



# UNIVERSIDAD DEL PAPALOAPAN "CAMPUS TUXTEPEC"

DIVISIÓN DE ESTUDIOS DE POSGRADO

## *SÍNTESIS DE MATERIALES HÍBRIDOS (MOFs) PARA ALMACENAMIENTO DE METANO.*

TESIS PARA OBTENER EL GRADO DE MAESTRÍA  
EN CIENCIAS QUÍMICAS

**Presentado por:**

L. C. Q. JADE ALEJANDRINA GALICIA APOLINAR

**Asesor de tesis:**

DR. ERICK ADRIAN JUÁREZ ARELLANO

**Co-Asesor:**

DR. EDILSO REGUERA RUIZ

Agosto de 2015



# AGRADECIMIENTOS

Primero que nada quiero agradecer a la Universidad del Papaloapan, Campus Tuxtepec, por darme la oportunidad de seguirme superando al cursar la Maestría en Ciencias Químicas y de igual manera al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (Conacyt) por la beca otorgada (298214).

De manera general quiero expresar mis agradecimientos a todas las personas que han sido parte de esta etapa en mi vida y que forman parte de mi motivación para seguir adelante en este camino tan largo que es el conocimiento.

Y muy especialmente:

Agradezco al Dr. Erick Adrián Juárez Arellano por aceptarme en su grupo de trabajo y por la oportunidad de comenzar una nueva aventura, gracias por su paciencia y por sus enseñanzas. De igual manera agradezco al Dr. Edilso Reguera Ruiz por aceptarme en CICATA-Legaría por las facilidades para la realización de este trabajo y por aceptar ser mi Co-Asesor.

Así mismo quiero agradecer a los Doctores investigadores (Adela Lemus Santana, Mario Valera Zaragoza, Laura Patricia Rivas Vásquez, Omar Viñas Bravo y Lemuel Pérez Picaso) que fungieron como sinodales para poder lograr el mejoramiento de este trabajo mediante sus críticas constructivas y la revisión del mismo. Agradezco a mis profesores reconociendo el empeño por enseñar ciencia, por sus consejos y por ser ejemplos a seguir.

A mis compañeros de clases: Guadalupe Palacios y Cristóbal Salazar, a mis amigos sinceros: Jair García, Beatriz Castro, Nancy Cruz, Fernando Illana, Clemente Fernando, Luz Quevedo y Leticia Saldaña, por compartir conmigo día a día en la UNPA. Sin dejar de mencionar a mis compañeros de CICATA-Legaría que fueron parte fundamental en este trabajo a Neil Torres por la ayuda en las síntesis y en las pruebas de adsorción, a los que compartieron conmigo en el laboratorio momentos agradables, a la Dra. Donaji, Jesús, Giraldo, Oscar, Teo, Ary, Daniela, Angie, Christian y a todos los que contribuyeron a este trabajo de tesis a los doctores (José Manuel Ávila Santos y Andrés Aguirre Cruz) por el apoyo brindado.

Nunca dejare de agradecer a mis padres Alfredo Galicia y María del Socorro Apolinar toda la paciencia y el apoyo, a mi querida abuelita que siempre ha estado a mi lado aplaudiendo cada logro, a mis hermanos (Francisco, Elionor y María José) por soportarme y quererme, a toda mi familia por estar siempre para mí y nunca dejarme desfallecer pero sobre todo a Dios por permitirme estar escribiendo estas líneas.

Gracias

# DEDICATORIA

***A MI FAMILIA***

# RESUMEN

La necesidad de combustibles alternativos es de primordial importancia. Un combustible alternativo es el gas natural, el cual es una prometedora fuente de combustible alternativo, debido a su disponibilidad y bajo factor de contaminación. Esto lo convierten en una elección natural como sustituto de los derivados del petróleo en los coches y otras aplicaciones móviles. Sin embargo, debido a la falta de métodos de almacenamiento eficientes no se ha puesto en práctica su total uso en la industria automotriz. Por otra parte, los materiales porosos avanzados, como los enrejados metal-orgánicos (MOFs), se han estado explorando como sistemas de almacenamiento de gases, debido a sus áreas superficiales excepcionalmente altas y sus estructuras químicamente sintonizables. Los MOFs son redes infinitas formadas por unidades de metal (átomos aislados o clusters) que están unidos por ligandos orgánicos. Los enlaces formados por el metal-ligando es de naturaleza covalente lo cual proporciona una gran estabilidad mecánica y térmica, y a su vez una estructura cristalina bien definida. La naturaleza, versatilidad estructural y composición de los MOFs abre una nueva posibilidad de controlar propiedades químicas de los grupos funcionales, así como la geometría y dimensiones de los poros, canales y ventanas en la estructura, lo que los hace una interesante alternativa para la adsorción específica de metano. Por lo tanto, en este trabajo se muestran los resultados obtenidos de la síntesis solvotermal para la obtención de MOFs y su evaluación para el almacenamiento de metano.

# LISTA DE TABLAS

<b>Tabla 1.</b>	<i>Reactivos para la realización de la síntesis solvotermal.....</i>	42
<b>Tabla 2.</b>	<i>Concentraciones utilizadas para la síntesis de la estructura Zn-DHTP.....</i>	48
<b>Tabla 3.</b>	<i>Concentraciones utilizadas para la síntesis de la estructura Zn-AT.....</i>	50
<b>Tabla 4.</b>	<i>Características de las celdas cristalinas Cu-BTC (L.A.), Cu-BTC (L.S.) y las reportadas en la literatura.....</i>	75
<b>Tabla 5.</b>	<i>Parámetros de la caracterización textural.....</i>	84

# LISTA DE FIGURAS

<b>Figura 1</b>	Número de estructuras organometálicas (MOF) reportadas en la Cambridge Structural Database (CSD) desde 1978 hasta 2006. El gráfico de barras muestra el aumento en el número de reportes, mientras que el recuadro muestra el logaritmo natural del número de estructuras como una función de tiempo, lo cual indica que en un tiempo corto hay una duplicación de estructuras MOF esto en comparación con el número total de estructuras reportadas en la base de datos.....	4
<b>Figura 2.</b>	Celda unitaria del HKUST-1. (O: esfera color rojo, C: esfera color gris, Cu: esferas color azul.....	6
<b>Figura 3.</b>	Estructura de algunos MOF importantes (a) MOF-5, (b) MOF-177, (c) MOF-74.....	6
<b>Figura 4.</b>	Estructura cristalina del $M_2(\text{dhtp})$ , vista [001]. La geometría (1-D) de poro del canal unidimensional es evidente. Los iones metálicos abiertos, unidos con cinco átomos de oxígeno en un entorno de coordinación pirámide cuadrados se destacan por la claridad.....	8
<b>Figura 5</b>	Yacimiento de lutitas en México.....	10
<b>Figura 6.</b>	Ilustración sobre la versatilidad en la composición química de los materiales MOF.....	17
<b>Figura 7.</b>	Ligantes ácidos carboxílicos utilizados para la síntesis de MOF y un grupo de ligantes que presentan nitrógeno como 2,2'-bipiridina BIPY.....	19
<b>Figura 8.</b>	Esquema de interpenetración de la estructura de un material MOF.....	21
<b>Figura 9.</b>	Coordinación del $\text{Cu}^{2+}$ con el ligante en el MOF $\text{Cu}_3(\text{BTC})_2$ (se observa de color negro al metal y de gris al ligante).....	23
<b>Figura 10.</b>	Patrón de difracción de rayos X del $\text{Cu}_3(\text{BTC})_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ : arriba (Observado) y debajo (Calculado).....	24
<b>Figura 11.</b>	(a) Vista a lo largo de las cadenas de la estructura metal-orgánico CPO-27 que muestra los sitios de metal insaturados	

## LISTA DE FIGURAS

	<p>coordinativamente en forma de cuadrado piramidal coordinado con el átomo de metal; (b) Estructura cristalina del CPO-27 a lo largo de los canales que ilustra el sitio de adsorción primaria en el metal como grandes esferas.....</p>	25
<b>Figura 12.</b>	Isotermas de adsorción de hidrógeno, oxígeno, nitrógeno y monóxido de carbono de PCN-13 a 77K.....	30
<b>Figura 13.</b>	(a) Isotermas de adsorción, exceso de CH <sub>4</sub> de M <sub>2</sub> (dhtp) a 298 K. (b) El Qst experimental de Ni <sub>2</sub> (dhtp) y Zn <sub>2</sub> (dhtp) (la barra de error es de ~ +5%). Las Qst's de Mg <sub>2</sub> (dhtp), Mn <sub>2</sub> (dhtp) y CO <sub>2</sub> (dhtp) se encuentran entre las dos curvas no se muestran para mayor claridad. La Qst's de MOF-5 también se trazan para su comparación.....	30
<b>Figura 14.</b>	Ejemplo de isoterma de adsorción.....	31
<b>Figura 15.</b>	Esquema de adsorción multicapa.....	33
<b>Figura 16.</b>	Diagrama esquemático de la autoclave utilizada en la síntesis solvotermal/hidrotermal.....	38
<b>Figura 17</b>	Esquema de la síntesis del Ácido 1, 3,5-bencentricarboxilato.....	43
<b>Figura 18.</b>	Esquema de la síntesis del Ácido tereftálico.....	43
<b>Figura 19.</b>	Equipo de Resonancia Magnética Nuclear VARIAN MR.....	44
<b>Figura 20.</b>	Síntesis solvotermal del Cu-BTC (Ligante de Sigma Aldrich-Ligante sintetizado).....	46
<b>Figura 21.</b>	Síntesis solvotermal del CuAT (AT= Ácido tereftálico), esta síntesis fue realizada con el ligante adquirido de Aldrich y los sintetizados en el laboratorio.....	47
<b>Figura 22.</b>	Síntesis solvotermal para la obtención de compuestos de Zn-DHTP.....	49
<b>Figura 23.</b>	Síntesis solvotermal para la obtención de compuestos Zn-AT (Ácido tereftálico).....	51
<b>Figura 24.</b>	Difractómetros Bruker D8 Advance Cu K $\alpha$ (izquierda) y Cu K $\alpha_1$ y K $\alpha_2$ (derecha).....	53

## LISTA DE FIGURAS

<b>Figura 25.</b>	Espectrómetros FT-IR/ATR (izquierda) y Espectrómetros FT-IR (derecha).....	54
<b>Figura 26.</b>	Termobalanza TGA-Q5000.....	55
<b>Figura 27.</b>	Equipo de adsorción ASAP 2020 (izquierda) y ASAP 2050 (derecha).....	57
<b>Figura 28.</b>	<b>28.</b> Crióstato Sumitomo Cryogenics.....	60
<b>Figura 29.</b>	Espectros de Resonancia Magnética Nuclear de protón ( $^1\text{H}$ ) del ligante Ácido tereftálico (AT).....	61
<b>Figura 30.</b>	Espectros de Resonancia Magnética Nuclear de carbono 13 ( $^{13}\text{C}$ ) del ligante Ácido tereftálico (AT).....	62
<b>Figura 31.</b>	Difractogramas del ligante Ácido tereftálico (AT).....	63
<b>Figura 32.</b>	Espectros de Resonancia Magnética Nuclear de protón ( $^1\text{H}$ ) del ligante 1,3,5-bencentricarboxilato (BTC).....	64
<b>Figura 33.</b>	<b>33.</b> Espectros de Resonancia Magnética Nuclear de protón ( $^{13}\text{C}$ ) del ligante 1,3,5-bencentricarboxilato (BTC).....	65
<b>Figura 34.</b>	Difractogramas del ligante 1,3,5-bencentricarboxilato (BTC).....	66
<b>Figura 35.</b>	Difractogramas de los productos de síntesis del sistema Cu-AT..	67
<b>Figura 36.</b>	Espectros de infrarrojo de los productos de síntesis del sistema Cu-AT.....	68
<b>Figura 37.</b>	Difractogramas de los productos de síntesis del sistema A) Zn-AT y B) Zn-AT aumentando la concentración de cada uno de los reactivos y disminuyendo el volumen del medio de disolución.....	69
<b>Figura 38.</b>	Espectros de infrarrojo de los productos de síntesis del sistema Zn-AT.....	70
<b>Figura 39.</b>	Espectros de infrarrojo de los productos de síntesis de los productos de síntesis con variación en las condiciones de reacción del sistema Zn-AT.....	71
<b>Figura 40.</b>	Difractograma de la estructura Cu-BTC (L.A) y Cu-BTC(L.S.).....	72
<b>Figura 41.</b>	Refinamiento de la estructura A) Cu-BTC (Ligante de Sigma Aldrich) y B) estructura Cu-BTC (Ligante sintetizado).....	74
<b>Figura 42.</b>	Espectros de infrarrojo de los ligantes y las estructuras Cu-	

## LISTA DE FIGURAS

	BTC(L.A) y Cu-BTC(L.S.).....	77
<b>Figura 43.</b>	Análisis termogravimétrico (TGA) de las estructuras Cu-BTC (L.A.) y Cu-BTC (L.S.).....	79
<b>Figura 44.</b>	Difractograma de la estructura ZnDHTP-1.....	80
<b>Figura 45.</b>	Difractograma de la estructura ZnDHTP-2 (Segunda síntesis)...	81
<b>Figura 46.</b>	Espectros de infrarrojo de la estructura ZnDHTP.....	82
<b>Figura 47.</b>	Isotermas de adsorción de N <sub>2</sub> A) Cu-BTC (Ligante Sigma aldrich) y B) Cu-BTC (Ligante sintetizado).....	83
<b>Figura 48.</b>	Isotermas de adsorción-desorción de CH <sub>4</sub> en A) Cu-BTC (Ligante Sigma aldrich) y B) Cu-BTC (Ligante Sintetizado).....	86
<b>Figura 49.</b>	Isotermas de adsorción de CH <sub>4</sub> en A) Cu-BTC (Ligante Sigma aldrich) y B) Cu-BTC (Ligante sintetizado) (Alta presión).....	89

<b>INDICE DE CONTENIDO</b>	
AGRADECIMIENTOS	I
DEDICATORIA	II
RESUMEN	III
LISTA DE TABLAS	IV
LISTA DE FIGURAS	V
<b>I. INTRODUCCIÓN</b>	<b>1</b>
<b>II. ESTADO DEL ARTE</b>	<b>3</b>
<b>III. ANTECEDENTES</b>	<b>9</b>
3.1 El metano como gas natural alternativo	9
3.1.1 Características a tomar en cuenta para el almacenamiento de metano	11
3.2 Materiales conocidos para almacenamiento de gas natural	12
3.2.1 Las zeolitas para el almacenamiento de metano	13
3.2.2 Materiales carbonosos para el almacenamiento de metano	14
3.2.3 Polímeros orgánicos porosos (COP)	15
3.2.4 Características de las estructuras metal-orgánicas (MOFs)	16
3.3 Estructura cristalina del Cu-BTC (HKUST-1)	22
3.4 Estructura cristalina del Zn-DHTP (Zn-MOF-74)	24
3.5 Estructuras metal orgánica MOFs para almacenamiento de metano	26
3.6 Aplicaciones de los enrejados Metal-Orgánicos	24
3.7 Catálisis	28
3.8 Adsorción selectiva de gas en MOFs	29
3.8.1 Isotherma de adsorción	31
3.8.2 Adsorción física y adsorción química	32
3.8.3 Fuerzas de adsorción	34
3.9 Métodos de síntesis de los MOFs	35
3.10 Síntesis solvotermal	36
3.10.1 Autoclaves y recipientes de reacción para la síntesis hidrotermal	36
<b>IV. JUSTIFICACIÓN</b>	<b>39</b>
<b>V. HIPÓTESIS</b>	<b>40</b>
<b>VI. OBJETIVOS</b>	<b>41</b>

<b>VII. METODOLOGÍA</b>	<b>42</b>
7.1 Síntesis de ligantes	42
7.1.1 Resonancia Magnética Nuclear (RMN)	43
7.2 Síntesis solvotermal	44
7.3 Técnicas empleadas en la caracterización de las muestras obtenidas	51
7.3.1 Difracción de rayos X (DRX)	51
7.3.2 Espectroscopia infrarroja (FTIR)	53
7.3.3 Análisis Térmico (AT)	55
7.3.4 Determinación del área superficial (BET)	56
	58
7.4 Registro de las isotermas de adsorción	
<b>VIII. RESULTADOS Y DISCUSION</b>	<b>61</b>
8. 1 Síntesis de ligantes	61
8.1.1 Caracterización del ligante ácido tereftálico (AT)	61
8.1.2 Caracterización del ligante ácido 1,3,5-bencentricarboxilato (BTC)	63
8.2. Caracterización estructural y térmica de las muestras estudiadas	66
8.2.1 Análisis estructural del Cobre-ácido tereftálico (Cu-AT).	66
8.2.1.1 Difracción de rayos X del Cobre-ácido tereftálico (Cu-AT)	66
8.2.1.2 Espectroscopia infrarroja del Cobre-ácido tereftálico (Cu-AT)	67
8.2.1 Análisis estructural del Zinc-ácido tereftálico (Zn-AT)	68
8.2.2.1 Difracción de rayos X del Zinc-ácido tereftálico (Zn-AT)	68
8.2.2.2 Espectroscopia infrarroja del Zinc-ácido tereftálico (Zn-AT)	70
8.2.3 Análisis estructural del Cobre- ácido 1,3,5-bencentricarboxilato (Cu-BTC) ligante adquirido de Sigma Aldrich (L.A.) y ligante sintetizado en el laboratorio (L.S.)	71
8.2.3.1 Difracción de rayos X del Cobre- ácido 1,3,5-bencentricarboxilato (Cu-BTC) ligante adquirido de Sigma Aldrich (L.A.) y ligante sintetizado en el laboratorio (L.S.)	71
8.2.3.2 Espectroscopia infrarroja de las estructuras Cu-BTC(L.A) y Cu-BTC(L.S)	75
8.2.3.3 Análisis termogravimétrico (TGA) para las estructuras Cu-BTC(L.A.) y Cu-BTC(L.S.)	78

8.2.4 Análisis estructural del Zinc-Ácido 2,5-dihidroxitereftálico (ZnDHTP)	80
8.2.4.1 Difracción de rayos X del Zinc-ácido 2,5-dihidroxitereftálico (ZnDHTP).	80
8.2.4.2 Espectroscopia infrarroja del Zinc-ácido 2,5-dihidroxitereftálico (ZnDHTP)	81
8.3 Análisis de adsorción de las estructuras del Cobre-ácido 1,3,5-bencentricarboxilato (CuBTC) ligante de Sigma Aldrich y ligante sintetizado	82
8.3.1 Curvas de adsorción de N <sub>2</sub>	82
8.3.2 Adsorción de metano a baja presión	85
8.3.3 Adsorción de metano a alta presión	87
<b>IX. CONCLUSIONES</b>	<b>90</b>
<b>X. RECOMENDACIONES</b>	<b>92</b>
<b>XI. BIBLIOGRAFIA</b>	<b>93</b>
<b>XII. PARTICIPACION EN CONGRESOS Y ESTANCIAS</b>	<b>98</b>

---

---

---

# I. INTRODUCCIÓN

---

---

El continuo crecimiento del consumo mundial de gasolina y diésel ha llevado a la creciente preocupación por la sostenibilidad de las reservas de petróleo. Por otra parte, los crecientes niveles de dióxido de carbono atmosférico (CO<sub>2</sub>) producido por la quema de combustibles fósiles ha aumentado la conciencia de las repercusiones generales en los ecosistemas <sup>1</sup>. Hoy en día se encuentran en curso temas de investigación que ayudan a dar soluciones a la conservación y reparación del medio ambiente. Estos incluyen trabajos que se basan en la captura y almacenamiento de CO<sub>2</sub> así como la utilización de combustibles más limpios, como el gas natural <sup>2</sup>.

La característica principal del gas natural es que produce bajas emisiones de CO<sub>2</sub>, por lo cual su quema es mucho más limpia que la de los combustibles derivados del petróleo. El metano, por ejemplo, es una fuente importante a considerar por su disponibilidad y bajo factor de contaminación. Este gas es una alternativa natural como sustituto del petróleo en los automóviles y otras aplicaciones móviles. Sin embargo, un factor determinante para su utilización y comercialización consiste en la falta de métodos de almacenamientos eficientes para lograr la captura y separación del gas <sup>3</sup>.

Actualmente se analizan materiales porosos avanzados como alternativa rentable para el almacenamiento de metano ya que representan un método más seguro y simple. Como ejemplo de estos materiales se pueden mencionar estructuras metal-orgánicas, las cuales han ayudado a dar un salto cualitativo en síntesis racional y control de las propiedades fisicoquímicas. Esto ha generado considerable atención en aplicaciones de almacenamiento de gases debido a sus propiedades texturales mejoradas, áreas de superficies altas y estructuras químicamente sintonizables <sup>4</sup>. A este tipo de materiales se les conoce como MOFs (“Metal-Organic Framework”). Los MOF son una gran variedad de materiales sólidos porosos compuestos por iones metálicos y especies moleculares orgánicas (ligantes). En el caso de estos materiales, la mayoría de los adsorbentes interactúan con las

---

---

# I. INTRODUCCIÓN

---

---

especies de huéspedes a través de fuerzas débiles de Van der Waals, promoviendo la adsorción física (fisisorción) <sup>5</sup>.

La versatilidad estructural y de composición de los MOF abre nuevas posibilidades de controlar propiedades químicas y físicas de los grupos funcionales; así como la geometría y dimensiones de los poros, canales y ventanas de las estructuras obtenidas. Esto convierte a los MOFs en una alternativa interesante para la adsorción específica de metano.

---

---

## II. ESTADO DEL ARTE

---

---

Los materiales metal-orgánicos (MOFs), están formados por unidades metálicas que se enlazan entre sí mediante ligantes orgánicos los cuales tienden a formar redes infinitas. Estos ligantes, se caracterizan por poseer enlaces metal-ligando fuertes (covalentes) que proporcionan la estabilidad mecánica y térmica de la estructura con geometría bien definida y de naturaleza cristalina <sup>6</sup>.

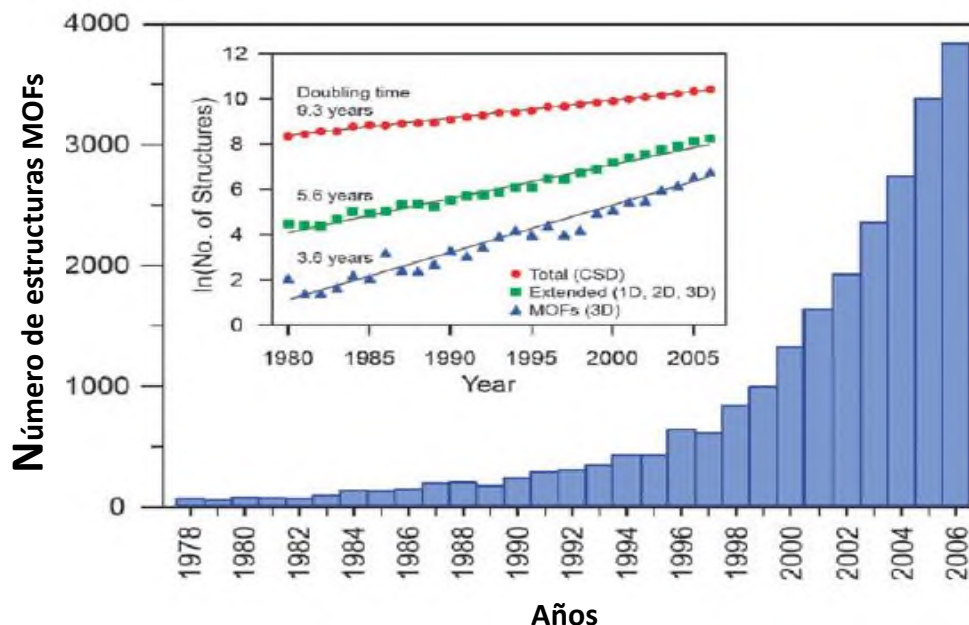
Los MOFs son parte de un tipo de materiales que se caracterizan por que la parte inorgánica se encuentra contenida en poliedros aislados o pequeños cúmulos, como en la química de coordinación por lo que se les denomina polímeros de coordinación. El término polímeros de coordinación puede ser un poco ambiguo, debido a que sólo implica la conexión entre el metal y los monómeros de ligantes a través de enlaces de coordinación; independientemente de la morfología o estructura final. Años después fue demostrado que la subred inorgánica puede representar una dimensión mayor, dando lugar a cadenas en 1D, 2D hasta 3D <sup>7</sup>.

Los MOFs presentan una mezcla única de propiedades de zeolita y de carbón poroso. Las estructuras organometálicas (MOFs) han ganado gran atención como materiales porosos avanzados en las últimas dos décadas. El campo de estudio de estas estructuras ha crecido enormemente en un tiempo relativamente corto. Estos materiales se denominan híbridos por su conformación metal-orgánico <sup>8</sup>. Las unidades de metal que contienen las estructuras juegan el papel de nodos en el sistema de enrejado conectados entre sí a través de ligantes orgánicos formando uniones covalentes. La conectividad de los metales y ligantes orgánicos dan como resultado la formación de materiales cristalinos con porosidad normal que se puede caracterizar estructuralmente usando métodos como la difracción de rayos X <sup>9</sup>.

El número de MOFs reportados en artículos científicos, revistas, libros, entre otros tipos de fuentes bibliográficas ha crecido considerablemente debido a

## II. ESTADO DEL ARTE

la versatilidad y múltiples combinaciones que resultan de los ligantes, de los solventes y del tipo de sales metálicas utilizadas. Reflejo de dicha versatilidad son las casi 4,000 diferentes estructuras MOFs publicadas entre 1978 y 2006 en la base de datos de Cambridge (CSD), figura 1 <sup>10</sup>.



**Figura 1.** Número de estructuras organometálicas (MOFs) reportadas en la Cambridge Structural Database (CSD) desde 1978 hasta 2006. El gráfico de barras muestra el aumento en el número de reportes, mientras que el recuadro muestra el logaritmo natural del número de estructuras como una función de tiempo, lo cual indica que en un tiempo corto hay una duplicación de estructuras MOF esto en comparación con el número total de estructuras reportadas en la base de datos.

La versatilidad estructural y de composición de los MOFs abre nuevas posibilidades de controlar propiedades químicas y físicas de los grupos funcionales; así como la geometría y dimensiones de los poros, canales y ventanas de las estructuras obtenidas. Esto convierte a los MOFs en una alternativa interesante para la adsorción específica de gases.

En 1997, Kitagawa y colaboradores reportaron la primera medición de la adsorción de metano por un MOF poroso, dicha capacidad de

---

## II. ESTADO DEL ARTE

---

almacenamiento volumétrico es generalmente calculada a partir de la capacidad gravimétrica y la densidad cristalográfica del material. Sin embargo, no existe una relación lineal entre el tamaño de un cristal y la capacidad de almacenamiento de metano ya que existe un límite para el grado de densificación y una capacidad volumétrica máxima idealizada para la estructura. Si se sobrepasa la densificación y la capacidad volumétrica máxima se pueden generar daños estructurales o limitar severamente la difusión del gas <sup>11</sup>.

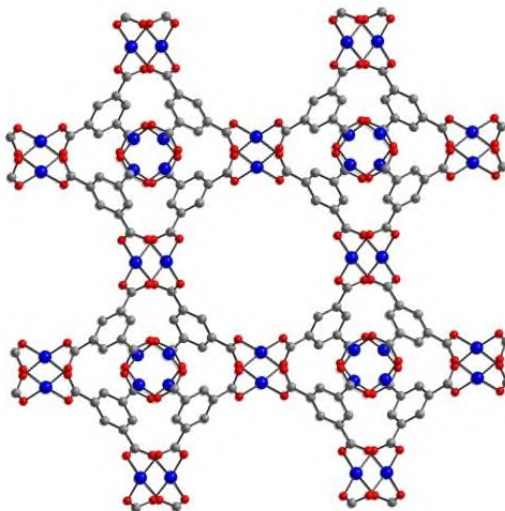
Algunos ejemplos de estructuras metal-orgánicas son:

- El HKUST-1 (Hong Kong University of Science and Technology) o Cu-BTC fue reportado por primera vez en 1999 por Chui et al <sup>12</sup>. El Cu-BTC está compuesto de ligantes ácido benceno-1,3,5-tricarboxílico coordinados con iones de cobre en una red cúbica (Fm-3m) formando un sistema de 3-D de intersección de los poros en forma de cuadrados de 9 X 9 Å. En el enrejado de HKUST-1 cada átomo de cobre está coordinado con cuatro oxígenos del BTC y una molécula de agua (Figura 2). La presencia de moléculas de agua en la primera esfera de coordinación de los iones de Cu ha sugerido la posibilidad de obtener una vacante de coordinación en el Cu (II). Esto puede ser efectivo en el almacenamiento de hidrógeno debido a las posibles interacciones del cobre con el hidrógeno <sup>13</sup>.

