

**DETERMINACIÓN DEL ÁREA SUPERFICIAL DE REDES ORGANOMETÁLICAS
MEDIANTE TÉCNICAS TERMOGRAVIMÉTRICAS**

SUZAN KATHERINE ARIZA QUIROGA

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

2016

**DETERMINACIÓN DEL ÁREA SUPERFICIAL DE REDES ORGANOMETÁLICAS
MEDIANTE TÉCNICAS TERMOGRAVIMÉTRICAS**

SUZAN KATHERINE ARIZA QUIROGA

**Trabajo de investigación presentado como requisito para optar por el título
de Ingeniera Química**

Director:

GUSTAVO EMILIO RAMÍREZ CABALLERO
Ingeniero Químico, PhD

Codirectora:

CAROLINA ARDILA SUAREZ
Ingeniera Química, MSc

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

2016

AGRADECIMIENTOS

Agradezco a mis padres Fady Quiroga y Elias Ariza por acompañarme a lo largo de este proceso, por apoyarme y ayudarme en cada paso que he dado. Gracias por brindarme tanto amor y aportar en mi vida las enseñanzas más importantes, sin ustedes no sería lo que hoy soy.

Agradezco a toda mi familia por su apoyo, por siempre mostrarme que son una fuente infinita de amor, cariño y unión. Gracias por impulsarme a ser mejor, son el motor de mi vida.

A mis amigos y compañeros, gracias por su apoyo y proporcionarme tantos buenos momentos. A Jose David, gracias por brindarme sus consejos y compañía.

Agradezco al Profesor Gustavo Ramírez por su acompañamiento y por ser una importante guía durante este proyecto.

A Carolina Ardila, gracias por su inmensa ayuda, compañía y numerosas enseñanzas.

Agradezco a los miembros del grupo de investigación de polímeros, especialmente a Laura y Ana María, por sus aportes durante esta investigación.

TABLA DE CONTENIDO

	Pág
INTRODUCCIÓN	13
1. METODOLOGÍA	18
1.1. MODELO PRELIMINAR	19
1.2. SÍNTESIS DEL MATERIAL	23
1.2.1. Reactivos y Materiales.	23
1.2.2. Síntesis Solvotérmica.....	24
1.2.3. filtración y Secado.	26
1.3. CARACTERIZACIÓN	26
1.3.1. Análisis Termogravimétrico..	26
1.3.2. Análisis del área superficial, volumen y distribución del tamaño de poro...26	
2. RESULTADOS Y ANÁLISIS	27
2.1. CARACTERIZACIÓN	27
2.1.1. Análisis Termogravimétrico..	27
2.1.2. Análisis del área superficial, volumen y distribución del tamaño de poro. ...29	
2.2. COMPROBACIÓN DEL MODELO	30
3. CONCLUSIONES	37
4. RECOMENDACIONES.....	38

REFERENCIAS39

BIBLIOGRAFIA.....44

ANEXOS45

LISTA DE FIGURAS

	Pág
Figura 1. Equilibrio de adsorción y desorción entre capas en el material	20
Figura 2. Comportamiento del material según la variación de la temperatura a diferentes condiciones de síntesis	27
Figura 3. Variación de la pérdida de peso CuBTC (85-0.0) y su derivada respecto a la Temperatura.....	28
Figura 4. Resultados del área superficial [m^2/g] calculada por el modelo matemático aplicado a redes organometálicas	35
Figura 5. Algoritmo del Modelo Matemático.....	36
Figura 6. Isotherma de Adsorción-desorción de nitrógeno para el MOF CuBTC (85-0.0).....	45
Figura 7. Distribución del Tamaño de poro para MOF CuBTC (85-0.0).....	46
Figura 8. Distribución del Tamaño de Poro (nm) para MOF ZrBTC (AA-83.5-135).....	46
Figura 9. Recta del logaritmo de la presión de saturación y el inverso de la temperatura.....	48
Figura 10. Función del modelo propuesto mediante datos experimentales del análisis termogravimétrico	50
Figura 11. Algoritmo Iterativo del método Levenbert Maquardt	54

