

Caracterização de *metal-organic frameworks* contendo grupos amino na superfície.

Ricardo B. Ferreira¹ (PG)* e André L. B. Formiga¹ (PQ)

¹ Laboratório de Química de Coordenação do Instituto de Química da Universidade Estadual de Campinas. Cidade Universitária Zeferino Vaz, CP 6154, Barão Geraldo, Campinas – SP. *ricardobferreira@gmail.com

Palavras Chave: MOFs, materiais nanoestruturados.

Introdução

Metal-organic frameworks (MOFs) são um grupo de materiais com grande desenvolvimento recente e consiste em estruturas porosas estendidas formadas pela junção de íons ou *clusters* de metais de transição unidos por ligantes orgânicos rígidos, que, em geral, apresentam alta área superficial e baixa densidade, sendo aplicados na separação e no armazenamento de gases e no uso destes como catalisadores.^{1,2} Mais recentemente, Férey *et al.* publicaram a síntese de um novo MOF denominado MIL-101, formado por *clusters* trinucleares de Cr(III) e tereftalato como ligante orgânico, formando uma estrutura cristalina com uma área superficial da ordem de 5900 m².g⁻¹.³

O estudo aqui apresentado pretende caracterizar os cristais de análogos do MIL-101 obtidos por sistemas contendo misturas de ácido tereftálico e ácido 2-aminotereftálico (H₂ATA), usado para incluir grupos –NH₂ na superfície do material.

Resultados e Discussão

A partir do desenvolvimento do projeto proposto, foram sintetizados materiais a partir de sistemas contendo 10, 20 e 30% de proporção molar do H₂ATA em relação à quantidade de ácido orgânico total utilizado, contendo a mesma estrutura do MIL-101. Os materiais foram então submetidos à análise de adsorção e dessorção de N₂ e as isotermas obtidas podem ser observadas na Figura 1.

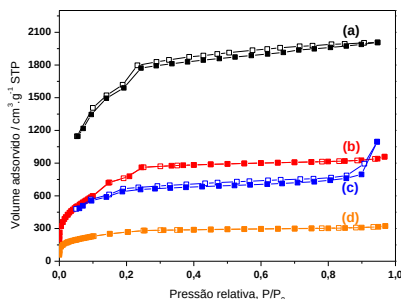


Figura 1. Isotermas de adsorção e dessorção de N₂ para o MIL-101 (a), e os materiais obtidos com 10, 20 e 30% de H₂ATA (b, c e d respectivamente).

As isotermas apresentam um perfil entre o tipo I (característico de materiais microporosos) e o tipo IV (característico de materiais mesoporosos), o que concorda com fato de os poros do MIL-101

apresentarem diâmetros da ordem de 3 nm, sendo considerados mesoporos de tamanho pequeno. A partir das isotermas, pode-se obter os valores de área superficial dos materiais a partir do modelo de BET, chegando aos valores de 6110 m².g⁻¹, para o MIL-101, e de 2680, 2380 e 983 m².g⁻¹ para os materiais obtidos com 10, 20 e 30% de H₂ATA, respectivamente. Portanto, observa-se um decréscimo da área superficial a medida que se aumenta a proporção do derivado com grupos amino na síntese, concordando com uma funcionalização progressiva dos poros do material. Os cristais dos materiais produzidos também foram caracterizados segundo sua morfologia através da microscopia eletrônica de varredura, como pode ser observado na Figura 2.

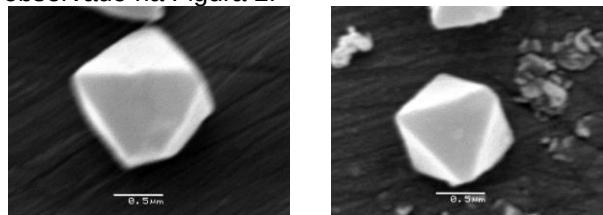


Figura 2. Micrografias dos materiais cristalinos obtidos.

A partir da Figura 2, pode-se observar que o hábito dos cristais é na forma de octaedros com tamanho da ordem de 1 µm, como era esperado para o MIL-101, conforme outros relatos na literatura.

Conclusões

A partir do desenvolvimento do projeto, conclui-se que a presença dos grupos amino nos poros dos materiais geram áreas superficiais cada vez menores em relação ao MIL-101. Além do mais, pode-se notar que os cristais obtidos apresentam um hábito octaédrico, como relatado em outros estudos para o MIL-101.

Agradecimentos

Ao IQ-UNICAMP, à FAPESP (processo n°. 2010/13914-2) e ao CNPq (processo n°. 479415-2009-9).

¹ Yaghi, O. M. *Nat. Mat.* **2007**, 6, 92 – 93.

² Li, Y.; Yang, R. T. *AIChE J.* **2008**, 54, 269-279.

³ Férey, G.; Mellot-Draznieks, C.; Serre, C.; Millange, F.; Dutour, J.; Surlé, S.; Margiolaki, I. *Science* **2005**, 309, 2040-2042.