---

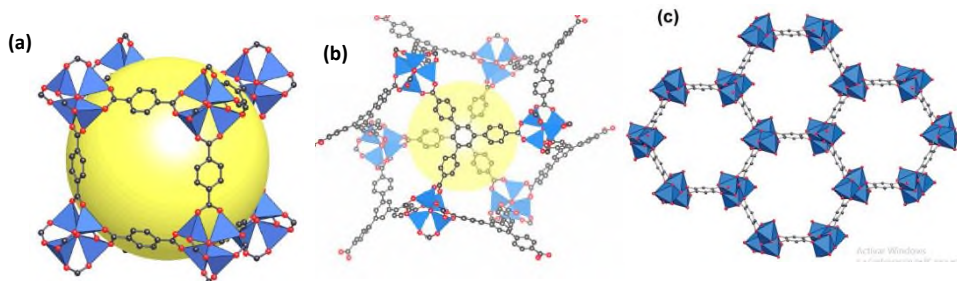
## II. ESTADO DEL ARTE

---



**Figura 2.** Celda unitaria del HKUST-1. (O: esfera color rojo, C: esfera color gris, Cu: esferas color azul).

Los materiales MOF-74 y MOF-177 fueron sintetizados a temperatura ambiente. Algunas de las propiedades importantes de estos MOF son: ultra alta porosidad (MOF-177), diámetro de poro de 11.8 Å y sitios abiertos de metal (MOF-74). Estos atributos tienen implicaciones en la capacidad de almacenamiento de gas. Por lo general, estos materiales se han sintetizado con Zn (II) y ligantes que contienen la subunidad del ácido benzoico como son: el 2,5-dihidroxitereftalato para la estructura MOF-74 y el ácido tereftálico para el MOF-5, Figura 3<sup>14</sup>.



**Figura 3.** Estructura de algunos MOFs importantes (a) MOF-5, (b) MOF-177, (c) MOF-74.

---

## II. ESTADO DEL ARTE

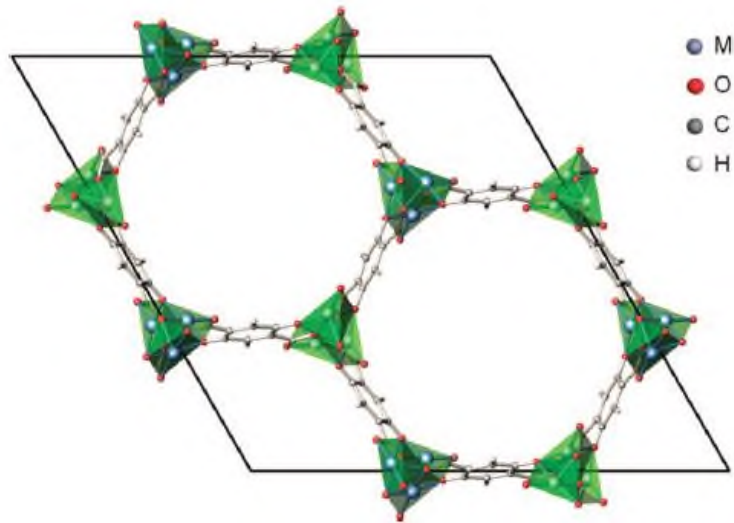
---

En la búsqueda de MOFs que posean alta capacidad de almacenamiento de metano y que presenten metales abiertos se encuentran los  $M_2(\text{dhtp})$  [M: metal abierto, (dhtp) ácido 2,5-dihidroxitereftalico; fórmula química:  $M_2(\text{C}_8\text{H}_2\text{O}_6)$ ] serie MOF que presenta densidades significativamente más altas de sitios de metal abierto en sus estructuras cristalinas ( $\sim 4.5$  sitios/ $\text{Nm}^3$ ) que PCN-14 ( $\sim 1.6$  sitios/ $\text{Nm}^3$ )<sup>15</sup>. La serie de compuestos isoestructurales de composición  $M_2(\text{dhtp})(\text{H}_2\text{O})_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$  (denominado CPO-27-M y MOF-74 CPO: Polímero de Coordinación de Oslo; M = Ni, Co, Zn, Mg, Mn) se han preparado a partir de diversos precursores de metal y el ligante ácido 2,5-dihidroxitereftalico ( $\text{H}_4\text{dhtp}$ ). La estructura es en forma de panal con grandes poros de una dimensión de 11-12 Å de diámetro (Figura 4). El disolvente contenido en los canales después de la síntesis se elimina fácilmente por tratamiento térmico, dando como resultado una estructura de enrejado estable activado. Un rasgo característico de la estructura del compuesto  $M_2(\text{dhtp})$  marco activado es la presencia de una alta concentración de cationes de metales insaturados coordinativamente. Este sitio de coordinación vacante en el ión metálico es el sitio de adsorción primaria para moléculas huésped. Los sitios de coordinación disponibles son bien conocidos por exhibir una mayor fuerza de unión para el gas  $\text{H}_2$  principalmente debido a la interacción electrostática (polarización y gradiente de campo electrostático -momento cuadrupolar) apantallado entre el ion metálico y el  $\text{H}_2$ . Aunque la molécula de  $\text{CH}_4$  es altamente simétrica y no polar, esta es polarizable y la presencia de sitios metálicos semidesnudos puede favorecer su adsorción realizando algunas mejoras sobre el sitio de adsorción del metal para que la fuerza de unión aumente, esto se logra perturbando la distribución de carga de la molécula de  $\text{CH}_4$ , así se lograría reducir la simetría molecular y se inducirían momentos multipolares logrando de esta manera una mayor interacción<sup>16</sup>.

---

## II. ESTADO DEL ARTE

---



**Figura 4.** Estructura cristalina del  $M_2(dhtp)$ , vista  $[001]$ . La geometría (1-D) de poro del canal unidimensional es evidente. Los iones metálicos abiertos, unidos con cinco átomos de oxígeno en un entorno de coordinación pirámide cuadrados se destacan por la claridad.

---

## III. MARCO TEÓRICO

---

Las energías renovables son aquellas que se producen de forma continua y que, por tanto, son inagotables ante el consumo humano. Algunos ejemplos de fuentes de energía renovables son de origen solar (la eólica, la hidráulica, la biomasa, termosolar y fotovoltaica) y las geotérmicas entre otras. Por otro lado las fuentes de energía no renovables son aquellas que su fuente es agotable y que, por tanto, una vez empleadas en su totalidad no pueden sustituirse. Las fuentes de energía no renovable son la energía nuclear y los combustibles fósiles (carbón, petróleo y gas natural) <sup>17</sup>. Sin embargo, estas últimas han sido utilizadas mayoritariamente debido a consideraciones económicas, tecnológicas y no consideraciones ambientales. Recientemente se ha visto impulsado el interés en el gas natural debido a los grandes yacimientos encontrados. Por lo que el gas natural podría remplazar a la gasolina como combustible en el transporte vehicular a corto plazo, debido a la reducción en las emisiones de gases de efecto invernadero; por su abundancia y por su bajo costo <sup>18</sup>.

### 3.1 El metano como gas natural alternativo

Actualmente, el gas natural ha generado una creciente demanda frente al resto de combustibles fósiles. Asimismo, ofrece grandes posibilidades de uso, con diferentes tecnologías en todos los sectores <sup>19</sup>. El metano es el componente mayoritario del gas natural, por lo cual ha recibido constante atención ya que cumple con las características de ser una fuente de energía limpia (esto debido a la baja emisión de dióxido de carbono con respecto a otros combustibles fósiles), de estar en gran abundancia natural y de tener un costo accesible.

México cuenta con yacimientos importantes de gas metano en lullitas. Estos yacimientos se definen como un sistema petrolero de rocas arcillosas orgánicamente ricas de baja permeabilidad, que actúan a la vez como generadoras, almacenadoras, trampa y sello para el metano. La producción de cantidades comerciales de gas natural provenientes de lullitas era poco

---

### III. MARCO TEÓRICO

---

común hasta hace una década. Los yacimientos de lutitas se localizan en el noroeste y en la zona centro-oriental de México, a través de la cuenca del golfo de México (Figura 5). Las lutitas son la forma más abundante de roca sedimentaria que existe en la tierra. Sirven como rocas generadoras de los hidrocarburos que migran hacia los yacimientos permeables y actúan como sellos para el empaquetamiento de petróleo y gas en los sedimentos infrayacentes. Hasta hace poco la industria del petróleo y el gas las consideraba estorbo a los que había que tolerar durante la perforación dirigida a yacimientos de arenisca y caliza<sup>20</sup>. Ahora se están contemplando como fuente liberadora de metano durante el proceso del fracking (fractura hidráulica).



**Figura 5.** Yacimiento de lutitas en México.

Por lo anterior, el metano sigue ganando atención como un combustible alternativo para aplicaciones vehiculares. Tomando en cuenta las dificultades

---

---

## III. MARCO TEÓRICO

---

---

y retos que supone la implantación de gas natural en un mercado energético, se puede decir que el reto más importante es lograr un almacenamiento eficiente, seguro y económicamente aceptable <sup>21</sup>. Existen varias características que deben ser tomadas en cuenta para el almacenamiento del metano.

### 3.1.1 Características a tomar en cuenta para el almacenamiento de metano

El metano es el componente principal del gas natural. Tiene la más alta relación H/C de un hidrocarburo y, en consecuencia, la mínima producción de CO<sub>2</sub> durante la reacción de combustión. En esta reacción se liberan 55.48 kJ.g<sup>-1</sup> de energía, que está por encima del valor obtenido de la gasolina (47.5 kJ.g<sup>-1</sup>). Estas dos características y la gran disponibilidad mundial de metano en los yacimientos de gas natural han estimulado su aplicación no sólo como portador de energía para los hogares y las empresas, sino también en las tecnologías móviles y como fuente para la producción de hidrógeno. El metano también se puede obtener por descomposición de los desechos orgánicos.

Con el fin de abordar el desarrollo de métodos apropiados para el almacenamiento de metano que se aplicarán en las aplicaciones móviles, el Departamento de Energía de Estados Unidos (DOE) ha fijado el objetivo de 180 V(STP)/V (STP = equivalente de metano por volumen de material de almacenamiento adsorbente) a condiciones menores de 35 bar y cerca de la temperatura ambiente <sup>22</sup>.

El metano es el hidrocarburo más simple, su molécula está formada por un átomo de carbono (C) al que se encuentran unidos cuatro átomos de hidrógeno (H). A temperatura ambiente es un gas y se halla presente en la atmósfera. Dentro de sus propiedades físicas se puede decir que es más

---

### III. MARCO TEÓRICO

---

denso que el agua y soluble en disolventes apolares. Su punto de fusión es  $-182.5\text{ }^{\circ}\text{C}$  y su punto de ebullición es de  $-161.6\text{ }^{\circ}\text{C}$ . Es bastante inerte debido a la elevada estabilidad de los enlaces C-H y a su baja polaridad. No se ve afectado por ácidos o bases fuertes ni por oxidantes. Sin embargo, la combustión es muy exotérmica <sup>23</sup>.

La adsorción de metano es posible a través de tres interacciones diferentes: (1) las fuerzas de dispersión (tipo van der Waals) relacionados con la aparición de momentos instantáneos dipolares y cuadrupolares por las fluctuaciones de la nube de electrones de adsorbente y adsorbato; (2) la polarización de su nube de electrones por un centro de carga positiva; y (3) la interacción de su momento cuadrupolar inducido con el gradiente de campo eléctrico local. Cuando se polariza la nube de electrones en la molécula aparece un momento cuadrupolar inducido. Estas tres interacciones tienen una fuerte dependencia de la distancia ( $r$ ) entre las especies que interactúan: la superficie sólida y la molécula huésped <sup>24</sup>.

El almacenamiento de metano a temperatura ambiente y presiones de hasta 4 MPa está condicionado sólo por el volumen de microporos de los adsorbentes. Estudios teóricos indican que el tamaño de poro óptimo para el almacenamiento de metano es de  $\sim 0.8\text{ nm}$  que correspondería a una separación entre las paredes del poro de unas 2 veces el diámetro del metano (el diámetro molecular del  $\text{CH}_4$  es  $0.4\text{ nm}$ ) <sup>25</sup>.

Debido al tamaño óptimo de poro para almacenar eficazmente el metano, las investigaciones recientes van encaminadas hacia la búsqueda de materiales con un alto volumen de microporosidad. Se busca, además, evitar en lo posible los tamaños meso y macro en los poros generados, así como los huecos entre partículas, ya que estos disminuyen la densidad de empaquetamiento de los materiales adsorbentes, lo que produce una menor relación entre el tamaño de poro y el volumen de metano almacenado.

---

---

## III. MARCO TEÓRICO

---

---

### 3.2 Materiales conocidos para almacenamiento de gas natural

Los métodos convencionales de almacenamiento de metano emplean tanques a elevada presión y/o temperaturas criogénicas, lo que implican gastos elevados debidos a la utilización de materiales especiales. Este tipo de almacenamiento también genera riesgos inherentes en el transporte debido a las elevadas presiones necesarias en los tanques <sup>25</sup>.

Las técnicas de adsorción en materiales porosos abren una expectativa científica y tecnológica atractiva <sup>26</sup>. Sin embargo, la adsorción física en materiales adsorbentes tradicionales exige temperaturas demasiado bajas y se alcanzan valores de almacenamiento de gas muy bajos. Esta baja capacidad de almacenamiento puede deberse a que el tamaño de los poros es pequeño, lo que genera poca interacción de la molécula de CH<sub>4</sub> con los centros de adsorción de las estructuras adsorbentes <sup>27</sup>. Para promover el uso de metano en los vehículos, el Departamento de Energía de EE.UU (DOE) fijo parámetros óptimos para el almacenamiento eficiente de metano: 180 v/v (volumen adsorbido por unidad de volumen del material adsorbente a temperatura y presión estándar), unas presiones menores a 35 bar y densidad de energía de gas natural adsorbido (GNA) comparable a la del gas natural comprimido (GNC) <sup>21</sup>. Tomando en cuenta los parámetros antes mencionados se han reportado una serie de estudios sobre la aplicación de materiales porosos tradicionales en tecnologías de almacenamiento de metano los cuales se mencionará a continuación.

#### 3.2.1 Las zeolitas para el almacenamiento de metano

Uno de los primeros materiales en ser estudiados como sistemas de almacenamiento de gas natural (GNA) fueron las zeolitas. Estudios relacionados específicamente con la adsorción de metano en zeolitas siguen ayudando hoy en día en la comprensión y en el diseño de materiales adsorbentes. Sin embargo, su aplicación como adsorbentes es limitada. Esto

---

## III. MARCO TEÓRICO

---

es debido a que presentan diversos problemas, entre los que destaca su naturaleza iónica que impide la formación de zonas de superficie accesible de más de  $1000 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$ . Como el metano no tiene momento dipolar o cuádrupolar permanentes la naturaleza iónica de las zeolitas no es benéfica para la adsorción de metano, lo que conduce a la adsorción preferente de otras especies contaminantes <sup>28</sup>. En particular, las superficies de los poros de las zeolitas son excepcionalmente hidrófila, lo que lleva a la adsorción preferente de moléculas de agua que se encuentran mezcladas con el gas durante el ciclo de carga-descarga disminuyendo considerablemente la capacidad de almacenamiento de metano <sup>29</sup>.

La macroporosidad presente en las zeolitas también afecta el almacenamiento de metano. Esto es debido a la poca interacción entre las moléculas de metano y la superficie de los poros. La presencia de un gran número de macroporos en las zeolitas se debe a los huecos entre partículas que se forman debido a un acomodamiento imperfecto durante su síntesis. La densidad de empaquetamiento de este material se puede aumentar, pero a expensas de tener áreas superficiales muy bajas <sup>30</sup>. Sin embargo, las investigaciones realizadas para encontrar estructuras con características óptimas para la adsorción de metano llevaron al estudio de materiales a base de carbono como se muestra a continuación.

### 3.2.2 Materiales carbonosos para el almacenamiento de metano.

Dentro de los materiales carbonosos que se han estudiado para el almacenamiento de metano se encuentran el carbón activado y los nanotubos de carbono, los cuales presentan distribuciones de tamaño de poros muy estrechos. A través de estudios teóricos y experimentales sobre carbón activado fueron propuestos los materiales que tienen poros que van desde 0.8 hasta 1.5 nm lo cual resulta conveniente para el almacenamiento de metano <sup>31</sup>. También se determinó que, además de los microporos, los

---

---

## III. MARCO TEÓRICO

---

---

meso y macroporos juegan un papel importante en la capacidad de desorción del metano. Se determinó que los poros más grandes ayudan en la difusión de metano a través del sistema, mejorando las tasas de carga/descarga y contribuyendo así a la capacidad de adsorción global <sup>32</sup>.

La microporosidad en carbono es generalmente creada por la eliminación de los átomos de carbono a través de la activación, que a menudo se realiza por tratamientos con ácidos o bases. Sin embargo, la sobreactivación puede conducir a la generación de macroporos y producir una disminución en la densidad de la estructura. La sobre activación ayuda al desarrollo de carbones de muy alta área superficial y a menudo genera materiales de baja densidad de energía volumétrica (VED) <sup>33</sup>. Por lo tanto, en el desarrollo de las estructuras porosas de carbono se han enfocado en la mejora de dicha densidad, en lugar de sólo aumentar el área superficial. Diferentes métodos de compactación se han explorado para disminuir la presencia de macroporos y mejorar las densidades aparentes de los materiales. Algunos de estos métodos son la molienda mecánica, la compresión o la formación de monolitos, entre otros <sup>34</sup>. A diferencia de los materiales basados en carbono, los polímeros orgánicos se han estudiado debido a que presentan una alta área superficial. Esta característica vuelve a los polímeros orgánicos materiales prometedores para alcanzar una mayor capacidad de almacenamiento del gas natural en condiciones moderadas, lo que ofrecerá una gran oportunidad para el desarrollo de tanques pequeños y ligeros <sup>35</sup>.

### 3.2.3 Polímeros orgánicos porosos (COP)

Su gran tolerancia al agua y su diseño libre de metal hacen de los COP (por sus siglas en inglés) opciones muy atractivas en la adsorción del metano en comparación con los materiales carbonosos. Muchos de los COP presentan áreas superficiales excepcionalmente altas y baja densidad de estructura, lo que los hacen ideales para el almacenamiento gravimétrico de gases <sup>36</sup>.

---

## III. MARCO TEÓRICO

---

Durante la síntesis de estos materiales a menudo se observa la formación de enlaces covalentes fuertes lo que propicia estructuras COP amorfas. Por lo cual requieren la optimización de las condiciones de síntesis con la finalidad de maximizar el área superficial y la porosidad. En este aspecto, la semejanza con polímeros orgánicos tradicionales es muy aparente. A diferencia de las estructuras de COP amorfos, las estructuras orgánicas covalentes COF están formadas típicamente con enlaces covalentes (por ejemplo, enlaces B-O) lo cual facilita la formación de fases cristalinas. Sin embargo, la naturaleza dinámica de los enlaces deja a los COF significativamente más susceptibles a hidrólisis<sup>37</sup>.

De este modo, la investigación en el área de la ciencia de materiales se ha encaminado hacia el desarrollo de polímeros de coordinación porosos. De forma reciente, se han desarrollado estructuras metal-orgánicas (polímeros de coordinación) que ofrecen estructuras completamente regulares y presentan una alta porosidad. Además, presentan, la posibilidad de diseñar las estructuras, tamaños y las formas de los poros, mediante una cuidadosa selección de las propiedades topológicas de los precursores (iones metálicos y ligantes). Una de las características más sobresalientes de esta clase de materiales, también conocidos como enrejados metal-orgánicos o MOF's, es el gran volumen de poro que exhiben algunos de ellos.

### 3.2.4 Características de las estructuras metal-orgánicas (MOFs)

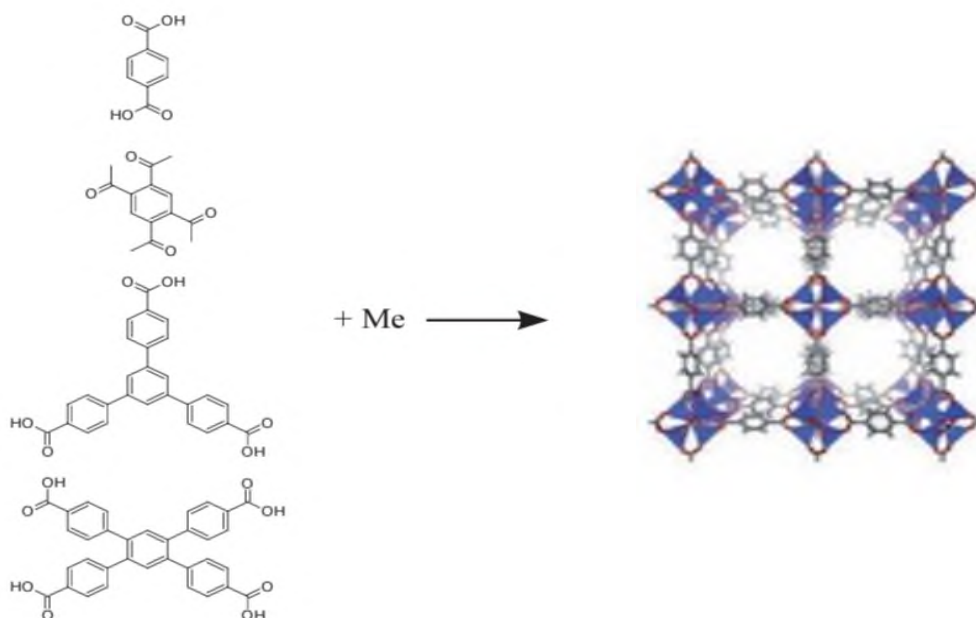
Los enrejados metal-orgánicos (MOF por sus siglas en inglés) son sólidos cristalinos porosos formados por unidades metálicas (átomos aislados o cúmulos de átomos) que se unen entre sí mediante ligantes orgánicos. Los MOFs forman redes infinitas que se caracterizan por poseer enlaces metal-ligante fuertes que proporcionan estabilidad mecánica y térmica<sup>38</sup>. A continuación se enumeran las propiedades más destacadas de este tipo de materiales:

---

## III. MARCO TEÓRICO

---

**Elevada versatilidad estructural.** Esta propiedad es dada por la gran variedad de metales y ligantes orgánicos que han sido y pueden ser utilizados para la formación de dichos materiales, además de la diversidad de posibles modos de coordinación (Figura 6). Ésta es probablemente la propiedad más importante de esta clase de materiales <sup>39</sup>.



**Figura 6.** Ilustración sobre la versatilidad en la composición química de los materiales MOF.

La versatilidad estructural de los MOFs se debe en parte a:

– **Naturaleza del átomo metálico.** Cuyo límite se extiende a casi todos los metales de la tabla periódica. Sin embargo, los metales de transición han sido más populares, debido en parte a la naturaleza más predecible de sus geometrías de coordinación. Además, los metales pueden encontrarse aislados o formando cúmulos de diferentes geometrías y tamaños, enlazados a través de diferentes átomos (S, O, N) provenientes de los ligantes orgánicos. Otra estrategia para mejorar la captación de metano en el MOF es mejorar la energía de enlace de metano (entalpía de adsorción). Esto se

---

### III. MARCO TEÓRICO

---

puede lograr introduciendo sitios de metal coordinadamente insaturados o "abiertos" o por el dopaje de las estructuras con centros metálicos. Tales métodos han demostrado que aumentan la entalpía de adsorción del metano, debido a que los sitios del metal son fuertemente catiónicos y pueden interactuar favorablemente con la molécula de CH<sub>4</sub> a través de interacciones electrostáticas <sup>40</sup>.

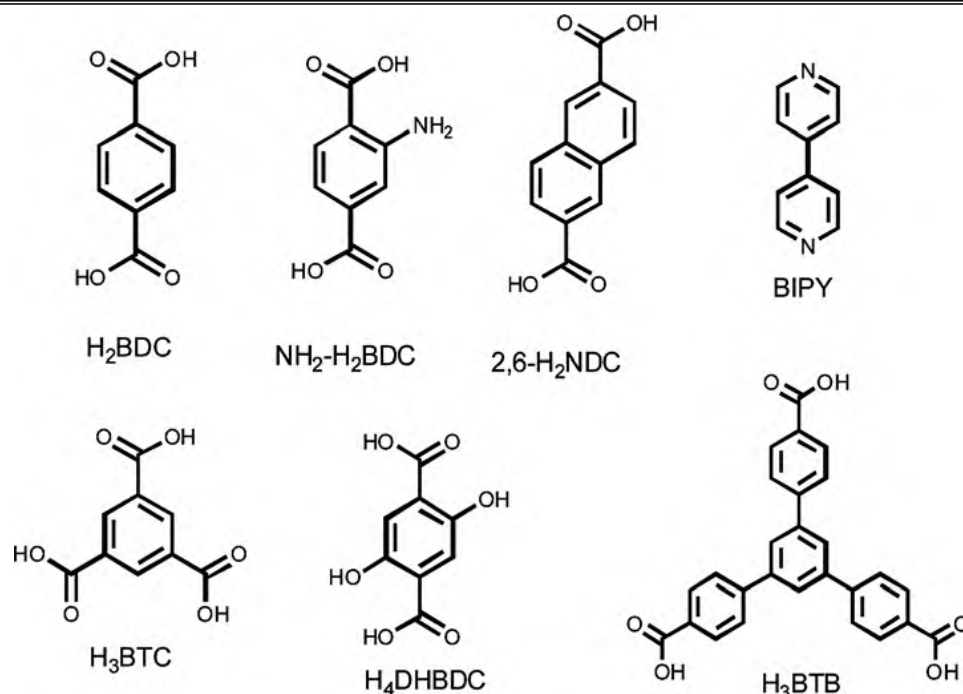
– **Naturaleza del ligante orgánico.** Se nombra ligante a cualquier ion o molécula unida y enlazada directamente a un ion metálico. Los tipos más frecuentes de ligantes son iones negativos monoatómicos, poliatómicos y/o moléculas neutras polares con centros donadores.

Hay dos aspectos principales que se deben destacar: el aspecto estructural y el aspecto electrónico. Por aspecto estructural entendemos cuales y cuántos son los átomos donadores del ligante y como se unen al ion metálico. Desde el punto de vista electrónico, los ligantes son generalmente moléculas o iones con átomos de los elementos no metálicos de la Tabla Periódica que actúan como dadores de electrones. El diseño del ligante desempeña un papel fundamental en el almacenamiento de metano. Los grupos ligantes que se utilizan con mayor frecuencia para construir los MOF son los ácidos carboxílicos y compuestos heterocíclicos que contienen nitrógeno que actúan como átomos donadores <sup>41</sup>. La Figura 7 proporciona una breve lista de los ligandos de uso común, algunos de los cuales están disponibles comercialmente.

---

## III. MARCO TEÓRICO

---



**Figura 7.** Ligantes ácidos carboxílicos utilizados para la síntesis de MOF y un grupo de ligantes que presentan nitrógeno como 2,2'-bipiridina BIPY.

### Altas superficies específicas y volúmenes de poro.

La mayoría de los MOFs presentan estructuras abiertas que pueden llegar a alcanzar superficies específicas, estimadas según el método BET, de hasta 6240 m<sup>2</sup>/g o volúmenes de poro de 3-60 cm<sup>3</sup>/g. Se denomina superficie específica a la relación entre el área superficial total y la masa del sólido.

En general, existe una relación proporcional entre la superficie específica de un material poroso y su capacidad de almacenamiento de metano en condiciones de saturación. La saturación es la concentración máxima permitida en condiciones estándar de presión y temperatura. La metodología más común para evaluar la capacidad de almacenamiento de un gas en un material es a partir de la medición de la adsorción volumétrica y gravimétrica. La capacidad volumétrica describe típicamente mediciones de variación de la presión con referencia a un volumen fijo conocido. La gravimetría mide

---

---

## III. MARCO TEÓRICO

---

---

directamente la masa de gas adsorbido por las estructuras metal-orgánicas<sup>42</sup>.

### **Tamaños de poro.**

Regularmente la estrategia de diseño de los MOF contempla el control del tamaño de poro. Estos se toman en cuenta de acuerdo con la aplicación final que se dé a estos materiales. La presencia de poros grandes ayuda a aumentar la capacidad de adsorción con respecto a moléculas voluminosas. Sin embargo, los poros pequeños aumentan la interacción molecular por efecto del confinamiento<sup>43</sup>. En el caso del almacenamiento de metano se necesitan tamaños de poro que van desde 5 hasta 8 Å.

### **Centros metálicos expuestos.**

Tal y como se sintetizan algunos MOFs tienen moléculas de disolvente coordinadas a los centros metálicos que se pueden extraer sin que se destruya la estructura. La salida de estas moléculas lleva a un cambio en el número de coordinación de los metales y los deja expuestos para una posterior interacción con otras moléculas huésped que pueden ser adsorbatos o reactivos. A estos cationes metálicos se les llama “centros metálicos insaturados de coordinación” o, “centros metálicos expuestos”, y también pueden encontrarse como grupos metálicos coordinados al ligante orgánico, pero sin pertenecer a los centros inorgánicos de la estructura. En cualquiera de los casos, estos centros suelen presentar energías de interacción elevadas con las moléculas huésped, en comparación con las de los centros no expuestos de similar composición<sup>44</sup>.

