



Síntese e caracterização de MOFs modificadas para catálise heterogênea ácida

Rayane Cristine Gomes Aciole¹(PG)*, Sebastião Batista de Melo Júnior¹(IC), Leonis Lourenço da Luz²(PG), Severino Alves Júnior² (PQ), Ivoneide de Carvalho Lopes Barros¹(PQ).

* rayaneaciole@gmail.com

¹Departamento de Química, UFRPE; ²Departamento de Química Fundamental, UFPE.

Palavras Chave: catálise heterogênea, rede metalorgânica, sulfonação, cobre.

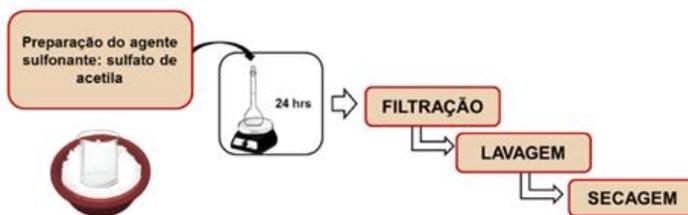
Introdução

As MOFs (metal organic frameworks) pertencem a uma nova classe de polímeros de coordenação que apresentam estruturas cristalinas e elevada porosidade permanente¹. Essas estruturas são formadas a partir de uma forte interação entre íons ou aglomerados metálicos e ligantes orgânicos. As MOFs apresentam grande capacidade de modulação das suas propriedades, e por isso é vista com olhos promissores para várias áreas, entre elas a catálise². Nesse sentido, foi sintetizado uma MOF contendo centro metálicos de Cu, HKUST-1, visando à modificação pós-síntese para fins de catálise ácida heterogênea³. O composto da HKUST-1 é constituído por íons Cu²⁺ coordenados a quatro oxigênios, oriundo do ligante benzeno-1,3,5-tricarboxilato (H₃BTC, ácido trimésico), tendo ainda moléculas de água nos sítios axiais⁴. O estudo teve como proposta obter um novo material mesoporoso ácido para vir a ser utilizado em diversas áreas da catálise heterogênea como no processo de produção de biocombustíveis e estudos de adsorção.

Material e Métodos

A estrutura metalorgânica da HKUST-1 foi sintetizada seguindo a metodologia adaptada de Yingpeng Li⁵ et al. conforme mostrado na Figura 1.

Figura 1: Diagrama de Síntese da HKUST-1



A modificação pós-síntese seguiu o protocolo adaptado de Vlinieská⁶, conforme mostrado na Figura 2.

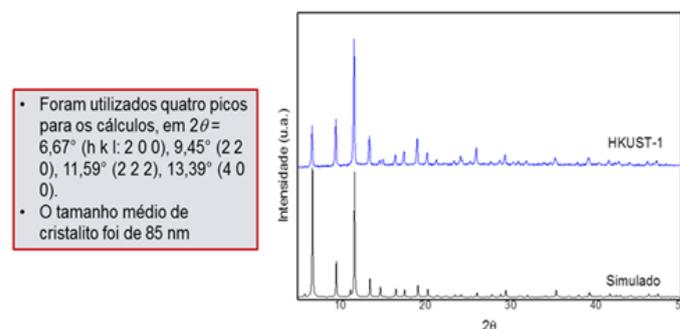
Figura 2: Diagrama da Preparação do agente sulfonante



Resultados e Discussão

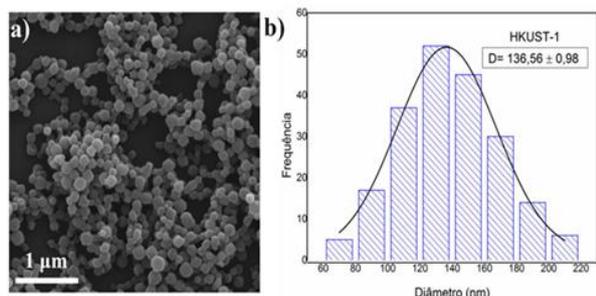
Inicialmente foi realizada a caracterização da MOF sintetizada para confirmação de sua obtenção. O padrão de difração de HKUST-1, obtido experimentalmente, demonstrou correspondência com os padrões de DRX calculados para MOFs usando a equação de Scherrer. Em HKUST-1, quatro picos iguais a 6,67 ° (hkl: 2 0 0), 9,45 ° (2 2 0), 11,59 ° (2 2 2), 13,39 ° (4 0 0) foram usados para cálculos 2θ de acordo com a Figura 3.

Figura 3: Padrão de difração de raios-X da HKUST-1



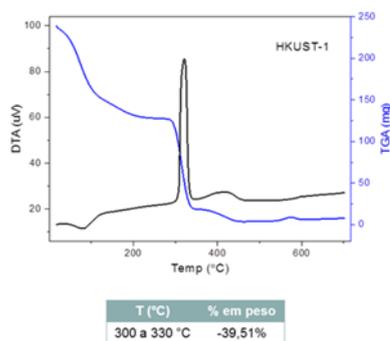
Nas imagens de MEV para HKUST-1 foram observadas formas arredondadas em suas partículas medindo tamanhos nanométricos, conforme Figura 4.

