

## Síntesis de una estructura metal-orgánica con cerio

Rivera Montenegro Laura Alejandra<sup>1</sup>, Gutiérrez Arsaluz Mirella<sup>2\*</sup>, Mugica Álvarez Violeta<sup>2</sup>,  
Torres Rodríguez Miguel<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Universidad Autónoma Metropolitana, Posgrado en ambiental de la División de Ciencias Básicas e Ingeniería Av. San Pablo No. 180, Azcapotzalco, Ciudad de México, C.P. 02200, México.

<sup>2</sup>Universidad Autónoma Metropolitana, Departamento de Ciencias Básicas. Av. San Pablo No. 180, Azcapotzalco, Ciudad de México, C.P. 02200, México.

\*Autor para correspondencia: gam@uam.azc.mx

### Recibido:

3/junio/2018

### Aceptado:

18/julio/2018

### Palabras clave:

MOF, Cerio,  
método solvotermal

### Keywords:

MOF, Cerium,  
solvothermal method

### RESUMEN

En la presente investigación se presenta la síntesis de una estructura metal-orgánica (MOF) tipo MOF-76 con cerio, sintetizado a diferentes tiempos de síntesis solvotermal con el objetivo de obtener el mayor rendimiento del material manteniendo su estructura, dicho material se empleará en un futuro con aplicaciones potenciales para la adsorción de compuestos orgánicos volátiles como el formaldehído, el tolueno o xilenos, comúnmente encontrados en ambientes cerrados. Se estudiaron tres diferentes tiempos de síntesis (30 min, 2 h y 20 h) a la temperatura de 140°C en cada una de las síntesis, los precursores empleados son: ácido trimésico, dimetilformamida y nitrato de cerio. Los materiales se caracterizaron por técnicas convencionales de SEM/EDS y FTIR y los resultados mostraron que el mayor rendimiento en peso se obtiene a 20 h pero con pérdida de su morfología. A dos horas de síntesis se obtiene un menor rendimiento y se conserva la morfología y estructura, por lo que sugerimos que éste es el tiempo óptimo de síntesis.

### ABSTRACT

In this research we present the synthesis of a metal-organic structure (MOF) type MOF-76 with cerium, synthesized at different times of solvothermal synthesis in order to obtain the highest performance of the material while maintaining its structure, this material will be used in a future with potential applications for the adsorption of volatile organic compounds such as formaldehyde, toluene or xylenes, commonly found in indoor environments. Three different synthesis times were studied (30 min, 2 h and 20 h) at the temperature of 140 °C in each of the syntheses, the precursors used are: trimesic acid, dimethylformamide and cerium nitrate. The materials were characterized by conventional techniques of SEM/EDS and FTIR and the results showed that the highest yield in weight is obtained at 20 h but with loss of morphology. After two hours of synthesis, a lower yield is obtained and the morphology and structure are conserved, so we suggest that this is the optimal synthesis time.

## Introducción

Las estructuras metal-orgánicas, conocidas como MOFs por sus siglas en inglés (metal organic frameworks), son redes de coordinación de iones metálicos (conglomerados) con moléculas orgánicas. Actualmente, se investigan múltiples aplicaciones potenciales para estos materiales como lo son: la adsorción y/o almacenamiento de dióxido de carbono, hidrógeno y distintos vapores, la separación de productos químicos, biomedicina, polimerización, magnetismo, catálisis, luminiscencia, etc. (Khan et al., 2013).

Debido a la necesidad creciente de controlar los contaminantes ambientales, las investigaciones se han dirigido al desarrollo y aplicación de estos materiales en la adsorción de sustancias peligrosas para la salud y el medio ambiente. Los MOFs son considerados excelentes adsorbentes debido a la posibilidad de modificaciones en el tamaño y la geometría de sus poros, además de sus funcionalidades químicas (Llewellyn et al., 2014). Estas razones han despertado el interés por el desarrollo de estructuras específicas, que permitan la adsorción de sustancias nocivas como los compuestos orgánicos, conocidos contaminantes del aire. Igualmente, la necesidad de eliminación de estas sustancias ha despertado el interés por el uso de metales con propiedades catalíticas, como el cerio.

Barea et al. (2014), concluyen que en el uso de MOF para la captura de gases y vapores no es suficiente un tamaño de poro adecuado, deben considerarse interacciones más específicas que pueden inferir en el comportamiento entre el adsorbato y la estructura; como por ejemplo la presencia de sitios metálicos abiertos (centros de metales coordinados insaturados) o ciertas funcionalidades en la superficie de los poros, dado que puede mejorar la adsorción, la selectividad y/o la eficiencia del MOF hacia ciertos compuestos a través de enlaces de coordinación, interacciones ácido-base, interacciones electrostáticas, formación de puentes de hidrógeno, etc.