### **Interpenetración de la estructura.**

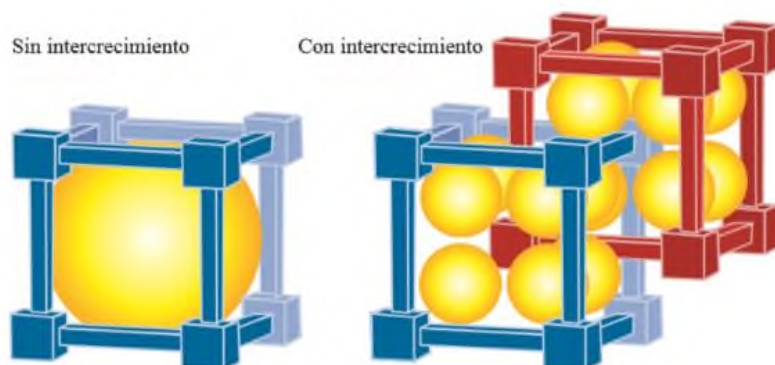
La interpenetración de la estructura consiste en que dos o más estructuras se encuentran físicamente entrecruzadas debido a un intercrecimiento de las

---

## III. MARCO TEÓRICO

---

redes, sin que exista enlace químico alguno entre ellas y sin que exista un cambio aparente en la estructura del material (Figura 8).



**Figura 8.** Esquema de interpenetración de la estructura de un material MOF.

Esta propiedad es exclusiva de algunos MOFs de muy baja densidad de red, por tratarse de materiales más huecos que porosos. Por poro entendemos un volumen vacío delimitado por paredes del material, mientras que un hueco carece de paredes. En el caso de los MOFs los efectos de los poros son: aumento de la estabilidad térmica y mecánica del material (esta es la mayor limitante en el uso de muchos MOFs), y, el otro es el de subdividir los “poros” del material no interpenetrado en “poros” más pequeños que incrementan la energía de interacción con los adsorbatos y/o que discriminan a ciertas moléculas por tamaño <sup>45</sup>.

### **Flexibilidad de la estructura.**

Algunos MOFs presentan la propiedad de tener una estructura flexible. El así denominado fenómeno “breathing” confiere a este tipo de materiales la capacidad de hincharse y deshincharse de forma que la red puede sufrir considerables cambios estructurales reversibles por la presencia/ausencia de una molécula huésped <sup>46</sup>.

---

## III. MARCO TEÓRICO

---

Contrastando las propiedades antes mencionadas, estas hacen de los MOFs materiales particularmente atractivos para el almacenamiento de gases, aunque es importante subrayar su baja estabilidad térmica e hidrotérmica. Sin embargo, el conocimiento de los factores que contribuyen a su estabilidad ha logrado que sea solo cuestión de elegir los MOFs más estables ya conocidos o de diseñarlos atendiendo no sólo a criterios de adsorción sino también a la estabilidad mínima requerida para su correspondiente aplicación.

### 3.3 Estructura cristalina del Cu-BTC (HKUST-1)

Entre los MOFs más analizados y estudiados en este campo se encuentra el HKUST-1 o  $\text{Cu}_3(\text{BTC})_2$  (BTC = 1,3,5 bencentricarboxilato) o MOF-199, cuya estructura es cúbica y cristaliza en el grupo espacial Fm-3m. El área superficial puede variar, dependiendo del método de síntesis (hidrotermal, solvotermal, mecanoquímica, etc.), desde 692 hasta 1713  $\text{m}^2\text{g}^{-1}$ <sup>47</sup>.

En comparación con otros enrejados metal-orgánicos que tienen la mayoría de los sitios de coordinación bloqueados por la red que constituye el ligante, la estructura cristalina del  $\text{Cu}_3(\text{BTC})_2$  tiene la ventaja de que un ácido de Lewis (Cu) está en el sitio de coordinación en el interior de la pared de los poros. Esta característica hace que los sitios de cobre sean accesibles para conversiones catalíticas<sup>48</sup>.

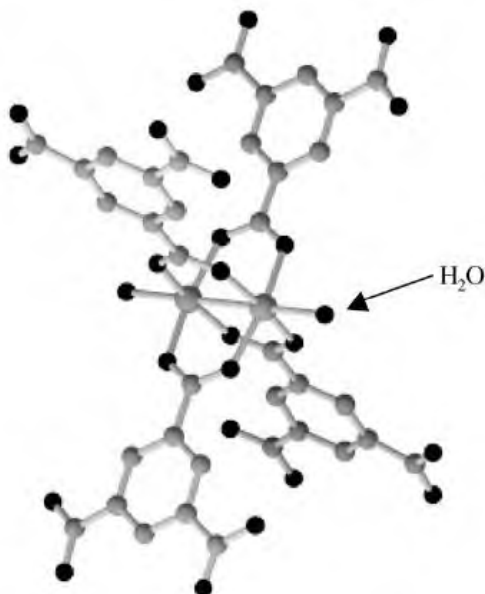
El enrejado de  $\text{Cu}_3(\text{BTC})_2$  es cúbico y los iones Cu(II) se encuentra coordinados por grupos carboxílicos. Los iones Cu(II) están conectados a través de un enlace débil y la coordinación axial residual es ocupada por una molécula de agua. Estos bloques de construcción están conectados principalmente por el ligante BTC (ácido trimésico) en una de las 3 dimensiones con un sistema de poros abiertos, como se muestra en la Figura 9. El interior de la estructura es hidrófilo, con 12 moléculas de agua por poro, es de alta simetría y los átomos de oxígeno de estos ligantes de agua están

---

### III. MARCO TEÓRICO

---

dispuestos para formar un cuboctaedro. Las distancias O-O verticales y diagonales son de 8.25 y 11.67 Å, respectivamente. La misma geometría se obtiene para los átomos de cobre, pero las distancias correspondientes Cu-Cu a través de los poros son 11.3 y 16.0 Å, respectivamente <sup>49</sup>.



**Figura 9.** Coordinación del  $\text{Cu}^{2+}$  con el ligante en el MOF  $\text{Cu}_3(\text{BTC})_2$  (se observa de color negro al metal y de gris al ligante).

Algunas de las características más significativas de este MOF son las siguientes:

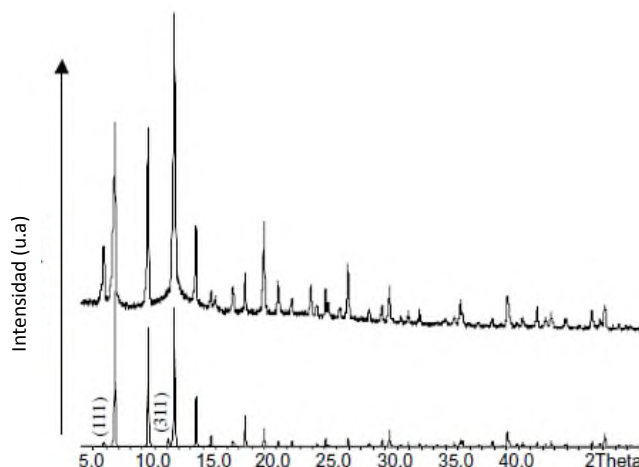
Este enrejado presenta un alto volumen de poro, específicamente de  $0.41 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$  y un diámetro de poro de 10.7 Å. La eliminación de las moléculas de agua, coordinadas al cobre, permite el acceso a los sitios descubiertos que quedan en la estructura favoreciendo procesos tanto de adsorción como de interacciones catalíticas. El intercambio de agua coordinada por sustratos o moléculas del disolvente se reconoce por el cambio de color del compuesto que pasa de azul oscuro a azul cielo <sup>13</sup>.

---

## III. MARCO TEÓRICO

---

Realizando la síntesis a temperaturas relativamente bajas (por debajo de 160 °C) no se permite la formación de  $\text{Cu}_2\text{O}$ , evitando de esta forma la reducción de los iones  $\text{Cu}$  (II). Además, la síntesis a bajas temperaturas produce generalmente cristales de forma cúbica con bordes afilados, mientras que a temperaturas más elevadas las partículas podrían ser de forma esférica (cúmulos) <sup>49</sup>.



**Figura 10.** Patrón de difracción de rayos X del  $\text{Cu}_3(\text{BTC})_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ : arriba (Observado) y debajo (Calculado) <sup>49</sup>.

En la Figura 10 se muestra el patrón de difracción de rayos X en polvo de una muestra típica y es comparado con otro calculado a partir de los datos cristalográficos, donde se observa una cierta desviación en las intensidades relativas debido a las variaciones en el grado de hidratación del enrejado <sup>49</sup>.

### 3.4 Estructura cristalina del Zn-DHTP (Zn-MOF-74)

El ácido 2,5-Dihidroxitereftálico contiene dos tipos de grupos proticos: (i) dos grupos de ácido carboxílico, (ii) dos grupos hidroxilos. Los protones fenólicos son significativamente más ácidos que los alcoholes alifáticos. Por lo tanto, pueden ser fácilmente desprotonados por una base lo suficientemente fuerte. Alternativamente, el compuesto estructural resultante en sí mismo puede ser

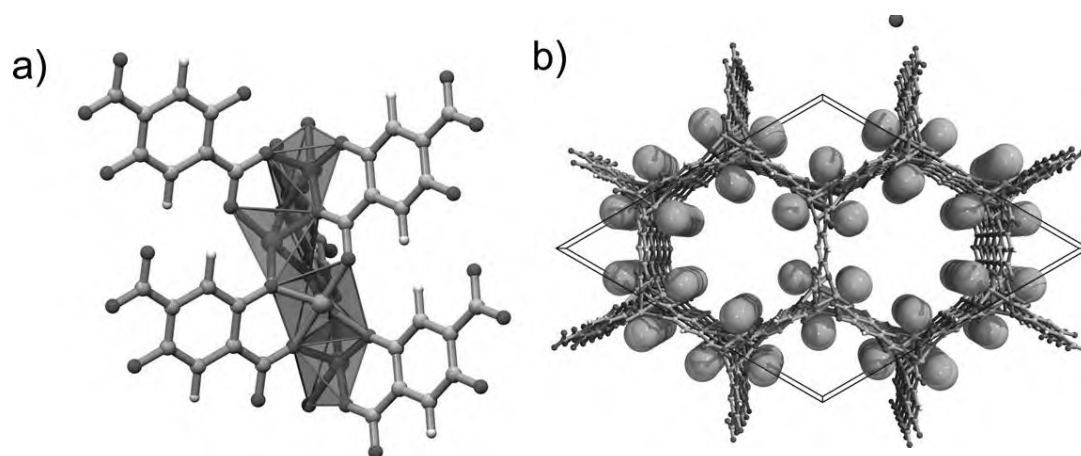
---

### III. MARCO TEÓRICO

---

suficientemente estable para promover la formación del marco estructural que contiene el grupo hidroxilo desprotonado. Así, este ligante ha sido utilizado para la formación de estructuras metal-orgánicas con distintos metales ( $M_2 = \text{Ni, Co, Zn, Mg, Mn}$ )<sup>50</sup>.

Recientemente, una serie de compuestos isoestructurales de composición  $M_2(\text{dhtp})(\text{H}_2\text{O})_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$  (donde la estructura con el metal zinc es denominado MOF-74 reportada por Rosi et al; y para las estructuras con los metales  $M = \text{Ni, Co, Mg}$  y  $\text{Mg}$  son nombrados como CPO: Polímero de Coordinación de Oslo) se ha preparado a partir de diversos precursores de metal y el ácido 2,5-dihidroxitereftálico ( $\text{H}_4\text{dhtp}$ ). La estructura tiene forma de panal con grandes poros de dimensión de aproximadamente 11-12 Å de diámetro. El disolvente contenido en los canales después de la síntesis se elimina fácilmente por tratamiento térmico, dando como resultado una estructura de marco estable activado. Un rasgo característico de la estructura del compuesto  $M_2(\text{dhtp})$  es la presencia de una alta concentración de cationes metálicos coordinativamente insaturados (Fig. 11).



**Figura 11.** (a) Vista a lo largo de las cadenas de la estructura metal-orgánico CPO-27 que muestra los sitios metálicos coordinativamente insaturados con geometría de pirámide de base cuadrada enlazados a átomos del ligante; (b) Estructura cristalina del CPO-27 a lo largo de los canales que ilustra el sitio de adsorción primaria en el metal como grandes esferas.

---

---

## III. MARCO TEÓRICO

---

---

El sitio de coordinación vacante en el ión metálico es el sitio de coordinación primaria para las moléculas huésped. A partir de la naturaleza del ácido de Lewis del catión del metal, generalmente hay una fuerte interacción entre el metal y las moléculas que actúan como base de Lewis; por ejemplo:  $H_2O$ ,  $CO_2$ ,  $NO$  y  $CO$  estas moléculas conducen a la formación de aductos definidos en los que se forma un enlace de coordinación entre el catión metálico y la molécula huésped. Por ejemplo, se ha observado la fuerte interacción entre el ión metálico y el hidrógeno, una molécula que no posee pares libres que pueda donar hacia el centro metálico (ácido de Lewis). La unión es probablemente el resultado de un aumento de las fuerzas de dispersión entre el catión y la molécula de hidrógeno polarizable. Por lo tanto, esta interacción para nada despreciable se puede esperar que se presente en otras moléculas que no son bases de Lewis, siendo un ejemplo el metano

51

### 3.5 Estructuras metal orgánica MOFs para almacenamiento de metano

El uso de adsorbentes en un tanque de almacenamiento ofrece el potencial para aumentar drásticamente la capacidad de almacenamiento, o bajar la presión para la cual una determinada cantidad de gas natural puede ser almacenado. Los fisisorbentes se basan en la adsorción en las superficies internas de un material poroso, la fuerza de esta interacción se rige principalmente por la atracción entre el metano y la superficie adsorbente. De todos los posibles materiales adsorbentes los enrejados tipo MOFs son los más prometedores. Estos consisten en átomos de metal enlazados periódicamente por moléculas orgánicas para establecer una matriz en donde cada átomo forma parte de una superficie interna. Los MOFs han presentado buena capacidad de almacenamiento de metano en comparación con otros adsorbentes ya que poseen áreas superficiales altas y una buena capacidad de almacenamiento de metano.

Las estructuras metal-orgánicas pueden actuar en el almacenamiento de gas natural de manera específica, esto debido a su característica química

---

---

## III. MARCO TEÓRICO

---

---

superficial y a su estructura sintonizable. Lo anterior ayuda a definir su aplicación específica, donde los criterios de rendimiento tales como la capacidad de adsorción/desorción y la relación de la presión y temperatura de trabajo son de particular importancia. Los sitios metálicos en las estructuras aumentarán las capacidades de almacenamiento a bajas presiones, mientras que el aumento de tamaño de los poros mejorará la adsorción a alta presiones <sup>42</sup>.

### 3.6 Aplicaciones de los enrejados Metal-Orgánicos

El uso de MOFs en aplicaciones basadas en el almacenamiento de gas natural está en las primeras etapas de desarrollo. Hasta la fecha se ha limitado el desarrollo en gran medida a la adsorción y almacenamiento para aplicaciones en vehículos. Se han reportado resultados prometedores ya que estos materiales presentan un gran potencial como adsorbentes de gas natural. Esto ayuda a ampliar el conocimiento y proporciona numerosas ventajas para su aplicación. Por ejemplo, los adsorbentes MOFs se podrían utilizar en conjunto con cualquier sistema existente de GNC para minimizar las pérdidas que se dan por evaporación, o para capturar y almacenar metano emitido a partir de procesos biológicos tales como la fermentación.

Los MOFs ya están encontrando aplicación para la adsorción selectiva de gas. Esto tiene una importancia especial para el procesamiento de gas natural debido a los altos niveles de dióxido de carbono o nitrógeno que a menudo se encuentran en las reservas nativas. Sin embargo, existen muchos retos de investigación que deben ser abordados en el desarrollo de estos materiales antes que puedan ser completamente funcionales y comercializados. Por ejemplo, una de las condiciones primordiales de estos materiales es que las rutas de síntesis a gran escala ofrezcan productos de alta pureza a bajo costo. Actualmente, aunque ya se presentan reportes de algunos MOFs elaborados a escala de cientos de kilogramos, se ha alcanzado una buena pureza de producto usando las vías de síntesis

---

---

## III. MARCO TEÓRICO

---

---

actuales. Por lo cual son necesarias rutas de síntesis novedosas que puedan solucionar el problema de la pureza del producto en la síntesis a gran escala. Tomando en cuenta que sigue habiendo cierta desventaja con los MOFs esto con referencia a su costo competitivo en comparación con las síntesis, aunque en costos de rendimiento por unidad de medida del material el panorama es más prometedor. Usar una materia prima de bajo costo y un bajo consumo de energía durante la reacción también puede ayudar a reducir el costo total de la síntesis. Otro desafío clave es el desarrollo de métodos para el manejo de los MOFs dentro de aplicaciones de destino. Una consideración clave para los investigadores se basa en que algunos MOFs, dependiendo de su aplicación, deberán ser regenerados periódicamente o bien pueden tener una vida natural definida dependiendo el uso del mismo. Esto deberá lograrse con un bajo impacto en costos <sup>52</sup>.

### 3.7 Catálisis

Los MOFs son muy útiles en la catálisis. Teóricamente, los poros de los MOFs se pueden adaptar de una manera sistemática que permita la optimización para aplicaciones catalíticas específicas. Además del alto contenido de metal en el MOF, una de sus mayores ventajas es que los sitios activos raramente difieren debido a la naturaleza altamente cristalina del material. Aunque la catálisis es una de las aplicaciones más prometedoras de los MOFs, sólo unos pocos ejemplos se han reportado hasta la fecha. Las aplicaciones catalíticas selectivas dependen de la porosidad y de la presencia de centros de metales de transición catalíticamente activos <sup>56</sup>.

Algunas ventajas de los MOFs como catalizadores son: la fácil separación en una catálisis heterogénea y la adaptación del tamaño de poro de la red. Si se incorporan, bloquean o blindan los sitios activos en el enrejado sólido se pueden evitar problemas asociados con la degradación del catalizador y la separación del producto/catalizador conocido de los sistemas homogéneos <sup>57</sup>.

---

---

## III. MARCO TEÓRICO

---

---

Los MOFs pueden funcionar como catalizadores a través de (1) nodos coordinativamente insaturados (centros metálicos), (2) ligantes funcionalizados con grupos orgánicos (por ejemplo, ácidos de Brønsted, similares a la organocatálisis), o (3) complejos metálicos que se incorporan al ligante de enlace o los poros <sup>57</sup>.

La catálisis en los MOFs se puede dar de las siguientes formas:

- Catálisis en MOF con los sitios activos metálicos.
- Catálisis en MOF dopados con catalizadores metálicos.
- Catálisis en MOF post-síntesis.
- Catálisis en MOF quirales <sup>56</sup>.

### 3.8 Adsorción selectiva de gas en MOFs.

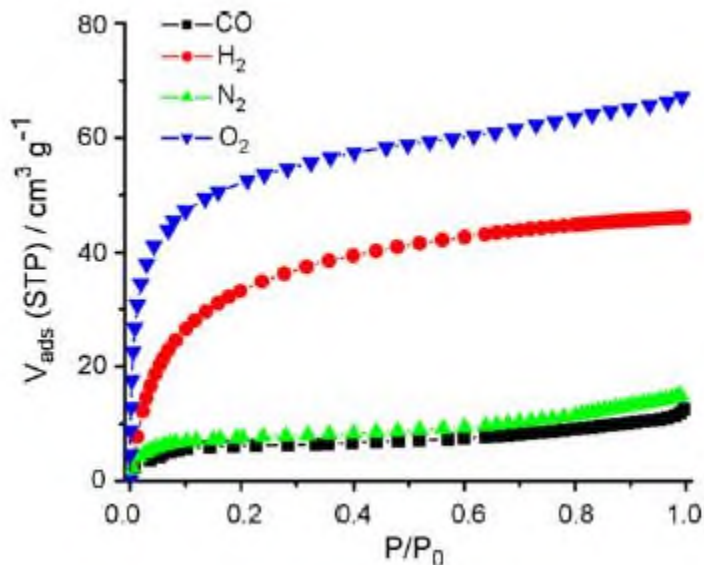
Con la creciente demanda de aplicaciones industriales que sean más ecológicas y más baratas se están estudiando nuevos métodos para la adsorción selectiva y la separación de gases. Actualmente, los métodos industriales para la adsorción selectiva de gas dependen en gran medida de técnicas criogénicas, así como de técnicas de adsorción basadas en membranas. En la separación basada en la adsorción, los adsorbentes usados comúnmente incluyen zeolitas, tamices moleculares, nanotubos de carbono, aluminosilicatos, y gel de sílice <sup>53, 54</sup>. Sin embargo, la elección de materiales para la adsorción selectiva de gases se basa en dos criterios principales: (1) la capacidad de adsorción del adsorbente; y (2) la selectividad del adsorbente para un adsorbato <sup>55</sup>. Estas propiedades dependen de la composición química, de la estructura del adsorbente, de la presión de equilibrio y de la temperatura de adsorción <sup>56</sup>.

Los principales mecanismos con los cuales se logra la adsorción selectiva de gas en los MOFs son: las interacciones adsorbato-superficie y la exclusión por tamaño (efecto de tamizado molecular). El primero implica a la sustancia química y/o la interacción física entre el adsorbente y el adsorbato. Mientras

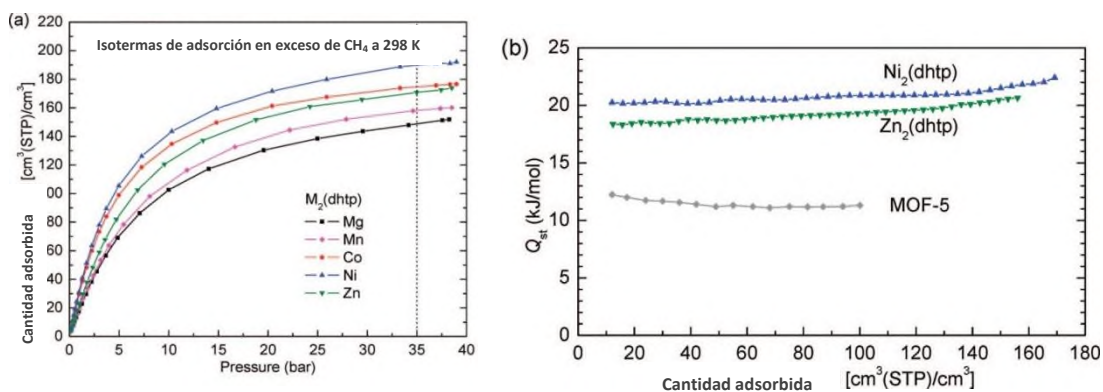
### III. MARCO TEÓRICO

que el segundo depende de la dimensión y forma de los poros del enrejado. Es importante tener en cuenta que los dos efectos son capaces de trabajar de forma independiente, así como en cooperación <sup>55</sup>.

La adsorción de gases en los MOFs se realiza para hidrógeno ( $H_2$ ), dióxido de carbono ( $CO_2$ ), nitrógeno ( $N_2$ ), oxígeno ( $O_2$ ), metano ( $CH_4$ ), gases nobles, etc. como se observa en las Figuras 12 y 13 <sup>56</sup>.



**Figura 12.** Isothermas de adsorción de hidrógeno, oxígeno, nitrógeno y monóxido de carbono de PCN-13 a 77K <sup>56</sup>.



**Figura 13.** (a) Las isothermas de adsorción en exceso de  $CH_4$  de  $M_2(dhtp)$  a 298 K. (b) El calor de saturación ( $Q_{st}$ ) experimental de  $Ni_2(dhtp)$  y  $Zn_2(dhtp)$  (la barra de error es de  $\sim +5\%$ ). Las  $Q_{st}$ 's de  $Mg_2(dhtp)$ ,  $Mn_2(dhtp)$  y  $CO_2(dhtp)$  se encuentran entre las dos curvas no se muestran para mayor claridad. La  $Q_{st}$ 's de MOF-5 también se trazan para su comparación <sup>15</sup>.

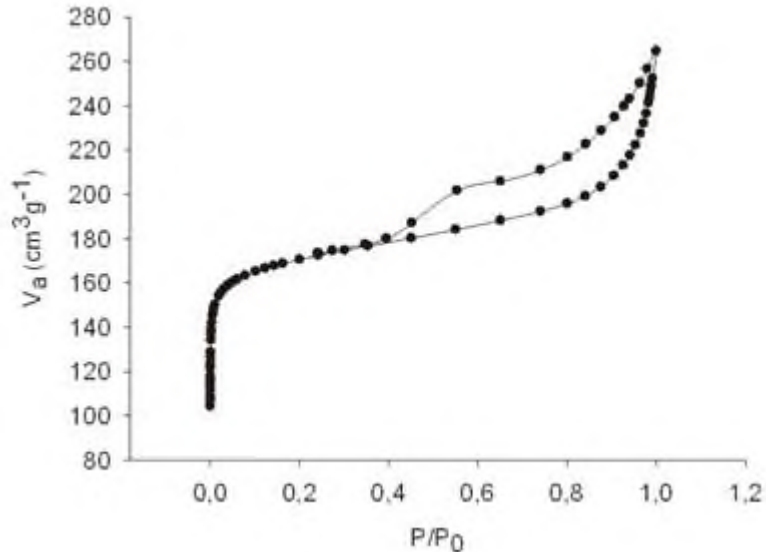
---

## III. MARCO TEÓRICO

---

### 3.8.1 Isotherma de adsorción.

Una isoterma de adsorción constituye la relación entre la cantidad adsorbida por un sólido (generalmente se expresa por unidad de masa del sólido) y la presión de equilibrio (o presión relativa) a una temperatura conocida, Figura 14.



**Figura 14.** Ejemplo de isoterma de adsorción.

La cantidad de gas adsorbido  $n_{ad}$  depende de la presión relativa  $P_r$ , de la temperatura  $T$  y de la naturaleza del sistema gas – sólido. Entonces se puede escribir:

$$n_{ad} = f(P_r, T, \text{sistema}) \quad (3.1)$$

Para cierto gas adsorbido en un sólido particular a una temperatura constante se tiene:

$$n_{ad} = f(P_r)_T \quad (3.2)$$

Y si el gas está por debajo de su temperatura crítica es posible escribir:

$$n_{ad} = f\left(\frac{P}{P_0}\right)_T \quad (3.3)$$

---

---

## III. MARCO TEÓRICO

---

---

donde  $P_0$  es la presión de saturación del adsorbato a la temperatura  $T$ .

La descripción de estos procesos de adsorción requiere de modelos para diferentes sistemas adsorbato-adsorbente. Es por ello que en la literatura científica se pueden encontrar un gran número de modelos orientados a describir procesos muy diversos <sup>54</sup>.

### 3.8.2 Adsorción física y adsorción química.

*Adsorción física o fisisorción:* las moléculas del gas se mantienen unidas a la superficie del sólido por medio de fuerzas de Van der Waals (interacciones dipolares, dispersión y/o inducción). Esto define las características de la fisisorción:

- I. Es una interacción débil.
- II. Es un proceso exotérmico (las fuerzas de van der Waals son atractivas) en el que los calores liberados,  $\Delta H^\circ_{\text{ads}}$  (aprox. 20-40 kJ/mol) son semejantes a las entalpías de condensación de la sustancia adsorbida. La energía liberada es adsorbida en forma de vibración por la red del sólido y  $\Delta H^\circ_{\text{ads}}$  se puede medir por el aumento de temperatura de la muestra.
- III. La molécula fisisorbida mantiene su forma ya que la energía es insuficiente para romper el enlace aunque su geometría puede estar distorsionada.
- IV. La fisisorción se produce en multicapas. Sobre una capa de gas fisisorbida puede adsorberse otra. La  $\Delta H^\circ_{\text{ads}}$  para la primera capa está determinada por las fuerzas entre adsorbente (M) y adsorbato (A), Figura 15, mientras que la  $\Delta H^\circ_{\text{ads}}$  para las capas siguientes depende de las interacciones A-A y por tanto es similar a la entalpía de condensación.



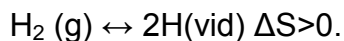
---

---

## III. MARCO TEÓRICO

---

---



- III. La quimisorción es específica. Por ejemplo, el  $\text{N}_2$  es quimiadsorbido a temperatura ambiente sobre Fe, W, Ca y Ti, pero no sobre Ni, Zn, Ag, Cu o Pb. El Au(s) quimisorbe  $\text{O}_2$ ,  $\text{C}_2\text{H}_2$  y CO pero no  $\text{H}_2$ ,  $\text{CO}_2$  o  $\text{N}_2$ .
- IV. Dado que conlleva la formación de un enlace entre adsorbato y el adsorbente, el proceso se detiene tras la formación de una monocapa sobre la superficie. Aunque sólo una capa puede estar quimisorbida puede producirse adsorción física de nuevas capas de adsorbato sobre la primera.
- V. Como en la quimisorción hay rotura y formación de enlaces, la molécula quimisorbida no mantiene la misma estructura electrónica (enlaces) que en fase gaseosa.

