

**ESTUDIO DEL EFECTO DE PARÁMETROS DE SÍNTESIS, COORDINACIÓN
MODULADA Y FUNCIONALIZACIÓN DE LA MOF Fe(BTC) EN LA EFICIENCIA
DE REMOCIÓN DE Ni DE UNA SOLUCIÓN ACUOSA**

**VIVIANA LIZETH SILVA DIAZ
MÓNICA ALEJANDRA SUÁREZ COBOS**

**UNIVERSIDAD INDUSTRIAL DE SANTANDER
FACULTAD DE INGENIERÍAS FÍSICOQUÍMICAS
ESCUELA DE INGENIERÍA QUÍMICA
BUCARAMANGA
2016**

**ESTUDIO DEL EFECTO DE PARÁMETROS DE SÍNTESIS, COORDINACIÓN
MODULADA Y FUNCIONALIZACIÓN DE LA MOF Fe(BTC) EN LA EFICIENCIA
DE REMOCIÓN DE Ni DE UNA SOLUCIÓN ACUOSA**

**VIVIANA LIZETH SILVA DIAZ
MÓNICA ALEJANDRA SUÁREZ COBOS**

**Trabajo de investigación presentado como requisito para optar por el título
de Ingeniero Químico**

Director:

**GUSTAVO EMILIO RAMÍREZ CABALLERO
Ingeniero Químico, PhD**

Codirector:

**GUSTAVO ALBERTO GRANADOS ZARTA
Ingeniero Químico M.Sc**

**UNIVERSIDAD INDUSTRIAL DE SANTANDER
FACULTAD DE INGENIERÍAS FISCOQUÍMICAS
ESCUELA DE INGENIERÍA QUÍMICA
BUCARAMANGA
2016**

DEDICATORIA

Este proyecto es dedicado a Dios, a mi familia y a todas las personas que estuvieron involucradas en este proceso.

Viviana L. Silva Diaz

A esos ojos lindos que cuidan de mí desde muy arriba... Y a las
personas que consiguen hacerme sonreír día a día, sin
importar la distancia.

Mónica Alejandra Suárez Cobos

AGRADECIMIENTOS

A la Universidad Industrial de Santander, por la formación integral que nos brindó.

Al Doctor Gustavo Emilio Ramírez, director del GIP, por la confianza a lo largo del presente trabajo, por sus orientaciones y dedicación.

Al magister Gustavo Granados Zarta por su dedicación y valiosas enseñanzas..

Al grupo de investigación en Polímeros (GIP) por el apoyo prestado en la realización de este proyecto.

Al profesor José A. Henao y al laboratorio de difracción de Rayos X por la ayuda prestada y consejos brindados durante el desarrollo de este proyecto.

Al Centro de Investigación en Catálisis y a sus miembros por brindarnos un ambiente agradable de aprendizaje.

A la ingeniera Jenny Osma por toda su colaboración.

Al laboratorio de espectroscopía y microscopía sede Guatiguará por la prestación de sus servicios en pro de este proyecto.

Al Grupo de investigación de minerales, biometalurgia y ambiente (GIMBA) por la colaboración en este proceso.

Al personal del Parque Tecnológico Guatiguará UIS por su amabilidad y buena disposición.

CONTENIDO

INTRODUCCIÓN	17
1. METODOLOGÍA EXPERIMENTAL.....	21
1.1 DESARROLLO EXPERIMENTAL.....	21
1.1.1 Reactivos y materiales	21
1.1.2 Síntesis solvotermal de la MOF Fe(BTC).....	23
1.1.3 Síntesis solvotermal de la MOF Fe(BTC) con adición de AcNa.....	23
1.1.4 Modificación post-sintética de la MOF Fe(BTC) con ácido glutámico	23
1.1.5 Filtración y secado	24
1.2 CARACTERIZACIÓN.....	24
1.2.1 Estabilidad térmica.....	24
1.2.2 Microscopía electrónica de barrido (SEM)	24
1.2.3 Difracción de rayos X (DRX)	25
1.2.4 Adsorción-desorción de Nitrógeno.....	25
1.2.5 Espectroscopía Infrarroja	26
1.3 EVALUACIÓN.....	26
1.3.1 Adsorción de Níquel.....	26
2. RESULTADOS Y DISCUSIÓN	28
2.1 CARACTERIZACIÓN.....	28
2.1.1 Estabilidad térmica.....	28
2.1.2 Microscopía electrónica de barrido (SEM)	29
2.1.3 Difracción de rayos X.....	30
2.1.4 Adsorción-desorción de Nitrógeno.....	31
2.1.5 Espectroscopía de infrarroja (IR)	33
2.2 EVALUACIÓN.....	35
2.2.1 Adsorción de Níquel.....	35

3. CONCLUSIONES	38
4. RECOMENDACIONES.....	39
REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	40
BIBLIOGRAFÍA.....	45
ANEXOS.....	52

LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Metodología de investigación	21
Figura 2. Montaje de la columna de adsorción de lecho fijo	27
Figura 3. Estabilidad térmica de MOF Fe(BTC), MOF Fe(BTC)AcNa, MOF Fe(BTC) F.AGUA y MOF Fe(BTC) F.DMF.....	28
Figura 4. Microscopía electrónica de barrido: (a) MOF Fe(BTC), (b) MOF Fe(BTC)AcNa, (c) MOF Fe(BTC) F.DMF, (d) MOF Fe(BTC) F.Agua	29
Figura 5. Difractogramas: a.MOF Fe(BTC) simulado [25], b.MOF Fe(BTC), c.MOF Fe(BTC)AcNa, d.MOF Fe(BTC) F.DMF y e.MOF Fe(BTC) F.AGUA	30
Figura 6. Adsorción-Desorción de nitrógeno de MOF Fe(BTC), MOF Fe(BTC)AcNa, MOF Fe(BTC)F.AGUA y MOF Fe(BTC)F.DMF	32
Figura 7. Espectroscopía de infrarrojo de MOF Fe(BTC), MOF Fe(BTC)AcNa, MOF Fe(BTC) F.AGUA y MOF Fe(BTC) F.DMF.....	33
Figura 8. Modo de coordinación ácido trimésico con metal	35
Figura 9. Eficiencia de remoción de níquel	37

LISTA DE TABLAS

Tabla 1. Reactivos usados para síntesis	22
Tabla 2. Condiciones medición por Rayos X	25
Tabla 3. Propiedades texturales de MOF Fe(BTC), MOF Fe(BTC)AcNa, MOF Fe(BTC) f.Agua y MOF Fe(BTC) f.DMF	33
Tabla 4. Capacidad de adsorción de níquel de los adsorbentes.....	36

LISTA DE ANEXOS

ANEXO A. DATOS DEL PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL	52
ANEXO B. PRUEBAS PRELIMINARES	53
ANEXO C. MODELOS MATEMÁTICOS PARA ADSORCIÓN DE NITRÓGENO..	58
ANEXO D. DIAGRAMA DE POURBAIX DEL NÍQUEL	63

ABREVIATURAS

MOF Fe(BTC): Material sin modificaciones

MOF Fe(BTC) AcNa: Material con modulación

MOF Fe(BTC)F.DMF: Material modificado post-sintéticamente usando como solvente dimetilformamida

MOF Fe(BTC)F.AGUA: Material modificado post-sintéticamente usando como solvente agua

RESUMEN

TÍTULO: ESTUDIO DEL EFECTO DE PARÁMETROS DE SÍNTESIS, COORDINACIÓN MODULADA Y FUNCIONALIZACIÓN DE LA MOF Fe(BTC) EN LA EFICIENCIA DE REMOCIÓN DE Ni DE UNA SOLUCIÓN ACUOSA*

AUTORES: VIVIANA LIZETH SILVA DIAZ**
MÓNICA ALEJANDRA SUÁREZ COBOS**

PALABRAS CLAVES: Redes metal-orgánicas, MOF Fe(BTC), síntesis solvotermal, adsorción, acetato de sodio y ácido glutámico.

DESCRIPCIÓN:

Las redes metal-orgánicas son estructuras microporosas que debido a su porosidad sintonizable, versatilidad estructural y propiedades flexibles resultan en un material que tiene potenciales aplicaciones en diferentes áreas. Este trabajo se enfoca en la síntesis solvotermal de la MOF Fe(BTC) con nitrato de hierro y ácido trimésico como precursores. También fue estudiado el efecto de la adición de acetato de sodio como agente modulador y la funcionalización de los centros metálicos insaturados con ácido glutámico por medio de la coordinación basada en la estrategia de modificación post-sintética (PSM). Los materiales sintetizados fueron caracterizados por difracción de rayos X (DRX), microscopía electrónica de barrido (SEM), adsorción-desorción de N₂, espectroscopia infrarroja (IR) y análisis termogravimétrico (TGA). Los adsorbentes fueron evaluados en la remoción de iones de un metal pesado (Ni⁺²) en solución acuosa, usando una columna de lecho fijo operando en sistema continuo. Los resultados de la caracterización mostraron que el área superficial específica más alta fue obtenida por MOF Fe(BTC) (1058 m²/g) mientras que para las MOF Fe(BTC) AcNa y MOF Fe(BTC) funcionalizadas esta propiedad disminuye siendo de 871m²/g y 464m²/g, respectivamente, en el mismo orden, la capacidad de adsorción de níquel incrementa. La MOF Fe(BTC) funcionalizada muestra mayor eficiencia de remoción de Ni⁺² (39%) que las presentadas por los otros materiales, siendo la máxima remoción alcanzada a un pH de 5,0.

* Proyecto de grado. Modalidad investigación

** Facultad de ingenierías fisicoquímicas. Escuela de Ingeniería Química. PhD. Gustavo E. Ramírez. Codirector. M.Sc Gustavo Granados Zarta

ABSTRACT

TITLE: STUDY OF THE EFFECT OF SYNTHESIS PARAMETERS, MODULATION COORDINATED AND FUNCTIONALIZATION OF MOF Fe(BTC) ON REMOVAL EFFICIENCY OF NICKEL FROM AN AQUEOUS SOLUTION*

AUTHORS: VIVIANA LIZETH SILVA DIAZ**
MÓNICA ALEJANDRA SUÁREZ COBOS**

KEYWORDS: Metal-organic frameworks, solvothermal synthesis, adsorption, sodium acetate, glutamic acid.

DESCRIPTION

Metal-organic frameworks are microporous structures that due to their tunable porosity, structural versatility and flexible properties results in materials that have potential applications in different areas. This work focuses on the synthesis solvothermal of MOF Fe (BTC) with iron nitrate and trimesic acid as precursors. The effect of the addition of sodium acetate as modulating agent and the functionalization of the unsaturated metal centers with glutamic acid by a facile coordination based in the postsynthetic modification strategy (PSM) also was studied. The synthesized materials through the solvothermal method at 85°C and 24h were characterized by X-ray diffraction (XRD), scanning electron microscopy (SEM), N₂ adsorption-desorption, infrared spectroscopy (IR) and thermogravimetric analysis (TGA). The adsorbents were evaluated in the removal of heavy metal ion (Ni⁺²) from aqueous solution using a fixed bed column operating in continuous system. The characterization results showed that the highest specific surface area was obtained for MOF Fe(BTC) (1058 m²/g) whereas for MOF Fe(BTC) AcNa and functionalized-MOF Fe(BTC) this property decrease being 871m²/g and 464m²/g, respectively, in the same order the adsorption capacity of nickel improved. Significantly, the glutamic acid-functionalized [Fe(BTC)] exhibited higher removal efficiency for Ni⁺² (39%) than others materials being the maximum removal achieved at the pH= 5.0.

* Graduation Project to qualify for the degree in Chemical Engineering

** Faculty of Physical and Chemical Engineering, Chemical Engineering Department. Director: PhD. Gustavo E. Ramírez. Codirector: M.Sc Gustavo Granados Zarta.

INTRODUCCIÓN

Las redes órgano metálicas (MOF por sus siglas en inglés) o polímeros de coordinación porosos (PCP), son una nueva clase de materiales que ha suscitado gran interés debido a su versatilidad química y estructural [1], constituyendo una importante familia por sus potenciales aplicaciones en diversas áreas de la industria [2].

Las MOF's son materiales híbridos inorgánicos-orgánicos de estado sólido [3]. Están constituidos por una unidad inorgánica y una molécula orgánica [4], los cuales pueden formar una red cristalina, que después de la eliminación de las especies huésped puede resultar en estructuras bidimensionales o tridimensionales con porosidad permanente [5]. Las unidades inorgánicas son iones metálicos o grupos de metales, y las unidades orgánicas (conocidos como enlazadoras o ligandos) son ligandos orgánicos di-, tri-, o tetradentados tales como carboxilatos u otros aniones orgánicos (fosfonatos, sulfonatos, y compuestos heterocíclicos) [6].

