibilidade de interações com adsorvatos como o CO₂ através de grupos presentes nos ligantes e ou por coordenação com o sítio metálico insaturado. O preparo de muitas MOFs requer o uso de solventes orgânicos o que torna o processo custoso do ponto de vista industrial. Nesse sentido, o trabalho visou o preparo das MOFs Cu-BTC, MIL-100 e MIP-207 com menor quantidade de solventes e/ou etapas. Os materiais obtidos foram caracterizados por DRX, TGA e MEV e foram aplicados na captura de CO₂ via análise termogravimétrica. Os resultados mostram que a MIP-207 é a rede metalorgânica que apresenta melhores desempenhos na captura de CO₂ e uma melhor seletividade frente a N₂.

Palavras-chave: Síntese sustentável de MOF, Cu-BTC, MIL-100, MIP-207, Captura de CO₂.

ABSTRACT - Metal-organic frameworks (MOFs) are relatively new materials that exhibit properties enabling their application in various fields, such as adsorption. These materials possess high surface areas, structural diversity, and the potential for interactions with adsorbates like CO₂, either through functional groups on the ligands or via coordination with unsaturated metal sites. The synthesis of many MOFs typically requires the use of organic solvents, which can make the process costly from an industrial standpoint. In this context, the present work aimed to synthesize the MOFs Cu-BTC, MIL-100, and MIP-207 using reduced amounts of solvents and/or simplified procedures. The obtained materials were characterized by X-ray diffraction (XRD), thermogravimetric analysis (TGA), and scanning electron microscopy (SEM), and were applied in CO₂ uptake via thermogravimetric analysis. The results demonstrate that MIP-207 exhibits the best performance in CO₂ uptake as well as superior selectivity toward CO₂ over N₂.

Keywords: Sustainable MOF synthesis, Cu-BTC, MIL-100, MIP-207, CO₂ uptake.

Introdução

As redes metalorgânicas (MOFs) são materiais que têm atraído atenção devido possibilidade de aplicação em áreas como adsorção/separação de gases, catálise, administração de medicamentos, biomedicina, detecção, condução de prótons e óptica (1). Estas aplicações resultam das altas áreas superficiais, estruturas ajustáveis, poros definidos e modulados pela estrutura ou presença de ligantes substituídos (2). Um exemplo é o destaque das MOFs que apresentam grupos substituídos nos ligantes ou sítios metálicos insaturados bem como a flexibilidade da estrutura que favorecem o aumento da quantidade de CO₂ adsorvido.

As MOFs são materiais cristalinos que podem ser facilmente automontados a partir de íons metálicos ou aglomerados metálicos (clusters) com ligantes orgânicos (3). A síntese envolve a coordenação dos ligantes à centros metálicos, por diferentes métodos e, normalmente, em

presença de solvente. O método solvotérmico é bem difundido e emprega-se solventes orgânicos como N,N-dimetilformamida (DMF), N,N-diethylformamida (DEF) 1-metil-2-pirrolidona (NMP) ou formando solventes binários com água ou etanol (2). Além do tipo de solvente, existem dois tipos de parâmetros envolvidos na síntese de MOFs: i) composicionais como: o pH da mistura; concentração; razão molar dos precursores; presença de contra-íons e; substituintes de ligantes e ii) de processo como: pressão; tempo e; temperatura (3).

Os solventes orgânicos apresentam alto custo, demandam etapas para desobstruir os poros das estruturas formadas aumentando a quantidade de etapas para a síntese de MOFs. Nesse sentido, rotas econômicas e ambientalmente corretas têm sido empregadas. A saber, processos como sínteses em meio aquoso, rota mecanoquímica, uso de fluidos supercríticos ou a síntese por meio de reações de estado sólido com baixo solvente têm buscado aprimorar a

sustentabilidade e possibilitar a produção em escalas maiores (1,4,5).