### 3.8.3 Fuerzas de adsorción.

La adsorción de un gas por un sólido es el resultado de las fuerzas de atracción entre los átomos del adsorbato y el adsorbente. Generalmente, mediante los modelos idealizados de adsorción es imposible calcular una isoterma de adsorción basándose en determinados parámetros independientes del gas y sólido <sup>60</sup>.

Las fuerzas de adsorción incluyen fuerzas de dispersión (atractivas), fuerzas repulsivas de corto alcance y fuerzas electrostáticas (coulombianas) siempre que uno de los dos sea polar (sólido o gas). Las fuerzas de dispersión (también llamadas de London o Van der Waals) provienen de las fluctuaciones rápidas de la densidad electrónica de cada átomo. Esto induce un momento dipolar eléctrico en los átomos vecinos, provocando una atracción entre ellos <sup>61</sup>.

El primer paso para evaluar las fuerzas de van der Waals en un proceso de adsorción física es determinar la energía potencial de cada sistema adsorbente-adsorbato. Se han realizado cálculos sobre modelos ideales y se ha llegado a establecer que pueden contribuir hasta cinco términos en la

---

---

## III. MARCO TEÓRICO

---

---

evaluación de la energía potencial de cualquier sistema y, por tanto, de sus interacciones:

$$\varphi(z) = \varphi_D + \varphi_P + \varphi_{F\mu} + \varphi_{FQ} + \varphi_R \quad (3.4)$$

en cuya expresión  $\varphi(z)$  es la energía potencial total del sistema para las moléculas a una distancia  $z$  de la superficie.  $\varphi_D$ ,  $\varphi_P$ ,  $\varphi_{F\mu}$  y  $\varphi_{FQ}$  son los términos de energía potencial de carácter atractivo que corresponden a interacciones tipo dipolo-dipolo, dipolo permanente-dipolo inducido, dipolo-cuadrupolo y cuadrupolo-cuadrupolo, respectivamente.  $\varphi_R$  representa las interacciones repulsivas <sup>62</sup>.

### 3.9 Métodos de síntesis de los MOFs

Son varios los métodos de síntesis que se pueden emplear para conseguir este tipo de compuestos. Los métodos van desde los más clásicos, como la síntesis hidrotérmica o la evaporación lenta, hasta los más recientes como la síntesis solvotérmica, microondas, ultrasonido, electroquímica o la mecanoquímica <sup>38</sup>. El principal objetivo durante la síntesis de un MOF es establecer las condiciones óptimas para conseguir la formación del compuesto, evitando la descomposición de las moléculas orgánicas. Al mismo tiempo, la cinética de la cristalización debe ser apropiada para permitir la nucleación y el crecimiento del compuesto de interés <sup>63</sup>. La búsqueda de nuevas rutas de síntesis se relaciona fuertemente con la obtención de una morfología o un tamaño de partícula adecuada e incluso con un área superficial específica.

Dependiendo el método de síntesis seleccionado se pueden obtener diferentes dimensiones moleculares. Generalmente estos poros tienen tamaños que pueden clasificarse como microporosos (con una porosidad de tamaño inferior a 2 nm) o mesoporosos (porosidad entre 2-50 nm) <sup>64</sup>. En el presente trabajo de tesis se pretende obtener estructuras metal-orgánicas (MOFs) mediante la síntesis solvotérmica debido a que en este método se

---

---

## III. MARCO TEÓRICO

---

---

tiene un control preciso sobre el tamaño, la forma y la cristalinidad de los MOFs. A continuación se explica en que consiste esta síntesis.

### 3.10 Síntesis solvotermal

Los MOFs se obtienen a partir de la combinación de ligantes orgánicos y sales de metales en reacciones solvotermales, dichas reacciones se realizan a temperaturas relativamente bajas (por debajo de los 300°C). Las características del ligante, dígame ángulos de enlace, longitud de ligante, volumen, quiralidad, etc., juegan un papel fundamental en lo que será el enrejado resultante. Además, la tendencia de los iones metálicos a adoptar ciertas geometrías de coordinación también influye en la estructura de los MOFs. Los reactivos se mezclan en disolventes de diferente punto de ebullición, polares, tales como agua, dialquílformamidas, dimetilsulfóxido, o acetonitrilo, etanol, metanol, entre otros.

Los parámetros que deben ser controlados en la síntesis solvotermal son: la temperatura, las concentraciones de sal de metal y de ligante (que puede variar a través de una amplia gama), el grado de solubilidad de los reactantes en el disolvente, el tiempo de síntesis y el pH de la solución <sup>65</sup>.

#### 3.10.1 Autoclaves y recipientes de reacción para la síntesis hidrotermal.

Las autoclaves sirven para proteger los recintos de reacción de las condiciones extremas de presión y temperatura implicadas en los procesos hidrotermales. Con cierta frecuencia las autoclaves también asumen el papel de recintos de reacción.

Una autoclave ideal para síntesis hidrotermal debe de cumplir las siguientes características:

- Ser inerte a los ácidos, bases y agentes oxidantes.
- Fácil de montar y desmontar.

---

### III. MARCO TEÓRICO

---

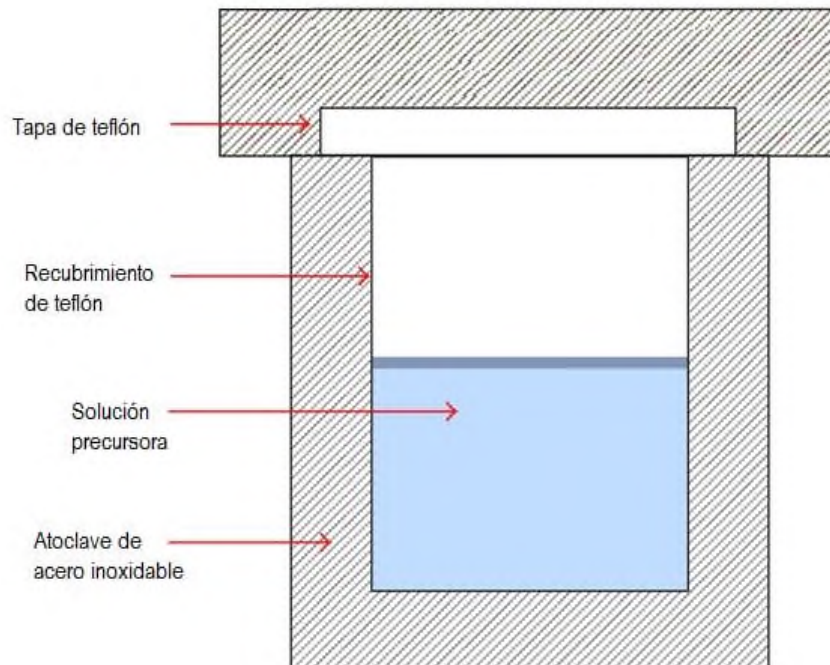
- Tener suficiente longitud para obtener un deseado gradiente de temperatura.
- Ausencia de fugas con ilimitada capacidad para alcanzar la temperatura y presión requeridas.

Las autoclaves son los recipientes más comúnmente utilizados para la síntesis solvotermal. Las condiciones de operación son por debajo de 700 °C y 3 kbar. Dependiendo de las condiciones de trabajo, las autoclaves pueden ser muy distintas (tipo de aleación, diseño, espesor de la pared, encamisado interno o no); pueden a su vez ser introducidas por completo o parcialmente en el horno; pueden estar conectados a un sistema externo de control de presión, etc. Si el recipiente es independiente la presión será determinada por el grado de llenado y por la naturaleza de las especies volátiles introducidas o producidas en el transcurso del proceso (presión “autógena”). Si el recipiente es una autoclave con control externo de la presión se puede llegar a presiones más elevadas llenando completamente la autoclave y comprimiéndola previamente antes de comenzar el calentamiento. En este caso la aleación más utilizada es el iconel y las paredes del autoclave son muy gruesas; el cierre suele ser “cono sobre cono” en un ángulo muy preciso. Un problema adicional es la resistencia química de las aleaciones en las condiciones de síntesis. Para evitar su corrosión se suele realizar la síntesis solvotermal en un tubo de metal noble (normalmente oro) que se introduce previamente con los reactivos, de modo que el líquido circundante actúa sólo como transmisor de la presión; otra alternativa es colocar un forro interno de metal noble para todo el espacio interno del autoclave (“encamisado”). Si la síntesis es en condiciones subcríticas, a temperaturas moderadas (< 150 °C), pueden utilizarse en lugar de autoclaves, ampollas de vidrio convenientemente soldadas, o mejor aún, autoclaves encamisados en teflón y con control externo de la presión, Figura 16<sup>66</sup>.

---

## III. MARCO TEÓRICO

---



**Figura 16.** Diagrama esquemático de la autoclave utilizada en la síntesis solvotermal/hidrotermal.

---

---

## IV. JUSTIFICACIÓN

---

---

En la actualidad el uso de los combustibles alternativos al petróleo es una necesidad apremiante. Por lo cual el metano es una excelente alternativa debido a su disponibilidad y bajo factor de contaminación. Este gas es una fuente natural como sustituto de la gasolina en los automóviles y otras aplicaciones móviles. Sin embargo, aún se carece de implementar metodologías para la aplicación de metano como gas alternativo, debido a la falta de métodos de almacenamiento eficientes. Este trabajo de investigación contribuye al conocimiento de materiales porosos avanzados, como son los armazones metal-orgánicos, que han recibido considerable atención en aplicaciones de almacenamiento de gases y vapores actuando como excelentes adsorbentes debido a sus áreas de superficies excepcionalmente altas y sus estructuras químicamente sintonizables.

---

---

## V. HIPOTESIS

---

---

Se conoce que los enrejados metal-orgánicos MOFs presentan características promisorias para el almacenamiento y captura selectiva de metano, esto debido a la versatilidad de sus estructuras cristalinas, la cual es generada por la combinación tanto del metal (Cu y Zn) como de los ligantes orgánicos (ácido 1,3,5-bencentricarboxilato (BTC), ácido tereftálico (AT) y el ácido 2,5-dihidroxitereftálico (DHTP)), ya que esta combinación conducirá a la obtención de materiales adsorbentes con los tamaños de poros requeridos para la molécula de metano gaseoso.

---

---

## **VI. OBJETIVOS**

---

---

### **OBJETIVO GENERAL**

Obtener materiales híbridos nanoporosos tipo MOFs para almacenamiento de metano.

### **OBJETIVOS ESPECIFICOS**

- 1.- Sintetizar mediante reacciones de oxidación a los ligantes ácido 1,3,5-bencentricarboxilato (BTC) y ácido tereftálico (AT) para su posterior utilización en la síntesis solvotermal.
- 2.- Sintetizar estructuras organometálicas mediante síntesis solvotermal entre los metales Zn y Cu en combinación con los ligantes ácido 1,3,5-bencentricarboxilato (BTC), ácido tereftálico (AT) y el ácido 2,5-dihidroxitereftálico (DHTP).
- 3.- Caracterizar las estructuras organometálicas mediante técnicas RMN, DRX, TGA, FTIR y BET.
- 4.- Caracterizar la capacidad de almacenamiento de metano. Obtención de curvas de adsorción y desorción de metano en las estructuras organometálicas sintetizadas.

---

---

## VII. MATERIALES Y METODOS

---

---

Durante la realización de este trabajo de investigación se utilizaron los siguientes reactivos y técnicas:

**Tabla 1.** Reactivos para la realización de la síntesis solvotermal.

<b>Metales</b>	<b>Ligantes</b>
<b>Cu</b> (Nitrato de cobre)	Ácido 1,3,5 bencentricarboxilato (BTC) (ligante de Sigma Aldrich)
	Ácido 1,3,5 bencentricarboxilato (BTC) (ligante sintetizado en el laboratorio)
	Ácido tereftálico (ligante de Sigma Aldrich)
	Ácido tereftálico (ligante sintetizado en el laboratorio fracción 1)
	Ácido tereftálico (ligante sintetizado en el laboratorio fracción 2)
<b>Zn</b> (Nitrato de zinc)	Ácido 2,5-dihidroxitereftálico (DHTP)
	Ácido tereftálico (ligante de Sigma Aldrich)
	Ácido tereftálico (ligante sintetizado en el laboratorio fracción 1)
	Ácido tereftálico (ligante sintetizado en el laboratorio fracción 2)

### 7.1 Síntesis de ligantes

Los ligantes se sintetizaron por reacciones de oxidación en las cuales el agente oxidante utilizado fue el permanganato de potasio  $\text{KMnO}_4$ , la reacción se llevó a cabo en un sistema de reflujo durante 7 horas. Se sintetizaron dos ligantes el ácido 1,3,5-bencentricarboxilato (BTC) y el ácido tereftálico (AT) (los dos AT, sintetizados difieren por las veces de recristalización. Esto se hizo con la finalidad de evaluar el efecto del grado de pureza del ligante en función del número de cristalizaciones realizadas), los cuales se utilizaron durante la síntesis solvotermal con las sales metálicas antes mencionadas. La caracterización de las estructuras de los ligantes se realizó mediante Resonancia Magnética Nuclear (RMN). A continuación se muestran los esquemas de reacción para la obtención de los ligantes. Figuras 17 y 18.

## VII. MATERIALES Y METODOS

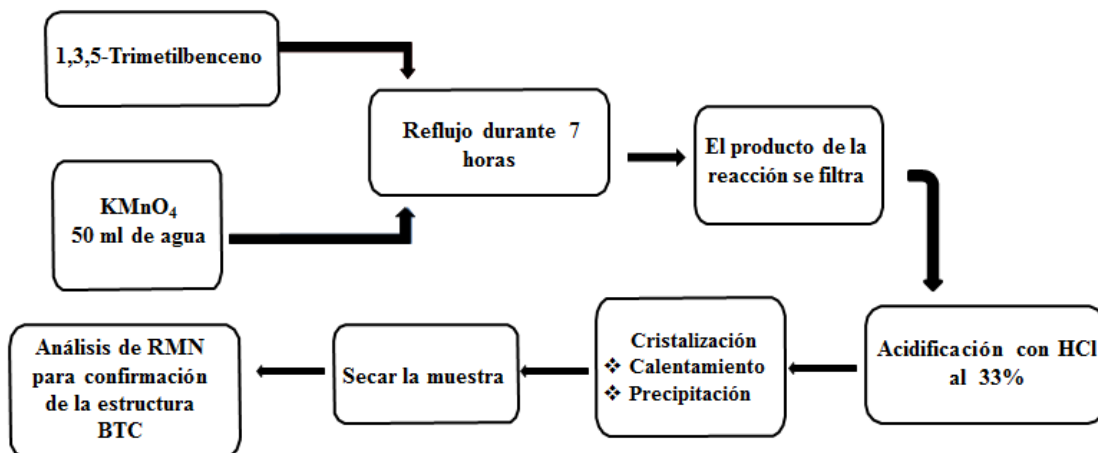


Figura 17. Esquema de la síntesis del ácido 1, 3,5-bencentricarboxilato

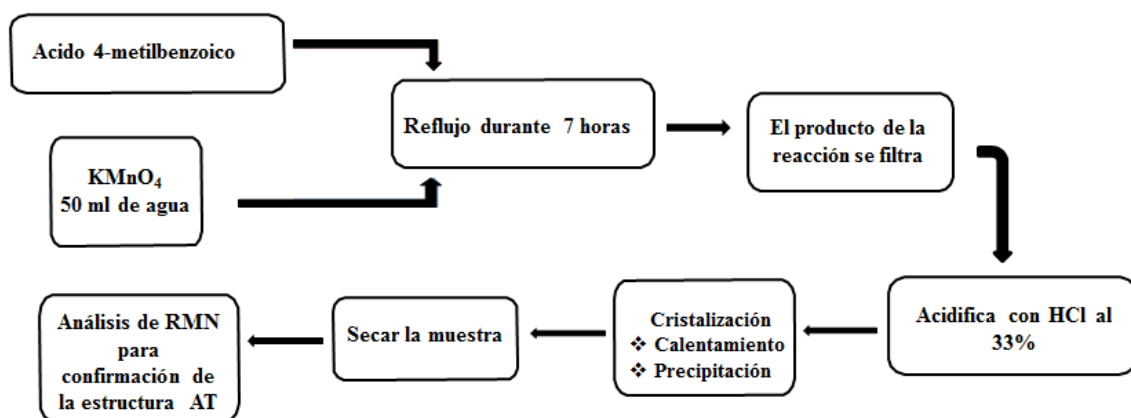


Figura 18. Esquema de la síntesis del ácido tereftálico.

### 7.1.1 Resonancia Magnética Nuclear (RMN)

La espectroscopia de Resonancia Magnética Nuclear (RMN) estudia el comportamiento de ciertos núcleos atómicos (aquellos que poseen spin nuclear distinto de cero) en presencia de un campo magnético externo. El campo magnético aplicado produce un desdoblamiento de los niveles degenerados de energía del spin nuclear, de modo que pueden inducirse transiciones entre ellos como consecuencia de la absorción de una radiación electromagnética adecuada. La disposición de los niveles de energía es una

---

## VII. MATERIALES Y METODOS

---

propiedad tanto de los núcleos de una molécula como de su entorno electrónico y de las interacciones entre ambos. Así, la intensidad, forma y posición de las señales en el espectro de un núcleo determinado están íntimamente relacionadas con su estructura molecular, por lo que un análisis detallado del espectro proporciona valiosa información acerca de la estructura del compuesto que lo origina.

RMN es una exploración radiológica que no emite radiación ionizante, es no invasiva y permite obtener imágenes en cualquier plano. La obtención del espectro de absorción de radiación de radiofrecuencia por los núcleos y ese espectro es sensible al entorno electrónico de los núcleos <sup>67</sup>. Las muestras se prepararon en dimetilsulfoxido (DMSO) deuterado (0.7 ml). Los espectros de resonancia magnética nuclear se adquirieron con un aparato VARIAN MR (Figura 19), a 400 MHz para espectros de <sup>1</sup>H y a 100 MHz para los espectros de <sup>13</sup>C.



**Figura 19.** Equipo de Resonancia Magnética Nuclear VARIAN MR.

### 7.2 Síntesis solvotermal

Esta técnica se utilizó para la síntesis de materiales debido a que es una técnica que permite el control preciso sobre el tamaño, la distribución de la forma y la cristalinidad de nanopartículas o nanoestructuras. Esta síntesis

---

## VII. MATERIALES Y METODOS

---

consiste en utilizar un precursor metálico y un ligante orgánico disueltos en un líquido en un recipiente cerrado. El líquido es calentado por encima de su punto de ebullición, lo que genera una presión superior a la atmosférica (normalmente moderada). El líquido habitual es agua; sin embargo, en esta técnica se utilizan disolventes orgánicos <sup>66</sup>. A continuación se describen las síntesis realizadas con cada una de las sales metálicas y los ligantes (tanto los adquiridos comercialmente en Sigma Aldrich como los sintetizados en el laboratorio de Química Orgánica en la Universidad del Papaloapan “Campus Tuxtepec”).

Las reacciones fueron realizadas bajo distintas condiciones de reacción, esto se hizo con la intención de obtener una estructura específica de las reportadas en la literatura por Chui y Col. Las reacciones se llevaron a cabo en un horno, las temperaturas empleadas en cada una de las reacciones son las adecuadas para generar la interacción precisa entre el ion metálico y el ligante; las síntesis se describen a continuación:

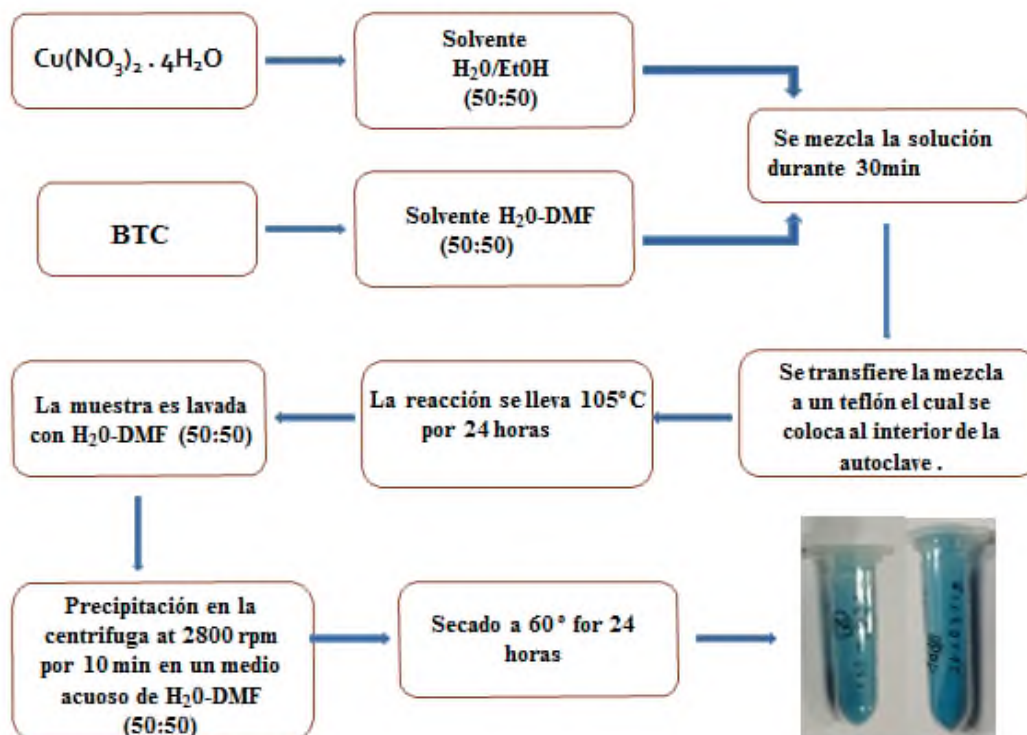
- **Síntesis de estructuras con el ion metálico cobre (Cu).**

Las síntesis del enrejado que presenta el ión de  $\text{Cu}^{2+}$  y el ligante BTC (tanto el adquirido en Sigma Aldrich como el sintetizado en el laboratorio) se realizaron mediante el método solvotermal descrito por Bordiga y col <sup>68</sup>. En una síntesis típica, 3.0 mmol de  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  (0.716 g) y 2.0 mmol de ácido 1,3,5-bencentricarboxilato (BTC) (0.421 g) se mezclaron en 12 ml de EtOH- $\text{H}_2\text{O}$  (50:50), respectivamente, y esta solución se transfirió a una autoclave revestida con teflón.

La mezcla se agitó durante 30 min a temperatura ambiente, se transfirió la mezcla a un recipiente de teflón el cual se coloca en el interior de la autoclave de acero inoxidable. La reacción se llevó a 120 °C durante 24 h. Después de la cristalización la autoclave se enfrió hasta temperatura ambiente para poder recuperar el producto. Los sólidos obtenidos se sometieron a ultrasonido durante 5 -10 min en una solución de EtOH- $\text{H}_2\text{O}$

## VII. MATERIALES Y METODOS

(50:50). Los sólidos se sometieron a tres lavados en una solución de EtOH-H<sub>2</sub>O (50:50) en una centrifuga a 2800 rpm y se secaron a 60 °C durante 24 h. Todos estos pasos de síntesis se pueden observar en el esquema de la Figura 20.



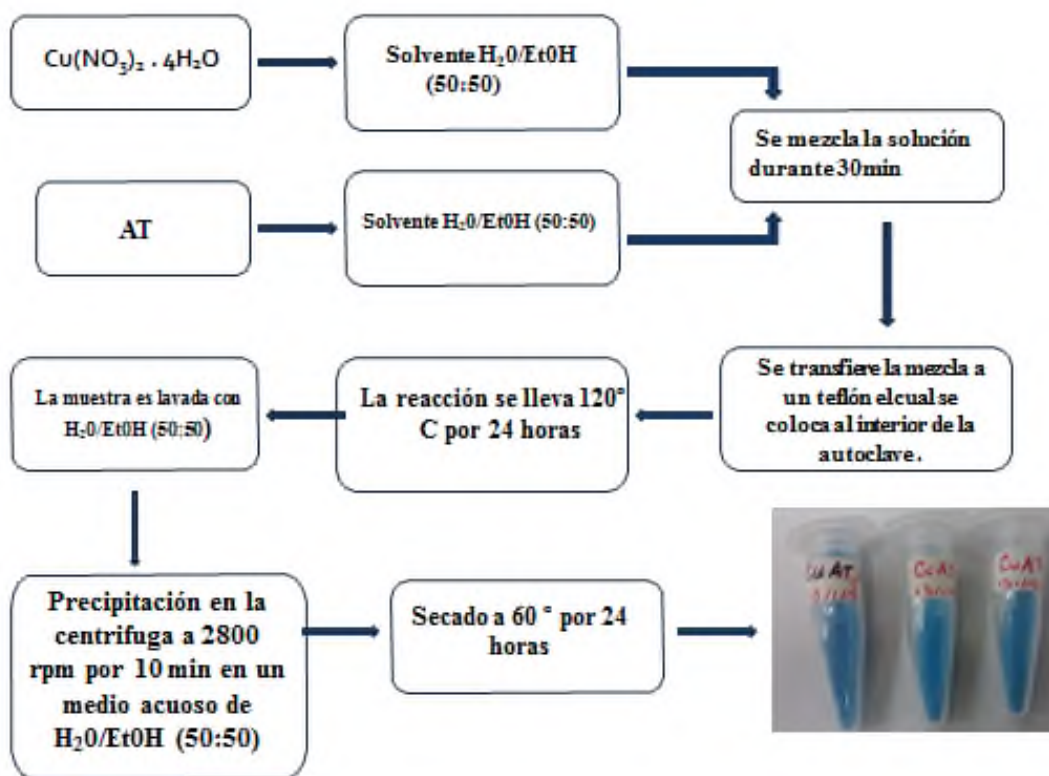
**Figura 20.** Síntesis solvotermal del Cu-BTC (Ligante de Sigma Aldrich-Ligante sintetizado).

La síntesis del enrejado que presenta el ión de Cu<sup>2+</sup> y el ligante AT se realizó mediante el método solvotermal. En la síntesis, 3.0 mmol de Cu(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> · 3H<sub>2</sub>O (0.4 g) y 2.0 mmol de ácido tereftálico (AT) (0.14 g) se mezclaron en 15 ml de EtOH-H<sub>2</sub>O (50:50), respectivamente, esta solución se transfirió a una autoclave revestida con teflón.

La mezcla se agitó durante 30 min a temperatura ambiente y se transfirió a un recipiente de teflón el cual se colocó en el interior de la autoclave de

## VII. MATERIALES Y METODOS

acero inoxidable. La reacción se llevó a 120 °C durante 24 h en el horno. Después de la cristalización la autoclave se dejó enfriar hasta temperatura ambiente para poder recuperar el producto. El sólido obtenido se sometió a tres lavados en una solución de EtOH-H<sub>2</sub>O (50:50) en una centrifuga a 2800 rpm y se dejó secar a 60 °C durante 24 h. Todos estos pasos de síntesis se pueden observar en el esquema de la Figura 21. Esta reacción se realizó por triplicado bajo las mismas condiciones debido a que se utilizó el ligante comercial de Sigma Aldrich y ligantes sintetizados en el laboratorio (ligante 2 recristalizado y ligante 3 cristalizado).



**Figura 21.** Síntesis solvotermal del CuAT, esta síntesis fue realizada con el ligante adquirido de Aldrich y los sintetizados en el laboratorio.

---

## VII. MATERIALES Y METODOS

---

### ○ Síntesis con el ión metálico Zinc (Zn).

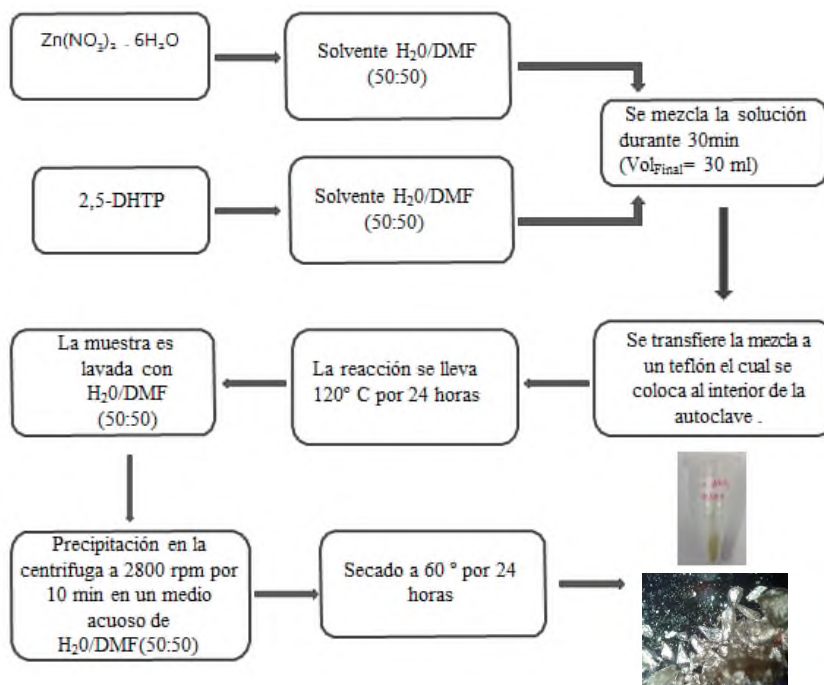
La reacción del nitrato de Zinc con el ácido 2,5-dihidroxitereftálico (DHTP) se realizó dos veces modificando la concentración de cada uno de los componentes y modificando de igual manera el volumen de solvente dentro del reactor. Lo anterior con la finalidad de evaluar el efecto de las condiciones de síntesis en la cristalinidad de los productos.