Estos materiales tienen propiedades estructurales altamente optimizables como el área superficial y volúmen de poro que pueden ser ajustadas dependiendo de la aplicación de interés [7]. Pueden ser sintetizados con relativa facilidad, alta pureza, bajo requerimiento de equipos y obtención de sólidos altamente cristalinos con elevadas áreas superficiales y distribución de centros metálicos insaturados [5]. Aunque el auto-ensamblaje de las MOF's está influenciado por factores tales como la solubilidad de los reactivos en el disolvente, temperatura, pH de la disolución y contra-iones, se controla principalmente por la naturaleza de coordinación de los iones metálicos y la estructura de los ligandos [8].

El enorme número de posibles variaciones en sus componentes, la posibilidad de modificar y funcionalizar el centro metálico por estrategias de síntesis orgánica convencional [9], da lugar a materiales que encuentran aplicaciones en diversos

campos de la ciencia de materiales, como la catálisis heterogénea, la recuperación de metales pesados, la adsorción de gases y almacenamiento de hidrógeno, entre otros [10].

Los metales pesados liberados en el medio han planteado una amenaza significativa con el ambiente y la salud pública por el hecho de que pueden acumularse en el cuerpo humano [11] y producir una variedad de efectos patológicos [12]. Es así, como la eliminación y recuperación de iones de metales pesados de aguas residuales constituye un problema en la mayoría de industrias que demanda soluciones eficientes e inmediatas [13]. El níquel representa un ejemplo de un metal cuyo uso es cada vez mayor en las tecnologías modernas. Como resultado del consumo acelerado de los compuestos de níquel, productos que lo contienen se liberan al medio ambiente en todas las etapas de producción y utilización [14]. El níquel se produce en la corteza de la Tierra aproximadamente a 0,01%, principalmente como sulfuros, óxidos y silicatos minerales. Estos compuestos de níquel se utilizan en múltiples aplicaciones industriales y comerciales, tales como fabricación de acero inoxidable y otras aleaciones, galvanoplastia, fundiciones, catalizadores, baterías, electrónica, cerámica, pigmentos y monedas [15].

Investigaciones recientes se han centrado en la síntesis de redes metal-orgánicas que permitan reducir el impacto ambiental generado por materiales contaminantes [4]. Por esta razón este proyecto se enfoca en la adsorción de metales pesados de aguas residuales por medio de una estructura metal-órgánica utilizando el hierro como centro metálico y el ácido trimésico como ligando orgánico. El hierro es un metal de transición económico y amigable con el ambiente, no presenta toxicidad, y tiene propiedades de óxido-reducción [16]. Los grupos funcionales presentes en el ácido trimésico tienen la capacidad de formar complejos de coordinación con el hierro. Zhu *et al.* [17] reporta la eliminación de arsénico (As^{5+}) de soluciones acuosas a través de la MOF Fe(BTC) sintetizada a temperatura menor de 100°C y presión atmosférica, siendo la capacidad de

adsorción 6 a 36 veces más alta que la obtenida por polvos comerciales de óxido de hierro. Adicionalmente, se concluye que hay eliminación del metal cuando la solución de arsénico se encuentra en un rango de pH (2-12) [17].

El pH es un parámetro valioso en el mecanismo de adsorción del material, este determina el comportamiento del adsorbato al hacer contacto con el adsorbente. Existen diversos mecanismos de adsorción característicos de estos materiales, como las interacciones $\pi - \pi$, puentes de hidrógeno, complejos de coordinación y fuerzas electroestáticas que permiten la captura del adsorbato en la red metal-orgánica. Estudios hechos por Lin *et al.* [2] utilizando el cobre como centro metálico, revelan la importancia del pH de la solución que contiene el contaminante debido a la interacción generada por las cargas electroestáticas entre adsorbato y adsorbente.

Shi *et al.* [18] presentaron un material poroso en el que se concluye que la MOF Fe(BTC) puede ser preparada exitosamente por el método solvotermal. La síntesis solvotermal se basa en una solución del metal precursor y el ligando orgánico que se calienta en recipientes de sello hermético por encima del punto de ebullición lo que genera una presión superior a la atmosférica facilitando la deprotonación y disociación de las moléculas del ligando para que posteriormente reaccione con la sal del metal [19]. Adicionalmente, tienen sitios activos con fácil acceso y rutas cortas de difusión que facilitan la adsorción de ciertos compuestos sobre estos sitios. De esta manera, las MOF's desarrollan potenciales características y propiedades para ser usadas como nanoestructuras [20].

Recientemente, se ha informado de enfoques de modulación por coordinación para sintetizar nanocristales de la MOF, que permite la protonación o deprotonación de los enlazadores orgánicos [20]. Sin embargo, el control preciso sobre la forma y tamaño de las nanopartículas MOF todavía sigue siendo un reto [20]. En el presente estudio, con el fin de entender cómo sales de carboxilato afectan el proceso de formación de la red metal-orgánica, se estudió el efecto del acetato de sodio mediante la alteración de la concentración de este en la solución

de síntesis, permitiendo controlar la velocidad de nucleación y tamaño de la estructura [20].

Además de poder modular el tamaño de la red, existe la posibilidad de funcionalizar el centro metálico de las MOF's con el objetivo de aumentar la selectividad del adsorbente por un adsorbato en particular. La funcionalización añadiendo grupos amino y carboxilatos se ha utilizado para modificaciones post-sintéticas que han mostrado efectividad en la remoción de metales pesados de aguas residuales [21]. Por esta razón, el ácido glutámico representa una molécula potencial para dicha modificación dada la presencia de un grupo amino y dos carboxilatos, proporcionando una manera accesible para funcionalizar la MOF a través de enlaces de coordinación [13].

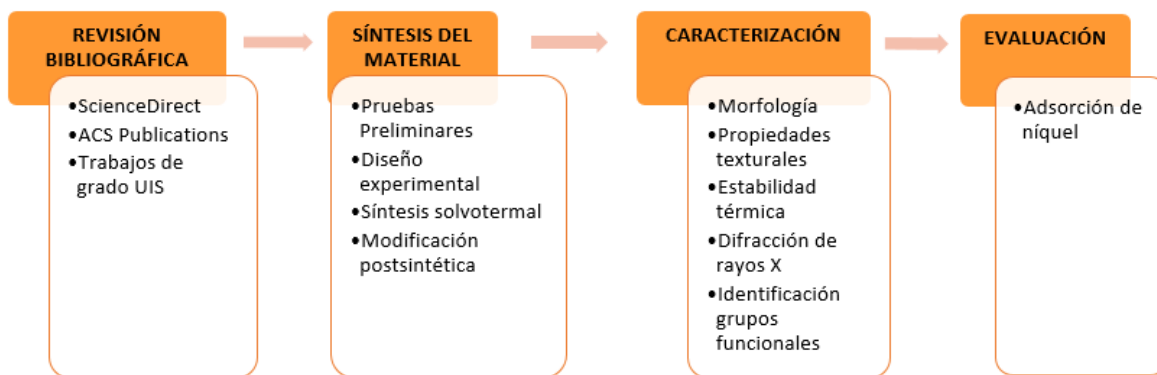
El siguiente proyecto tiene como objetivos incurrir en la búsqueda de condiciones de síntesis menos drásticas de la MOF Fe(BTC) que permitan obtener un material microporoso. Se estudió el efecto del agente modulador y la modificación post-sintética del centro metálico con ácido glutámico sobre la capacidad de adsorción de níquel en solución acuosa. Los materiales fueron caracterizados con espectroscopía infrarroja (IR), análisis termo-gravimétrico (TGA), microscopía electrónica de barrido (SEM), difracción de rayos X (DRX) y adsorción-desorción de N₂.

1. METODOLOGÍA EXPERIMENTAL

En esta sección se define la metodología que se usó en el desarrollo de esta investigación sumándole el proceso de síntesis, caracterización y posterior evaluación de los adsorbentes.

A continuación en la figura 1 se muestra los lineamientos respectivos para la metodología de trabajo con los cuales se llevó a cabo la investigación para dar cumplimiento a los objetivos propuestos.

Figura 1. Metodología de investigación

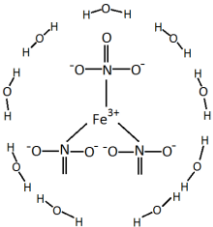
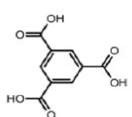
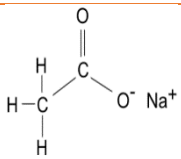
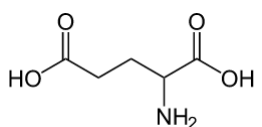
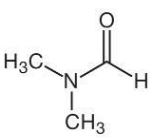
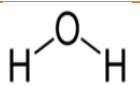
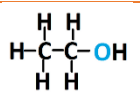
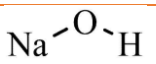


1.1 DESARROLLO EXPERIMENTAL

1.1.1 Reactivos y materiales

En la tabla 1 se muestran los reactivos que se utilizaron para la síntesis del material adsorbente con las especificaciones dadas por el fabricante.

Tabla 1. Reactivos usados para síntesis

REACTIVO	ESTRUCTURA QUÍMICA	FÓRMULA	PUREZA	PROVEEDOR
Nitrato de hierro nonahidratado (Fe)		$\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$		
Ácido trimésico (BTC)		$\text{C}_6\text{H}_3(\text{COOH})_3$	95%	Aldrich Chemistry
Acetato de sodio anhidro (AcNa)		CH_3COONa	99%	Carlo Erba
Ácido glutámico		$\text{C}_5\text{H}_9\text{NO}_4$	99%	Merck
Dimetilformamida (DMF)		$\text{C}_3\text{H}_7\text{NO}$	99,8%	Merck
Agua desionizada		H_2O		Laboratorio de micología UIS
Etanol		$\text{C}_2\text{H}_6\text{O}$		Merck
Hidróxido de Sodio		NaOH		

La temperatura de reacción y tiempo de agitación, utilizados para la preparación de los materiales, se seleccionaron a partir de pruebas preliminares, así como la

relación molar AcNa/BTC para la modulación por coordinación, y el volumen de solvente utilizado en la modificación post-sintética. Lo anterior se reporta en el anexo B.

1.1.2 Síntesis solvotermal de la MOF Fe(BTC)

Se pesaron las cantidades correspondientes al nitrato de hierro ($\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$) y BTC, 1,4175g y 0,5263g respectivamente, conservando una relación molar 1:1. Se disolvió el $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ en 20ml de agua desionizada y se añadió el BTC directamente sobre la disolución. Se agitó por 6h en un agitador magnético a 250rpm en condiciones ambiente y se midió pH.

La mezcla se depositó en un autoclave de teflón de 100mL recubierto de acero inoxidable. La síntesis del adsorbente fue completada en un horno a 85°C y 24h. La rampa de calentamiento utilizada fue $2^\circ\text{C}/\text{min}$.

1.1.3 Síntesis solvotermal de la MOF Fe(BTC) con adición de AcNa

Las cantidades correspondientes al $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$, BTC y AcNa fueron pesadas manteniendo la relación molar del procedimiento anterior entre Fe/BTC y para AcNa/BTC de 0,13 correspondientes a 0,0274g (Anexo B). Se añadió el AcNa a la solución de $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ con agua desionizada y luego se adicionó el BTC. El procedimiento a seguir es el establecido en la síntesis de la MOF Fe(BTC).

1.1.4 Modificación post-sintética de la MOF Fe(BTC) con ácido glutámico

La modificación post-sintética del centro metálico se llevó a cabo preparando dos soluciones. Se pesó 0,1g de la MOF Fe(BTC) para la primera solución y se diluyó en 10 mL de solvente (DMF), en la segunda se añadieron 0,01765g de ácido glutámico en 0,5 mL de solvente.

La solución que contiene ácido glutámico se adicionó sobre la solución de Fe(BTC) y se agitó por 24h. Se realizó una modificación post-sintética con un solvente diferente, agua desionizada, con el fin de reducir costos y disminuir toxicidad.

1.1.5 Filtración y secado

Las soluciones obtenidas se filtraron al vacío para recuperar el material precipitado en un papel franja azul. El precipitado se lavó 3 veces con etanol y dos veces con agua para retirar las moléculas del solvente. El sólido resultante se secó parcialmente en un horno a 120°C por 1h para retirar exceso de humedad.