Dentre os métodos assistidos por solvente evaporado Chen e colaboradores utilizaram os métodos SEC (do inglês, solvent-evaporated conversion) e SAC (do inglês, steam-assisted conversion) para a síntese de Cu-BTC e ZIF-8, respectivamente (1). Estes métodos apresentam vantagem por utilizar um adsorvente (zeólito Na-4A) para adsorver e recuperar o solvente pós síntese. Além disso, a rede metalorgânica obtida apresenta-se seca o que diminui o número de etapas da síntese.

O método com baixa quantidade solvente combina as vantagens da reação química em fase sólida e em solução. Evita problemas de contato e difusão entre os reagentes, bem como aqueles de baixa taxa de conversão devido ao equilíbrio químico das reações em solução. Dessa maneira, favorece ao aumento do rendimento uma vez que a reação se aproxima do 100% de conclusão e acelera a taxa e melhora a eficiência (4).

Neste trabalho foram preparadas MOFs a base de Cu, Fe e Ti com o ligante BTC ou BDC assistida por solvente com baixa quantidade de solvente para a aplicação na captura de CO₂.

Experimental

1. Síntese da Cu-BTC e da MIL-100 pelo método SAC.

A síntese seguiu o procedimento proposto por Chen e colaboradores (1) para a preparação de Cu-BTC e Fe-MOF: 2,0 g Cu(OAc)₂ · H₂O ou Fe(NO₃)₃ · 6H₂O e 0,3 g de ácido 1,3,5-benzenotricarboxílico (H₃BTC) foram adicionados em um pequeno béquer de teflon contendo 3 mL da mistura de solventes (H₂O/EtOH, 1:1). O béquer foi suportado por 40 g de zeólito Na-4A contendo 4 mL da mesma mistura dos solventes. As autoclaves foram levadas para estufa a 120°C e permaneceu sob tratamento térmico por 15h. Após a obtenção da amostra, parte desta foi adicionada em um béquer com 10 mL de água por 24h e em seguida filtrada para verificar a estabilidade da mesma frente ao meio aquoso.

2. Síntese da MIP-207

A MOF MIP-207 foi sintetizada utilizando uma proposta de Wang e colaboradores (6), com adição de 0,3 g ácido trimésico (BTC), 2,5 mL ácido acético, 2,5 mL anidrido acético e 300 µL isopropóxido de titânio no béquer de teflon pequeno e adicionado em outro béquer de teflon maior, etapa esta distinta da proposta de Wang. Este foi adicionado em um béquer maior sem o uso do zeólito e foi submetido a tratamento térmico a 120°C por 24h.

3. Caracterizações DRX, TGA e MEV

As análises de DRX foram realizadas no difratômetro XRD-600 Shimadzu, com radiação CuKα a 40KV, 30 mA e monocromador de grafite, na região de 2θ de 1,4 a 50°. A caracterização estrutural das amostras foi realizada através da identificação das fases cristalinas presentes, com busca

no banco de dados cristalográficos Cambridge Structural Database (CCDC). As análises termogravimétricas foram obtidas TA-60 WS da Shimadzu, no cadinho de platina. As condições das análises foram: taxa de aquecimento de 10 °C min⁻¹, sob fluxo de gás nitrogênio (N₂) (50 mL min⁻¹) numa faixa de temperatura de 20 a 800 °C. As análises morfológicas foram realizadas através de um microscópio eletrônico de varredura JEOL, modelo JSM-6610LV.

4. Teste de captura

Os testes exploratórios de captura de CO₂ foram realizados por termogravimetria (TGA) em um equipamento DTG-60H Shimadzu. Os experimentos foram realizados utilizando 15 mg de amostra com o seguinte procedimento: i) as MOFs foram secas a 150 °C por 30 min sob fluxo de N₂ (100 mL min⁻¹); ii) resfriamento até 30 °C; purga da mistura gasosa CO₂:N₂ = 1:1 mantendo o fluxo total de 100 mL min⁻¹, por 30 min.

Resultados e Discussão

Nos perfis cristalográficos mostrados na Figura 1 da amostra foram observados picos em 2θ = 6,7°, 9,5°, 11,65°, 13,5°, 19,3° e 26° característicos da estrutura cúbica de face centrada Cu₃(BTC)₂ (também conhecida como HKUST-1 Figura 1.b), não apresentando nenhum pico correspondente a fases de óxido de cobre como contaminante (1). A Cu-MOF é obtida como um pó seco sem a necessidade de separação da solução utilizada na síntese, o que reduz o número de etapas quando comparadas a sínteses pelo método solvotérmico.