La mezcla se agitó durante 30 min a temperatura ambiente y se transfirió a un recipiente de teflón el cual se colocó en el interior de la autoclave de acero inoxidable. La reacción se llevó a 120 °C durante 24 h en el horno. Después de la cristalización la autoclave se dejó enfriar hasta temperatura ambiente para poder recuperar el producto. El sólido obtenido se sometió a tres lavados en una solución de DMF-H<sub>2</sub>O (50:50) en una centrifuga a 2800 rpm y se dejó secar a 60 °C durante 24 h. Las concentraciones utilizadas se presentan en la Tabla 2 y el esquema de la reacción se muestra en la Figura 22.

**Tabla 2.** Concentraciones utilizadas para la síntesis de la estructura Zn-DHTP.

Reactivos	Equivalentes	mmol	[FW] (g/mol)	[W] (g)	Medio de reacción
Zn(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	2	0.0042	297.49	1.264	DMF/H <sub>2</sub> O (30 ml)
DHTP	1	0.0021	198.13	0.421	
Zn(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	2	0.00213	297.49	0.636	DMF/H <sub>2</sub> O (24 ml)
DHTP	1	0.00115	198.13	0.228	

## VII. MATERIALES Y METODOS



**Figura 22.** Síntesis solvotermal para la obtención de compuestos de Zn-DHTP.

La síntesis para la obtención de las estructuras con Zinc más el ligante AT (ácido tereftálico) se realizó de igual manera por triplicado para cada una de las concentraciones utilizadas debido a que se utilizaron tres ligantes (sigma Aldrich y los obtenidos en el laboratorio). Las concentraciones utilizadas se presentan en la Tabla 3.

Una vez pesados los reactivos se disolvieron en 30 y 24 ml de etanol/agua. La mezcla se agitó durante 30 min a temperatura ambiente y se transfirió a un recipiente de teflón el cual se colocó en el interior de la autoclave de acero inoxidable. La reacción se llevó 120 °C durante 24 h en el horno. Después de la cristalización la autoclave se dejó enfriar hasta temperatura ambiente para poder recuperar el producto. El sólido obtenido se sometió a tres lavados en una solución de DMF-H<sub>2</sub>O (50:50) en una centrifuga a 2800 rpm y se dejó secar a 60 °C durante 24 h.

## VII. MATERIALES Y METODOS

**Tabla 3.** Concentraciones utilizadas para la síntesis de la estructura Zn-AT.

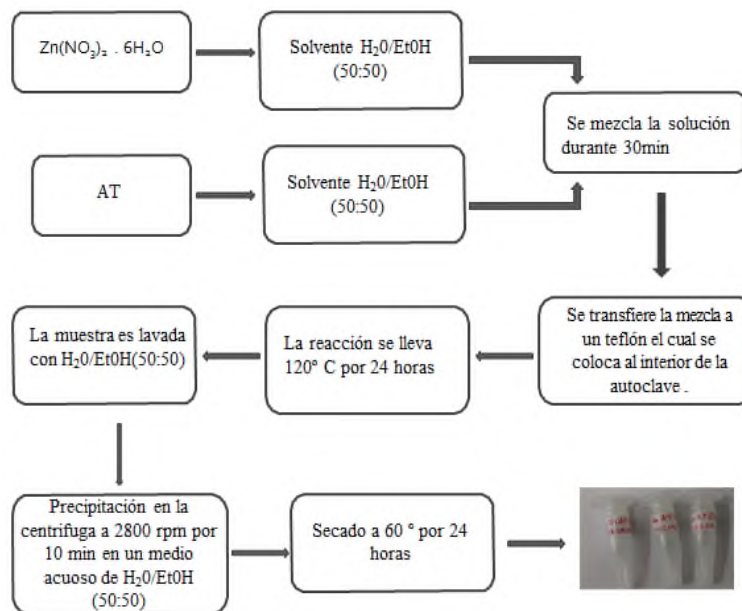
Reactivos	Equivalentes	mmol	[FW] (g/mol)	[W] (g)	Medio de reacción
Zn(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	2	0.0013	297.49	0.4	EtOH/H <sub>2</sub> O  (30 ml)
AT (Sigma Aldrich)	1	0.0008	166.13	0.14	
AT (Ligante recristalizado)	1	0.0008	166.13	0.14	
AT (Ligante cristalizado)	1	0.0008	166.13	0.14	
Zn(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	1	0.0024	297.49	0.716	EtOH/H <sub>2</sub> O  (24 ml)
AT (Sigma Aldrich)	1	0.0025	166.13	0.421	
AT (Ligante recristalizado)	1	0.0025	166.13	0.421	
AT (Ligante cristalizado)	1	0.0025	166.13	0.421	

El esquema de la síntesis para las estructuras Zn-AT se presenta en la Figura 23. La secuencia de reacciones se llevó bajo las mismas condiciones.

---

## VII. MATERIALES Y METODOS

---



**Figura 23.** Síntesis solvotermal para la obtención de compuestos Zn-AT (Ácido tereftálico).

Las técnicas de caracterización de las estructuras sintetizadas que se emplearon en este trabajo son: difracción de Rayos X (DRX) para muestras policristalinas, espectroscopia infrarroja (IR), análisis termogravimétrico (TGA) y análisis de adsorción de nitrógeno (N<sub>2</sub>) y metano (CH<sub>4</sub>) a diferentes presiones.

### 7.3 Técnicas empleadas en la caracterización de las muestras obtenidas

#### 7.3.1 Difracción de rayos X (DRX)

La difracción de rayos X de polvos es una poderosa técnica de caracterización no destructiva usada para determinar características físicas y químicas de los materiales. Sus aplicaciones incluyen el análisis de fases, es decir, el tipo y la cantidad de fases presentes en una muestra, la celda unidad, la estructura cristalina, el tamaño de cristalito promedio y la textura cristalográfica.

---

---

## VII. MATERIALES Y METODOS

---

---

La difracción de rayos X se origina a partir de la interacción entre los rayos X y los electrones de un átomo. La región de los rayos X dentro del espectro electromagnético es normalmente considerada entre 0.01 – 10 nm (0.1 -100 Å). La producción de estos ocurre cuando un haz altamente energético de electrones choca con un blanco metálico. Para difracción, cualquier tubo de rayos X debe contar con:

1. Una fuente de electrones.
2. Un voltaje de aceleración.
3. Un blanco metálico.

Todos los tubos de rayos X contienen dos electrodos, un ánodo (el blanco metálico) el cual está normalmente aterrizado, y un cátodo mantenido a un potencial negativo alto del orden de 30 a 50 kV. Esto se describe a través de la Ley de Bragg.

$$2d\text{sen}\Theta=n\lambda \qquad \text{ec. 1}$$

Donde  $\lambda$  es la longitud de onda del haz incidente,  $d$  es la distancia entre planos de la red cristalina y  $\Theta$  es el ángulo entre los rayos incidentes y los planos de dispersión o planos de la red cristalina<sup>69</sup>.

Los patrones de difracción de rayos X de polvo de las muestras de Cu-BTC (ligante de Sigma Aldrich) y de Cu-BTC (ligante sintetizado) fueron medidos en un difractómetro Bruker D8 Advance empleando una geometría de Bragg-Brentano, Figura 24. La radiación utilizada fue  $\text{CuK}\alpha$ , y las condiciones de medición fueron:  $2\theta$  entre 5 y  $80^\circ$  con pasó de  $0.05^\circ$  un tiempo de conteo de 25 segundos.

---

## VII. MATERIALES Y METODOS

---



**Figura 24.** Difractómetros Bruker D8 Advance Cu  $K\alpha$  (izquierda) y Cu  $K\alpha_1$  y  $K\alpha_2$  (derecha).

Para las siguientes estructuras: Cu-AT(Ligante de Aldrich), Cu-AT(2), Cu-AT(3), Zn-dhtp(1), Zn-dhtp(2), Zn-AT(Ligante de Aldrich), Zn-AT(2) y Zn-AT(3) se utilizó un difractómetro Bruker D8 Advance Cu  $K\alpha_1$  y  $K\alpha_2$ , Figura 24. Las condiciones de medición fueron:  $2\theta$  entre 5 y  $80^\circ$ , paso de  $0.05^\circ$  y un tiempo de conteo de 25 segundos.

### 7.3.2 Espectroscopia infrarroja (FTIR)

La espectroscopia infrarroja es una de las técnicas analíticas más usadas en la actualidad. El espectro del infrarrojo se encuentra entre la región de 700 nm a  $1\mu\text{m}$  en el espectro electromagnético. Está dividido en tres regiones: infrarrojo lejano ( $200$  a  $10\text{ cm}^{-1}$ ), infrarrojo mediano ( $4,000$  a  $200$ ) e infrarrojo cercano ( $13000$ - $4000\text{ cm}^{-1}$ ). Los científicos han recurrido a esta técnica desde 1940, cuando fueron comercializados los primeros espectrofotómetros. Los avances más relevantes en la espectroscopia infrarroja llegaron con la incorporación del proceso matemático de la transformada de Fourier en el procesamiento de los datos en el año de 1965 denominándose FT-IR. Últimamente, los espectrofotómetros de FT-IR se han transformado por la configuración ATR o reflectancia total atenuada, en

---

## VII. MATERIALES Y METODOS

---

español; que consiste en hacer incidir un haz de luz a través de un cristal (medio muy denso) donde la fracción reflejada aumenta conforme aumenta el ángulo de incidencia.

El fundamento de la técnica IR se basa en la adsorción de la radiación IR por excitación de los estados vibracionales de los enlaces de los átomos de la molécula. Los espectros de infrarrojo se obtienen al hacer pasar un haz de radiación infrarroja sobre la muestra y se observa el efecto de absorción de la radiación incidente. La energía a la cual aparecen los picos en el espectro corresponde a la frecuencia de vibración de la molécula analizada. De tal manera, la pureza de la muestra es factor decisivo en la identificación de las señales de la muestra por esta técnica <sup>70</sup>.

Los espectros de IR fueron adquiridos en dos espectrómetros: un espectro Perkin-Elmer (FT-IR/ATR) y un espectrómetro Perkin-Elmer, modelo Spectrum One (FT-IR), Figura 25. Los enrejados Cu-AT(ligante de Aldrich), Cu-AT(2), Cu-AT(3), Zn-dhtp(1), Zn-dhtp(2), Zn-AT(ligante de Aldrich), Zn-AT(2) y Zn-AT(3) se caracterizaron empleando el espectrómetro FT-IR/ATR mientras que los enrejado de Cu-BTC (ligante de Sigma Aldrich) y de Cu-BTC (ligante sintetizado) se caracterizaron empleando el espectrómetro FT-IR.



**Figura 25.** Espectrómetros IFT-IR/ATR (izquierda) y FT-IR (derecha).

---

## VII. MATERIALES Y METODOS

---

### 7.3.3 Análisis Térmico (AT)

Se le ha llamado así a un conjunto de técnicas en las cuales una o más propiedades físicas y químicas de una muestra son medidas mientras se aplica un programa de temperatura controlada.

El análisis termogravimétrico (TGA) muestra los cambios de masa por pérdida de una muestra al aplicarle energía en forma de calor. El análisis térmico diferencial (DTA) indica la diferencia en energía entre la muestra y un material de referencia expresado como evento endotérmico o exotérmico mientras ambos son sujetos al mismo programa de calentamiento bajo iguales condiciones de medición <sup>71</sup>.

El TGA de las muestras estudiadas fue realizado en una termobalanza de alta resolución TGA-Q5000, Figura 26. Se utilizó un modo de calentamiento dinámico en el cual la velocidad de calentamiento está en correspondencia con la derivada de la curva de pérdida de masa. Las velocidades de calentamiento estuvieron en el intervalo de 5 °C/min usando flujo continuo de N<sub>2</sub> (g).



**Figura 26.** Termobalanza TGA-Q5000.

---

## VII. MATERIALES Y METODOS

---

### 7.3.4 Determinación del área superficial (BET)

El método se basa en la adsorción física de un gas en la superficie sólida. Por lo general se usa  $N_2$  en equilibrio al punto de ebullición normal (-198.5 C) en un intervalo de presiones inferiores a 1 atm. Este método se conoce como el método de Brunauer-Emmett-Teller (BET). En este método se usa un aparato construido en vidrio para medir el volumen del gas adsorbido en una muestra del material sólido. Los datos obtenidos son volúmenes del gas en función de la presión en la cámara de adsorción. En el procedimiento se ha desarrollado un método donde se hace pasar un flujo que lleva una mezcla de He con  $N_2$  sobre la muestra del sólido con una composición conocida hasta lograr el equilibrio. Después se adsorbe el gas de la muestra mientras se hace pasar He puro. La cantidad adsorbida se mide con una isoterma. Este proceso se repite con composiciones diferentes hasta obtener la totalidad de la isoterma <sup>73</sup>.

La Ecuación de Brunauer-Emmet-Teller (BET) es, desde el momento de su publicación en 1938, una de las más utilizadas en estudios de sólidos y la más utilizada para la determinación de la superficie específica de sólidos. Debido a la facilidad de realizar isotermas de adsorción de nitrógeno a su temperatura de ebullición, éstas se convirtieron rápidamente en el experimento estándar para aplicar la ecuación de BET <sup>74</sup>.

Esta teoría parte de 3 supuestos:

- i) Todos los centros de adsorción de la superficie son equivalentes.
- ii) La capacidad de adsorción de un centro no depende del grado de ocupación de los centros vecinos.
- iii) Sobre cada centro pueden adsorberse varias capas de moléculas, siendo el calor de adsorción para todas ellas equivalentes excepto para la primera

<sup>75</sup>.

---

## VII. MATERIALES Y METODOS

---

La ecuación de BET se puede expresar de forma lineal con varias expresiones diferentes, la más empleada es:

$$\frac{x}{n(1-x)} = \frac{1}{n_m C_{BET}} + \frac{C_{BET} - 1}{n_m C_{BET}} x$$

Siendo  $X = P/P_0$ .

donde  $n$  es la cantidad de gas adsorbido,  $n_m$  la cantidad de adsorbato necesario para cubrir con una monocapa la superficie del sólido,  $C_{BET}$  una constante relacionada con el calor de adsorción de la primera capa,  $P$  la presión a la que se determina la cantidad adsorbida  $n$ , y  $P_0$  la presión de saturación del adsorbato.

Las isotermas de adsorción de  $N_2$  fueron registradas en un equipo ASAP 2050, en tanto las de adsorción de metano ( $CH_4$ ) fueron medidas en un ASAP 2020 y ASAP 2050 (Figura 27), ambos de la marca Micromeritics. Las condiciones utilizadas fueron un barrido en un intervalo de presiones desde 1 microTorr hasta 7500 Torr, de acuerdo al procedimiento que se describe a continuación.



**Figura 27.** Equipo de adsorción ASAP 2020 (izquierda) y ASAP 2050 (derecha).

---

## VII. MATERIALES Y METODOS

---

### 7.4 Registro de las isotermas de adsorción.

El proceso de medición de las isotermas de adsorción de metano ( $\text{CH}_4$ ) puede ser dividido en varias etapas según el siguiente orden:

1. *Activación de la muestra.* Previo al proceso de activación se determina la masa de la muestra sin activar y se coloca en un portamuestra (de vidrio para el ASAP 2020 y metálico para el ASAP 2050). El portamuestras debe ser metálico porque con él se alcanzan valores de presiones de hasta 10 atm.

A continuación el material es sometido a vacío y calentamiento. La temperatura y el tiempo requerido por este proceso están en correspondencia con el comportamiento observado en el análisis termogravimétrico para cada muestra en particular. Al finalizar esta etapa se determina la masa de la muestra activada.

2. *Determinación del volumen muerto del portamuestra.* Ya que el sistema de medición es volumétrico, el espacio libre o volumen libre del portamuestra una vez colocada la muestra en el mismo debe ser determinado. Este proceso se realiza a temperatura ambiente y a la temperatura de medición. Para ello se emplea He (g) partiendo de la suposición de que al ser un gas inerte no presenta ningún tipo de interacción con la muestra. Según se ha planteado con anterioridad, los materiales microporosos pueden adsorber He, por lo que la muestra debe ser evacuada al concluir este proceso.

3. *Desgasificación de la muestra.* La muestra es sometida a vacío prolongado, por un período de tiempo que oscila entre 1 y 24 h dependiendo del material. En algunos casos la muestra es sometida a calentamiento hasta su temperatura de activación con el objetivo de eliminar el He que puede haber quedado atrapado en las pequeñas cavidades del material.

4. *Registro de la isoterma de adsorción.* Para el proceso de registro de las isotermas de adsorción se sumerge la muestra en un baño de temperatura fija específica para cada adsorbato y se le suministra una determinada dosis

---

## VII. MATERIALES Y METODOS

---

de gas impuesto por el operador. Se mide la presión en el sistema, cuando esta permanece constante por un intervalo de tiempo también impuesto por el operador (tiempo de equilibrio,  $t_{eq}$ ) se registra la cantidad adsorbida en función de la presión. Este proceso se repite de forma automática tantas veces como puntos de cantidad adsorbida deseen obtenerse.

Como las isothermas de adsorción fueron registradas en equipos que emplean un régimen de medición dinámico, donde el operador no impone el tiempo necesario para el registro de cada punto de la isoterma, este varía de un punto a otro e incluso dentro de una misma isoterma. El operador fija un intervalo de tiempo (tiempo de equilibrio, de acuerdo a la definición del fabricante) durante el cual la presión debe permanecer constante de acuerdo a un criterio de referencia del equipo. Cuando esto se cumple el sistema considera que se ha alcanzado el equilibrio y registra la cantidad adsorbida en función de la presión. Los valores de presión son determinados con un error instrumental de 1  $\mu\text{mHg}$  y la cantidad adsorbida con un error instrumental de 0.0001  $\text{cm}^3/\text{g}$ .

Las isoterma de adsorción de  $\text{CH}_4$  fueron registradas a 190 K y 200 K empleando un baño refrigerante de  $\text{N}_2$  (l) para el caso de la medición a alta presión en el ASAP 2050. Para la medición de los calores de adsorción con el ASAP 2020 las isothermas se registraron a temperaturas de 200 K y 190 K respectivamente. Para este último caso se empleó un crióstato Sumitomo HC-4<sup>a</sup> de ciclo cerrado de helio que permite un régimen de temperaturas desde 20 K hasta 473 K, Figura 28.

---

## VII. MATERIALES Y METODOS

---



**Figura 28.** Crióstato Sumitomo Cryogenics.

---

## VIII. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

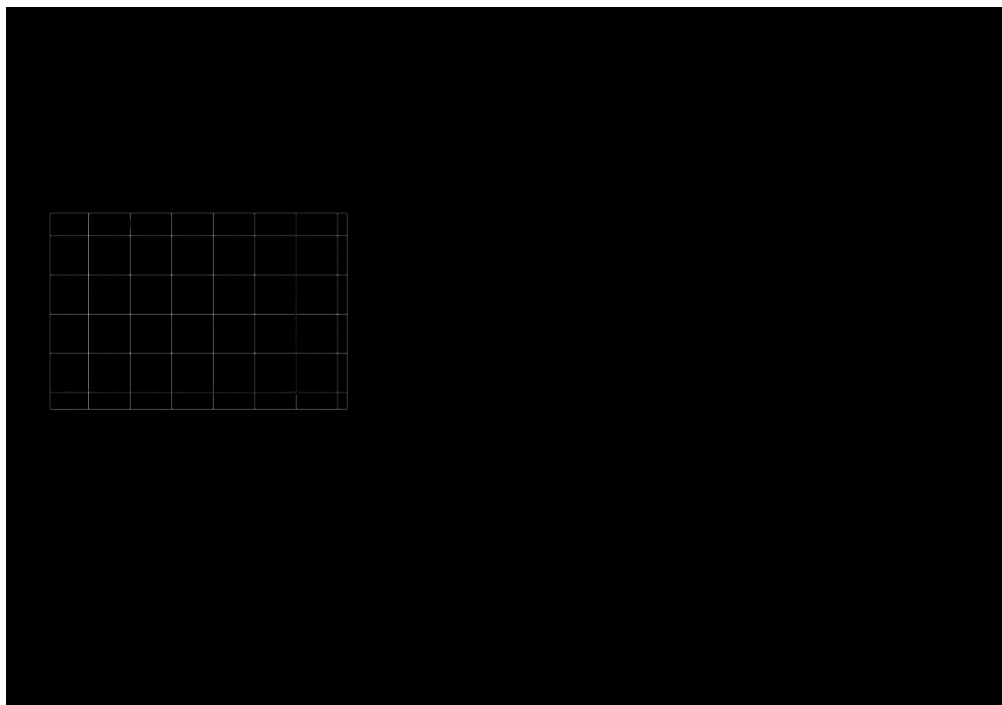
---

### 8. 1 Síntesis de ligantes

Se realizó la síntesis de ligantes por medio de reacciones de oxidación bajo las condiciones mencionadas en la metodología. La caracterización de las estructuras se realizó mediante espectrometría de Resonancia Magnética Nuclear (RMN) de  $^1\text{H}$  y  $^{13}\text{C}$ , la cual nos da información acerca de las propiedades magnéticas de ciertos núcleos. Se realizó el análisis de la muestra de ácido tereftálico (AT) primera cristalización y del ácido 1,3,5-bencentricarboxilato (BTC).

#### 8.1.1 Caracterización del ligante ácido tereftálico (AT)

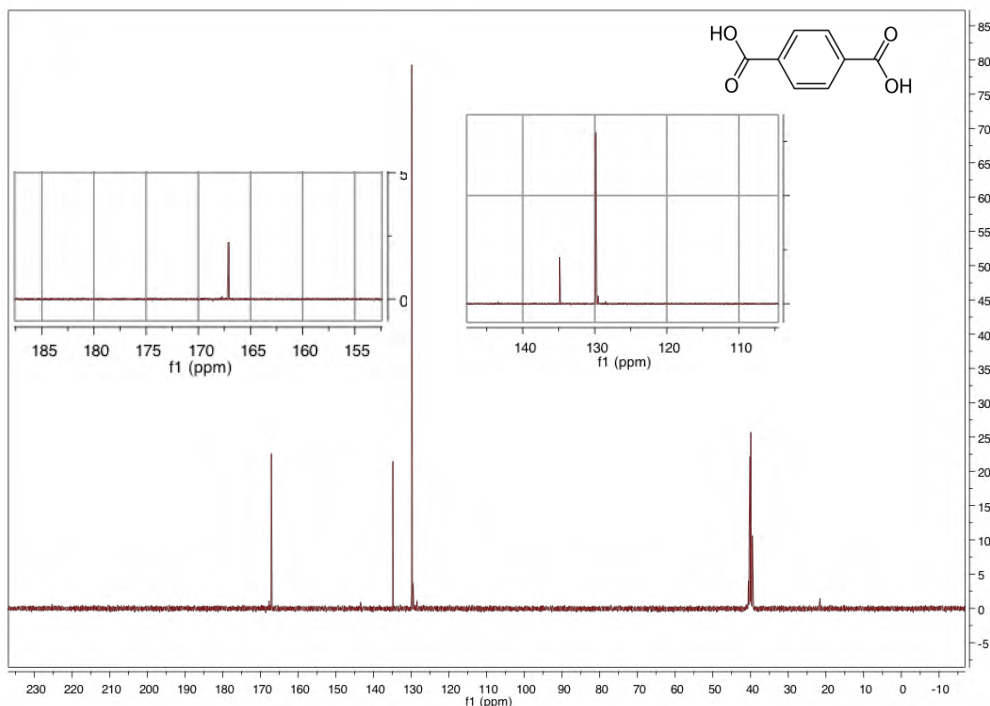
El espectro de resonancia de protón del ligante ácido tereftálico presenta picos característico de los hidrógenos ácidos presentes en la estructura a 13.2 ppm. El pico a 8 ppm está asociado a los protones presentes en el compuesto de interés. Los picos presentes en 7.7, 7.2, 2.5 y 2.3 ppm corresponden a la materia prima, mientras que el pico a 3.3 ppm corresponde a la humedad presente en la muestra (Figura 29).



**Figura 29.** Espectros de Resonancia Magnética Nuclear de protón ( $^1\text{H}$ ) del ligante Ácido tereftálico (AT).

## VIII. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

En la Figura 30 se presenta el espectro de carbono 13 ( $^{13}\text{C}$ ) donde se pueden observar los picos característicos de C-H a 167.9 ppm. Los picos presentes entre 134 y 129 ppm se asocian a los carbonos cuaternarios del anillo aromático. En estos espectros casi no se observan impurezas.



**Figura 30.** Espectros de Resonancia Magnética Nuclear de carbono 13 ( $^{13}\text{C}$ ) del ligante Ácido tereftálico (AT).

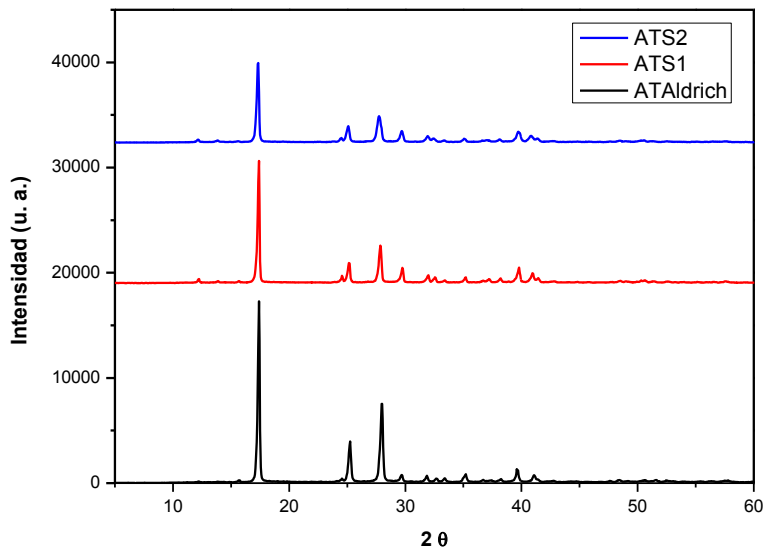
En la Figura 31 se muestra la comparación de los difractogramas del ácido tereftálico (AT) adquirido en Sigma Aldrich con los obtenidos en el laboratorio. El ligante con mayor pureza (2 cristalizaciones) lo denominamos ATS1 y el de menor pureza (1 cristalización) lo denominamos ATS2. En la Figura 31 podemos observar la comparación y presencia de los mismos picos en las mismas posiciones en los tres ligantes. El ligante se obtuvo desde que se logró oxidar a los grupos metilos, lo que podemos decir es que desde la primera recristalización se logró aislar al ácido tereftálico. La característica que se observa es que dependiendo del grado de pureza el tamaño de cristalita aumenta por las condiciones de cristalización. Por lo

---

## VIII. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

---

tanto, el ligante de Sigma Aldrich presenta una menor intensidad en comparación con los ligantes sintetizados en el laboratorio.