1.2 CARACTERIZACIÓN

1.2.1 Estabilidad térmica

El estudio de estabilidad térmica de los adsorbentes se llevó a cabo por medio del equipo analizador termogravimétrico TA2050, midiendo la pérdida de peso del mismo en función de la temperatura con un flujo de nitrógeno de 50mL/min. La temperatura inicial fue de 30°C y se llevó hasta 400°C utilizando una rampa de 5°C/min.

1.2.2 Microscopía electrónica de barrido (SEM)

La morfología del material fue analizada con en el equipo QUANTA FEG 650 y detector LFD (large field detector). Se obtuvieron imágenes de diferentes aumentos que permiten identificar la estructura y morfología del material mediante un haz de electrones.

1.2.3 Difracción de rayos X (DRX)

Las fases presentes en el material fueron identificadas mediante el difractómetro de polvo marca BRUKER modelo D8 ADVANCE con geometría DaVinci, bajo las condiciones descritas en la tabla 2.

Tabla 2. Condiciones medición por Rayos X

Voltaje	40kV
Corriente	30mA
Rendija de divergencia	0,6mm
Rendijas de Soller primario	2,5°
Muestreo	0,01562° 2θ
Rango de Medición	3,5-70° 2θ
Radiación	Cu α 1
Filtro	Níquel
Uso antidispersor de aire	No
Detector	Lineal LynxEve
Tipo de barrido	A pasos
Tiempo de muestreo	0,4s

1.2.4 Adsorción-desorción de Nitrógeno

La determinación de las propiedades texturales de los adsorbentes sintetizados como área superficial específica, volumen de poro y diámetro de poro se realizaron mediante la construcción de isothermas de adsorción-desorción de N₂ a 77K. Las muestras fueron des-gasificadas a 1,5*10⁻³ atm durante 18 horas para remover residuos presentes en la superficie. Se aplicó los métodos RLRS-BET y Langmuir para determinar el área superficial específica. El volumen y diámetro de poro se calcularon usando el método de la teoría de funcionales de la densidad no-localizada (NLDFT, por sus siglas en inglés).

1.2.5 Espectroscopía Infrarroja

Los grupos funcionales se identificaron con el equipo de espectrometría infrarroja de transformada de Fourier (FTIR), TENSOR 27, y por medio de espectros de vibraciones moleculares.

1.3 EVALUACIÓN

1.3.1 Adsorción de Níquel

La capacidad de adsorción de la MOF Fe(BTC), MOF Fe(BTC)AcNa, MOF Fe(BTC) F.DMF y MOF Fe(BTC) F.AGUA se evaluó en un sistema continuo donde el fenómeno de transferencia de masa es permanente entre el adsorbente y el adsorbato [22]. En el tratamiento de aguas residuales la operación en sistema continuo predomina debido a que permite tratar grandes caudales de efluentes [23]. En este proyecto se estudia la capacidad de adsorción del material en una columna de lecho fijo.

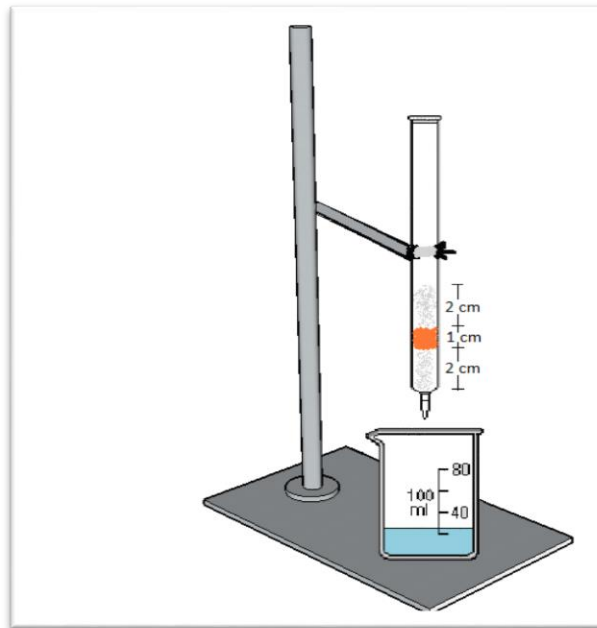
Investigaciones realizadas por Zhu *et al.* [17] se reporta una concentración de 5ppm para la solución de un metal (As) utilizada en las pruebas de adsorción que demostró alta capacidad de remoción. Debido a esto se preparó la solución patrón del níquel con esta concentración. El pH de la solución fue ajustado a 3,0 y 5,0, teniendo en cuenta el diagrama de Pourbaix (Anexo D) del níquel donde en un intervalo de 0-8 se conserva como Ni^{+2} , a pH mayores hay formación de NiO. Además que el agua residual o de minería se encuentra alrededor de estos valores de pH.

El ensayo de adsorción se realizó utilizando 25mL de disolución de Ni (5ppm). Esta se hizo pasar a través de una columna de 30cm de longitud y 1,3cm de diámetro a un flujo constante. El lecho empacado fue elaborado con 0,16g de MOF correspondiente a 1cm de longitud. Se utilizó algodón como soporte del adsorbente como se muestra en la figura 2. La cantidad de níquel removido se cuantificó en el espectrómetro de absorción atómica Agilent 200 Series AA

suministrado por el GIMBA (Grupo de investigación de minerales, biometalurgia y ambiente).

La selección del adsorbato se hizo mediante pruebas preliminares que revelaron la capacidad de adsorción del material con diferentes metales (Fe, Cu, Ni, Pb), presentes en muestras de agua contaminada. Como resultado la MOF mostró mayor eficiencia de remoción de níquel de la muestra.

Figura 2. Montaje de la columna de adsorción de lecho fijo

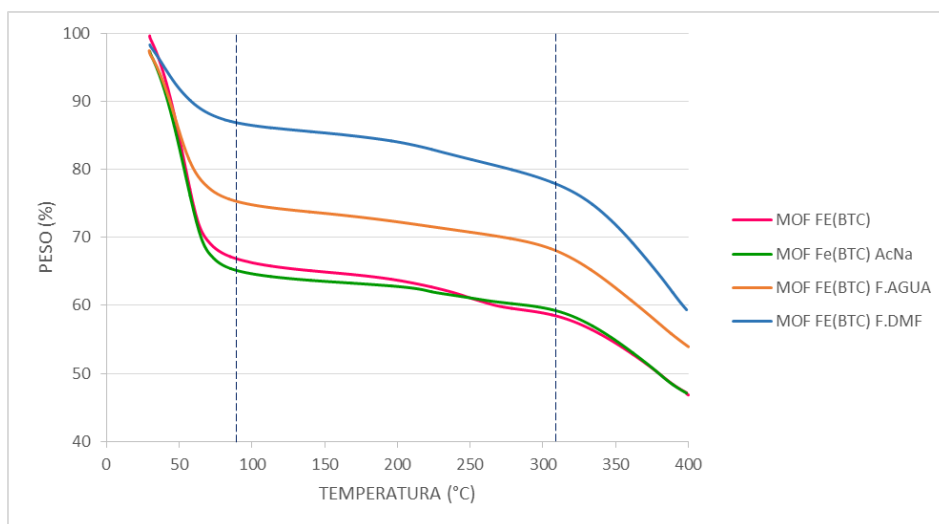


2. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

2.1 CARACTERIZACIÓN

2.1.1 Estabilidad térmica

Figura 3. Estabilidad térmica de MOF Fe(BTC), MOF Fe(BTC)AcNa, MOF Fe(BTC) F.AGUA y MOF Fe(BTC) F.DMF

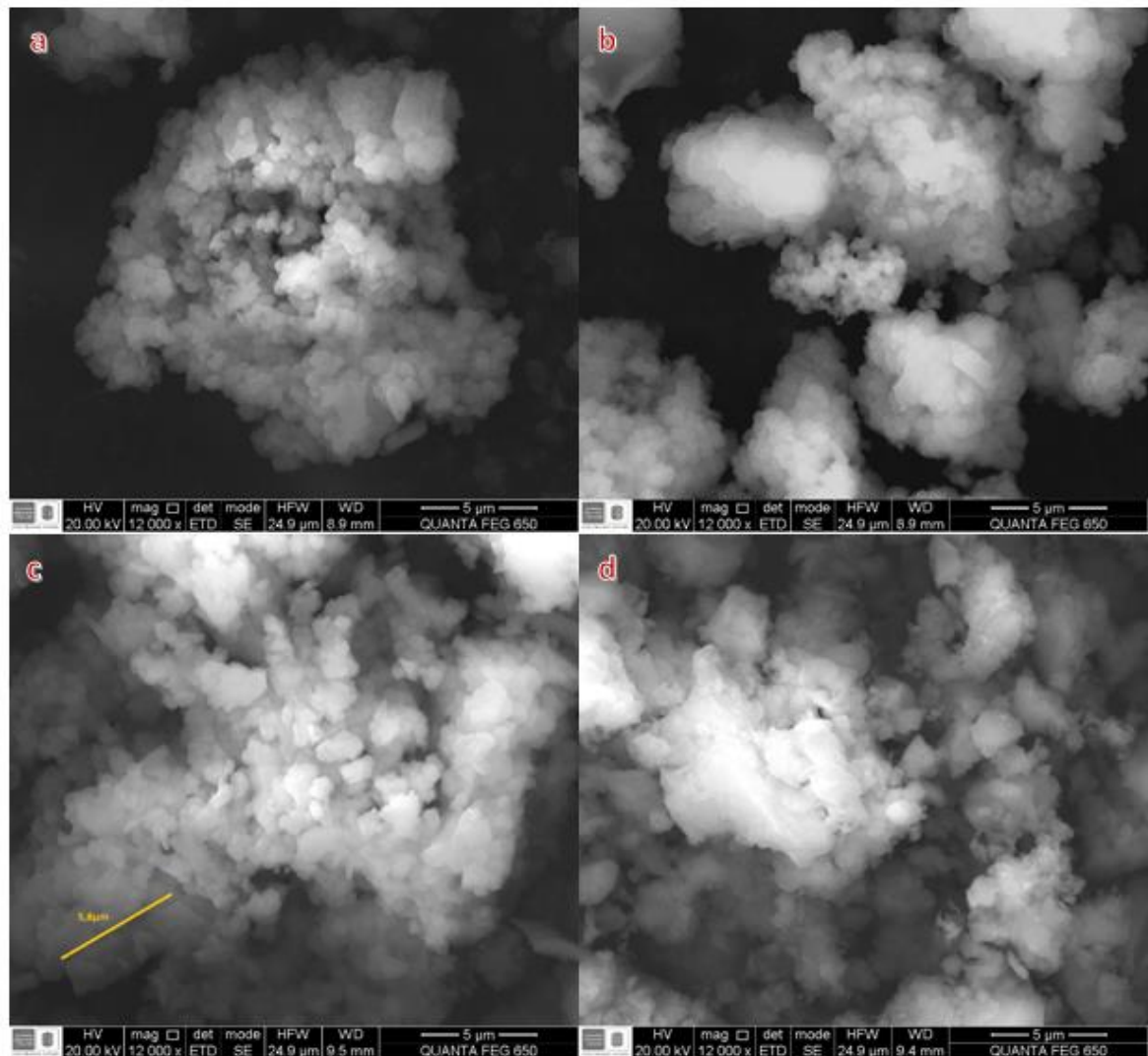


La figura 3 muestra la estabilidad térmica de todos los materiales sintetizados. En esta se evidencia un comportamiento similar que consta de 3 fases principalmente. En la primera fase comprendida entre 30°C y 90°C los materiales se caracterizan por una caída en la curva que representa la pérdida de peso donde se elimina CO₂, humedad y solvente retenido en la estructura. La modificación post-sintética con el ácido glutámico muestra que cuando se adiciona la molécula dentro de la MOF, el material disminuye su porosidad. La disminución del valor de pérdida de masa es mayor para la MOF Fe(BTC), comparada con la MOF Fe(BTC)F.DMF, siendo de 33% y 8% respectivamente. La fase estable del material se encuentra en el intervalo de 90°C a 300°C donde se libera el remanente de impurezas y solvente atrapado en la red, sin embargo se presentan

cambios de pérdida de peso tenues en la curva. A temperaturas por encima de 300°C tiene lugar la descomposición de las moléculas de BTC y posterior colapso de las MOFs. Estos resultados revelan que la MOF Fe(BTC) y sus modificaciones presentan estabilidad térmica cuando se trabaja a temperaturas menores o iguales a 300°C como lo reportan en la literatura [24].