LISTA DE TABLAS

Pág

Tabla 1. Condiciones de síntesis MOF ZrBTC.....	25
Tabla 2. Resultados del área superficial, volumen y distribución del tamaño del poro para el material CuBTC	29
Tabla 3. Resultados del área superficial, volumen y distribución del tamaño del poro para el material ZrBTC.....	30
Tabla 4. Valores constantes considerados en el modelo	31
Tabla 5. Relación del área superficial y la pérdida de peso total del material CuBTC	32
Tabla 6. Resultados del área superficial [m ² /g] calculada por el modelo para MOF CuBTC	33
Tabla 7 . Relación del área superficial y la pérdida de peso total del material ZrBTC	34
Tabla 8. Resultados del área superficial [m ² /g] calculadas por el modelo para MOF ZrBTC	34

LISTA DE ANEXOS

	Pág
Anexo A. Resultados de Isotermas de adsorción-desorción de N ₂	45
Anexo B. Cálculo de parámetros	47
Anexo C. Implementación del modelo matemático	48
Anexo D. Método Levenberg Maquardt.....	52

RESUMEN

TÍTULO: DETERMINACIÓN DEL ÁREA SUPERFICIAL DE REDES ORGANOMETÁLICAS MEDIANTE TÉCNICAS TERMOGRAVIMÉTRICAS¹

AUTOR: SUZAN KATHERINE ARIZA QUIROGA²

PALABRAS CLAVES: Redes organometálicas, área superficial, análisis termogravimétrico, CuBTC, ZrBTC.

DESCRIPCIÓN:

Se plantea un modelo matemático fundamentado en los principios del modelo BET para la medición de áreas superficiales y en la teoría de adsorción de Polanyi, con base en el fenómeno de desorción ocurrido en el análisis termogravimétrico de los MOFs. El modelo se realiza con el objetivo de encontrar el área superficial de polímeros de coordinación a partir de los resultados arrojados por la pérdida del peso del material a ciertas temperaturas. Se realizó la síntesis a diferentes condiciones de dos familias de polímeros de coordinación (CuBTC y ZrBTC). Se estudió para cada material el comportamiento de la pérdida de peso con el aumento de la temperatura en el análisis termogravimétrico y se realizaron mediciones del área superficial mediante el modelo BET. Posteriormente, se encuentra una relación de la pérdida de peso arrojada por el análisis termogravimétrico y el área superficial reportada por el modelo BET, donde se observa que estos dos resultados son directamente proporcionales a la capacidad de adsorción de los materiales. Se implementa el modelo matemático planteado y este arroja resultados satisfactorios al calcular las áreas superficiales de ambos materiales, con valores cercanos a los obtenidos por el modelo BET. Los resultados para las dos familias de polímeros de coordinación fueron comparados y se determinó que el modelo da un mejor ajuste para el MOF ZrBTC.

¹ Proyecto de grado. Modalidad Investigación

² Facultad Físicoquímicas. Escuela de Ingeniería Química. Director PhD. Gustavo E. Ramírez. Codirectora. M.Sc Carolina Ardila Suárez

ABSTRACT

TITLE: DETERMINATION OF METALORGANIC FRAMEWORKS SURFACE AREA THROUGH TERMOGRAVIMETRIC TECHNIQUE ¹

AUTHOR: SUZAN KATHERINE ARIZA QUIROGA ²

KEYWORDS: Metalorganic Frameworks, surface area, thermogravimetric analysis, CuBTC, ZrBTC.

DESCRIPTION:

Is proposed a mathematical model grounded on the principles of BET method and the Polanyi adsorption theory; It is based on the desorption phenomenon occurred in thermogravimetric analysis of Metal-Organic Frameworks (MOFs). The objective is to measure the surface areas of porous materials. The model is made with the aim of finding the coordination polymers surface area from the results achieved by the materials weight loss at certain temperatures. Two different families of coordination polymers (ZrBTC and CuBTC) are synthesized at different conditions. It was studied the behavior of weight loss with increasing the temperature in the thermogravimetric analysis for each material and surface area measurements were performed using the BET model. Subsequently, it was found that there is a relationship between the weight loss measured by thermogravimetric analysis and the surface area reported by the BET model, which shows that these two results are directly proportional to the adsorption capacity of the porous materials. The proposed mathematical model is implemented, and yields satisfactory results when calculating the surface areas of both MOFs families, with close values to those obtained by the BET model. The results for the two families of coordination polymers were compared, and It is determined that the model gives a better fitting for the synthesized MOF ZrBTC.