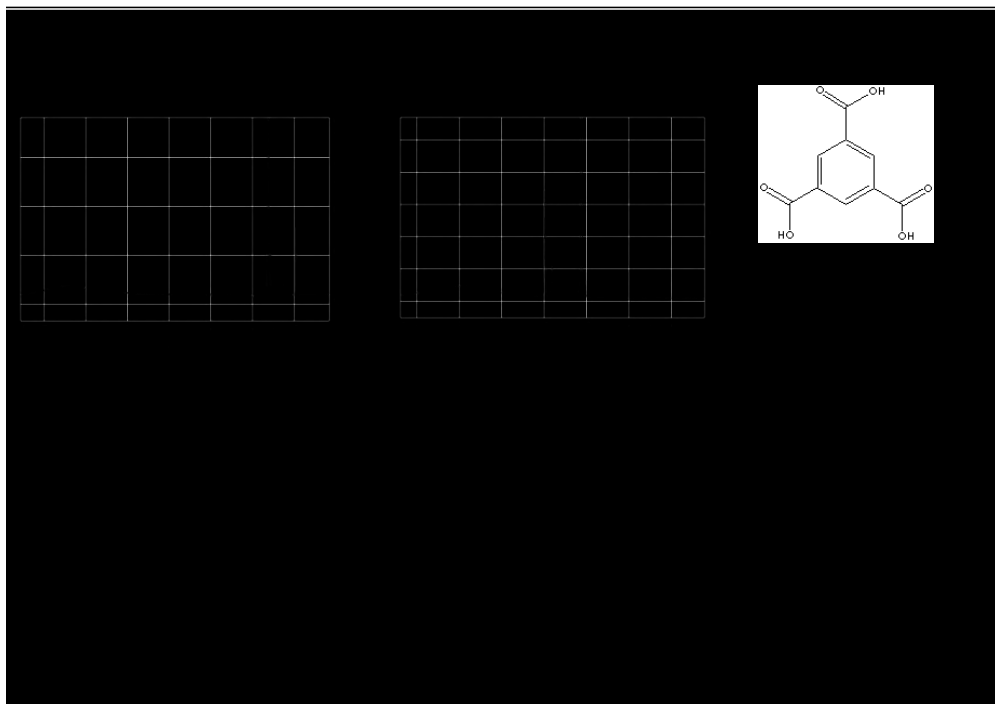


**Figura 31.** Difractogramas de Rayos X del ligante Ácido tereftálico (AT).

### 8.1.2 Caracterización del ligante ácido 1,3,5-bencentricarboxilato (BTC).

El espectro de RMN de  $^1\text{H}$  para el ligante 1,3,5-bencentricarboxilato (BTC) presenta el pico característico del protón ácido de la estructura a 13.5 ppm. El pico presente a 8.6 ppm corresponde a los H del anillo aromático. A 8.4, 7.9, 2.5 y 2 ppm se observan restos de materia. El pico presente a 3.4 ppm corresponde a la humedad presente en la muestra (Figura 32).

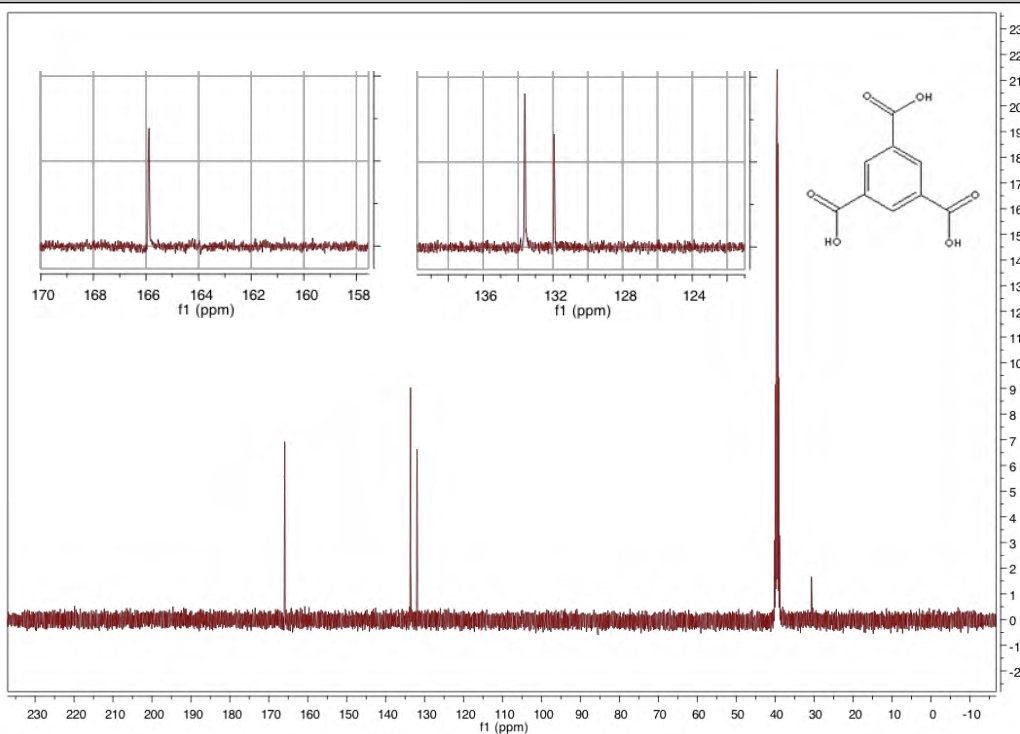
## VIII. RESULTADOS Y DISCUSIÓN



**Figura 32.** Espectros de Resonancia Magnética Nuclear de protón ( $^1\text{H}$ ) del ligante 1,3,5-bencentricarboxilato (BTC).

En la Figura 33 se muestra el espectro de RMN de  $^{13}\text{C}$  del BTC. Se distinguen los picos característicos C-H en 165.8 ppm y se observan los carbonos cuaternarios presentes en el anillo aromático a 133 y 131 ppm. Los espectros de las estructuras de los dos ligantes sintetizados (AT Y BTC) son muy parecidos debido a que las dos moléculas son simétricas. Pero se diferencian por el desplazamiento de los picos el cual se ve relacionado con el número de carbonos unidos a hidrógenos y de carbonos cuaternarios presentes en la estructura.

## VIII. RESULTADOS Y DISCUSIÓN



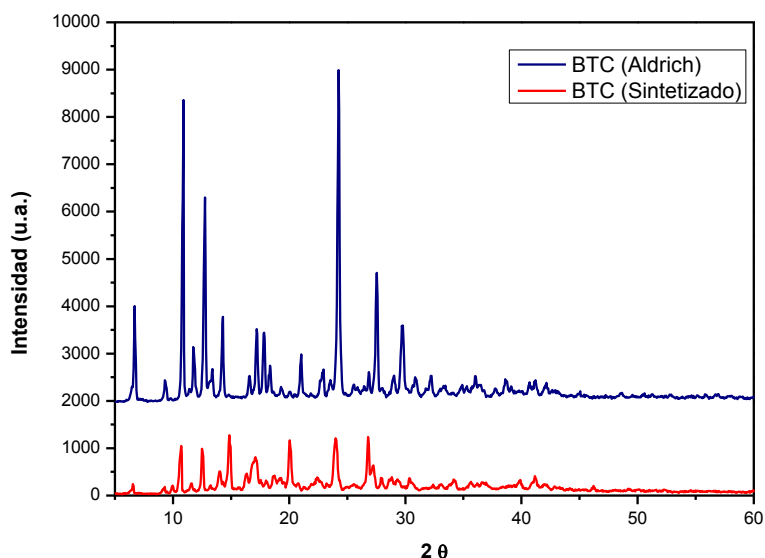
**Figura 33.** Espectros de Resonancia Magnética Nuclear de protón ( $^{13}\text{C}$ ) del ligante 1,3,5-bencentricarboxilato (BTC).

En la Figura 34 se muestra la comparación de los difractogramas del ligante 1,3,5-bencentricarboxilato (BTC) adquirido en Sigma Aldrich en comparación con el obtenido en el laboratorio. Los resultados de difracción de rayos X muestran los mismos picos en ambas estructuras con solo variaciones en intensidad, siendo más intensas las señales en el ligante de Sigma Aldrich. Esto puede ser debido a que el ligante de Sigma Aldrich tiene una mayor cristalinidad, Figura 34.

---

## VIII. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

---



**Figura 34.** Difractogramas del ligante 1,3,5-bencentricarboxilato (BTC).

Una vez corroboradas las estructuras de los ligantes sintetizados se procedió a la realización de la síntesis solvotermal de los MOFs correspondientes. Los sistemas explorados son la combinación de los ligantes AT y BTC con los metales Cu y Zn. Los resultados obtenidos se muestran a continuación.

### 8.2. Caracterización estructural y térmica de las muestras estudiadas.

#### 8.2.1 Análisis estructural del Cobre-ácido tereftálico (Cu-AT).

##### 8.2.1.1 Difracción de rayos X del Cobre-ácido tereftálico (Cu-AT).

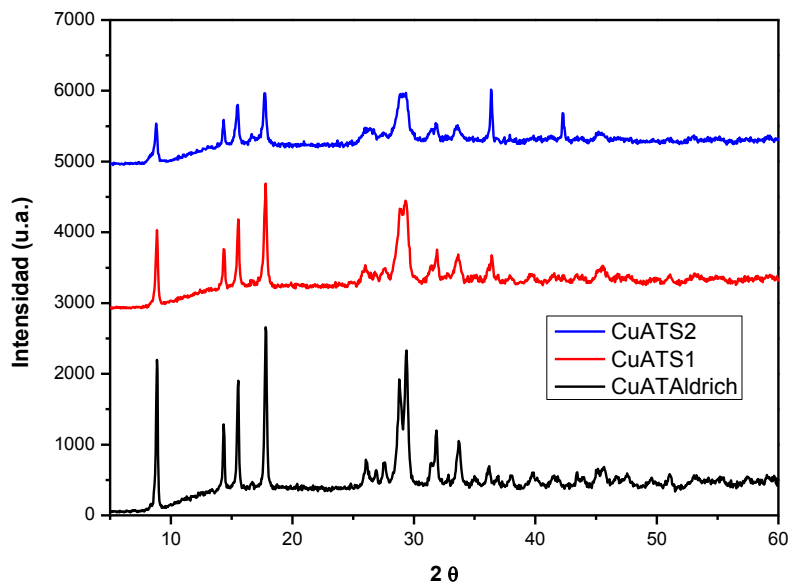
La síntesis solvotermal de la combinación de los ligantes AT (Sigma Aldrich, ATS1 y ATS2) y el metal Cu se realizaron bajo las mismas condiciones de reacción. Los productos de la reacción se caracterizan por difracción de rayos X y los resultados se muestran en la Figura 35. Comparando los resultados se puede observar que independientemente del ligante utilizado el producto es el mismo. La diferencia radica en la cristalinidad del producto. Por lo cual se puede decir que el grado de pureza de los ligantes no interfiere

---

## VIII. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

---

con la obtención del producto deseado mediante la síntesis solvotermal, sino que únicamente influye en la cristalinidad del producto.



**Figura 35.** Difractogramas de los productos de síntesis del sistema Cu-AT.

### 8.2.1.2 Espectroscopia infrarroja del Cobre-ácido tereftálico (Cu-AT).

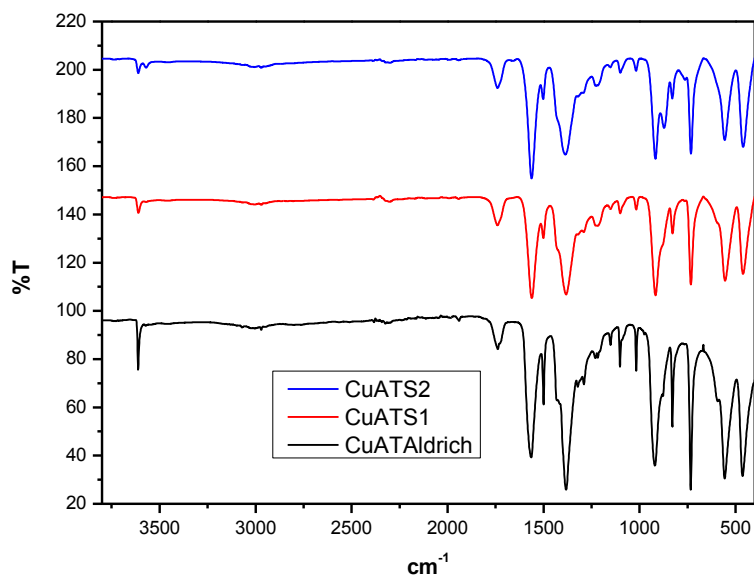
La espectroscopia infrarroja se realizó con la finalidad de ver la presencia de grupos funcionales en la estructura, ya que esta técnica complementa a DRX para la caracterización de la estructura cristalina. En la Figura 36 se muestran los espectros IR de las tres estructuras obtenidas. Como puede observarse, las bandas presentes en los tres espectros aparecen en los mismos valores de frecuencia ( $\text{cm}^{-1}$ ). De manera cualitativa no hay variación en las señales y de esta manera se confirma la obtención de la misma estructura en las tres síntesis y las estructuras no muestra variación de los grupos funcionales dependiendo de la pureza del ligante.

---

## VIII. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

---

El espectro infrarrojo para las tres estructuras muestra las siguientes bandas características: a  $3620\text{cm}^{-1}$  (O-H) asociado a agua estructural; a  $1733\text{cm}^{-1}$  (C=O) asociado al estiramiento del carbonilo; a  $1400\text{-}1278\text{cm}^{-1}$  asociado a la torsión/estiramiento del carboxilo y a  $908\text{cm}^{-1}$  (O-H) asociado al carbonilo. Para la parte del anillo aromático este presenta bandas en las regiones de  $1560\text{cm}^{-1}$  (C=C) y a  $724\text{-}624\text{cm}^{-1}$  (C-H).



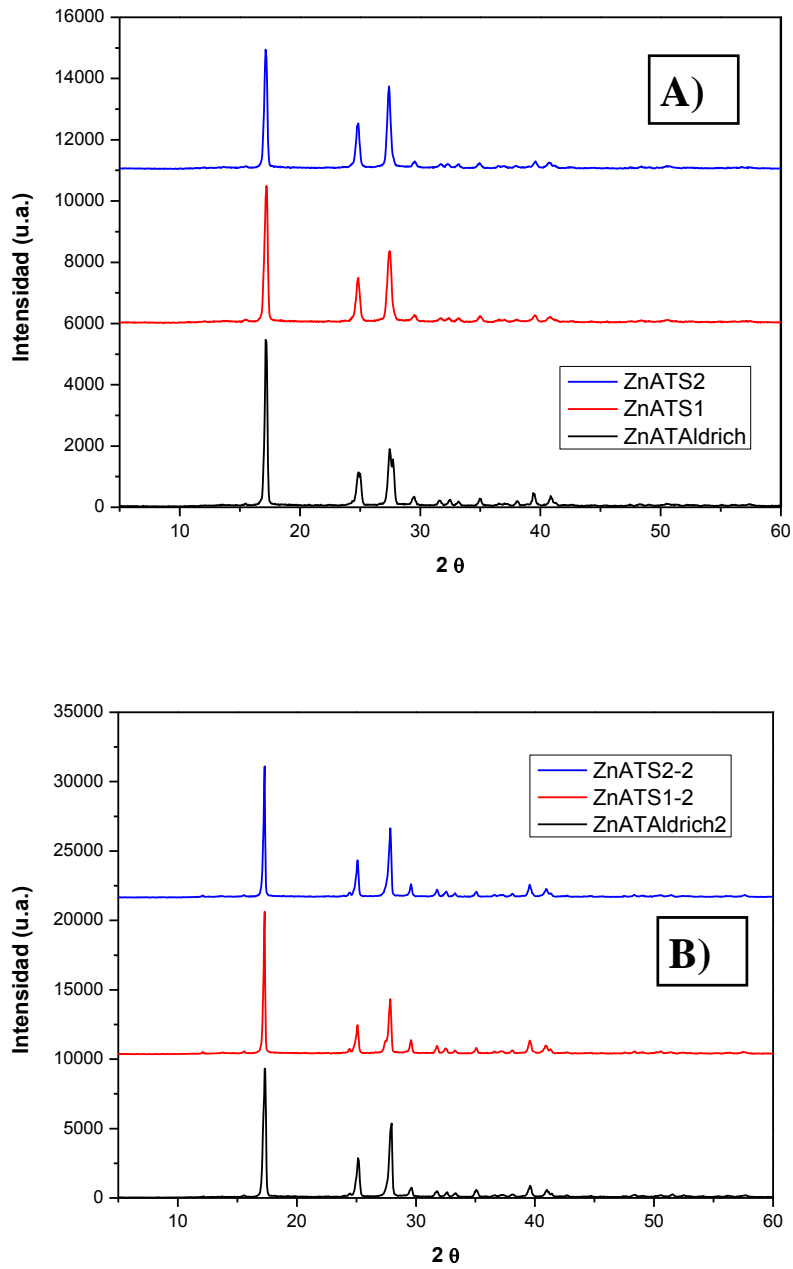
**Figura 36.** Espectros de infrarrojo de los productos de síntesis del sistema Cu-AT.

### 8.2.2 Análisis estructural del Zinc-ácido tereftálico (Zn-AT).

#### 8.2.2.1 Difracción de rayos X del Zinc-ácido tereftálico (Zn-AT).

Los patrones de difracción de los productos de reacción entre el zinc y los ligantes AT son semejantes. La comparación de los difractogramas de los sistemas Zn-AT no muestra variaciones significativas. Únicamente existe una muy sutil variación en la intensidad de las reflexiones lo que refleja una variación en la intensidad de las reflexiones lo que refleja una cambios en la cristalinidad, Figura 37 A.

## VIII. RESULTADOS Y DISCUSIÓN



**Figura 37.** Difractogramas de los productos de síntesis del sistema A) Zn-AT y B) Zn-AT aumentando la concentración de cada uno de los reactivos y disminuyendo el volumen del medio de disolución.

---

---

## VIII. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

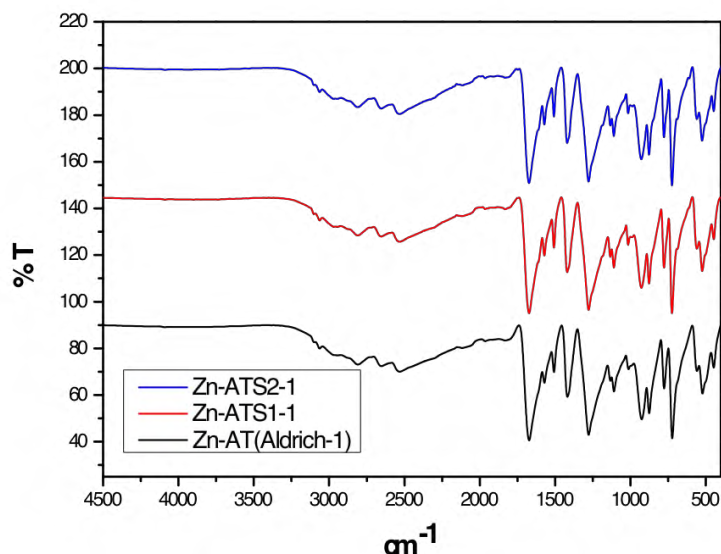
---

---

Al variar las condiciones de reacción, aumentando la concentración de cada uno de los reactivos y disminuyendo el volumen del medio de disolución, se observó una mayor intensidad en los difractogramas de las tres estructuras, Figura 37 B. Este incremento en la concentración genera un mayor contacto de los reactivos durante la síntesis. Lo anterior sugiere que la reacción conduce a el mismo producto a dos distintas concentraciones, solo que en el segundo caso el tamaño de cristalitas es mayor, lo que conduce a patrones con mayor intensidad.

### 8.2.2.2 Espectroscopia infrarroja del zinc-ácido tereftálico (Zn-AT).

En los espectros de infrarrojo no se encontraron diferencias entre los productos de las tres síntesis, Figura 38. En estos espectros se pueden observar las bandas características en las mismas regiones  $2539\text{-}3069\text{cm}^{-1}$  (O-H asociado a la presencia de agua);  $1680\text{cm}^{-1}$  (C=O estiramiento del carbonilo);  $1274\text{-}1111\text{cm}^{-1}$  (C-O) y  $928\text{cm}^{-1}$  (O-H). Las bandas características del anillo aromático se observan en la región de  $714\text{-}624\text{cm}^{-1}$  (C-H).



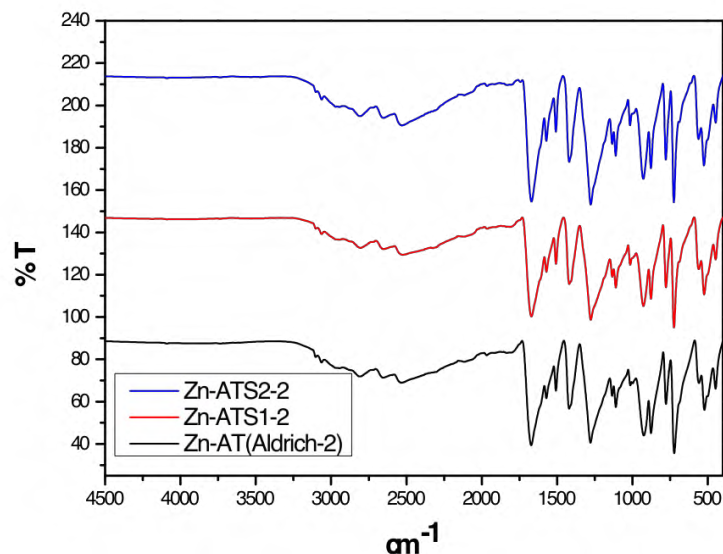
**Figura 38.** Espectros de infrarrojo de los productos de síntesis del sistema Zn-AT.

---

## VIII. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

---

Para las muestras obtenidas con variación en las condiciones de reacción, se observaron las mismas bandas en los espectros IR, Figura 39.



**Figura 39.** Espectros de infrarrojo de los productos de síntesis de los productos de síntesis con variación en las condiciones de reacción del sistema Zn-AT.

En relación a la comparación entre las estructuras obtenidas con el ligante ácido tereftálico y los metales Cobre (Cu) y Zinc (Zn), se observó que presentan mayor cristalinidad las estructuras con el metal Zn, en comparación con el Cu.

### 8.2.3 Análisis estructural del Cobre- ácido 1,3,5-bencentricarboxilato (Cu-BTC) ligante adquirido de Sigma Aldrich (L.A.) y ligante sintetizado en el laboratorio (L.S.).

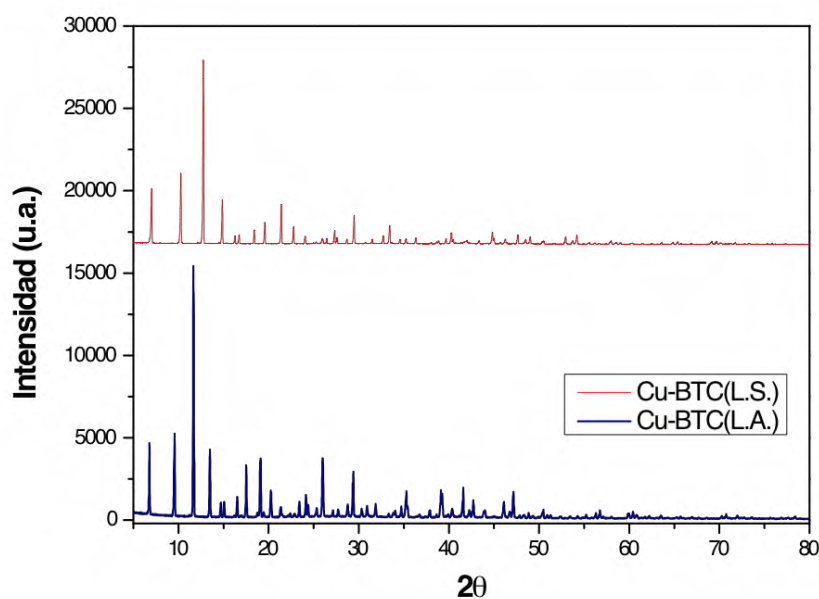
#### 8.2.3.1 Difracción de rayos X del Cobre- ácido 1,3,5-bencentricarboxilato (Cu-BTC) ligante adquirido de Sigma Aldrich (L.A.) y ligante sintetizado en el laboratorio (L.S.).

---

## VIII. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

---

Analizamos nuestras muestras obtenida de la reacción del Cu con el ácido 1,3,5-bencentricarboxilato (adquirido en Sigma Aldrich y sintetizado en el laboratorio) por la técnica de difracción de rayos X en polvos, de la misma manera que las muestras anteriores esto se hizo para garantizar la pureza de fases cristalinas en dicha estructura (Cu-BTC). En el difractograma observamos picos intensos y bien definidos esto se muestra en la Figura 40 donde los picos se presentan a bajos ángulos  $2\theta$  siendo esto característico de materiales microporosos y que indican tamaños de celda grandes para estas estructuras, se observa en ambos MOFs una buena cristalinidad, esto en relación a la presencia de picos bien definidos. La cristalinidad obtenida en ambos productos es a simple vista igual, por lo cual se puede decir que el grado de pureza del ligante no interfirió en la obtención del producto deseado, si no influye en la cristalinidad pues es más cristalina la estructura Cu-BTC (L.A.).



**Figura 40.** Difractograma de la estructura Cu-BTC (L.A.) y Cu-BTC(L.S.).

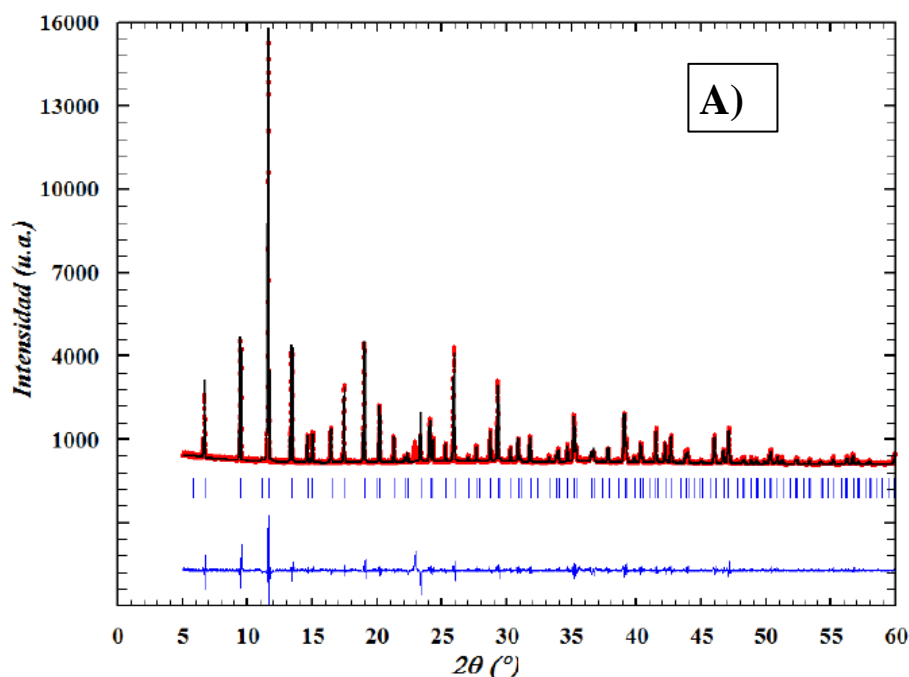
Para determinar la fase cristalina nos basamos en la especificidad de la celda cristalina ya que cada fase cristalina está caracterizada por parámetros

---

## VIII. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

---

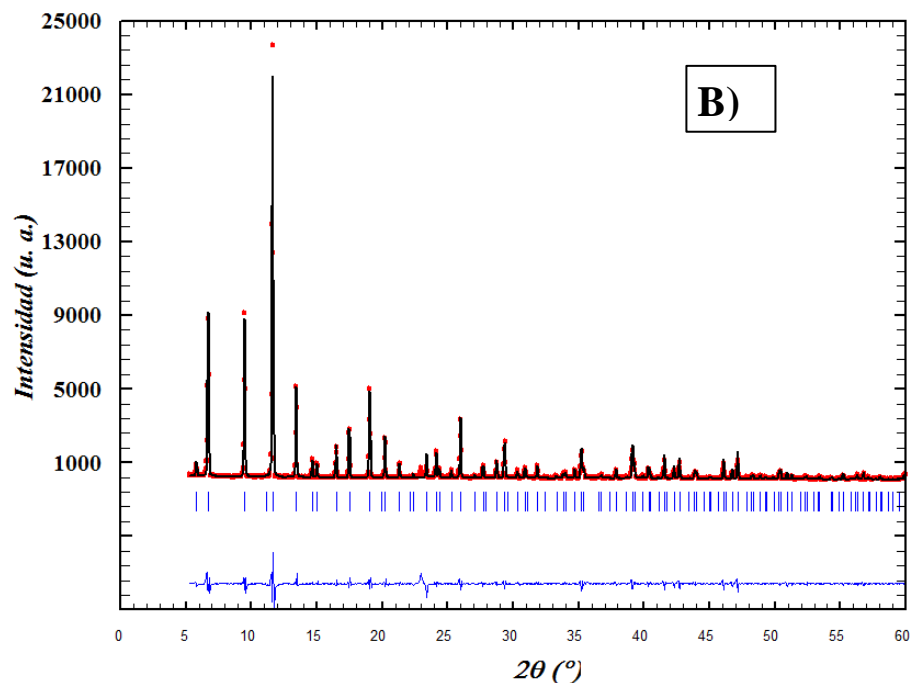
cristalográficos únicos. Por lo tanto la estructura cristalina da lugar a un diagrama de difracción de polvo único. Esta propiedad de los difractogramas de ser únicos se puede aplicar en la identificación de fases por medio de la comparación de picos característicos presentes en un difractograma experimental con listados de picos característicos de fases puras (medidos o calculados) convenientemente clasificados en una base de datos. La base de datos que se utilizó para realizar esta identificación fue la Cambridge Structural Database (CSD). Con los datos obtenidos experimentalmente de nuestros productos de síntesis Cu-BTC los difractogramas concuerdan con la estructura Cu-BTC o HKUST-1 reportado por Chui y col. (1999) y se procedió a refinar la estructura. Esto se puede ver en la Figura 41. El refinamiento en ambas estructuras nos indica que los enrejados obtenidos corresponden a la estructura ya reportada. Aunque nuestro producto es de gran pureza y cristalinidad.