Figura 4: (a) Imagem MEV da HKUST-1 sintetizada, e (b) gráfico obtido a partir do MEV que mostra a distribuição média das partículas



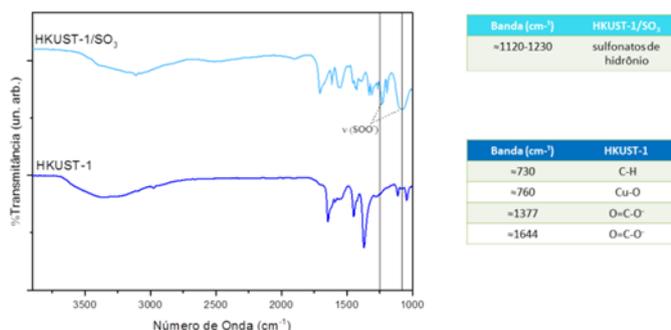
A análise térmica (TG/DTG) mostrou uma estabilidade térmica para MOF HKUST-1 em torno de 600°C, Figura 5.

Figura 5: Curvas TG/DTG da HKUST-1



A MOF HKUST-1 sintetizada foi submetida à modificação pós-síntese utilizando um método de sulfonação brando com o objetivo de promover acidez na sua estrutura. Em primeiro lugar, o acetilsulfato foi preparado misturando ácido sulfúrico e anidrido acético em banho de gelo. A solução contendo o agente de sulfonação de acetilsulfato foi adicionada à MOF, permanecendo sob agitação por 24 horas em temperatura ambiente, conforme descrito na metodologia. Os produtos obtidos foram lavados, centrifugados e secos e os resultados do FTIR mostraram absorção na faixa de 1100-1230 cm^{-1} em relação ao grupo $-\text{SO}_3\text{H}$, sendo, portanto, um indicativo da presença de grupos sulfônicos na estrutura do MOF coordenado a Cu, HKUST-1 conforme mostra a Figura 6.

Figura 6: Espectro de infravermelho da HKUST-1



No entanto, o processo foi otimizado com algumas melhorias quanto às quantidades de reagentes, a separação do produto formado e, da mesma forma, a realização de novas caracterizações.

Conclusões

A síntese da MOF HKUST-1, foi obtida de acordo com o protocolo adotado, a qual foi confirmada pelas análises TG/DTG, DRX, FTIR e MEV para os nanocristais formados de HKUST-1. Após a otimização do processo de modificação, resultados iniciais do FTIR demonstraram a sulfonação da HKUST-1 mediante a absorção entre 1100 - 1230 cm^{-1} , associada ao grupo $-\text{SO}_3\text{H}$. No entanto, como a sulfonação de MOFs se trata de algo novo, o processo vêm sendo otimizado, com ajustes das quantidades dos reagentes e separação do produto formado, entre outros.

Agradecimentos

Agradecimentos ao Laboratório de Química de Materiais (LaQuiMat/UFRPE) e ao Laboratório de Terras Raras (BSTR/UFPE).

¹ BEOBIDE, Garikoitz *et al.* Metal-carboxylato-nucleobase systems: from supramolecular assemblies to 3D porous materials. *Coordination Chemistry Reviews*, v. 257, p. 2716-2736, 2013.

² RAMOS, André Luis Dantas; TANASE, Stefania; ROTHENBERG, Gadi. Redes metalorgânicas e suas aplicações em catálise. *Química Nova*, v.37, p.123-133, 2014.

³ PHANS, Anh *et al.* Synthesis, Structure and Carbon Dioxide Capture Properties of Zeolitic Imidazolate Frameworks. *Accounts Of Chemical Research*, v. 43, p. 58-67, 2010.

⁴ TANABE, Kristine K.; COHEN, Seth M. Post-synthetic modification of metal-organic structures - a progress report. *Chemical Society Reviews*, v.40, p.498-519, 2011.

⁵ LI, Yingpeng, *et al.* Strategy for chemotherapeutic delivery using nanosized porous metal-organic framework with a central composite design. *Internacional Journal of Nanomedicine*, v. 12, p. 1465– 1474, 2017.

⁶ VLNIESKA, V., Polímeros sulfonados como catalisadores heterogêneos na produção de biodiesel de óleos e gorduras ácidas. 120 f. *Dissertação (Mestrado)* - Departamento de Química, Universidade Federal do Paraná, 2013.

⁷ LU, Guang *et al.* Imparting functionality to a metal-organic framework material by controlled nanoparticle encapsulation. *Nature Chemistry*, v. 4, p. 310-316, 2012.

⁸ YEN, Chia - I. *et al.* Cytotoxicity of post-modified zeolitic imidazolate nanocrystals (ZIF-90): correlation between functionality and toxicity. *Chemistry – A European Journal*, v.22, p.2925-2929, 2016.

⁹ SHIEH, Fa-Kuen *et al.* Water-based synthesis of the zeolitic imidazolate structure - 90 (ZIF - 90) with a controllable particle size. *Chemistry – A European Journal*, v.19, p.11139-11142, 2013.