Dichas propiedades solo se logran mediante una síntesis adecuada, que permita la generación completa de la estructura deseada. Por esta razón, es importante desarrollar un método de síntesis eficiente, que permita no solo tener la estructura deseada, sino que asegure un rendimiento eficiente a razón de los reactivos utilizados.

Khan et al. (2010), realizaron la síntesis de distintos compuestos de la misma topología utilizando diferentes metales (Ce, Tb e Y). El proceso se realizó utilizando la misma relación molar, a temperaturas de 25-40°C,

lavando y filtrando el material posteriormente. En este procedimiento se obtuvieron partículas relativamente pequeñas y homogéneas del MOF.

Igualmente, Ethiraj et al. (2016), desarrollaron la síntesis de la estructura metal-orgánica a base de cerio con topología MOF-76 mediante un método solvotermal. El material fue obtenido a partir de la reacción de 0.525 g de ácido trimésico disuelto en una mezcla de DMF (dimetilformamida) y agua destilada, a la que se incorporó 2.171 g de nitrato de cerio ( $Ce(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$ ) mediante agitación. Posteriormente, se sometió a un tratamiento térmico de 140°C durante 30 min. Después del filtrado y secado (50°C por 2 horas) el rendimiento obtenido fue de un gramo.

El presente trabajo está organizado como sigue: en la metodología se explica el procedimiento de síntesis de MOF-76 de cerio a distintos tiempos, posteriormente se describen los experimentos realizados y los resultados obtenidos, al final se presentan las conclusiones.

## Metodología

### Síntesis del MOF

La síntesis del MOF se llevó a cabo en base al trabajo presentado por Ethiraj y colaboradores (2016) quienes desarrollaron la síntesis de la estructura metal-orgánica a base de cerio con topología MOF-76 mediante el método solvotermal muy simple y rápido que se ha probado para un rendimiento de un gramo de MOF, obtenido a partir de ácido trimésico disuelto en una mezcla de DMF (dimetilformamida) y agua destilada y finalmente se incorpora la fuente de cerio ( $Ce(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$ ), el material se sometió a tratamiento térmico de 140°C a tres diferentes tiempos: 30 minutos, 2 horas y 20 horas, posteriormente se lavó y se dejó secar por espacio de dos horas a 50°C.

Tabla 1. Materiales sintetizados.

Material	Descripción
MOF-76-Ce 1	MOF-76 con Ce a síntesis de 30 min
MOF-76-Ce 2	MOF-76 con Ce a síntesis de 2 h
MOF-76-Ce 3	MOF-76 con Ce a síntesis de 20 h

### Caracterización de los Materiales

Los materiales de la tabla 1, se han caracterizado por dos diferentes técnicas como son: Microscopía Electrónica de Barrido (SEM) en un microscopio Supra 55VP, marca Carl

Zeiss. Espectroscopia de Infrarrojo por Transformada de Fourier (FTIR), en un espectrómetro marca Varian modelo Excalibur 3600. Análisis químico elemental (SEM/EDS) en un microscopio supra 55VP, marca Carl Zeiss.

### Resultados y discusión

Uno de los objetivos de este trabajo fue el determinar el tiempo adecuado de síntesis para tener el mayor rendimiento de material, por lo que los tres materiales fueron pesados una vez que estos ya fueron lavados y sacados, los resultados se muestran en la tabla 2, y como se puede observar el mayor peso se obtiene cuando el material se somete al mayor tiempo de síntesis (20 h).

Tabla 2. Masa obtenida en la síntesis de los MOF.

Material	Masa (g)
MOF-76-Ce 1	0.5
MOF-76-Ce 2	1.0
MOF-76-Ce 3	1.2

La figura 1 muestra los resultados del análisis por SEM de los MOF's, sintetizados a diferentes tiempos de tratamiento térmico. La figura 1a. muestra cristales en forma de varilla como pilares, pero de tamaño heterogéneo, pues se observan varillas finas y otras más gruesas y largas (figura 1b). La figura 1c, presenta cristales con forma de varilla y de tamaño homogéneo tanto en lo ancho como en su longitud (figura 1d). Y finalmente la figura 1e y f, presenta barras muy gruesas y grandes y se alcanzan a percibir pequeños trozos de otras varillas de menor tamaño. Como se puede observar el MOF-76-Ce sometido a un tratamiento térmico por 2 h es el material que presenta cristales más homogéneos tanto en tamaño como en morfología, esta misma morfología ya ha sido reportada por Lian y Yan, (2016) y por Khan y colaboradores (2010), para este tipo de MOF-76 con otros metales (tierras raras).