---

## VIII. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

---



**Figura 41.** Refinamiento de la estructura A) Cu-BTC (Ligante de Sigma Aldrich) y B) estructura Cu-BTC (Ligante sintetizado).

Los parámetros obtenidos durante el refinamiento de la estructura nos indica que la celda pertenece al sistema cristalino cubico, por lo cual el grupo puntual posee cuatro ejes ternarios. Las restricciones en la celda unidad son  $a = b = c$  y  $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$ . Lo que se observó durante el refinamiento de los difractogramas que no hay variación en la presencia de picos, por lo tanto podemos decir que la estructura cristalina es la misma a la reportada. En la tabla 4 se muestra las características de la celda cristalina que presentan estas estructuras en comparación con las celdas cristalinas del HKUST-1 reportadas.

## VIII. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

**Tabla 4.** Características de las celdas cristalinas Cu-BTC(L.A.), Cu-BTC(L.S.) y las reportadas en la literatura.

Estructuras	Grupo espacial	Parámetros de celda			Referencia
		a=b=c	$\alpha=\beta=\gamma$	V ( Å <sup>3</sup> )	
Cu-BTC (L.A.)	Fm-3m	26.3430	90°	18292.90	Sintetizado
Cu-BTC (L.S.)	Fm-3m	26.3315	90°	18257.05	Sintetizado
Cu-BTC	Fm-3m	26.2879	90°	18166.37	Shengchang Xiang y Col.
HKUST-1	Fm-3m	26.3435	90°	18280.82	S. S.Y. Chui y Col.

### 8.2.3.2 Espectroscopia infrarroja de las estructuras Cu-BTC(L.A) y Cu-BTC(L.S)

Se utilizó la espectroscopia infrarroja (FTIR) como técnica complementaria para la caracterización de las estructuras Cu-BTC (ligante de Sigma Aldrich y ligante sintetizado), esto se hizo mediante la comparación entre el ligante y nuestros productos finales. Por lo tanto se realizó la caracterización de las muestras sintetizadas de Cu-BTC(L.A.) y Cu-BTC(L.S.) en comparación con el espectro del ligante ácido benceno 1,3,5 tricarboxílico (Figura 42). El espectro infrarrojo del ligante muestra las siguientes bandas características 3080-2541cm<sup>-1</sup> (O-H del ácido carboxílico y agua presente en la estructura); 1721cm<sup>-1</sup> (C=O estiramiento del carbonilo); 1400-1278cm<sup>-1</sup> (torsión/estiramiento del carboxilo) y a 926cm<sup>-1</sup> (O-H). Para la parte del anillo aromático este presenta bandas características en las regiones de 1615cm<sup>-1</sup>

---

---

## VIII. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

---

---

(interacción C=C perteneciente al aromático);  $735-624\text{cm}^{-1}$  (C-H) y a  $690\text{cm}^{-1}$ , (corresponde a la deformación del anillo fuera del plano).

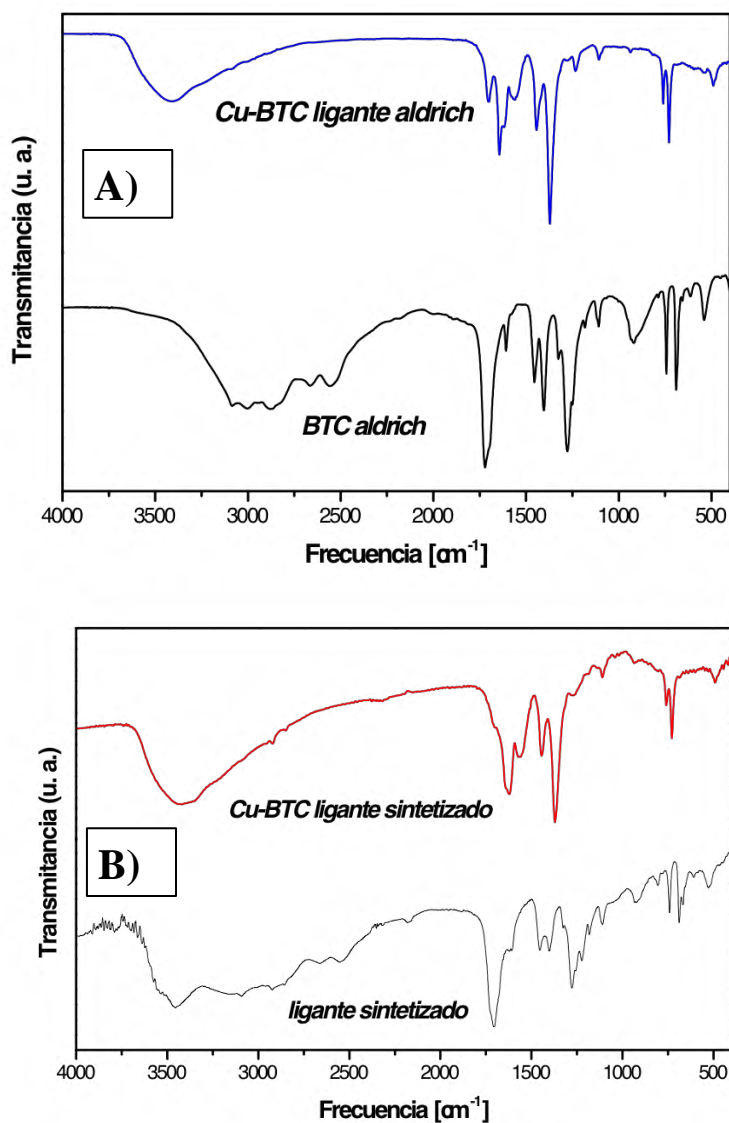
En comparación con los picos del ligante y a los observados para la estructura Cu-BTC(L.A.). En la Figura 42 A) se observó la pérdida de la banda en la región de  $3080-2541\text{cm}^{-1}$  (bandas presentes en el ligante) y la presencia de una banda a  $3430\text{cm}^{-1}$  (asociada la presencia de O-H, agua coordinada a la estructura). La pérdida de las bandas en la región de  $3080-254\text{cm}^{-1}$  también está asociada a los O-H del carboxilo, lo cual se corrobora con la desaparición de la banda a  $926\text{cm}^{-1}$  la cual dependía del O-H del grupo carboxilo, de igual manera se hace importante la aparición de una nueva banda a  $485\text{cm}^{-1}$  la cual determina la formación del enlace de Cu con el oxígeno de la parte del carboxilo del ligante.

Se realizó la comparación de igual manera del espectro infrarrojo del ligante en comparación Cu-BTC(L.S.). En la figura 42 B) donde se observan las mismas bandas características que en la muestra CU-BTC(L.A.). Las bandas características presentes son las siguientes bandas  $3080-2541\text{cm}^{-1}$  (O-H del ácido carboxílico y agua presente en la estructura);  $1721\text{cm}^{-1}$  (C=O estiramiento del carbonilo);  $1400-1278\text{cm}^{-1}$  (torsión/estiramiento del carboxilo) y a  $926\text{cm}^{-1}$  (O-H). Para la parte del anillo aromático este presenta bandas características en las regiones de  $1615\text{cm}^{-1}$  (interacción C=C perteneciente al aromático);  $735-624\text{cm}^{-1}$  (C-H) y a  $690\text{cm}^{-1}$ , (corresponde a la deformación del anillo fuera del plano).

En comparación con los picos de los ligantes y los obtenidos del Cu-BTC(L.A.) y Cu-BTC(L.S.) se puede decir que se observó la pérdida de la banda de la región de  $3080-2541\text{cm}^{-1}$  y se observa la presencia de una banda a  $3430\text{cm}^{-1}$  (asociada la presencia de O-H agua coordinada a la estructura). Se observó la desaparición de las bandas en la región de  $3080-2541\text{cm}^{-1}$  esto es debido a que los O-H del carboxilo interaccionaron con el cobre, lo cual se corrobora con la desaparición de la banda a  $926\text{cm}^{-1}$  la cual dependía del O-H, lo cual indica el enlace formado entre el O y el Cu. Dentro

## VIII. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

de las diferencias que podemos encontrar al hacer la comparación del ligante de Sigma Aldrich y el ligante sintetizado es que el sintetizado tienen mayor presencia de moléculas de agua (contiene mayor humedad) ver Figura 42 A) y B).



**Figura 42.** Espectros de infrarrojo de los ligantes y las estructuras Cu-BTC(L.A) y Cu-BTC(L.S.).

---

## VIII. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

---

### 8.2.3.3 Análisis termogravimétrico (TGA) para las estructuras Cu-BTC(L.A.) y Cu-BTC(L.S.)

La curva de TG muestra dos procesos continuos de pérdida de peso (Figura 43 A). La primera pérdida de peso es de 29% que cubre un rango de temperatura de 56 a 130 °C que se asigna a la pérdida de moléculas de etanol y agua. La pérdida de peso del 34 % es causada por la liberación del ligante BTC teniendo en cuenta que la estructura es estable en un rango de temperaturas entre 220 a 240 °C que corresponde a lo reportado por Kuen-Song y col <sup>13</sup>.

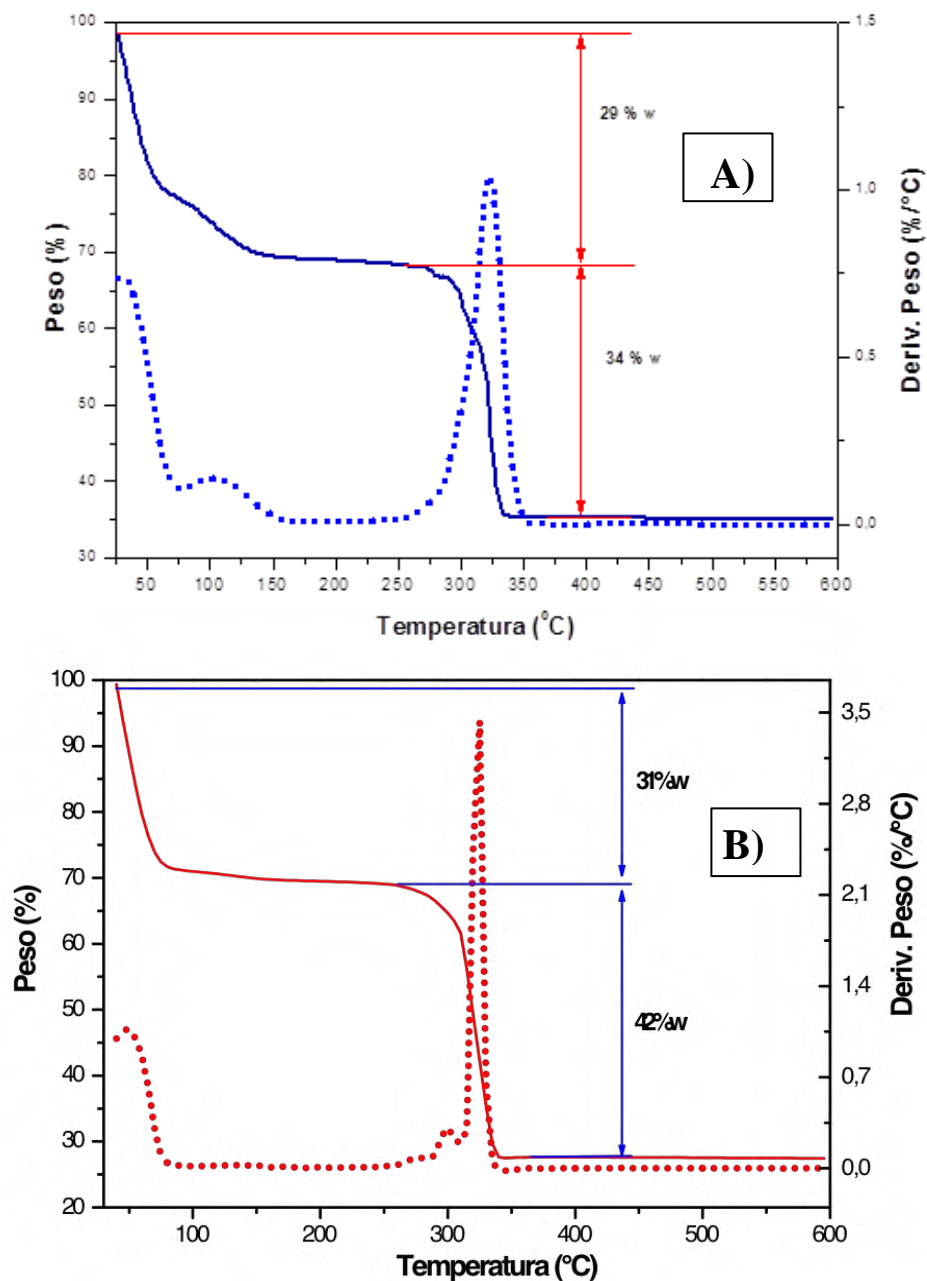
El proceso de descomposición se completa a 380 °C dando óxido de cobre como producto final de la descomposición, que correspondía al 37% del peso inicial. El análisis termogravimétrico de las estructuras para adsorción juega un papel importante debido a que es la primera caracterización de la muestra antes del proceso de adsorción pues con esta se obtienen las temperaturas en las cuales se desolvatan las estructuras, por lo cual esta temperatura se toma como la temperatura de activación de los enrejados, además se obtiene el rango estable de temperatura de la estructura. Tomando en cuenta lo anterior se tomó la temperatura de activación de 150 °C (temperatura en la cual se liberan las moléculas de etanol y agua pero que no es necesaria para degradar el ligante) para los posteriores análisis de adsorción desorción.

En la figura 43 B se observa que el enrejado Cu-BTC(L.S.) presenta dos procesos continuos de pérdida de peso. La primera pérdida de peso de 31% cubre un rango de temperatura de 56 a 140 °C y está asignada a la pérdida de moléculas de etanol y agua. La pérdida de peso continua de 42% es causada por la liberación del ligante BTC que corresponde a lo reportado por Jesse y Col. 2005 <sup>77</sup>.

Este proceso de descomposición del enrejado se completa a 350 °C dando óxido de cobre como el producto de descomposición final, que constituye el 37% del peso inicial. Teniendo en cuenta el análisis anterior se toma la temperatura de activación de 120 °C para los posteriores análisis de

## VIII. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

adsorción-desorción. A diferencia del TGA obtenido para la estructura de Cu-BTC ligante de Sigma Aldrich se puede observar que esta estructura cristalina se degrada homogéneamente de acuerdo al aumento de temperatura esto puede apreciarse en el pico más angosto presente en la derivada en comparación al pico más ancho para CuBTC(L.A.) (ver Figura 43).



**Figura 43.** Análisis termogravimétrico (TGA) de las estructuras Cu-BTC (L.A.) y Cu-BTC (L.S.).

---

## VIII. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

---

Para el ligante BTC (tanto el adquirido por Sigma Aldrich como el ligante sintetizado) solo se utilizó el metal cobre (Cu) para la obtención de los enrejados ya que estas estructuras son las que generaran los tamaños de poro adecuados para la adsorción de metano. Por lo cual para generar el tamaño de poro adecuado para adsorber metano con el metal Zn se utilizó el ligante 2,5-dihidroxitereftálico (DHTP) y reproducir así la síntesis del MOF-74.

### 8.2.4 Análisis estructural del Zinc-acido 2,5-dihidroxitereftálico (ZnDHTP).

#### 8.2.4.1 Difracción de rayos X del Zinc-ácido 2,5-dihidroxitereftálico (ZnDHTP).

Al producto de la reacción del Zinc con el ácido 2,5-dihidroxitereftálico se le realizó difracción de rayos X en la cual se observaron picos intensos y bien definidos esto se muestra en la Figura 44. En este difractograma se observan picos a bajos ángulos en  $2\theta$  lo que es característico de celdas cristalinas grandes para materiales microporosos, estos picos definidos nos ayudan a apreciar la cristalinidad de la estructura metal-orgánica.

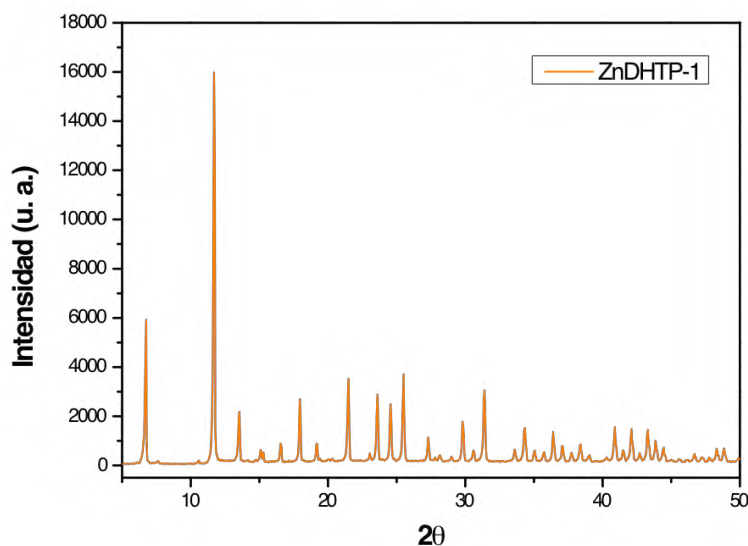


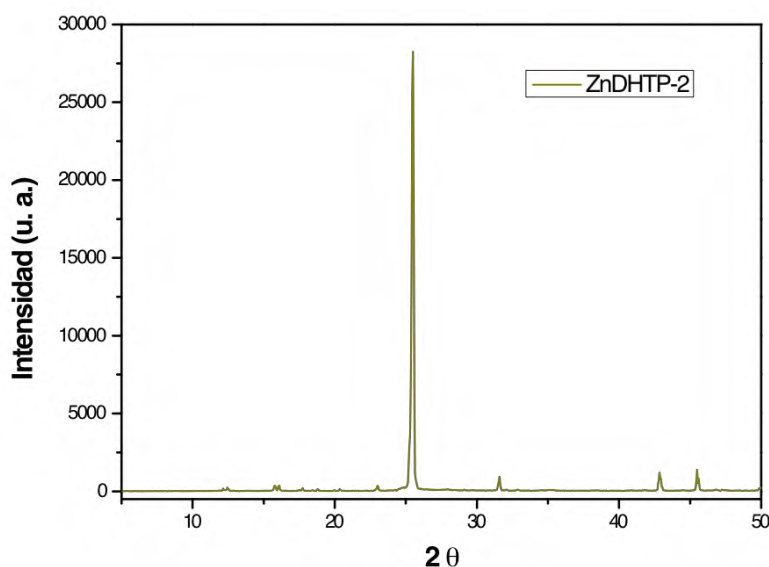
Figura 44. Difractograma de la estructura ZnDHTP-1.

---

## VIII. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

---

Al aumentar la concentración de los reactivos y disminuir el volumen del medio acuoso (DMF/H<sub>2</sub>O) de la reacción tomada de Dietzel y Col. 2009<sup>51</sup> se observa diferencia en el producto de la reacción. En la primera reacción se obtuvo un polvo amarillo, mientras que al incrementar la concentración se observan cristales transparentes. En la Figura 45 se presenta el difractograma de la muestra y se observa la presencia mayoritaria de un solo pico en referencia a los otros picos que se miran pequeños en comparación con la intensidad presente en el pico mayoritario, lo cual nos indica una alta cristalinidad en la estructura, casi el patrón de difracción de un monocristal.



**Figura 45.** Difractograma de la estructura ZnDHTP-2 (Segunda síntesis).

### 8.2.4.2 Espectroscopia infrarroja del Zinc- ácido 2,5dihidroxitereftálico (ZnDHTP).

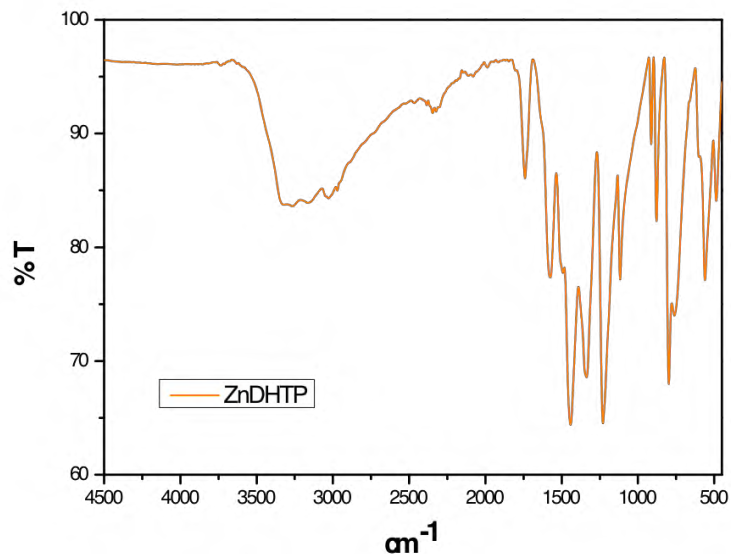
En la Figura 46 se presentan las bandas en las regiones características para la estructura sintetizada con zinc y el ligante 2,5-dihidroxitereftalato en donde las bandas presentes entre 2539-3069cm<sup>-1</sup> está asociadas a O-H (asociado a la presencia de agua); 1680cm<sup>-1</sup> asociado al estiramiento del carbonilo C=O; 1274-1111cm<sup>-1</sup> asociado a la vibración del enlace C-O y a 928cm<sup>-1</sup> asociado al enlace O-H del carboxilo. Para la parte del anillo aromático este

---

## VIII. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

---

presenta bandas características en las regiones de  $714\text{cm}^{-1}$  perteneciente al C-H del anillo aromático.



**Figura 46.** Espectros de infrarrojo de la estructura ZnDHTP.

La caracterización de difracción de Rayos X no fue realizada para la segunda muestra obtenida ya que la muestra se dejó integra para un análisis futuro de difracción de monocristal.

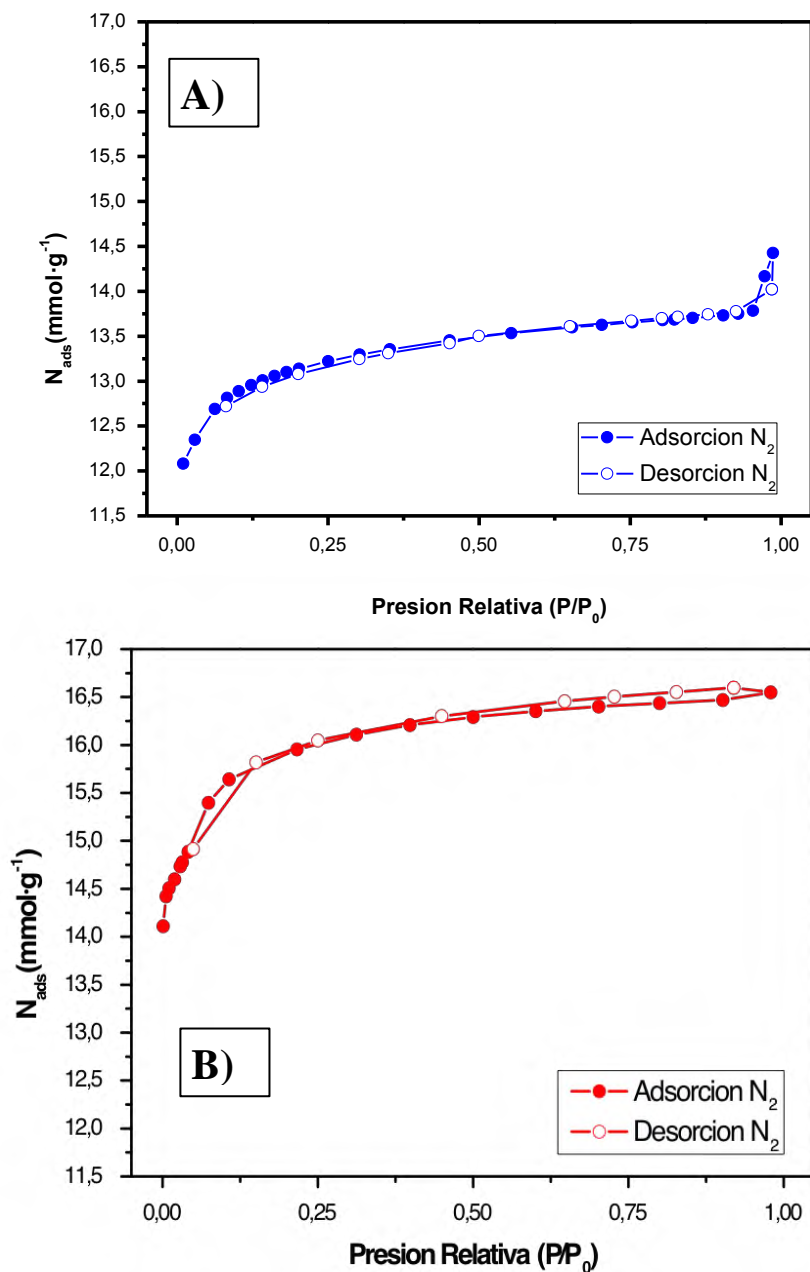
### **8.3 Análisis de adsorción de las estructuras del Cobre- ácido 1,3,5-bencentricarboxilato (CuBTC) ligante de Sigma Aldrich y ligante sintetizado.**

#### **8.3.1 Curvas de adsorción de N<sub>2</sub>**

En las curvas de las Figura 47 se observar que ambas isothermas son de tipo I, en las que se presenta alta porosidad, específicamente podemos decir que estamos en presencia de sólidos microporosos, dichos valores de tamaño de poros se muestran en la tabla 5.

## VIII. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

En ambas isotermas vemos como la cantidad adsorbida del gas en el sólido aumenta a valores de presiones relativas muy bajas, no presenta pendientes importantes por encima de valores  $(P/P_0)$  de 0.30 en ambos enrejados, regiones en las cuales se demuestra el desarrollo de los mesoporos.



**Figura 47.** Isotermas de adsorción de  $N_2$  A) Cu-BTC (Ligante Sigma aldrich) y B) Cu-BTC (Ligante sintetizado).

---

---

## VIII. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

---

---

El Cu-BTC presenta canales cuadrados de aproximadamente 0.9 x 0.9 nm.<sup>77</sup> Estudios teóricos indican que el tamaño de poro óptimo para el almacenamiento de metano es de ~ 0.8 nm que correspondería a una separación entre las paredes del poro de unas 2 veces el diámetro del metano (diámetro molecular de CH<sub>4</sub> de 0.4 nm)<sup>78</sup>. Como vemos la adsorción del CH<sub>4</sub> se ve favorecida en materiales microporosos como es el caso de los materiales que estamos analizando.

En la tabla 5 se muestran los valores obtenidos de la caracterización textural de ambas estructuras, para la cual empleamos el método de BET, donde llama la atención las semejanzas entre los parámetros obtenidos de ambas estructuras, empleando el método antes mencionado.

**Tabla 5.** *Parámetros de la caracterización textural*

<b>Adsorbentes</b>	<b>BET (m<sup>2</sup>/g)</b>	<b>Tamaño de poros (Å)</b>	<b>Volumen de poros (cm<sup>3</sup>/g)</b>
Cu-BTC (Ligante de Sigma Aldrich)	1068.0431	21.0431	0.561874
Cu-BTC (Ligante sintetizado)	1084.6259	21.1619	0.573819

De los resultados de los tamaños de poro mostrados en la tabla anterior comprobamos la microporosidad de ambos adsorbentes según la IUPAC<sup>79</sup>. No obstante el enrejado obtenido empleando el ligante sintetizado por nosotros en el laboratorio presentó un ligero aumento en el área superficial, lo que conlleva a un pequeño aumento del volumen de poro con respecto al sintetizado con el ligante adquirido de Aldrich.

---

---

## VIII. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

---

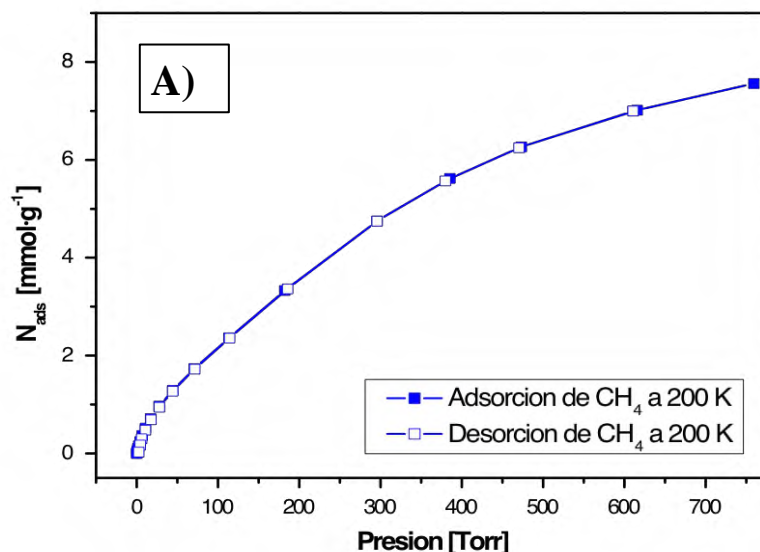
---

### 8.3.2 Adsorción de metano a baja presión.

La Figura 48 muestra el comportamiento de ambos adsorbentes para la adsorción-desorción de metano a 200 K. En ambas curvas no se observa la presencia de histéresis en el proceso, lo cual es favorable para el caso de la adsorción de este tipo de gas con fines energéticos, pues de esta forma no sería necesario aplicar energía posteriormente al proceso de adsorción para extraer el adsorbato del adsorbente. Además la no existencia de histéresis en el proceso nos indica que las estructuras metal-orgánicas analizadas presentan estabilidad química, lo que será comprobado en epígrafes posteriores realizando análisis a alta presión.