O perfil cristalográfico da amostra submetida a estabilidade em água resulta em picos 2θ = 9,08, 18,6, 19,4, 25,9° evidenciando a mudança na estrutura do Cu-MOF presente nas fichas CCDC 755080. Esse resultado mostra que na presença de água há coordenação das moléculas de água com Cu²⁺ substituindo parcialmente o ligante BTC através de um dos oxigênios do carboxilato conhecido como catena-Poly[[tri-aqua-copper(II)]-μ-5-carboxy-benzene-1,3-di-carboxylato-κ₂O₁:O₃]. Esta estrutura é mais densa e apresenta os ligantes dispostos em forma lamelar como observado na Figura 1.c. No perfil da Figura hidrolisada também não são observados picos atribuídos ao CuO e Cu₂O, apenas fases desas da Cu-BTC hidrolisada.

A partir da análise termogravimétrica (Figura 1.d) é possível observar três regiões diferentes de perda de massa, a saber: (1) região entre 50 e 120 °C (10,0%), indicando a perda de água e etanol fisissorvidos; (2) a região entre 120 e 280 °C, correspondendo à perda das moléculas de água coordenadas a MOF, com perda de massa de 6 %. (3) A estrutura da rede metalorgânica é degradada a partir de 280°C com perda de aproximadamente 38% da massa.