2.1.2 Microscopía electrónica de barrido (SEM)

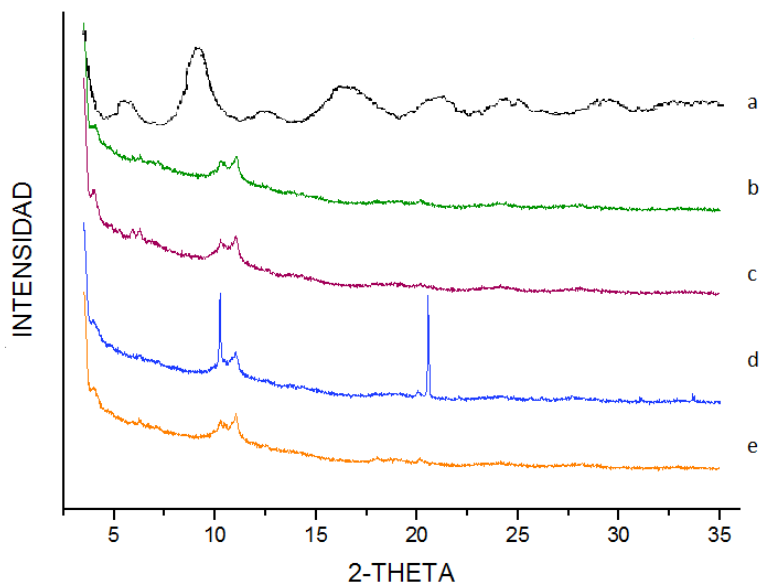
Figura 4. Microscopía electrónica de barrido: (a) MOF Fe(BTC), (b) MOF Fe(BTC)AcNa, (c) MOF Fe(BTC) F.DMF, (d) MOF Fe(BTC) F.Agua



La morfología de los materiales fue estudiada por microscopía electrónica de barrido SEM (figura 4). En la figura 4, se observa formación de aglomeraciones de estructuras nanométricas de tamaño diverso y deformado. La figura 4a y 4b con resolución de $5\mu m$ muestra que no existe una forma definida en los materiales, en la imagen 4c se percibe la formación de una estructura con una longitud promedio de $5,8\mu m$. Para la MOF Fe(BTC)AcNa se identifica la disminución de tamaño en el material debido probablemente a la limitación del crecimiento producido por el acetato de sodio [20].

2.1.3 Difracción de rayos X

Figura 5. Difractogramas: a.MOF Fe(BTC) simulado [25], b.MOF Fe(BTC), c.MOF Fe(BTC)AcNa, d.MOF Fe(BTC) F.DMF y e.MOF Fe(BTC) F.AGUA



La difracción de rayos X elaborada para cada uno de los materiales sintetizados se muestra en la figura 5. En las cuatro muestras analizadas se observan bandas anchas similares a las reportadas para la MOF Fe(BTC) por Dhakshinamoorthy *et al.* [25]. Las señales en 10,3; 11,2 (2Theta) describen un ordenamiento atómico de estructuras de tamaño nanométrico como se observa en el SEM (figura 4). En la

MOF Fe(BTC) F.DMF se evidencian reflexiones agudas en 10,3; 20,6 y 30.3 (2Theta) que indican cierto orden de cristalinidad y mayor tamaño de la estructura.

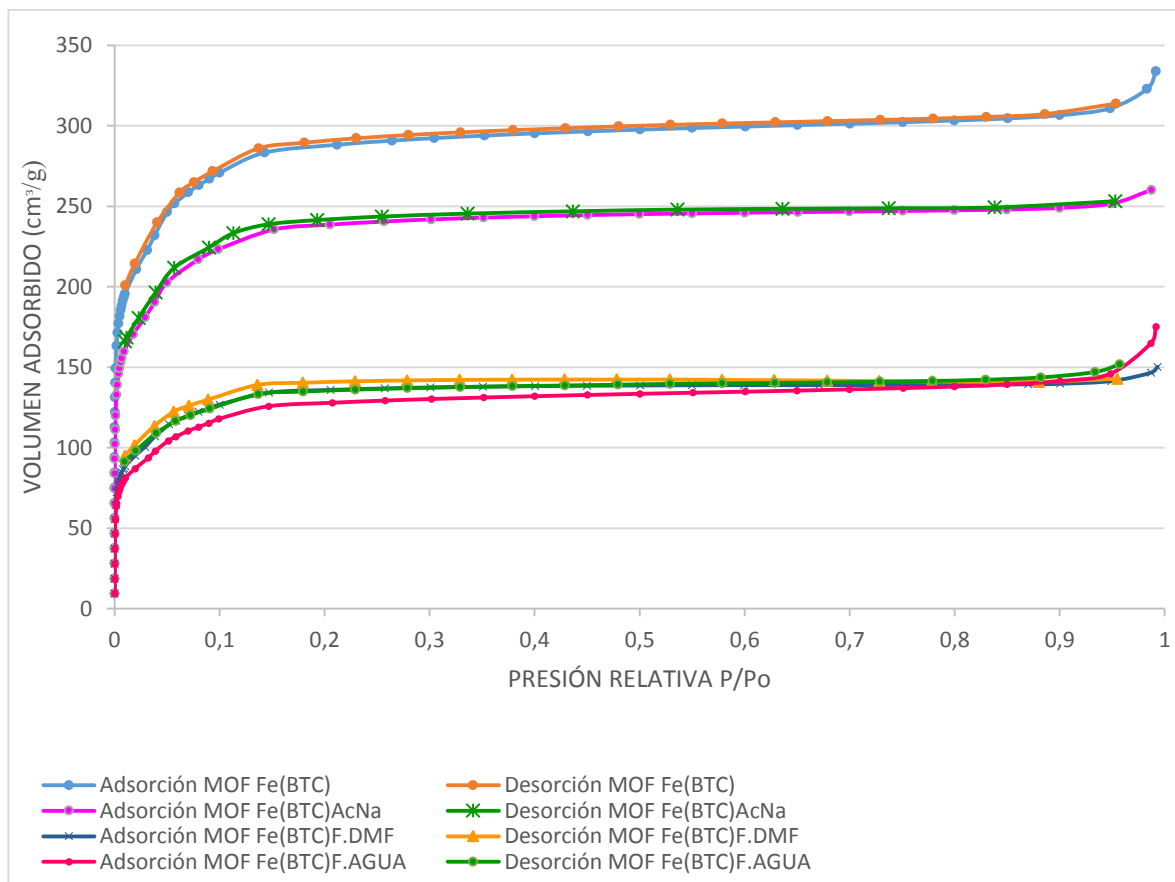
2.1.4 Adsorción-desorción de Nitrógeno

Las isothermas de adsorción-desorción de los adsorbentes se observan en la figura 6. Las isothermas obtenidas son de tipo I en todos los materiales, la cual es característica de sólidos microporosos, como los carbones activados, zeolitas y ciertos óxidos [26]. Los microporos tienden a proporcionar isothermas de adsorción de gas de tipo I con diámetro de poro menor a 2nm, según la clasificación adoptada por la IUPAC (International Union of Pure and Applied Chemistry) [26], similar a la isoterma de Langmuir [27]. La isoterma tipo I se reconoce por un aumento rápido a baja presión, debido al llenado de microporos, y una larga plataforma pseudohorizontal (plateau) en la zona central de la isoterma [28].

En las isothermas de adsorción-desorción de N₂ de los materiales, se evidencia una leve presencia de histéresis, esto puede ocurrir debido a que algunos de los microporos tienen acceso limitado por lo que el fenómeno de adsorción varía con respecto del fenómeno de desorción [29].

La capacidad de adsorción de un material suele estar relacionada con el valor del área superficial [30]. Su importancia reside en que este parámetro es capaz de indicar de una manera sencilla la capacidad de adsorción de un material [30]. El cálculo del área superficial aparente suele realizarse a través de una isoterma de N₂ y su estudio mediante la ecuación de BET (S. Brunauer, P. Emmett y E. Teller), pese a las limitaciones del modelo a la hora de aplicarlo a materiales microporosos [30]. Por ello en este caso el área superficial específica se determinó utilizando el método Rouquerol-Llewellyn-Rouquerol-Snurr (RLRS-BET) y el método Langmuir (Anexo C).

Figura 6. Adsorción-Desorción de nitrógeno de MOF Fe(BTC), MOF Fe(BTC)AcNa, MOF Fe(BTC)F.AGUA y MOF Fe(BTC)F.DMF



Dentro del fenómeno de adsorción se pueden distinguir dos comportamientos, denominados fisisorción y quimisorción. El método RLRS-BET es una modificación del método BET, se utiliza en materiales microporosos en el intervalo de bajas presiones relativas [31]. La ecuación de Langmuir no es adecuado aplicarla debido a que ésta se estableció solamente para quimisorción. La adsorción no se limita necesariamente a los sitios reactivos, donde la mayoría de la fase adsorbida no está en contacto con la fase gaseosa [27]. El método de Teoría de Funcionales de la Densidad No-Localizada (NLDFT) se utilizó para calcular el volumen de poro y diámetro de poro. En el anexo c se especifican los lineamientos para los cálculos.

En la tabla 3 se muestran los resultados de las propiedades texturales de los adsorbentes. Se puede observar una tendencia análoga para el área superficial y

el volumen de poro. Al analizar los datos se puede evidenciar que al adicionar AcNa en la síntesis del adsorbente disminuyeron estas dos propiedades, debido a la formación de sólidos de menor tamaño que se genera por la competencia entre el ligando orgánico y el modulador produciendo un desordenamiento en la red, además es probable que se haya utilizado una alta relación molar AcNa/BTC y el pH aumentó de tal manera que aceleró la velocidad de nucleación. La ocupación de espacio en la MOF Fe(BTC) por moléculas de ácido glutámico resultó en una disminución del 47% en el área superficial y en el volumen de poro, demostrando que el ácido glutámico llena fácilmente los poros del material por lo tanto restringe el acceso del nitrógeno en estos.

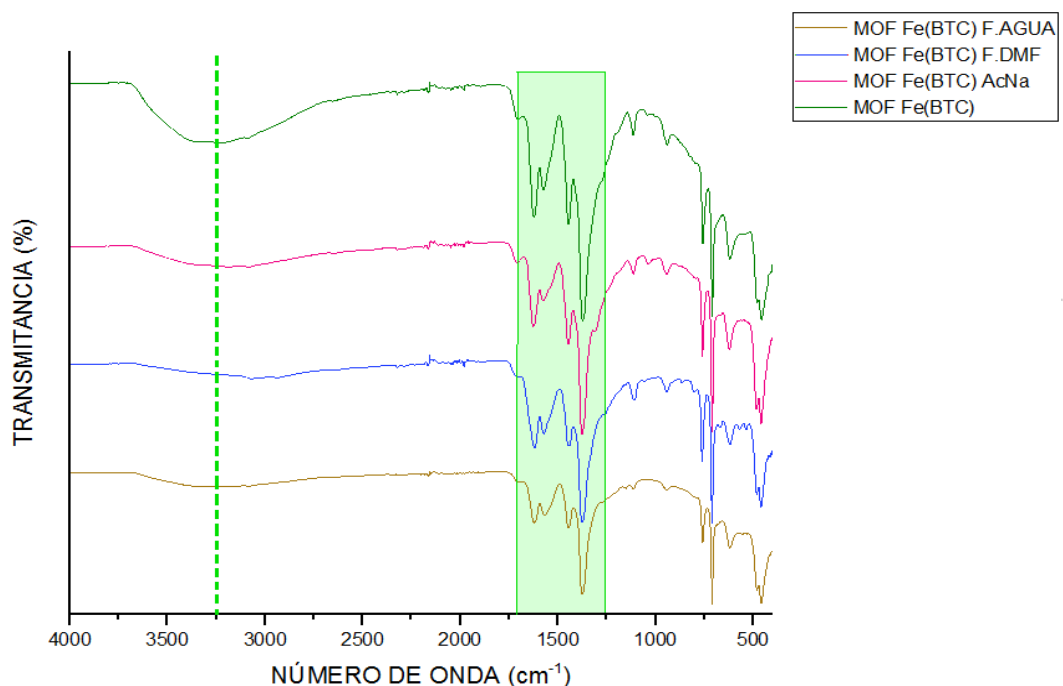
Tabla 3. Propiedades texturales de MOF Fe(BTC), MOF Fe(BTC)AcNa, MOF Fe(BTC) F.Agua y MOF Fe(BTC) F.DMF

MUESTRA	ÁREA SUPERFICIAL RLS-BET (m ² /g)	DIÁMETRO DE PORO (nm)	VOLUMEN DE PORO (cm ³ /g)
MOF Fe(BTC)	1058	0,869	0,437
MOF Fe(BTC) AcNa	871	0,866	0,364
MOF Fe(BTC) F.DMF	499	0,905	0,207
MOF Fe(BTC) F.AGUA	464	0,932	0,194

2.1.5 Espectroscopía de infrarroja (IR)

Los grupos funcionales presentes en esta clase de materiales fueron identificados previamente en la literatura por Song *et al.* [24]. En la figura 7 se observan los resultados obtenidos en la espectroscopía infrarroja para los cuatro materiales sintetizados. Los enlaces O-H, ácidos carboxílicos, C=O, C-C y C-H son de interés en la identificación de grupos funcionales en la estructura. Así, como la presencia de bandas características que corresponden al ácido glutámico.