Las moléculas del  $\text{CH}_4$  sólo presentan momento cuadrupolar y serán por lo tanto, sensibles al gradiente de campo eléctrico de la cavidad de los adsorbentes en estudio.

Tomando en consideración que los experimentos de adsorción fueron realizados a 200 K, muy por encima de la temperatura crítica del  $\text{CH}_4$ . A esa temperatura de medición, la molécula de  $\text{CH}_4$  posee suficiente energía cinética para difundirse a través de las ventanas pequeñas del Cu-BTC.



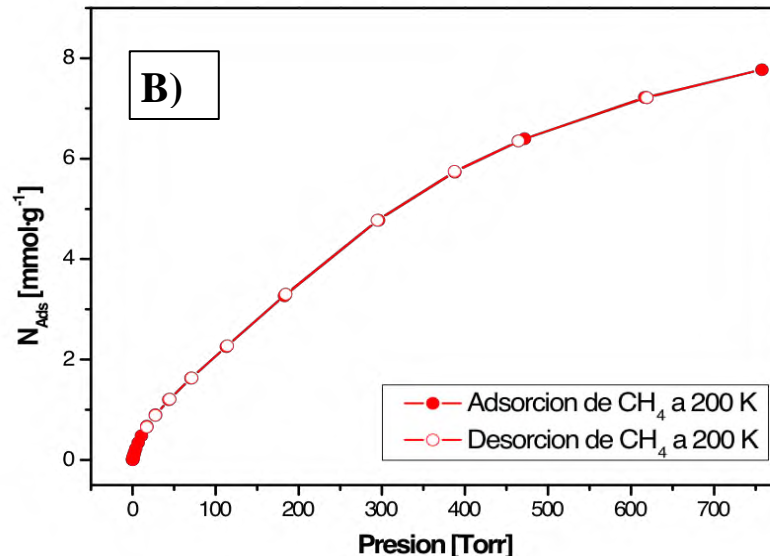
---

---

## VIII. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

---

---



**Figura 48.** Isotermas de adsorción-desorción de CH<sub>4</sub> en A) Cu-BTC (Ligante Sigma aldrich) y B) Cu-BTC (Ligante Sintetizado)

Las isotermas de adsorción de CH<sub>4</sub> no muestran saturación a valores de presión relativamente pequeños, lo cual sugiere, que gran parte del volumen libre en estas estructuras no ha sido ocupado aun por moléculas de CH<sub>4</sub>.

La adsorción de metano es posible a través de tres tipos de interacciones: 1) fuerzas dispersivas; 2) polarización de la nube electrónica debido a un centro de carga positiva; y 3) perturbación de la nube electrónica de la molécula debido a una interacción de polarización la cual induce un momento cuadrupolar.

Las estructuras en estudio presentan ciertas características específicas por lo que podemos decir que en el interior de sus cavidades pueden ocurrir además de interacciones dispersivas, interacciones de polarización debido a la presencia de centros metálicos descubiertos o insaturados.

En el proceso de activación de las muestras sucede que se pierde la molécula de agua coordinada al Cu durante el proceso de síntesis, por lo

---

---

## VIII. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

---

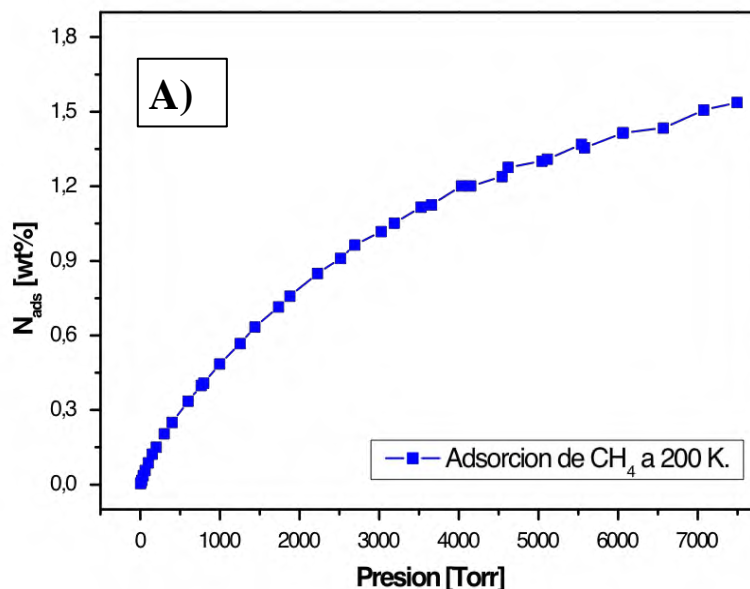
---

cual quedan sitios metálicos descubiertos provocando este tipo de interacción antes mencionada.

Para comprobar que tipo de interacciones de adsorción están presentes en el proceso, se podría realizar las mediciones de los calores o entalpias de adsorción, que en este caso queda por ser confirmado.

### 8.3.3 Adsorción de metano a alta presión.

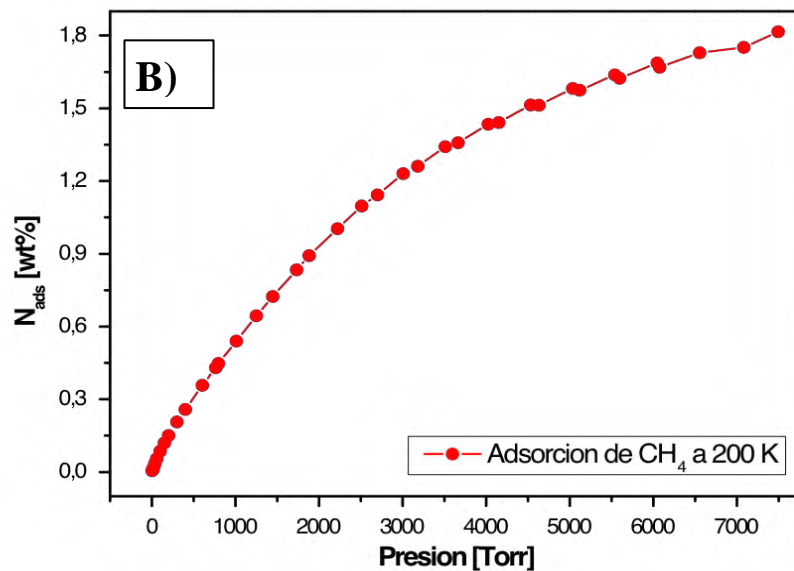
En la Figura 49 podemos observar las isothermas de adsorción de metano en ambos enrejados a altas presiones, 10 atm. En ambas curvas se puede ver que no han alcanzado aún la saturación. La isoterma correspondiente al enrejado con el ligante obtenido en el laboratorio presenta una ligera mayor adsorción que el enrejado con el ligante de Aldrich, este comportamiento está dado por las diferencias en las áreas superficiales entre las mismas, ya que las diferencias entre el tamaño y volumen de poro son despreciables.



---

## VIII. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

---



**Figura 49.** Isotermas de adsorción de CH<sub>4</sub> en A) Cu-BTC (Ligante Sigma aldrich) y B) Cu-BTC (Ligante sintetizado) (Alta presión).

En ambas figuras podemos observar una muy buena interacción del adsorbato con el adsorbente, dada por la pendiente de la isoterma, pues tienen un aumento importante en porcentaje en peso del gas a valores menores de presión.

Este comportamiento es similar al obtenido en la adsorción de metano en una estructura de Cu-BTC sintetizada también con ligante de aldrich, reportada por Senkovska y col.<sup>80,81</sup>.

Como vemos los valores de porcentaje en peso de las moléculas adsorbida en el material también son semejantes en orden a las obtenidas en el trabajo de Senkovska y col.<sup>80, 81</sup>, solo que en estos resultados se emplean presiones 12 veces mayores a las empleadas en nuestro análisis.

El proceso de adsorción de CH<sub>4</sub> en estos materiales a estos niveles de presión donde ya tenemos mayor cantidad de moléculas de adsorbente dentro de las cavidades, resulta dominado por las interacciones electrostáticas entre el gradiente de campo eléctrico en el interior de la

---

---

## VIII. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

---

---

cavidad y el momento cuadrupolar inducido por la polarización de su nube electrónica, estas interacciones de polarización inducen momentos en la moléculas huéspedes, y a su vez se vuelven interacciones momento inducido – momento inducido.

---

## IX. CONCLUSIONES

---

- ❖ Se logró la obtención de los ligantes ácido tereftálico y el ácido 1,3,5-bencentricarboxilato mediante reacciones de oxidación con permanganato de potasio tomando en cuenta que el grado de pureza del ligante dependerá del número de recristalizaciones, esto en comparación con el ligante de Sigma Aldrich.
- ❖ Para el ligante ácido tereftálico en combinación con los metales Zinc y Cobre se observó que el grado de pureza del ligante va a depender del número de cristalizaciones, y a su vez la pureza va a influir directamente en la cristalinidad de la estructura metal-orgánica. Por lo tanto se puede decir que a mayor pureza se obtendrá una mayor cristalinidad de la estructura.
- ❖ Para las estructuras sintetizadas con el ligante ácido tereftálico y el metal zinc se observa que las estructuras presentan mayor cristalinidad que con el metal cobre, esto está directamente relacionado a la valencia de los metales, ya que el zinc es capaz de formar estructuras más estables por ser un metal monovalente en comparación con el cobre que es divalente.
- ❖ Se logró la obtención de las estructuras Cu-BTC con el ligante de Sigma Aldrich y el ligante sintetizado mediante la síntesis solvotermal y se realizó el refinamiento de ambas estructuras lo cual nos indica que los enrejados obtenidos corresponden a la estructura ya reportada.
- ❖ La síntesis solvotermal es reproducible para la obtención de estructuras metal-orgánicas ya que la obtención de dichas estructuras no dependen del grado de pureza de los reactivos. La reproducibilidad va a depender directamente de los parámetros termodinámicos en los cuales se da la reacción.
- ❖ Se realizó la caracterización textural de ambos enrejados metal-orgánico siendo el Cu-BTC ligante sintetizado el de mejores

---

## IX. CONCLUSIONES

---

propiedades para la adsorción de metano en lo que respecta a una mayor área superficial y mayor volumen de poro.

- ❖ Se observó la buena interacción entre el adsorbato y adsorbente esto viene dado por el aumento importante en porcentaje en peso del gas a valores menores de presión dicho incremento se ve reflejado en la pendiente de las isothermas, tomando en cuenta que las posibles interacciones entre la molécula de metano con la estructura cristalina son de tipo electrostática y de polarización.

---

---

## **X. PERSPECTIVA**

---

---

- ❖ Determinar la estructura cristalina del producto solvotermal entre el metal Zinc y el ligante 2,5-dihidroxiteraftalato (DHTP) mediante difracción de monocristal.
  
- ❖ Calcular los calores de adsorción para tener la certeza de la interacción huésped- hospedero.

---

---

## XI. BIBLIOGRAFÍA

---

---

1. - M. Gallo and D. Glossman-Mitnik, *J. Phys. Chem. C*, 2009, 113, 6634-6642.
2. - S. Rackley., *Carbon Capture and Storage*, Butterworth-Heinemann/Elsevier, Boston, 2010.
- 3.- R. Getman., Y. Bae., C.Wilmer and R. Snurr., *Chem. Rev.*, 2012, 112, 703-723.
4. - A. Trevor., L. Jian-Rong., L. Weigang and Z. Hong-Cai., 2012, Methane storage in advanced porous materials.
5. - V. Menon and S. Komarneni, *J. Porous Mater.*, 1998, 5, 43-58.
- 6.- H. Deng, C. J. Doonan, H. Furukawa, R. B. Ferreira, J. Towne, C. B. Knobler, B. Wang and O. M. Yaghi, *Science*, 2010, 327, 846–850. 217.
7. – G. Férey. Metal-organic frameworks: the young child of the porous solids family, From Zeolites to Porous MOF Materials – the 40th Anniversary of International Zeolite Conference R. Xu, Z. Gao, J. Chen and W. Yan (Editors), © 2007 Elsevier B.V. All rights reserved.
- 8.- G. Férey, *Chem. Soc. Rev.*, 2008, 37, 191–214.
- 9.- H. Deng, C. J. Doonan, H. Furukawa, R. B. Ferreira, J. Towne, C. B. Knobler, B. Wang and O. M. Yaghi, *Science*, 2010, 327, 846–850.
- 10.- J. R. Longa and O. M. Yaghib. The pervasive chemistry of metal–organic frameworks. *Chem. Soc. Rev.*, 2009, 38, 1213.
- 11.- M. Kondo, T. Yoshitomi, H. Matsuzaka, S. Kitagawa and K. Seki, *Angew. Chem., Int. Ed.*, 1997, 36, 1725–1727.
12. - Stephen S.,Y. Chui, Samuel M.,F. Lo,Jonathan P. H. Charmant, A. Guy Orpen, Ian D. Williams. 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 (1999).
- 13.- Kuen-Song Lin, Abhijit Krishna Adhikari, Chi-Nan Ku, Chao-Lung Chiang, Hua Kuo. Synthesis and characterization of porous HKUST-1 metal organic frameworks for hydrogen storage. 2012, Hydrogen Energy Publications.
- 14.- D. J. Tranchemontagne, J. R. Hunt, O. M. Yaghi. Room temperature synthesis of metal-organic frameworks: MOF-5, MOF-74, MOF-177, MOF-199, and IRMOF-0. 2008. Elsevier Ltd. All rights reserved.
15. – H. Wu, W. Zhou, and T. Yildirim. High-Capacity Methane Storage in Metal-Organic Frameworks M<sub>2</sub>(dhtp): The Important Role of Open Metal Sites. *J. AM. CHEM. SOC.* 2009, 131, 4995–5000.
16. -P. D. C. Dietzel, V.Besikiotis and R. Blom. Application of metal–organic frameworks with coordinatively unsaturated metal sites in storage and separation of methane and carbon dioxide.*J. Mater. Chem.*, 2009, 19, 7362–7370
- 17.- J. M. Úbeda, F.G. López, E. J. Tarí, A. M. Peña, J. P. Navarro, I. T.Sánchez; *Educación Medioambiental*. 2007 pp. 161-171
18. -S. Horike.,S. Shimomura., S. Kitagawa., *Nat. Chem.* 2009, 1, 695.
- 19.- Natural Gas. org. Overview of Natural Gas. <http://www.naturalgas.org/overview/background.asp>.
- 20.- C. Boyer., B. Clark., V. Jochen., R. Lewis. Gas lullitas: Un recurso global. Traducción del artículo publicado en *Oilfield Review*, Otoño de 2011:23, no.3.
- 21.- U.S. Energy Policy Act of 1992 (EPAAct).
- 22.- T. Burchell, M. Rogers, *SAE. Technol. Pap. Ser.* **2000**, 2001–2205.

---

---

## XI. BIBLIOGRAFÍA

---

---

- 23.- V. Hopp., Fundamentos de tecnología química, Editorial reverté, S.A. 2005 Pag. 65-73.
24. -B. Zamora, J. Roque, J. Balmaseda, and E. Reguera. Methane Storage in Prussian Blue Analogues and Related Porous Solids: Nature of the Involved Adsorption Forces. *Z. Anorg. Allg. Chem.* 2010, 636, 2574–2578.
- 25.- J. Wozniak, J. Ecker and R. Hildebrand, *Johns Hopkins APL Tech. Dig.*, 1995, 16,95-100.
- 26.- M. Diesendorf, D. Lamb, J. Matthews and G. Pearman, in A road map to alternative fuels in Australia: Ending our dependence on oil, Jamis on Group, NRM A Motoring and Services, Sydney, 2008.
- 27.- Suh, M. P.; Park, H. J.; Prasad, T. K.; Lim, D.-W. *Chem. Rev.* 2012, 112, 782.
- 28.- J. MacDonald and D. Quinn, *Carbon*, 1996, 34, 1103–1108.
- 29.- R. Babarao and J. Jiang, *J. Am. Chem. Soc.*, 2009, 131, 11417–11425.
30. - R. Stockmeyer, US Pat., 4,495,900, 1985
31. - S. Biloe´, V. Goetz and A. Guillot, *Carbon*, 2002, 40, 1295–1308.
- 32.- H. Deng, C. J. Doonan, H. Furukawa, R. B. Ferreira, J. Towne, C. B. Knobler, B. Wang and O. M. Yaghi, *Science*, 2010, 327, 846–850. 217
- 33.- J. A. F. MacDonald and D. F. Quinn, *J. Porous Mater.*, 1995, 1, 43–54.
- 34.- J. Sun, M. J. Rood, M. Rostam-Abadi and A. A. Lizzio, *Gas Sep. Purif.*, 1996, 10, 91–96.
- 35.- S. Han, H. Furukawa, O. Yaghi and W. Goddard, *J. Am. Chem. Soc.*, 2008, 130, 11580–11581.
- 36.- S. S. Han, H. Furukawa, O. M. Yaghi and W. A. Goddard, *J. Am. Chem. Soc.*, 2008, 130, 11580–11581.
- 37.- Y. Du, K. Mao, P. Kamakoti, P. Ravikovitch, C. Paur, S. Cundy, Q. Li and D. Calabro, *Chem. Commun.*, 2012, 48, 4606–4608.
- 38.- M. G. Orcajo, J. A. Botas, G. Calleja, M. Sánchez-Sánchez. Materiales MOF para el almacenamiento de hidrógeno. *An. Quím.* 2012, 108(1), 13–20.
- 39.- J. Long, O. Yaghi, *Chem. Soc. Rev.* 2009, 38, 1213–1214.
- 40.- H. Wu, J. M. Simmons, Y. Liu, C. M. Brown, X. -S. Wang, S. Ma, V. K. Peterson, P. D. Southon, C. J. Kepert, H. -C. Zhou, T. Yildirim and W. Zhou, *Chem. -Eur. J.*, 2010, 16, 5205–5214
- 41.- F. A. Almeida Paz, J. Klinowski, S. M. F. Vilela, J. P. C. Tome, J. A. S. Cavaleiro and J. Rocha, *Chem. Soc. Rev.*, 2012, 41, 10881110
- 42.- K. S. W. Sing, D. H. Everett, R. A. W. Haul, L. Moscou, R. A. Pierotti, J. Rouquerol and T. Siemieniewska, *Pure Appl. Chem.*, 1985, 57, 603–619.
- 43.- M. Gisela Orcajo et al. *An. Quím.* 2012, 108(1), 13–20
- 44.- S. Han, J. Mendoza-Cortés, W. Goddard III, *Chem. Soc. Rev.* 2009, 38, 1460–1476.
- 45.- S. Batten, R. Robson, *Angew. Chem. Int. Ed.* 1998, 37, 1460–1494.
- 46.- G. Férey, C. Serre, *Chem. Soc. Rev.* 2009, 38, 1380–1399.

---

---

## XI. BIBLIOGRAFÍA

---

---

- 47.- H. Yang, S. Orefuwa, A. Goudy. Study of mechanochemical synthesis in the formation of the metal–organic framework  $\text{Cu}_3(\text{BTC})_2$  for hydrogen storage. *Microporous and Mesoporous Materials* 143 (2011) 37-45.
- 48.- M. Klimakow, P. Klobes, A. F. Thünemann, K. Rademann, and F. Emmerling. Mechanochemical Synthesis of Metal-Organic Frameworks: A Fast and Facile Approach toward Quantitative Yields and High Specific Surface Areas. *Chem. Mater.* 2010, 22, 5216–5221.
- 49.- K. Schlichte, T. Kratzke, S. Kaskel. Improved synthesis, thermal stability and catalytic properties of the metal-organic framework compound  $\text{Cu}_3(\text{BTC})_2$ . *Microporous and Mesoporous Materials* 73 (2004) 81–88.
- 50.- P. D. C. Dietzel, R. Blom, and H. Fjellvåg. Base-Induced Formation of Two Magnesium Metal-Organic Framework Compounds with a Bifunctional Tetratopic Ligand. *Eur. J. Inorg. Chem.* 2008, 3624–3632.
- 51.- P. D. C. Dietzel, V. Besikiotis and R. Blom. Application of metal–organic frameworks with coordinatively unsaturated metal sites in storage and separation of methane and carbon dioxide. *J. Mater. Chem.*, 2009, 19, 7362–7370.
- 52.- K. Konstas, T. Osla Yunxia Yang, M. Batten, N. Burke, A. J. Hill and M. R. Hill. Methane storage in metal organic frameworks. *J. Mater. Chem.*, 2012, 22, 16698–16708.
- 53.- R. Xu, W. Pang, J. Yu, Q. Huo. *Chemistry of Zeolites and Related Porous Materials: Synthesis and Structure*, John Wiley & Sons (Asia) Pte Ltd., Singapore, 2007.
- 54.- F. Rouquerol, I. Rouquerol, K. Sing, *Adsorption by Powders and Porous Solids Principles, Methodology and Applications*, Academic Press, London, 1999.
- 55.- R.T. Yang, *Adsorbents: Fundamentals and Applications*, John Wiley & Sons, Hoboken, 2003.
- 56.- R. J. Kuppler, D. J. Timmons, Q. R. Fanga, J. R. Li, T. A. Makala, M. D. Young, D. Yuana, D. Zhao, W. Zhuang, H. C. Zhou. Potential applications of metal-organic frameworks. *Coordination Chemistry Reviews* 253 (2009) 3042–3066.
- 57.- C. Janiak and J. K. Vieth. MOFs, MILs and more: concepts, properties and applications for porous coordination networks (PCNs). *New J. Chem.*, 2010, 34, 2366–2388.
- 58.- J. Roque, E. Reguera, J. Balmaseda, Estudio de Hexacianocobaltatos (III) mediante adsorción de vapores, Tesis de Maestría en Ciencias Físicas, Ciudad Habana, Cuba, Septiembre de 2004.
- 59.- S. Loera-Serna, L. López Núñez, J. Flores, An alkaline one-pot metathesis reaction to give a  $[\text{Cu}_3(\text{BTC})_2]$  MOF at r.t., with free Cu coordination sites and enhanced hydrogen uptake properties; *RSC Adv.*, 2013, 3, 10962–10972.
- 60.- Gregg and Sing 1982.
- 61.- C. Kittel, *Introduction to solid state physics*, 1971.
- 62.- J. M. M. Martínez, *Adsorción física de gases y vapores por carbones*, Universidad de Alicante, ISBN: 84-86809-33-9.

---

---

## XI. BIBLIOGRAFÍA

---

---

- 63.- N. Stock and S. Biswas: Synthesis of Metal-Organic Frameworks (MOFs): Routes to Various MOF Topologies, Morphologies, and Composites. *Chem. Rev.*, (2012). DOI: 10.1021/cr200304e.
- 64.- S. Ma and H. C. Zhou, *Chem. Commun.*, 2010, 46, 44–53.
- 65.- K. Ryan, J. Timmons Darren, J., Rong Fang-Qian, Rong-Li Jian, Makal Trevor A., Young Mark., Yuan Daqiang., Zhao D., Zhuang W., Zhou Hong-Cai; Potential applications of metal-organic frameworks, *C. Chem. Reviews*, (2009), 253, 3042-3066.
- 66.- D. Sanchez, L. Liotta, G. Di Carlo, V. Giuseppe, M. Venezia, C. Solans and M. Boutonnet., Synthesis of CeO<sub>2</sub>, ZrO<sub>2</sub>, Ce<sub>0.5</sub>Zr<sub>0.5</sub>O<sub>2</sub>, and TiO<sub>2</sub> nanoparticles by a novel oil in water microemulsion reaction method and their use as catalyst support for CO oxidation. *Catalysis Today*, 158(1-2).
- 67.- D.A. Skoog, F. J. Holler, S.R. Crouch; *Principios de analisis instrumental*, sexta edicion pp.
- 68.- S. Bordiga, L. Regli, F. Bonino, E. Groppo, C. Lamberti, B. Xiao, P. S. Wheatley, R. E. Morrisb and A. Zecchina. Adsorption properties of HKUST-1 toward hydrogen and other small molecules monitored by IR. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2007, 9, 2676–2685
- 69.- M. M. Woolfson, *An introduction to X-Ray Crystallograpy*, Cambridge University Press, Reino Unido (1997) pp.151
- 70.- P. R. Griffiths, J. A. de Haseth, *Fourier Transform Infrared Spectrometry*, John Wiley & Sons Inc, EE. UU.(2007) pp.75.
- 71.- P. J. Haines, *Principles of thermal analysis and calorimetry*, The Royal Society of Chemistry, Reino Unido (2002) pp. 1
- 72.- A. R. Clarke. (Ashley Reginald) (1947); *Microscopy techniques for materials Science*, CRC Pres: (2002).
- 73.- Nova Operating Theory, *Manual de Operaciones*.
- 74.- *Materiales en Adsorción y Catálisis*; Revista del Grupo Especializado de Adsorción de la RSEQ, Número 6. Octubre 2013.
- 75.- F. Rouquerol, I. Rouquerol, K. Sing, *Adsorption by Powders and Porous Solids Principles, Methodology and Applications*, Academic Press, London, 1999.
- 76.- L. Reguera, *Influencia de los Factores Electrónicos y Estructurales sobre el Proceso de Adsorción de H<sub>2</sub> en Cianometalatos*. Tesis Doctoral, La Habana, 2008.
- 77.- J. L. C. Rowsell and O. M. Yaghi. Strategies for Hydrogen Storage in Metal–Organic Frameworks. *Angew. Chem. Int. Ed.* 2005, 44, 4670 –4679
- 78.- K.R. Matranga, A.L. Myers y E.D. Glandt, *Chem. Eng. Sc.* **47**, 1569,1992
- 79.- H. Furukawa, N. Ko, Y. Bok Go, N. Aratani, S. Beom Choi, E. Choi, A. Ö. Yazaydin, R. Q. Snurr, M. O’Keeffe, J. Kim, O. M. Yaghi. Ultrahigh Porosity in Metal–Organic Frameworks. 23 JULY 2010 VOL 329 SCIENCE
- 80.- I. Senkovska, S. Kaskel. High pressure methane adsorption in the metal-organic frameworks Cu<sub>3</sub>(btc)<sub>2</sub>, Zn<sub>2</sub>(bdc)<sub>2</sub>dabco, and Cr<sub>3</sub>F(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>O(bdc)<sub>3</sub>. *Microporous and Mesoporous Materials* 112 (2008) 108–115
- 81.- J. Getzschmann., I. Senkovska., D. Wallacher., M. Tovar., D. Fairen-Jimenez., T. Düren., J. M. van Baten., R. Krishna., S. Kaskel., Methane storage

---

---

## **XI. BIBLIOGRAFÍA**

---

---

mechanism in the metal-organic framework Cu<sub>3</sub>(btc)<sub>2</sub>: An in situ neutron diffraction study.

---

## **XII. PARTICIPACION EN CONGRESOS Y ESTANCIAS**

---

- Congreso internacional en aplicaciones nanotecnológicas (ICANano 2014). 30 de septiembre al 2 de octubre del 2014.
- The XIV International Congress of the Mexican Hydrogen Society Cancún, Q. 30 de Septiembre del 2014.
- INTERNATIONAL WORKSHOP ON INTERACTION OF LIGHT WITH MATTER, fuel production from water and solar radiation. Held at México city, México during 16 and 17 October 2014.
- Congreso Nacional de Fotosíntesis Artificial, Cocoyoc Morelos. Noviembre 2-5 de 2014.
- OpenLab de Cristalografía y prácticas de difracción de Rayos X, México. Noviembre 18-21 de 2014.
- IV Reunión de Usuarios Mexicanos de radiación Sincrotrón, Huatulco. Noviembre 27-28 de 2014
- 04 de Agosto al 31 de Octubre de 2014, Centro de Investigación de Ciencia Aplicada y Tecnología Avanzada Unidad Legarí-IPN. Realización de estancias profesionales con la finalidad de la utilización del método de síntesis solvotermal para la obtención de dos enrejados metal-orgánicos (MOFs).
- 16 de Marzo al 30 de Abril de 2015, Centro de Investigación de Ciencia Aplicada y Tecnología Avanzada Unidad Legarí-IPN. Realización de estancias profesionales con la finalidad de caracterizar enrejados metal-orgánicos (MOFs).