¹ Bachelor Thesis

² Physical chemistry Engineering Faculty. Chemical Engineering School. Advisor: PhD. Gustavo E. Ramírez Caballero. Coadvisor: M.Sc Carolina Ardila Suárez.

INTRODUCCIÓN

Las investigaciones que giran en torno a los polímeros de coordinación o redes metal-orgánicas (Metal-Organic Frameworks, MOFs) han venido desarrollándose de manera exponencial en los últimos años. Estos son materiales cristalinos que presentan arquitectura de poro regular y una gran diversidad de propiedades que han atraído considerablemente la atención debido a sus múltiples aplicaciones en el almacenamiento de gases, catálisis heterogénea y adsorción selectiva. Entre sus propiedades más importantes se encuentran su fácil procesamiento, flexibilidad, diversidad estructural y control geométrico en su estructura [1-3]. Para las aplicaciones descritas anteriormente, una de las características que se buscan en los polímeros de coordinación son sus grandes áreas superficiales. Por lo cual, el objetivo principal del presente proyecto busca una forma de determinar este valor de una manera sencilla y rápida.

Las redes metal-orgánicas pueden ser descritas como redes infinitas en una, dos o tres dimensiones, resultado del enlace de iones metálicos a moléculas orgánicas. La unión de estas dos unidades estructurales produce diferentes modos de coordinación dependiendo de la simetría del ligando y el número de coordinación del centro metálico [4]. Se propone la selección de dos tipos de redes organometálicas con diferente centro metálico (Cu y Zr) y un mismo tipo de ligando orgánico. Con base en lo anterior, se plantea desarrollar una propuesta basada en un modelo que se aplique a las dos familias para determinar el área superficial de cada una de estas.

Uno de los polímeros de coordinación en los cuales se enfoca el estudio de este proyecto es el $\text{Cu}_3(\text{BTC})_2$, el cual presenta como unidad estructural, dímeros de cobre (Cu^{2+}) enlazados a átomos de oxígeno carboxílico del ligando orgánico ácido

trimésico (Benceno-1,3,5 Tricarboxílico). Este material ha sido ampliamente estudiado debido a su estructura regular, su estabilidad térmica y el contenido de sitios metálicos en las cavidades de su superficie los cuales se comportan como sitios ácidos de Lewis y están disponibles para interacciones específicas de adsorción [5].

Una de las características más importantes a observar en este tipo de MOFs es su alta área superficial. Para el $\text{Cu}_3(\text{BTC})_2$, ésta se encuentra en un rango entre 600-1600 m^2/g y tiene grandes volúmenes de poro ($0,70\text{cm}^3/\text{g}$) [6]. Debido a estas características se ha puesto a prueba para la separación de diversas mezclas de componentes pequeños como CO_2/N_2 , CO_2/CH_4 , CO_2/O_2 , propileno/propano, etano/etileno, entre otros hidrocarburos lineales y ramificados [5]. Por lo anterior, las características estructurales de este material, lo hacen adecuado para la realización de un estudio basado en la capacidad de adsorción y su relación con el área superficial.

Incluidos en el amplio grupo de polímeros de coordinación se encuentran los polímeros a base de Zirconio, estos poseen características semejantes a los MOFs de cobre, entre estas se destacan la diversidad y versatilidad de estructuras, su extensa área superficial (valores de hasta $3940.6\text{ m}^2/\text{g}$) y volumen total de poros de $1.55\text{ cm}^3/\text{g}$ [7]. Dadas estas especificaciones se realiza el estudio del polímero de coordinación ZrBTC también denominado MOF 808, el cual se encuentra conformado por el enlace de $\text{Zr}_6\text{O}_4(\text{OH})_4(-\text{CO}_2)_6(\text{HCOO})_6$ como unidad estructural con seis unidades de ácido trimésico formando así una red tridimensional [8].

Una de las ventajas dadas por la conformación estructural del MOF ZrBTC es la alta estabilidad térmica y química que posee este polímero, esto es debido al fuerte enlace entre carboxilatos y la alta valencia del Zirconio. La temperatura de

descomposición térmica puede alcanzar hasta 540°C y puede mantener su estabilidad estructural en agua, acetona, benceno, dimetilformamida y otros solventes orgánicos. Lo anterior expande sus ventajas en aplicaciones como la catálisis, adsorción y separación de gases y biomedicina de una forma confiable y significativa [7,9-11].