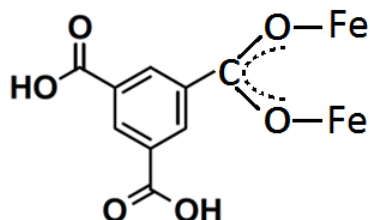
Figura 7. Espectroscopía de infrarrojo de MOF Fe(BTC), MOF Fe(BTC)AcNa, MOF Fe(BTC) F.AGUA y MOF Fe(BTC) F.DMF



La primera banda ubicada de 3200cm^{-1} a 3700cm^{-1} que se observa en todos los materiales a diferente intensidad es asignada a las vibraciones de estiramiento del enlace O-H de los grupos carboxílicos del ácido trimésico y a la presencia de moléculas de agua en la estructura . La presencia del pico 1710cm^{-1} corresponde a las vibraciones de estiramiento de los enlaces C=O del BTC [18].

Los picos 1621cm^{-1} , 1574cm^{-1} , 1445cm^{-1} y 1376cm^{-1} son característicos de vibraciones asimétricas y simétricas de los grupos carboxilo del 1,3,5-BTC, lo que permite ver el modo de coordinación del metal con el ácido trimésico [24]. De esta manera, la diferencia entre las frecuencias asimétricas y simétricas son de 176cm^{-1} y 198cm^{-1} , respectivamente. Estos valores indican que el 1,3,5-BTC se encuentra unido al ion metálico (Fe) en modo de puente bidentado [32].

Figura 8. Modo de coordinación ácido trimésico con metal



La presencia de los enlaces C-C y C-H del grupo aromático en los cuatro materiales arrojan picos característicos alrededor de la frecuencia 950cm^{-1} y 1100cm^{-1} , así como la sustitución del anillo de benceno en los picos 709cm^{-1} y 757cm^{-1} . La literatura indica que la señal del enlace presente entre el Fe-O se puede relacionar con el pico 482cm^{-1} encontrado en la zona de huella dactilar ($20\text{-}500\text{cm}^{-1}$) [24], donde se pueden identificar especies inorgánicas y organometálicas [33].

Las principales bandas que surgen de la presencia de un aminoácido son las ligadas al carboxilato que se identifican en los materiales. Las bandas correspondientes al grupo amino del ácido glutámico se encuentran solapadas por las señales O-H y C-H provenientes del ácido trimésico. Las bandas de flexión y estiramiento del grupo N-H (1640cm^{-1} y 1560cm^{-1} ; 1000cm^{-1} - 1350cm^{-1} y 650cm^{-1} - 900cm^{-1}) se encuentran solapadas por los carboxilatos del BTC [34].

2.2 EVALUACIÓN

2.2.1 Adsorción de Níquel

En la tabla 4 se puede ver la capacidad de adsorción de los cuatro materiales evaluados, usando la columna de adsorción descrita en el literal 1.3.1. El caudal con el que la solución desciende a través de la columna es de $1,25\text{mL/min}$.

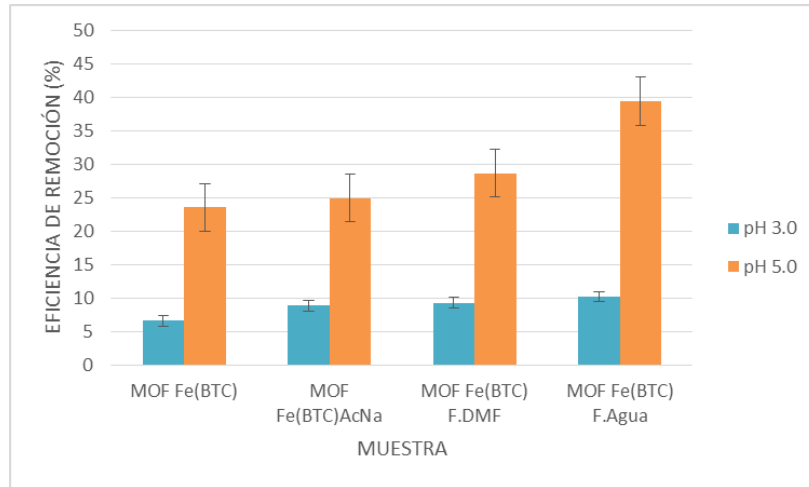
Tabla 4. Capacidad de adsorción de níquel de los adsorbentes

MUESTRA	pH	CONCENTRACIÓN (ppm)		CAPACIDAD DE ADSORCIÓN (ppm)	EFICIENCIA DE REMOCIÓN (%)
		Inicial	Final		
MOF Fe(BTC)	3,0	5,0	4,670	0,330	6,60
MOF Fe(BTC)AcNa			4,559	0,441	8,82
MOF Fe(BTC) F.DMF			4,535	0,465	9,30
MOF Fe(BTC) F.AGUA			4,490	0,510	10,20
MOF Fe(BTC)	5,0		3,825	1,175	23,5
MOF Fe(BTC)AcNa			3,754	1,246	24,92
MOF Fe(BTC) F.DMF			3,568	1,432	28,64
MOF Fe(BTC) F.AGUA			3,032	1,968	39,36

De los resultados obtenidos se puede observar que la MOF Fe(BTC) F.AGUA tiene una capacidad de adsorción casi seis veces mayor con respecto a la MOF Fe(BTC). Dicha capacidad de adsorción de las MOF con modificación post-sintética para níquel se puede atribuir a los grupos carboxilo y amino del ácido glutámico coordinados al centro metálico. La eficiencia de remoción de metales pesados incrementa con la adición de grupos funcionales como NH₂ en la estructura metal orgánica, que permiten interacciones fuertes con cationes metálicos [13], esto se debe a la selectividad de la MOF Fe(BTC)F.DMF y MOF Fe(BTC)F.AGUA por el níquel, formando complejos de coordinación con el metal [35].

Hasta donde la literatura reporta, no ha habido informes sobre la aplicación de MOF para eliminar contaminantes de níquel a partir de soluciones acuosas. La máxima eficiencia de remoción se ha logrado en el pH mayor con la MOF Fe(BTC)F.AGUA siendo de 39,36%.

Figura 9. Eficiencia de remoción de níquel



El pH inicial de la solución de níquel es un parámetro importante que controla el proceso de adsorción en particular la capacidad de adsorción [2]. Para estudiar el efecto del pH sobre la eliminación de níquel a partir de soluciones acuosas, se ajustó el pH de la solución a 3,0 y 5,0 usando una solución de NaOH a 0,5N. En este trabajo, el efecto del valor del pH sobre la adsorción se lleva a cabo a temperatura ambiente. Se encontró que las cantidades adsorbidas aumentaron con el valor de pH de 5,0, lo que sugiere que la MOF presenta una carga superficial catiónica, es decir, se encuentra protonada (H^+). Cuando se aumenta el pH de la solución de níquel se disminuye la presencia de protones, permitiendo que las fuerzas electrostáticas entre adsorbato y adsorbente sean más fuertes y permita mayor cantidad de Níquel retenido en la MOF. Se puede observar lo contrario cuando el pH es 3,0, el adsorbato presenta una carga superficial muy cercana a la del adsorbente, lo que genera que la fuerza de adhesión del níquel sea menor. Es necesario realizar un estudio más detallado para entender con claridad dicho mecanismo y comportamiento del adsorbente ante cambios de pH.

3. CONCLUSIONES

Las condiciones de síntesis seleccionadas (Temperatura de reacción y tiempo de agitación) mostraron que las redes metal-orgánicas no presentan cambios en su estructura a temperaturas menores a 300°C

La adición de agente modulador con una relación molar AcNa/BTC de 0,13, evidencia una disminución en el área superficial contrario a lo esperado, debido al desordenamiento de la red. Sin embargo, la capacidad de adsorción de níquel aumentó con respecto a la MOF sin modulación, probablemente por el incremento de sus sitios activos.

La funcionalización con ácido glutámico (DMF y H₂O) evidencia un decremento en el área superficial del adsorbente aproximadamente del 44%. Esto se debe a que los sitios activos insaturados del metal forman enlaces de coordinación con el aminoácido.

La presencia de DMF como solvente en la modificación post-sintética con ácido glutámico en la MOF Fe(BTC) revela un mejor orden estructural del adsorbente en comparación con los otros materiales, evidenciada en la difracción de rayos X.

Los materiales sintetizados mostraron remoción de níquel de una solución acuosa. A pesar de no encontrar antecedentes en la literatura, la MOF Fe(BTC) funciona como adsorbente del metal aumentando su capacidad de remoción cuando se funcionaliza utilizando agua como solvente. De esta manera se demuestra la afinidad del aminoácido con el níquel, siendo éste seis veces mayor al reportado por la MOF sin funcionalizar.

4. RECOMENDACIONES

Se sugiere realizar un proceso de secado y lavado más exhaustivo para eliminar las moléculas huésped de la estructura metal-orgánica, teniendo en cuenta que el área superficial y volumen de poro de la MOF Fe(BTC) depende su grado de purificación y cristalinidad.

Explorar la modificación post-sintética luego de una modulación previa.

Con base en los resultados obtenidos se recomienda utilizar otros grupos funcionales como tiol en la modificación post-sintética, así mismo otro agente modulador como el ácido acético.

REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] HALDAR, R. y KUMAR, T. A two-fold interpenetrated flexible bi-pillared-layer framework of Fe(II) with interesting solvent adsorption property. En: Journal of Chemical Sciences, 2011. p. 883-890.
- [2] LIN, S. *et al.* Adsorption behavior of metal-organic frameworks for methylene blue from aqueous solution. En: Microporous and Mesoporous Materials, 2014. p. 27-34.
- [3] ZACHER, D. *et al.* Surface chemistry of metal-organic framework at the liquid-solid interface. En: Angewandte Chemie, 2011. p. 176-199.
- [4] KHAN, N. *et al.* Adsorptive removal of hazardous materials using metal-organic frameworks (MOFs): A review. En: Journal of Hazardous Materials, 2013. p. 444-456.
- [5] VENNA, S. *et al.* Metal organic framework membranes for carbon dioxide separation. En: Chemical Engineering Science, 2015. p. 3-19.
- [6] HASAN, Z. y JHUNG, S. Removal of hazardous organics from using metal-organic frameworks (MOFs): Plausible mechanisms for selective adsorptions. En: Journal of Hazardous Materials, 2015. p. 329-339.
- [7] KARRA, J. *et al.* Adsorption study of CO₂, CH₄, N₂, and H₂O on an interwoven copper carboxylate metal-organic framework (MOF-14). En: Journal of Colloid and Interface Science, 2013. p. 331-336.
- [8] SHI, R.-B. *et al.* Encapsulated discrete octameric water cluster, 1D water tape, and 3D water aggregate network in diverse MOFs based on bisimidazolium ligands. En: Journal of Molecular Structure, 2014. p. 23-33.

- [9] LOU, W. *et al.* Adsorption and separation of CO₂ on Fe(II)-MOF-74: Effect of the open metal coordination site. En: Journal of Solid State Chemistry, 2014. p. 224-228.
- [10] GÁNDARA, F. Metal-organic frameworks: nuevos materiales con espacios llenos de posibilidades. En: Anales de Química, 2012. p. 108, 190-196.
- [11] WANG, C. *et al.* Multifunctional mesoporous material for detection, adsorption and removal of Hg²⁺ in aqueous solution. En: Journal of Materials Chemistry, 2010. p. 4635-4641.
- [12] KASPRZAK, K. *et al.* Nickel carcinogenesis. En: Mutation Research, 2003. p. 67-97.
- [13] KE, F. *et al.* Thiol-functionalization of metal-organic framework by a facile coordination-based postsynthetic strategy and enhanced removal of Hg²⁺ from water. En: Journal of Hazardous Materials, 2011. p. 36-43.
- [14] DENKHAUS, E. y SALNIKOW, K. Nickel essentiality, toxicity, and carcinogenicity. En: Critical Reviews in Oncology/Hematology, 2002. p. 35-56.
- [15] SCHAUMLOFFEL, D. Nickel species: Analysis and toxic effects. En: Journal of Trace Elements in Medicine and Biology, 2012. p. 1-6.
- [16] HORCAJADA, P. *et al.* Synthesis and catalytic properties of MIL-100(Fe), an iron(III) carboxylate with large pores. En: Chem. Commun., 2007. 2820-2822.
- [17] ZHU, B.-J. *et al.* Iron and 1,3,5-Benzenetricarboxylic metal-organic coordination polymers prepared by solvothermal method and their application in efficient As(V) removal from aqueous solutions. En: The Journal of Physical Chemistry, 2012. p. 8601-8607.