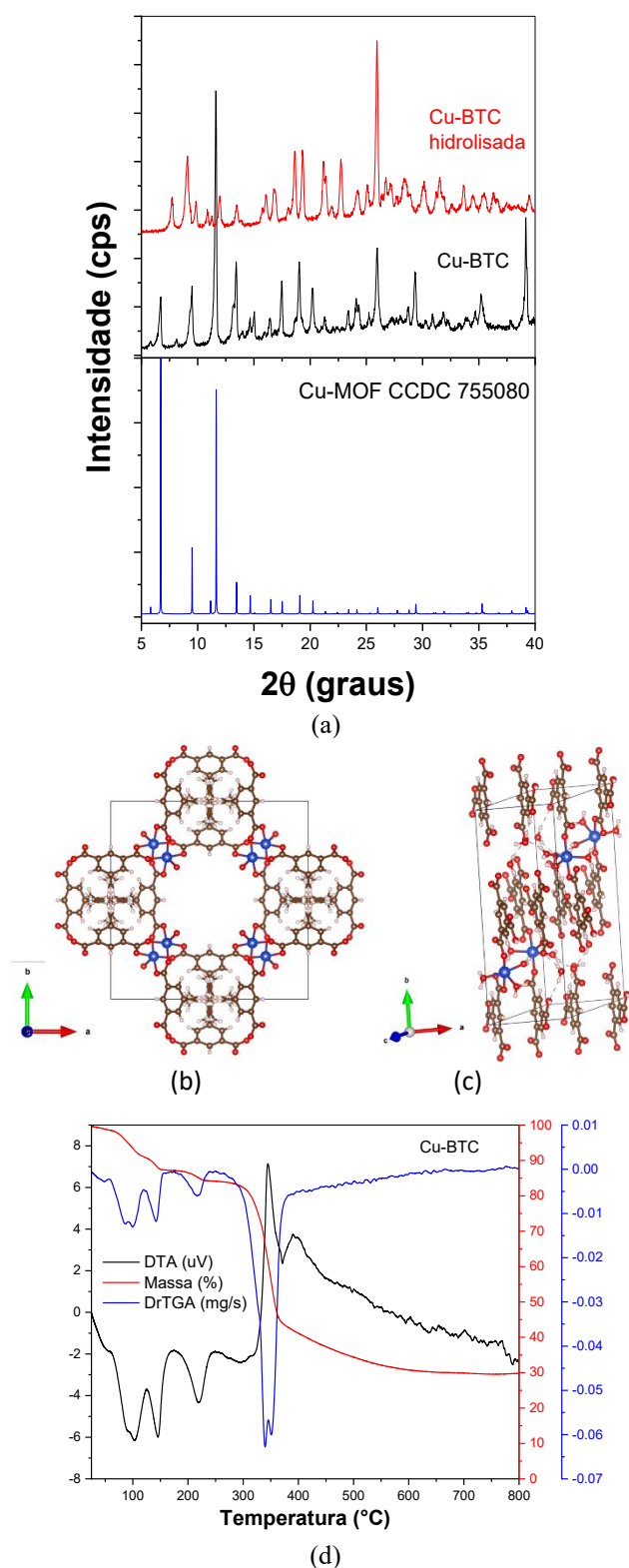


Figura 1. (a) DRX da amostra Cu-BTC antes e após adição a meio aquoso (b) célula unitária da Cu-BTC, (c) estruturas densas da Cu-BTC (d) a TGA da Cu-BTC.

O difratograma da Figura 2 apresenta perfil característico da MIP-207, evidenciado a formação desta rede metalorgânica ficha CCDD 1939172. Os picos em $2\theta = 5,13, 11,5, 15,5^{\circ}$ correspondem a uma estrutura cristalográfica com grupo espacial tetragonal, produzindo um material cristalino (6). O uso de um béquer menor dentro de outro béquer promoveu uma separação da solução que estava na fase vapor durante a síntese resultando em fase sólida seca, ou seja, reduzindo a etapa de separação do sólido da solução. O perfil termogravimétrico da MIP-207 apresenta eventos em três regiões: i) faixa de $30^{\circ}\text{C} - 190^{\circ}\text{C}$ perda de moléculas de água e solventes fisissorvidos na estrutura da MOF (11,4%); ii) de $190^{\circ}\text{C} - 390^{\circ}\text{C}$ dois eventos de perda de massa referente a saída de água coordenada ao metal (21,3%) e; iii) o evento associado a degradação da estrutura da MOF entre 370°C e 504°C (40,1%).

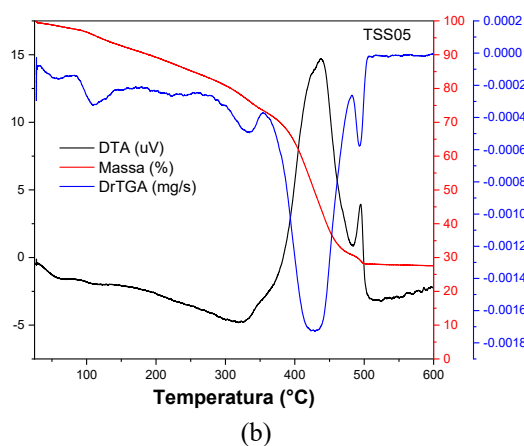
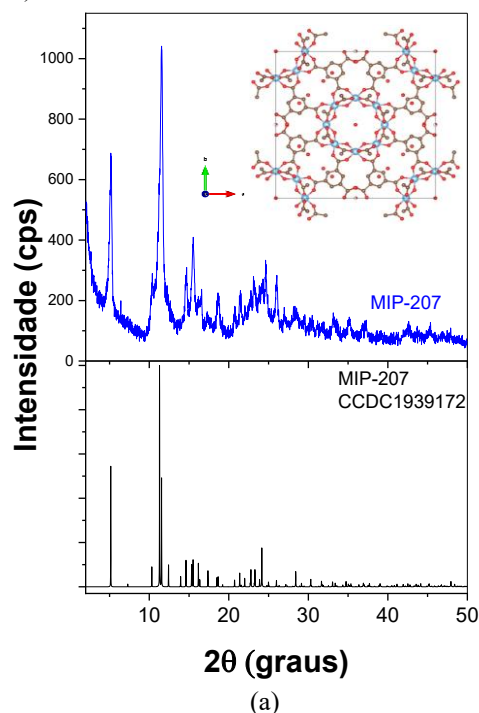


Figura 2. (a) DRX e (b) TGA da MIP-207.