La medición de las propiedades texturales es de creciente importancia para materiales adsorbentes como los MOFs a medida que aumenta la actividad investigativa sobre estos [1]. Como ya se ha mencionado una de las propiedades más relevantes es el área superficial disponible para la adsorción de moléculas de gas. El área superficial es el medio por el cual un sólido interactúa con sus alrededores, especialmente líquidos y gases [12]. El crecimiento superficial de los polímeros de coordinación se da por medio del auto ensamblaje de las unidades elementales en la superficie del cristal siguiendo una serie de procesos. A través de nucleación y propagación de una serie de subetapas metaestables, se da un crecimiento capa por capa iniciando por el enlace entre el centro metálico y el ligando orgánico, que forma una superficie estable [13, 14].

El área superficial de un material sólido es normalmente determinada por adsorción física de un gas en su superficie, mediante esta se calcula la cantidad de gas adsorbido que corresponde a una capa mono-molecular en la superficie del material. La adsorción volumétrica se realiza generalmente con nitrógeno, el cual es introducido en un espacio evacuado sobre la muestra previamente desgasificada hasta alcanzar la presión de equilibrio del gas [12]. Este procedimiento es costoso y dura alrededor de 48 horas para materiales porosos como los polímeros de coordinación.

El modelo matemático BET, por las siglas de sus autores Brunaver-Emmet-Teller, es uno de los métodos más utilizados para hallar el área superficial usando los

resultados del procedimiento descrito. Se basa en el cambio de la presión en cierto rango de valores donde se puede hallar un comportamiento lineal. A partir de la pendiente y el intercepto de la ecuación de la recta se halla el volumen de adsorción en una capa unimolecular y por medio de parámetros como el área transversal molecular y el volumen molar se obtiene el área superficial [15].

Debido a que los alcances del método BET no fueron planteados para materiales microporosos, algunos autores han propuesto correcciones para evitar los posibles errores que este cálculo del área superficial podría generar en este tipo de materiales. En el presente proyecto estas modificaciones son tenidas en cuenta en vista de que se presenta microporosidad tanto en el $\text{Cu}_3(\text{BTC})_2$ como en el MOF de ZrBTC [16].

El análisis termogravimétrico por otro lado, es utilizado como medidor de la pérdida de peso de un material que se encuentra sometido a una rampa de calentamiento en una atmósfera controlada. Este análisis permite cuantificar en los materiales la capacidad que tienen estos de adsorber ya que, a mayores pérdidas de peso encontradas antes de la temperatura de descomposición de este, se podría deducir que el material retiene en su estructura diferentes componentes lo cual es una característica fundamental de los materiales adsorbentes [17].