- [18] SHI, J. *et al.* Synthesis of MIL-100(Fe) at low temperature and atmospheric pressure. En: Journal of Chemistry, 2013. p. 1-4.
- [19] ZANELLA, R. Metodologías para la síntesis de nanopartículas: controlando forma y tamaño. En: Mundo Nano, 2012. p. 5.
- [20] PHAM, M.-H. *et al.* Rational synthesis of metal–organic framework nanocubes and nanosheets using selective modulators and their morphology-dependent gas-sorption properties. En: Crystal Growth & Design, 2012. p. 3091-3095.
- [21] HINTZ, H. y WUTTLE, S. Postsynthetic modification of an amino-tagged MOF using peptide coupling reagents: a comparative study. En: The Royal Society of Chemistry, 2014. p. 11472-11475.
- [22] CASTELLAR, G. *et al.* Adsorción por lote y en una columna de lecho fijo del colorante B39 sobre carbón activado granular. En: Prospect, 2013. p. 66-75.
- [23] GALÁN DEL ÁLAMO, J. Preparación y síntesis de materiales adsorbentes para la eliminación de contaminantes en efluentes acuosos. Tesis doctoral, Universidad Complutense de Madrid, 2013.
- [24] SONG, G. *et al.* Preparation of MOF(Fe) and its catalytic activity for oxygen reduction reaction in an alkaline electrolyte. En: Chinese Journal of Catalysis, 2014. p. 185-195.
- [25] DHAKSHINAMOORTHY, A. *et al.* Iron(III) metal–organic frameworks as solid Lewis acids for the isomerization of α -pinene oxide. En: Catalysis Science & Technology, 2012. p. 324-330.

- [26] INTERNATIONAL STANDARD ISO 15901-3: Pore size distribution and porosity of solid materials by mercury porosimetry and gas adsorption. Part 3: Analysis of micropores by gas adsorption, 2007.
- [27] ROUQUEROL, J. *et al.* Is the BET equation applicable to microporous adsorbents? En: Studies in Surface Science and Catalysis, 2007. p. 49-56.
- [28] VAQUERO, S. Diseño y caracterización de supercondensadores de alta energía basados en materiales carbonosos. Tesis doctoral, Universidad Autónoma de Madrid, 2015.
- [29] SARAWADE, P. *et al.* Shape- and morphology-controlled sustainable synthesis of Cu, Co, and in metal organic frameworks with high CO₂ capture capacity. En: ACS Sustainable Che. Eng, 2013. p. 66-74.
- [30] FAIRÉN, D. Claves de la simulación molecular para el estudio de procesos de adsorción en estructuras metal-orgánicas. En: An. Quím., 2010. p. 183-190.
- [31] HAMMOND, K. y CURTIS CONNER, W. Analysys of catalyst surface structure by physical sorption. En: Advances in Catalysis, 2013. vol. 56.
- [32] NAKAMOTO, K. Infrared and Raman spectra of inorganic and coordination compounds, 2007.
- [33] SKOOG, D. *et al.* Principios de análisis instrumental. Madrid: Mc Graw Hill, 2001.
- [34] RUBINSON, K., y RUBINSON, J. Análisis Instrumental. Madrid: Pearson Educación S.A, 2001.

[35] XIA, K. *et al.* Synthesis of hybrid silica materials with tunable pore structures and morphology and their application for heavy metal removal from drinking water. En: Journal of Hazardous Materials, 2010. p. 554-564.

[36] DADFARNIA, S. *et al.* Methyl red removal from water by iron based metal-organic frameworks loaded onto iron oxide nanoparticle adsorbent. En: Applied Surface Science, 2015. p. 85-93.

[37] GUO, H. *et al.* Combining coordination modulation with acid-base adjustment for the control over size of metal-organic frameworks. En: Chemistry of Materials, 2012. p. 444-450.

[38] MARTÍN, J. Adsorción física de gases y vapores por carbones. Universidad de Alicante, 1990.

[39] LANDERS, J. *et al.* Density functional theory methods for characterization of porous materials. En: Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, 2013. p. 3-32.

[40] HERNÁNDEZ, M. *et al.* Estructura porosa y propiedades estructurales de mordenita y clinoptilolita. En: Superficies y Vacío, 2010. p. 51-56.

BIBLIOGRAFÍA

AHMED, I., y JHUNG, S. Effective adsorptive removal of indole from model fuel using a metal-organic framework functionalized with amino groups. En: Journal of Hazardous Materials, 2015. p. 544-550.

BAKHTIARI, N., y AZIZIAN, S. Adsorption of copper ion from aqueous solution by nanoporous MOF-5: A kinetic and equilibrium study. En: Journal of Molecular Liquids, 2015. p. 114-118.

CASTELLAR, G. *et al.* Adsorción por lote y en una columna de lecho fijo del colorante B39 sobre carbón activado granular. En: Prospect., 2013. p. 66-75.

COHEN, S. Postsynthetic methods for the functionalization of metal-organic frameworks. En: Chemical Reviews, 2012. p. 970-1000.

DADFARNIA, S. *et al.* Methyl red removal from water by iron based metal-organic frameworks loaded onto iron oxide nanoparticle adsorbent. En: Applied Surface Science, 2015. p. 85-93.

DENKHAUS, E. y SALNIKOW, K. Nickel essentiality, toxicity, and carcinogenicity. En: Critical Reviews in Oncology/Hematology, 2002. p. 35-56.

DEVIC, T. y SERRE, C. Porous metal organic frameworks: from synthesis to applications. En: Ordered Porous Solids, 2009. p. 77-99).

DHAKSHINAMOORTHY, A. *et al.* Iron(III) metal-organic frameworks as solid Lewis acids for the isomerization of α -pinene oxide. En: Catalysis Science & Technology, 2012. p. 324-330.

FAIRÉN, D. Claves de la simulación molecular para el estudio de procesos de adsorción en estructuras metal-orgánicas. En: An. Quím., 2010. p. 183-190.

GALÁN DEL ÁLAMO, J. Preparación y síntesis de materiales adsorbentes para la eliminación de contaminantes en efluentes acuosos. Tesis doctoral, Universidad Complutense de Madrid, 2013.

GÁNDARA, F. Metal-organic frameworks: nuevos materiales con espacios llenos de posibilidades. En: Anales de Química, 2012. p. 108, 190-196.

GUO, H. *et al.* Combining coordination modulation with acid-base adjustment for the control over size of metal-organic frameworks. En: Chemistry of Materials, 2012. p. 444-450.

HALDAR, R. y KUMAR, T. A two-fold interpenetrated flexible bi-pillared-layer framework of Fe(II) with interesting solvent adsorption property. En: Journal of Chemical Sciences, 2011. p. 883-890.

HAMMOND, K. y CURTIS CONNER, W. Analysis of catalyst surface structure by physical sorption. En: Advances in Catalysis, 2013. vol. 56.

HAQUE, E. *et al.* Adsorptive removal of methyl orange from aqueous solution with metal-organic frameworks, porous chromium-benzenedicarboxylates. En: Journal of Hazardous Materials, 2010. p. 535-542.

HASAN, Z. y JHUNG, S. Removal of hazardous organics from using metal-organic frameworks (MOFs): Plausible mechanisms for selective adsorptions. En: Journal of Hazardous Materials, 2015. p. 329-339.

HASAN, Z. *et al.* Adsorptive removal of naproxen and clofibric acid from water using metal-organic framework. En: Journal of Hazardous Materials, 2012. p. 151-157.

HEI, S. *et al.* Fabrication of γ -Fe₂O₃ nanoparticles by solid-state thermolysis of a metal-organic framework, MIL-100(Fe), for heavy metal ions removal. En: Journal of Chemistry, 2014.

HERNÁNDEZ, M. *et al.* Estructura porosa y propiedades estructurales de mordenita y clinoptilolita. En: Superficies y Vacío, 2010. p. 51-56.

HINTZ, H. y WUTTLE, S. Postsynthetic modification of an amino-tagged MOF using peptide coupling reagents: a comparative study. En: The Royal Society of Chemistry, 2014. p. 11472-11475.

HORCAJADA, P. *et al.* Synthesis and catalytic properties of MIL-100(Fe), an iron(III) carboxylate with large pores. En: Chem. Commun., 2007. 2820-2822.

INTERNATIONAL STANDARD ISO 15901-3: Pore size distribution and porosity of solid materials by mercury porosimetry and gas adsorption. Part 3: Analysis of micropores by gas adsorption, 2007.

KARRA, J. *et al.* Adsorption study of CO₂, CH₄, N₂, and H₂O on an interwoven copper carboxylate metal-organic framework (MOF-14). En: Journal of Colloid and Interface Science, 2013. p. 331-336.

KASPRZAK, K. *et al.* Nickel carcinogenesis. En: Mutation Research, 2003. 533, p. 67-97.

KE, F. *et al.* Thiol-functionalization of metal-organic framework by a facile coordination-based postsynthetic strategy and enhanced removal of Hg²⁺ from water. En: Journal of Hazardous Materials, 2011. p. 36-43.

KHAN, N. *et al.* Adsorptive removal of hazardous materials using metal-organic frameworks (MOFs): A review. En: Journal of Hazardous Materials, 2013. p. 444-456.

LANDERS, J. *et al.* Density functional theory methods for characterization of porous materials. En: Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, 2013. p. 3-32.

LIN, S. *et al.* Adsorption behavior of metal-organic frameworks for methylene blue from aqueous solution. En: Microporous and Mesoporous Materials, 2014. p. 27-34.

LÓPEZ, K., y MENDOZA, J. Efecto de la relación molar y la adición de acetato de sodio durante la síntesis de MOF CuBTC sobre la capacidad de adsorción de dióxido de carbono. Trabajo de grado para optar al título de Ingeniero Químico, Universidad Industrial de Santander, Bucaramanga, 2015.

LOU, W. *et al.* Adsorption and separation of CO₂ on Fe(II)-MOF-74: Effect of the open metal coordination site. En: Journal of Solid State Chemistry, 2014. p. 224-228.

MARTÍN, J. Adsorción física de gases y vapores por carbones. Universidad de Alicante, 1990.

NAKAMOTO, K. Infrared and Raman spectra of inorganic and coordination compounds, 2007.

Norma Técnica Colombiana NTC 1486. Bogotá D.C, 2008.

PETTINARI, C. y SANTINI, C. IR and Raman spectroscopy of inorganic, coordination and organometallic compounds. Encyclopedia of Spectroscopy and Spectrometry (Second Edition), 1999. p. 1174-1186.

PHAM, M.-H. *et al.* Rational synthesis of metal-organic framework nanocubes and nanosheets using selective modulators and their morphology-dependent gas-sorption properties. En: *Crystal Growth & Design*, 2012. p. 3091-3095.

ROUQUEROL, J. *et al.* Is the BET equation applicable to microporous adsorbents? En: *Studies in Surface Science and Catalysis*, 2007. p. 49-56.

ROUSELL, J. y YAGHI, O. Effects of functionalization, catenation, and variation of the metal oxide and organic linking units on the low-pressure hydrogen adsorption properties of metal-organic frameworks. En: *Journal of American Chemical Society*, 2006. p. 1304-1315.

RUBINSON, K., y RUBINSON, J. *Análisis Instrumental*. Madrid: Pearson Educación S.A, 2001.

SARAWADE, P. *et al.* Shape- and morphology-controlled sustainable synthesis of Cu, Co, and in metal organic frameworks with high CO₂ capture capacity. En: *ACS Sustainable Che. Eng*, 2013. p. 66-74.

SCHAUMLOFFEL, D. Nickel species: Analysis and toxic effects. En: *Journal of Trace Elements in Medicine and Biology*, 2012. p. 1-6.