O difratograma da Figura 3 apresenta perfil de difração da rede metalorgânica MIL-100(Fe) (8). No entanto, o perfil apresenta picos com intensidade baixas indicando que a temperatura ou o tempo de síntese pode ser incrementado para obtenção de amostra mais cristalina.

A avaliação do comportamento frente aquecimento por análise térmica resulta em eventos nas seguintes regiões i) perda de massa de 8% da temperatura ambiente até 130°C resultante da saída de moléculas de água fisissorvida no material; ii) de 130°C a 300°C 11% resultante da perda de moléculas de água coordenadas ao ferro da MOF e; iii) a decomposição de H₃BTC da estrutura começa a ocorrer entre 410°C e 650°C (9).

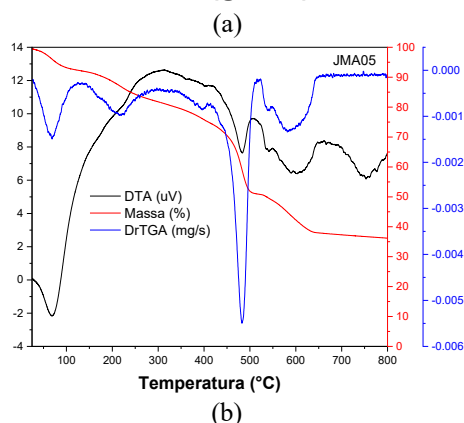
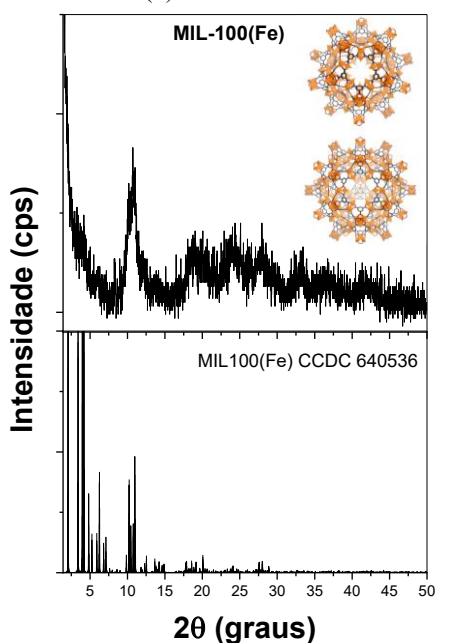


Figura 3. (a) DRX e (b) TGA da MIL-100(Fe).

As imagens de MEV da amostra Cu-BTC mostra morfologia com formato octaédrico truncado alongados diferindo dos resultados apresentados por Chen e

colaboradores (1). A amostra hidratada apresenta semelhanças com a Cu-BTC, no entanto nota-se a presença de placas sobrepostas. Não foi possível a formação de poliedros regulares como mencionados na literatura.