La figura 2, presenta los resultados del análisis elemental por SEM/EDS para las muestras sintetizadas a los diferentes tiempos de tratamiento térmico, los resultados muestran que conforme se incrementó el tiempo de síntesis también se encontró un porcentaje en peso mayor para el cerio y disminuyó el contenido de oxígeno, mientras el carbono no presenta tendencia.

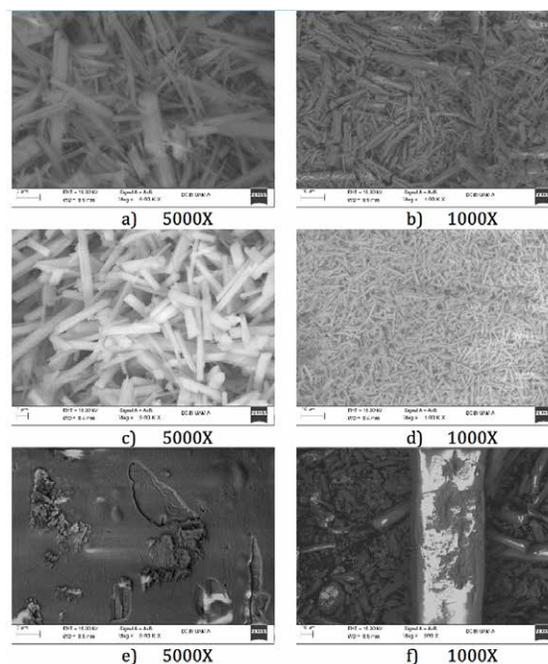


Figura 1. SEM de los MOF-76-Ce sintetizados a diferentes tiempos, a) y b) 30 min., c) y d) a 2 h y e) y f) a 20 h.

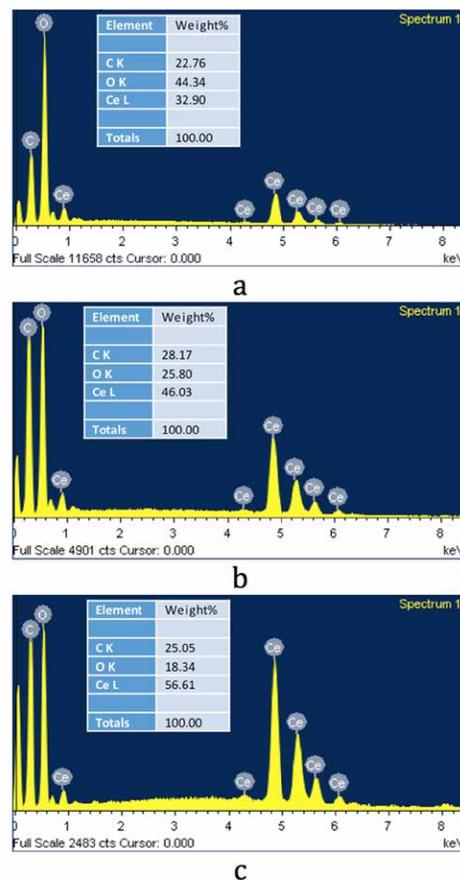
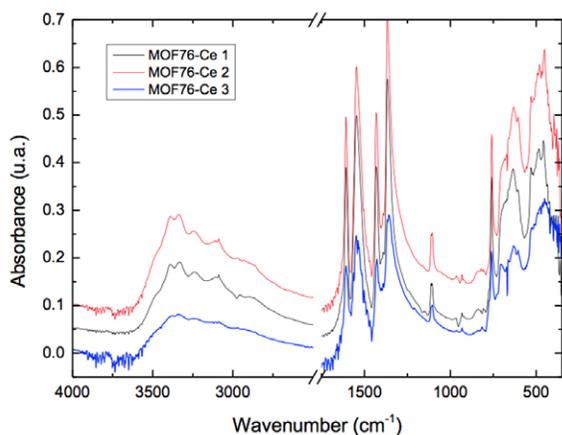


Figura 2. SEM/EDS de los MOF-76-Ce sintetizados a diferentes tiempos, a) 30 min., b) 2 h y c) 20 h.