SHI, J. *et al.* Synthesis of MIL-100(Fe) at low temperature and atmospheric pressure. En: *Journal of Chemistry*, 2013. p. 1-4.

SHI, R.-B. *et al.* Encapsulated discrete octameric water cluster, 1D water tape, and 3D water aggregate network in diverse MOFs based on bisimidazolium ligands. En: *Journal of Molecular Structure*, 2014. p. 23-33.

SHULTZ, A. *et al.* Post-synthesis modification of a metal-organic framework to form metallosalen-containing MOF materials. En: Journal of the American Chemical Society, 2011. p. 13252-13255.

SKOOG, D. *et al.* Principios de análisis instrumental. Madrid: Mc Graw Hill, 2001.

SONG, G. *et al.* Preparation of MOF(Fe) and its catalytic activity for oxygen reduction reaction in an alkaline electrolyte. En: Chinese Journal of Catalysis, 2014. p. 185-195.

VAQUERO, S. Diseño y caracterización de supercondensadores de alta energía basados en materiales carbonosos. Tesis doctoral, Universidad Autónoma de Madrid, 2015.

VENNA, S. *et al.* Metal organic framework membranes for carbon dioxide separation. En: Chemical Engineering Science, 2015. p. 3-19.

WANG, C. *et al.* Multifunctional mesoporous material for detection, adsorption and removal of Hg²⁺ in aqueous solution. En: Journal of Materials Chemistry, 2010. p. 4635-4641.

XIA, K. *et al.* Synthesis of hybrid silica materials with tunable pore structures and morphology and their application for heavy metal removal from drinking water. En: Journal of Hazardous Materials, 2010. p. 554-564.

YANG, K. *et al.* Adsorption of volatile organic compounds by metal-organic frameworks MOF-177. En: Journal of Environmental Chemical Engineering, 2013. p. 713-718.

ZACHER, D. *et al.* Surface chemistry of metal-organic framework at the liquid-solid interface. En: Angewandte Chemie, 2011. p. 176-199.

ZANELLA, R. Metodologías para la síntesis de nanopartículas: controlando forma y tamaño. En: Mundo Nano, 2012. p. 5.

ZHU, B.-J. *et al.* Iron and 1,3,5-Benzenetricarboxylic metal-organic coordination polymers prepared by solvothermal method and their application in efficient As(V) removal from aqueous solutions. En: The Journal of Physical Chemistry, 2012. p. 8601-8607

ANEXOS

ANEXO A. DATOS DEL PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

Tabla A.1. Cantidad de material usado para síntesis

MATERIAL	REACTIVOS					
	Fe(NO ₃) ₃ .9(H ₂ O) (g)	BTC (g)	Acetato de sodio (g)	Ácido glutámico (g)	Agua desionizada (mL)	DMF (mL)
MOF Fe(BTC)	1,4175	0,5263	-	-	20	-
MOF Fe(BTC).AcNa	1,4175	0,5263	0,0267	-	20	-
MOF Fe(BTC)F.Agua	1,4175	0,5263	-	0,01764	20,5	-
MOF Fe(BTC)F.DMF	1,4175	0,5263	-	0,01764	20	0,5

ANEXO B. PRUEBAS PRELIMINARES

El análisis termo-gravimétrico se usó con el fin de observar el comportamiento del material antes cambios de temperatura. Los materiales fueron comparados con lo reportado por Dadfarnia *et al.* [36].

Síntesis de la MOF Fe(BTC)

Tabla B1. Diseño experimental preliminar

NIVEL	TEMPERATURA (°C)	TIEMPO DE AGITACIÓN (h)
Bajo (-)	85	6
Alto (+)	150	12

El adsorbente MOF Fe(BTC) se sintetizó por el método solvotermal siguiendo un diseño factorial de 2^2 , con dos factores que corresponden al tiempo de agitación y la temperatura de reacción con el fin de determinar las condiciones de síntesis. Se evaluaron dos niveles para cada uno de estos factores dando un total de 4 experimentos, con sus respectivas réplicas. Los niveles evaluados para el tiempo de agitación fueron 6h y 12h. El tiempo de agitación de 12h fue seleccionado según lo descrito por *Jing Shi et al.* [18] como referente máximo a evaluar. El nivel de 6h se escogió como punto alterno de comparación que permitiera determinar la capacidad de captación de volátiles representadas en la pérdida de peso inicial. Los niveles de temperatura de reacción fueron 85°C Y 150°C. El nivel de 85°C se propuso como temperatura menor a 100°C según lo sugerido por *Jing Shi et al.* [18] y el nivel alto según lo reportado por experimentos de *Song et al.* [24].

Síntesis de la MOF Fe(BTC) con adición de AcNa

El efecto de la adición de AcNa como modulador de crecimiento sobre las propiedades térmicas fue estudiado utilizando la MOF Fe(BTC). Para esto se variaron relaciones molares entre el acetato de sodio y el ácido trimésico (AcNa/BTC). Los niveles de relación molar fueron 0,13 y 0,5, el nivel bajo fue seleccionado según resultados obtenidos en *Guo et al.* [37], tesis de pregrado y maestría. El nivel de 0,5 se propuso como nivel alto con fines comparativos.

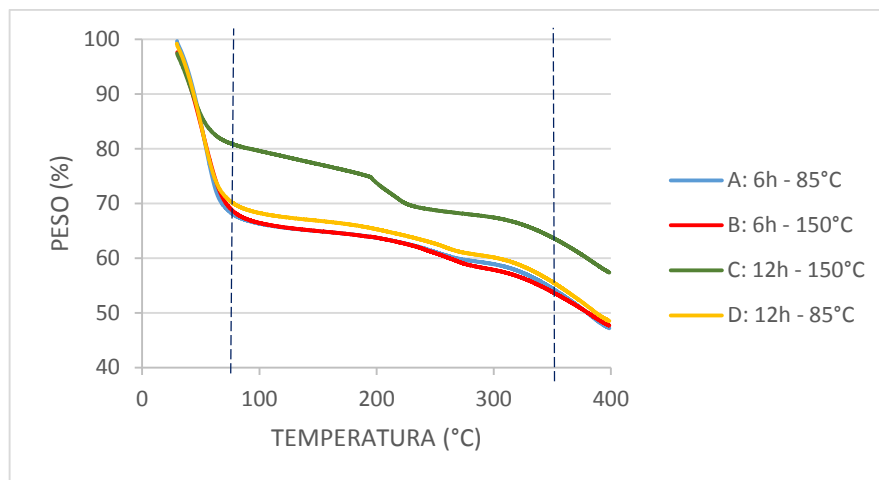
Modificación post-sintética de la MOF Fe(BTC) con ácido glutámico

La síntesis se llevó a cabo siguiendo el procedimiento reportado en la literatura por *Fei Ke et al.* [13] variando las cantidades añadidas de DMF (0,5mL y 1mL) con una concentración de 0,24 mol/L de ácido glutámico.

ANÁLISIS PRUEBAS PRELIMINARES

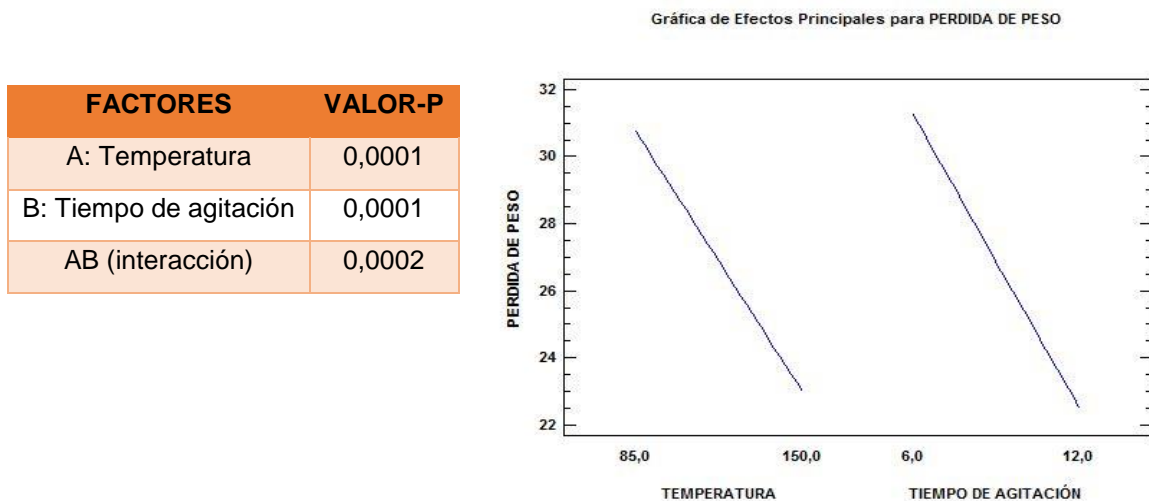
MOF Fe(BTC)

Figura B1. Estabilidad térmica del adsorbente A, B, C Y D



En la figura B1 se presenta la curva termogravimétrica de los materiales sintetizados. El material sintetizado con un tiempo de agitación de 6 horas y 85°C presenta disminución en el primer intervalo de temperatura 30°C a 90°C, el porcentaje de pérdida de masa es de 33%, lo que sugiere que el material sintetizado a esas condiciones presenta más espacio disponible para que compuestos volátiles penetren su estructura, es decir es más poroso comparado con el material B, C y D, con pérdida de masa en ese mismo intervalo de 31%,17% y 30%, respectivamente.

Figura B2. Resultado análisis estadístico ANOVA



Para llevar a cabo la selección de las condiciones de temperatura de reacción y tiempo de agitación se llevó a cabo un análisis estadístico, se utilizan los datos de porcentaje de pérdida de masa en el intervalo de temperatura comprendido entre 30°C y 90°C. Los datos obtenidos se estudian mediante un análisis estadístico ANOVA realizado por el software *Statgraphics*. Este análisis permite verificar estadísticamente y con un determinado nivel de confianza los factores que influyen significativamente en la variable de respuesta. Para que tengan un nivel de significancia los factores, el valor-p debe ser menor a 0,05.

En este análisis ambos factores resultaron significativos sobre el porcentaje de pérdida de masa en el intervalo de temperatura (30°C-90°C), el factor de temperatura de reacción, el factor de tiempo de agitación y la interacción de estos dos factores también resultó significativa. Adicionalmente, se puede observar en gráfica de efectos principales para la pérdida masa la pérdida de se ve favorecida utilizando una temperatura de 85°C y 6 horas de agitación. Por esta razón, se seleccionaron las condiciones de T_{rxn} y $t_{agitación}$ del material A para estudios posteriores.

MOF Fe(BTC)AcNa

Figura B2. Estabilidad térmica del adsorbente con modulador

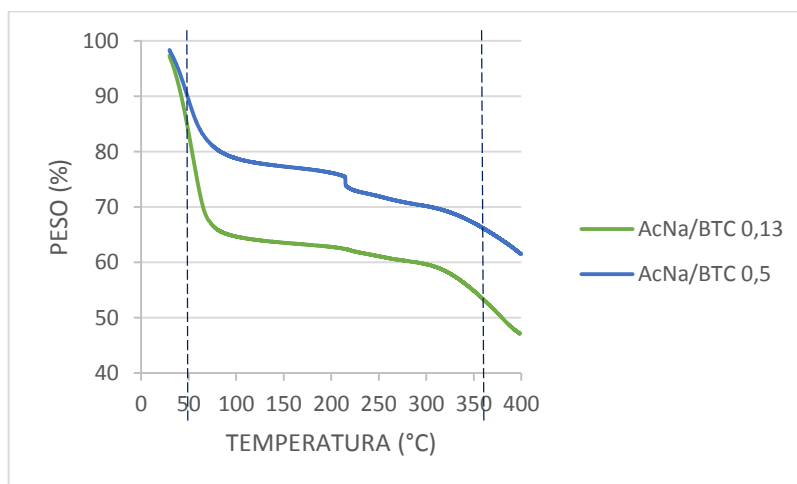


Tabla B3. Análisis de la pérdida de masa para la síntesis de la MOF Fe(BTC)AcNa relación molar AcNa/BTC de 0,13 y 0,5 por termogravimetría

INTERVALO DE TEMPERATURA (°C)	PÉRDIDA DE MASA (%)	
	0,13	0,5
30-70	30	16
70-300	8	12
300-400	13	9

En la figura 4 se observa que utilizando una relación molar de AcNa/BTC de 0,13 no se evidencian cambios significativos en la curva con respecto a la MOF Fe(BTC), contrario a la relación de 0,5. Se selecciona la relación AcNa/BTC de 0,13 ya que se evidencia pérdida de peso inicial mayor.