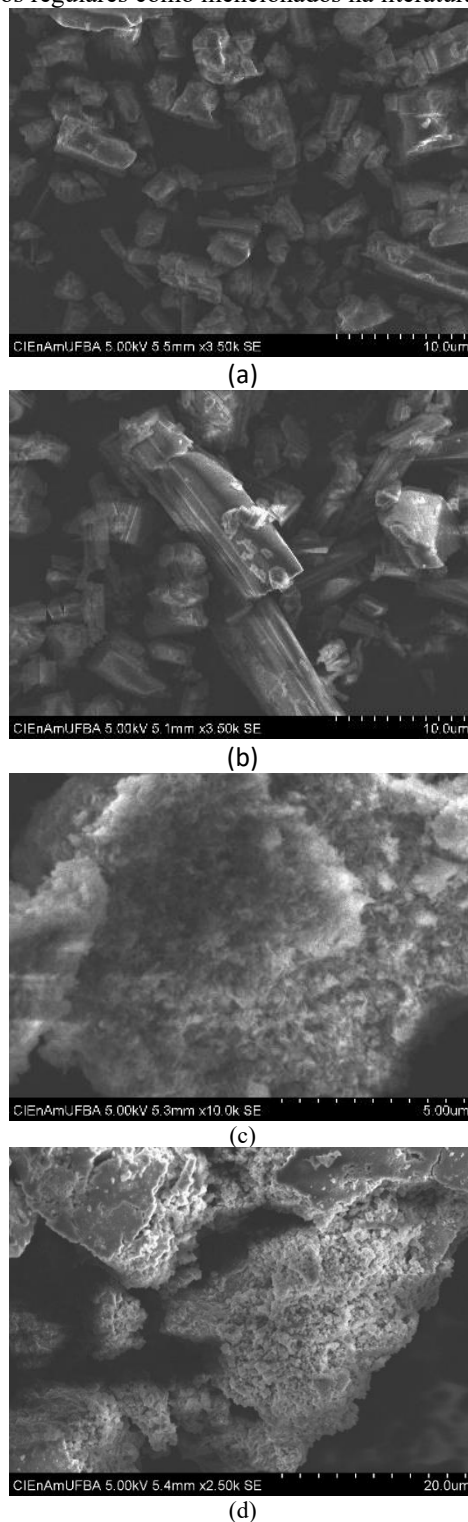


Figura 4. Imagens de MEV das MOFs: (a) Cu-BTC (b) Cu-BTC_m (c) MIP-207 e (d) MIL-100(Fe)

A imagem da Ti-MOF, Figura 4.c, mostra um aspecto uniforme de cristalitos pequeno formando aglomerados de partículas. A imagem Figura 4.d também mostra cristalitos pequenos provavelmente octaédricos característicos da morfologia da MIL-100-Fe (10) que conforme ao processo sintético favorece a geração de grandes aglomerados (8).

As capturas das redes metalorgânicas em mistura 50% CO₂/N₂ são apresentadas na Figura 4. O desempenho das MOF seguiu a ordem MIP-207>Cu-BTChidrolisado>Cu-BTC>MIL-100(Fe). A rede metalorgânica MIP-207 além de apresentar maior captura de CO₂ foi a estrutura mais seletiva a esta molécula frente a N₂. No entanto, em comparação com a literatura as MOFs desenvolvidas neste trabalho apresentaram valores de captura (0,23 a 0,72 mmol/g) ainda inferiores aos trabalhos desenvolvidos na literatura com maiores capturas (2 a 8,6 mmol/g) (11). No entanto, cabe ressaltar que muitos trabalhos apresentam ligantes funcionalizados com grupos como -NH₂. Neste trabalho é possível observar que as MOF mais cristalinas apresentam melhores potenciais para a captura seletiva de CO₂ frente a N₂. No entanto, o conhecimento das propriedades texturais pode fundamentar melhor a comparação destas estruturas sintetizadas com o ligante (H₃BTC).

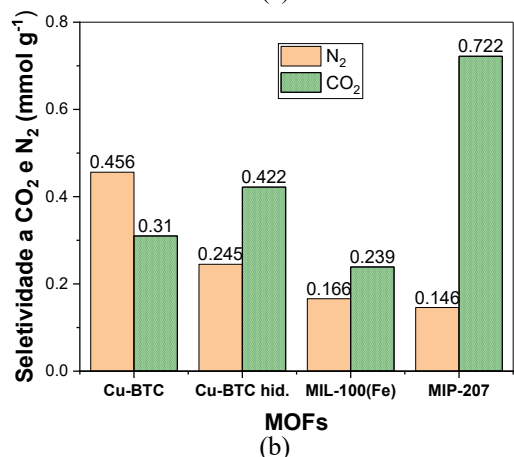
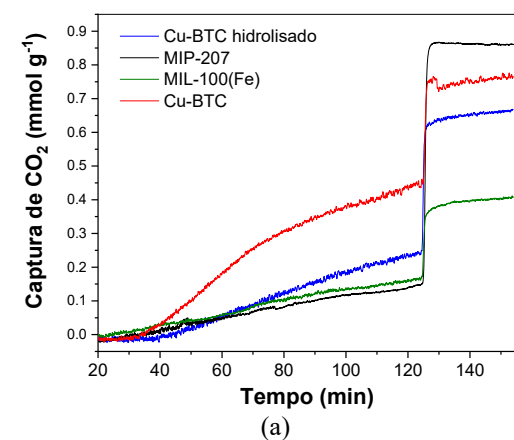


Figura 5. (a) Curvas de captura para as MOFs e (b) distribuição de N₂ e CO₂ em mmol g⁻¹.