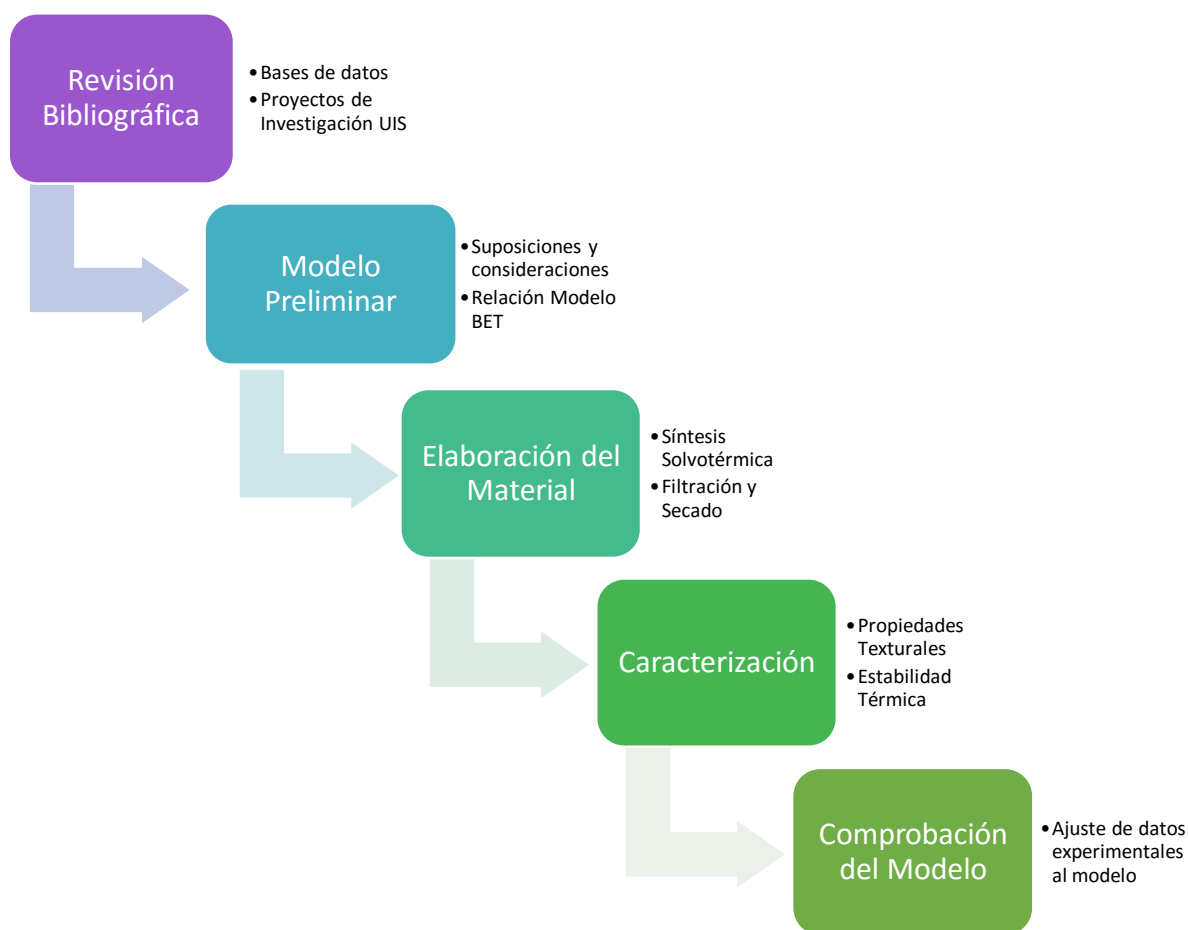
Debido a lo anterior se puede observar que tanto el modelo BET como el análisis termogravimétrico se basan en el fenómeno físico de la adsorción y desorción ocurrida en la superficie porosa, de manera que un punto de encuentro entre estos dos que arroje como resultado el área superficial de los MOFs, facilitaría significativamente el estudio de los polímeros de coordinación como materiales adsorbentes. Con base en esto, el análisis termogravimétrico será la técnica de caracterización implementada para la medición del área superficial en los polímeros de coordinación previamente seleccionados.

De esta forma, se propone un modelo matemático preliminar para determinar el área superficial, con el objetivo de simplificar la medición de esta y ampliar el rango de aplicación del análisis termogravimétrico, siendo esta una técnica que se realiza en un menor tiempo y a un menor costo, a comparación con las isotermas de adsorción-desorción de N₂. Adicionalmente, esta medición preliminar de área superficial puede llevar a que en un material no se realicen estudios costosos para profundizar su análisis si mediante la prueba termogravimétrica los resultados no son los esperados como material adsorbente.

Para esto los materiales (Cu₃(BTC)₂ y ZrBTC) son sintetizados a diferentes condiciones y su caracterización se realiza por medio de las isotermas de adsorción-desorción de N₂ para obtener sus propiedades texturales y el análisis termogravimétrico para la determinación de la pérdida de peso con el incremento de la temperatura. La selección de dos familias de polímeros de coordinación permite plantear un modelo matemático que se adecua a cada una de estas. Según las diferencias estructurales de cada familia, se analizan y comparan los resultados del área superficial arrojados por el análisis termogravimétrico.

1. METODOLOGÍA

En el presente capítulo se explicará la metodología implementada durante el proyecto. Adicionalmente, se describe el procedimiento utilizado para la síntesis de MOF $\text{Cu}_3(\text{BTC})_2$ y ZrBTC y las condiciones empleadas en las técnicas de caracterización del material.