En la figura 3, se presentan los resultados del análisis por FTIR para los tres materiales sometidos a diferentes tiempos de tratamiento térmico.

Los tres espectros muestran las mismas bandas de absorbancia en el infrarrojo solo que con diferente intensidad, sobre todo el material sometido a mayor tiempo de tratamiento térmico muestra las bandas con muy poca intensidad y mucho menos definidas, lo que se puede traducir en tener una estructura mal formada, lo cual será necesario corroborar por difracción de rayos X.

La señal a  $760\text{ cm}^{-1}$  es la banda característica del MOF-76 y se atribuye al enlace Ce-O que confirma la coordinación metal-estructura orgánica. Las bandas a  $1550\text{-}1630\text{ cm}^{-1}$  corresponden a vibraciones de enlace C=O, mientras que la región de  $1450\text{-}1580\text{ cm}^{-1}$  pertenece a vibraciones de enlaces C=C del anillo aromático. Además, la banda fuerte a alrededor de  $1370\text{ cm}^{-1}$  representa también C=C del anillo bencénico (Azhar y colaboradores, 2017) y la región de  $3570\text{ a }2850\text{ cm}^{-1}$  corresponde a vibraciones O-H y C-H (Mahalakshmi y Balachandran, 2014).



**Figura 3.** FTIR de los MOF-76-Ce sintetizados a diferentes tiempos.

## Conclusiones

Con el desarrollo de esta investigación fue posible determinar que el tiempo de síntesis adecuado para obtener el mayor rendimiento en la obtención del MOF-76 con cerio, sin perder su estructura y morfología es el de 2 horas. Los resultados de SEM mostraron la formación de varillas de tamaño homogéneo para éste MOF, cuya morfología es de vital importancia dado que el material será usado en una futura investigación para aplicaciones como adsorbente y/o catalíticas de compuestos orgánicos volátiles. Los resultados de FTIR permitieron corroborar que el material presenta los enlaces característicos de

este tipo de material de acuerdo a lo reportado en la literatura.

## Agradecimientos

Rivera Montenegro agradece la beca Conacyt y los autores agradecen al Laboratorio de Microscopia Electrónica Divisional de CBI de la UAM-A.

## Referencias

- Azhar M.R., Abid H.R., Sun H., Periasamy V., Tadé M.O., Wang S. (2017). One-pot synthesis of binary metal organic frameworks (HKUST-1 and UiO-66) for enhanced adsorptive removal of water contaminants. *J. Colloid Interface Sci.* 490: 685–694.
- Barea, E., Montoro, C., & Navarro, J. (2014). Toxic gas removal – metal–organic frameworks for the capture and degradation of toxic gases and vapours. *Chemical Society Reviews*, 43, 5419–5430.
- Ethiraj, J., Bonino, F., Vitillo, J., Lomachenko, K., Lamberti, C., Reinsch, H., Bordiga, S. (2016). Solvent-Driven Gate Opening in MOF-76-Ce: Effect on CO<sub>2</sub> Adsorption. *ChemSusChem*, 9, 713–719.
- Lian, X. & Yan, B. (2016). A lanthanide metal–organic framework (MOF-76) for adsorbing dyes and fluorescence detecting aromatic pollutants. *RSC Advances*, 2016, 6, 11570–11576.
- Mahalakshmi G., Balachandran V. (2014). FT-IR and FT-Raman spectra, normal coordinate analysis and ab initio computations of Trimesic acid. *Spectrochim. Acta Part A: Molec. Biomolec. Spectros.* 124: 535–547.
- Khan N.A., Haque M.M., Jung S.H. (2010). Accelerated Syntheses of Porous Isostructural Lanthanide–Benzenetricarboxylates (Ln–BTC) Under Ultrasound at Room Temperature. *Eur. J. Inorg. Chem.*, 4975–4981.
- Khan, N. A., Hasan, Z., & Jung, S. H. (2013). Adsorptive removal of hazardous materials using metal-organic frameworks (MOFs): A review. *Journal of Hazardous Materials*, 244–245, 444–456.
- Llewellyn, P., Maurin, G., & Rouquerol, J. (2014). Adsorption by Metal-Organic Frameworks. En *Adsorption by Powders and Porous Solids*. Khan N.A., Haque M.M., Jung S.H. (2010). Accelerated Syntheses of Porous Isostructural Lanthanide–Benzenetricarboxylates (Ln–BTC) Under Ultrasound at Room Temperature. *Eur. J. Inorg. Chem.*, 4975–4981.