A Cu-BTC hidrolisada apresentou melhor desempenho quando comparado a Cu-BTC devido a possibilidade de interação de mais moléculas de CO₂ com o Cu²⁺ uma vez que na estrutura lamelar há um aumento no número de moléculas de água coordenada com o centro metálico.

Com base nas aberturas de poro e cavidades das MOFs a MIP-207 apresenta poros com diâmetros de 0,61 nm e menores que as da MIL-100(Fe) grandes cavidades 2,5 nm a 2,9 nm, janelas grandes 0,86 nm e pequenas 0,55 nm e da Cu-BTC janelas de 0,6 nm e cavidade de 1,1 nm desta forma acredita-se que o sistema de poros favoreça a melhor seletividade. No entanto, é necessário a realização de mais estudos como as análises texturais para melhor compreensão da captura. Além disso, a obtenção de MOFs mais cristalinas e a aplicação da adsorção por PSA e a avaliação da seletividade via curvas de ruptura para reforçar a importância do método de síntese de MOF mais sustentável.

Conclusões

As redes metalorgânicas Cu, Ti e Fe foram sintetizadas com menores quantidades de solvente, visando a diminuição de impacto ambiental principalmente por redução de etapas na síntese. A aplicação na captura de CO₂ apresenta boas perspectivas de aplicação, no entanto é necessário conhecer melhor as propriedades texturais e aumentar a cristalinidade das MOFs. A MIP-207 foi a MOF que apresentou melhor desempenho na captura de CO₂ e seletividade a CO₂.

Agradecimentos

Os autores agradecem a Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES), a Financiadora de Estudos e Projetos FINEP pelo financiamento através dos projetos N° 0057/21 N° 2435/22, aos Programas de Pós-Graduação em Química e em Energia e Ambiente e a Universidade Federal da Bahia pelo apoio institucional.

Referências

1. Y. Chen, C. Yang, X. Wang, J. Yang, J. Li, *Chem. Eng. J.*, **2017**, 313, 179-186.
2. B. Zhang, J. Zhang, C. Liu, X. Sang, L. Peng, X. Ma, T. Wu, B. Han, G. Yang, *RSC Adv.*, **2015**, 5, 37691-37696.
3. R. Seetharaj, P.V. Vandana, P. Arya, S. Mathew, *Arabian J. of Chem.* 12, **2019**, 295-315.
4. Z. Guo, H. Wang, C. Lai, S. Ji, J. Sun, D. Zhang, L. Nie, L. Lei, *Inorg. Chim. Acta*, **2024**, 566, 122002.
5. A. Al Obeidli, H. B. Salah, M. Al Murisi, R. Sabouni, *Int. J. Hydrogen Energy*, **2022**, 47 2561-2593
6. S. Wang, H. Reinsch, N. Heymans, M. Wahiduzzaman, C. Martineau-Corcus, G.

- Weireld, G. Maurin, C. Serre, *Matter*, **2020**, 2, 440-450
7. R. Kumar, S. Kumar, M. Kulandainathan, Microporous and Mesoporous Materials, **2013**, 108, 57-64.
 8. N.M. Mahmoodi, J. Abdi, M. Oveisi, M.A. Asli, M. Vossoughi, *Mater. Res. Bulletin*, **2018**, 100, 357-366.
 9. S. Huang, K.-L. Yang, X.-F. Liu, H. Pan, H. Zhang, S. Yan, *RSC Adv.*, **2017**, 7, 5621.
 10. W. Chen, Z. Zhang, W. Bao, Y. Lai, J. Li, Y. Gan, J. Wang, *Electrochimica Acta*, **2014**, 134, 293-301.
 11. S. Mahajan, M. Lahtinen, *J. Env. Chem. Eng.*, **2022**, 10, 108930.