MOF Fe(BTC) F. Ácido glutámico

Figura B3. Estabilidad térmica del adsorbente A modificado con ácido glutámico

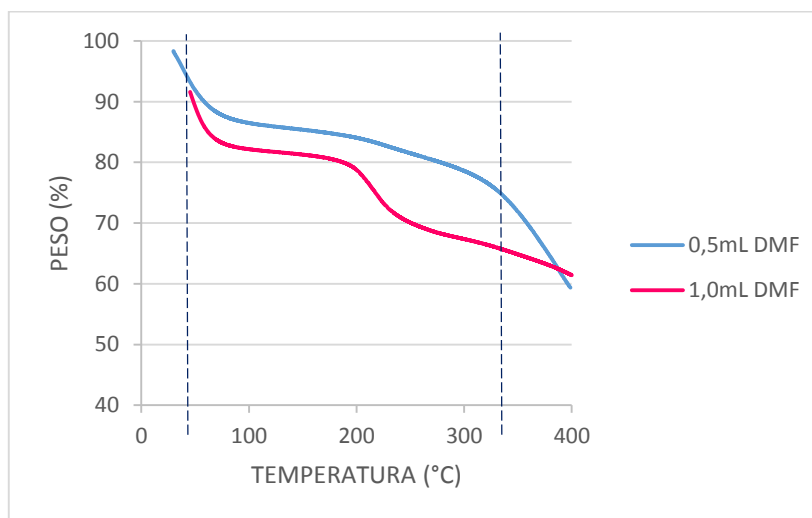


Tabla B4. Análisis de la pérdida de masa para la síntesis de la MOF Fe(BTC) variando cantidad de soluto (ácido glutámico) por termogravimetría

INTERVALO DE TEMPERATURA (°C)	PÉRDIDA DE MASA (%)	
	0,5	1,0
30-60	9	6
60-300	11	18
300-400	19	6

En la figura 5 se muestra que añadiendo 0,5mL de DMF en la síntesis, la pérdida de peso inicial es de 9% sugiriendo que hay mayor captación de volátiles respecto a la síntesis usando 1mL de DMF, además de esto, la MOF sintetizada con 0,5mL de DMF se seleccionó para las posteriores pruebas debido a que conserva la temperatura máxima de operación de la MOF Fe(BTC).

ANEXO C. MODELOS MATEMÁTICOS PARA ADSORCIÓN DE NITRÓGENO

MÉTODO DE LANGMUIR (1918)

Langmuir idealiza la superficie de un sólido al considerarlo como una serie de centros activos dispuestos bidimensionalmente, un sitio no puede adsorber más de una especie de adsorbato a la vez [31]. Cualquiera de estos sitios activos tiene igual probabilidad de adsorber la molécula que llega a la superficie. Cuando ello ocurre, choca con uno de estos sitios, pudiendo condensar allí y permanecer en él durante un tiempo [38]. El método de Langmuir, aplicable fundamentalmente a fenómenos de quimisorción, supone que el potencial de adsorción es constante en toda la superficie [38].

Para cada punto designado para calcular la superficie específica mediante la teoría de Langmuir se realiza la siguiente transformación:

$$L_I = \frac{Prel_I}{Nads_I}$$

Donde L_I se expresa en g/cm^3 . A continuación se realiza un ajuste por mínimos cuadrados de los pares de valores $(Prel_I, L_I)$, donde $Prel_I$ es la variable independiente y L_I la dependiente. De este ajuste se calculan:

- La pendiente de la recta (S , expresado en g/cm^3)
- El valor de intersección en el eje de ordenadas (Y_{int} , expresado en g/cm^3)
- Error de la pendiente (S_{err} , expresado en g/cm^3)
- Coeficiente de correlación (Cc)

A partir de estos datos, se calcula la superficie expresada en m^2/g mediante la siguiente ecuación:

$$S_{LAN} = \frac{CSA \cdot N_A}{V_{mol} \cdot S}$$

Donde:

CSA: sección molecular (área sección transversal del adsorbato).

N_A : número de Avogadro.

V_{mol} : volumen ocupado por un mol de gas ideal a condiciones de temperatura y presión estándar.

El volumen de monocapa, expresado en cm^3/g :

$$V_M = \frac{1}{S}$$

Error de la superficie específica según Langmuir:

$$LAN_{Err} = \frac{S_{LAN} \cdot S_{Err}}{S}$$

MÉTODO RLRS-BET

La ecuación de Brunauer, Emmett y Teller, conocida como ecuación BET, está basada en la consideración de las fuerzas de atracción de van der Waals como únicas responsables del proceso de adsorción. Estas fuerzas, que son de naturaleza física, hacen que la ecuación BET sea únicamente aplicable a fenómenos de adsorción física. Se incluyen en ella todos los casos en los que los átomos neutros o moléculas de adsorbato interactúan con superficies, sin que tenga lugar compartición electrónica, es decir, manteniendo en todo momento el carácter de átomo neutro.

Las áreas BET son generalmente 25 a 30% menos que las áreas de Langmuir, con la frecuencia registrada en la literatura (Rowsell & Yaghi, 2006). El método RLRS-BET propuesto por Rouquerol-Llewellyn-Rouquerol-Snurr, es una modificación de la teoría de Brunauer-Emmett-Teller. . La ecuación que se utiliza

para hallar el área superficial específica es la de BET estándar lo que cambia es el intervalo de estudio [31].

$$\frac{P/P^0}{n(1 - P/P^0)} = \frac{1}{n_m c} + \frac{C - 1}{n_m C} P/P^0$$

Dónde:

P/P^0 : presión relativa de equilibrio

n : número de moles del adsorbato por gramo de adsorbente (mol/g)

n_m : cantidad de adsorbato que se necesita para cubrir la superficie con una monocapa de moléculas (mol/g)

C : parámetro de la fuerza de interacción adsorbente-adsorbato.

Se grafican los datos de P/P^0 vs $P/(n(P^0 - P))$, se calcula C y n_m . A partir de estos datos, se calcula la superficie BET, mediante la siguiente ecuación:

$$SA_{RLRS-BET} = n_m A_m$$

Donde:

A_m : área de una molécula o átomo de adsorbato, varía con la temperatura y adsorbato.

MÉTODO NLDFT

La teoría de funcionales de la densidad no-localizada (NLDFT, por sus siglas en inglés), aplicada a sistemas electrónicos, es un procedimiento variacional alternativo a la solución de la ecuación de Schrödinger, donde el funcional de la energía electrónica es minimizado con respecto a la densidad electrónica. Es uno de los métodos más utilizados en los cálculos cuánticos de la estructura electrónica de la materia, tanto en la física de la materia condensada como en la química cuántica. Los métodos NLDFT han encontrado numerosas aplicaciones para el cálculo de distribuciones de tamaño de poro en sólidos nanoporosos

tradicionales y recién descubiertos [39]. En 1989, Seaton *et al.* fueron los primeros en proponer un modelo para el cálculo de NLDFIT de la distribución de tamaño de poro de las isothermas de adsorción, y se ha reconocido que pronto la DFT proporciona un enfoque más razonado y versátil para el cálculo de los parámetros de la estructura de poros en comparación con los métodos convencionales basados en la ecuación de Kelvin [39]. El método NLDFIT originalmente desarrollado para materiales silíceos y carbonosos se ha aplicado efectivamente para la caracterización estructural de MOF's [39]. Actualmente, esta propuesta es aplicable solamente a poros de una forma sencilla e idealizada, tales como, cilíndricos, esféricos o en forma de cuña. El tratamiento NLDFIT considera todas las clases de interacciones fluido-sólido y fluido-fluido de acuerdo a la geometría de los poros; uno de sus objetivos radica en encontrar el mínimo de los funcionales de un gran potencial para un fluido confinado en un poro a un potencial químico y temperatura dados [40].

La base teórica para la DFT fue dada en 1964 por Hohenberg y Kohn, quienes mostraron que la energía es un funcional de la densidad y que además la densidad del sistema minimiza este funcional. Sin embargo, el desarrollo más importante fue dado el año siguiente, cuando Kohn y Sham demostraron que a partir de la teoría del funcional de la densidad es posible escribir una ecuación para orbitales de una partícula, de los cuales se obtiene la densidad.

Los Teoremas de Hohenberg y Kohn: En la mecánica cuántica estándar, los observables son calculados a partir de la función de onda de muchos cuerpos. El método de la DFT fue sometido a un tratamiento riguroso por Hohenberg y Kohn, quienes demostraron que, para el estado fundamental, existe una relación uno a uno entre la densidad electrónica y el potencial externo, $V(r)$. Esto quiere decir que la densidad electrónica en el estado fundamental contiene la información de un sistema electrónico. En particular, Hohenberg y Kohn mostraron que la energía es un funcional de la densidad a través de la relación

$$E[\rho] = F[\rho] + \int dr \rho(r)v(r)$$

Donde $F[\rho]$ representa al funcional universal que contiene a la energía cinética, $T[\rho]$, y la interacción electrón-electrón, $V_{ee}[\rho]$. Con un segundo teorema los mismos autores demostraron que la densidad electrónica del estado basal es aquella que minimiza al funcional de energía. $E[\rho]$ Desde el punto de vista numérico, la función de onda es un objeto muy complejo de manipular, pues para N partículas es una función de N variables, mientras que la densidad es más fácil de manejar pues es siempre una función de 3 variables, independientemente del número de partículas. El problema, es que no se conoce la forma exacta del funcional $F[\rho]$.

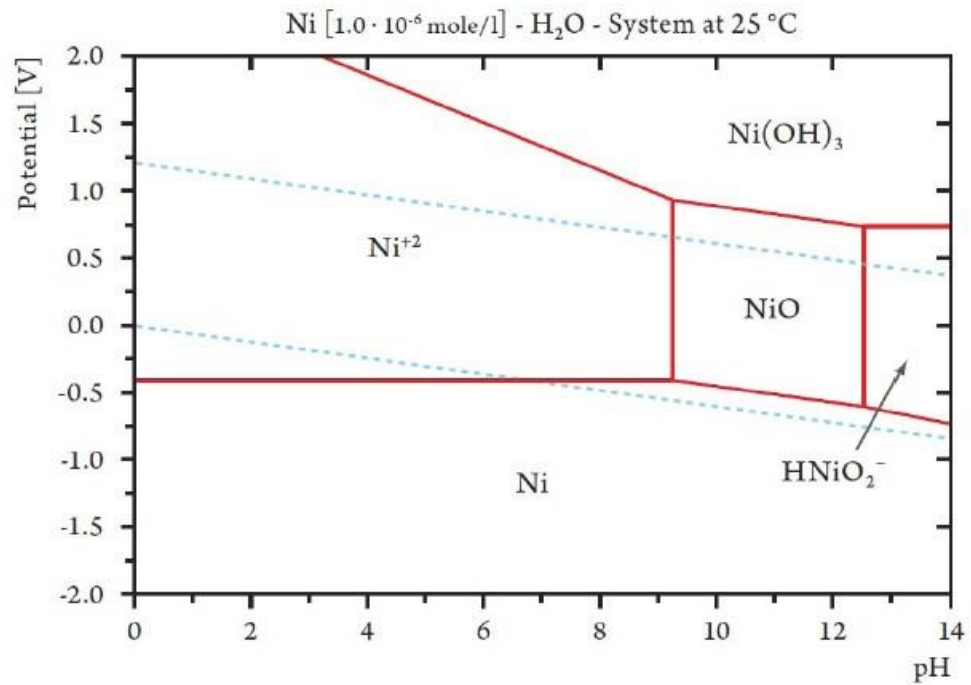
Kohn y Sham presentaron una forma de aproximar al funcional universal. Para lograr este propósito, Kohn y Sham recurrieron a un sistema ficticio el cual está constituido por un sistema de electrones no interactuantes. Esto significa que tal sistema puede estar representado por un determinante (determinante de Slater) cuyos elementos son funciones que representan a cada uno de los electrones del sistema (orbitales). Con este punto de partida la energía cinética corresponde a una suma de energías cinéticas individuales, con esto el funcional universal es escrito como

$$F[\rho] = T[\rho] + V_{ee}[\rho] = T_s[\rho] + J[\rho] + E_{xc}[\rho]$$

Donde

$$E_{xc}[\rho] = T[\rho] - T_s[\rho] + V_{ee}[\rho] - J[\rho]$$

ANEXO D. DIAGRAMA DE POURBAIX DEL NÍQUEL



Fuente: Electroplated Tin-Nickel Coatings as a Replacement for Nickel to Eliminate Nickel Dermatitis