1.1. MODELO PRELIMINAR

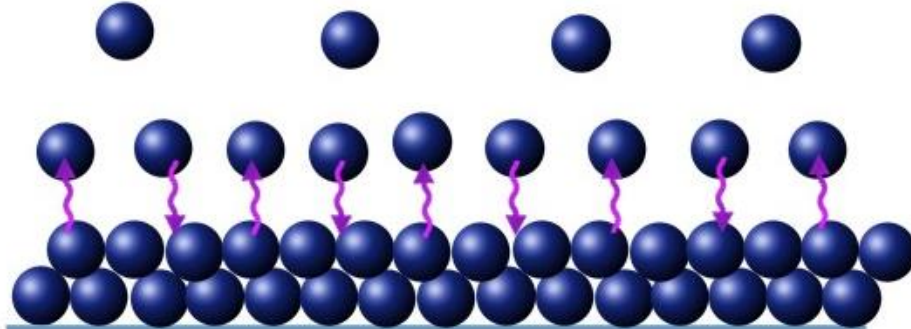
Con el objetivo de realizar una correlación válida para determinar el área superficial del MOF $\text{Cu}_3(\text{BTC})_2$ y ZrBTC mediante el análisis termogravimétrico, se tienen en cuenta ciertos principios y suposiciones aplicados en el fenómeno de la adsorción y desorción ocurrido sobre la superficie sólida del material estudiado. Adicionalmente, se pretende enfocar el modelo al método BET, el cual es uno de los más usados para el estudio del área superficial de los polímeros de coordinación.

Durante el análisis termogravimétrico se lleva a cabo un aumento de temperatura constante la cual genera una pérdida de peso. Se considera que los primeros componentes evaporados del material se encuentran adsorbidos de forma superficial, para luego dar paso a la desorción del solvente que se encuentra atrapado en los poros, llevando a cabo un proceso de desorción capa por capa de éste [18], durante este proceso se da una purga constante del solvente por medio de un flujo de gas de nitrógeno. Se estima que el material se encuentra inicialmente cubierto por un número i de capas donde $S_0, S_1, S_2 \dots S_i$ son las áreas superficiales de cada capa.

Para mantener el equilibrio se consideran que a cierta presión p las superficies vacía S_0 y cubierta S_1 tienen una tasa de condensación y evaporación iguales [15]. Esto se representa mediante la siguiente ecuación:

$$a_1 p S_0 = b_1 S_1 e^{-E_1/RT} \quad (1)$$

Figura 1. Equilibrio de adsorción y desorción entre capas en el material



Las constantes de adsorción y desorción a_1 y b_1 respectivamente y la energía de adsorción E_1 son independientes al número de moléculas adsorbidas presentes en la primera capa. Este equilibrio se mantiene en las capas superiores y a partir de la segunda capa se tiene en cuenta una energía de adsorción E_L equivalente para todas, así como también son equivalentes las constantes de adsorción y desorción en las capas subsecuentes [15].

$$a_2 p S_1 = b_2 S_2 e^{-E_L/RT} \quad (2)$$

$$\frac{b_2}{a_2} = \frac{b_3}{a_3} = \dots = \frac{b_i}{a_i} = g \quad (3)$$

Se asume que la energía de la primera capa es mayor a la de las siguientes y tanto los efectos de tensión superficial del adsorbato como las interacciones ocurridas entre moléculas de una misma capa son insignificantes [16]. Para el presente estudio, se tiene en cuenta que las moléculas que se encuentran atrapadas dentro del material son mayoritariamente de solvente, por lo tanto se considera que cubren la misma área transversal molecular.

Basado en las anteriores suposiciones se aplica la teoría BET, de la cual se determina la capacidad o volumen de adsorción encontrado en una capa

unimolecular (V_m) sobre el material, esto es hallado por medio del cambio de la presión (p) respecto a la presión de saturación (p_0) en cierto rango de valores donde se puede hallar un comportamiento lineal. A partir de la pendiente y el intercepto de la ecuación de la recta se determinan tanto V_m como C la constante positiva que relaciona la energía de adsorción en la primera capa E_1 con la energía E_L de las capas superiores [15].

$$\frac{p/p_0}{V(1 - p/p_0)} = \frac{1}{V_m C} + \frac{C - 1}{V_m C} \frac{p}{p_0} \quad (4)$$

Para encontrar el volumen total adsorbido por cada gramo de material (V), se considera que al finalizar el análisis termogravimétrico las moléculas de solvente atrapadas en la red son de una cantidad despreciable, por lo tanto, se calcula una relación con la cantidad de peso dentro del material teniendo en cuenta los datos presentados en el análisis. La cantidad adsorbida será la diferencia entre la cantidad a cierta temperatura W_t y el valor arrojado por el sólido al final del análisis W_f cuando se supone libre del solvente y se tiene en cuenta la densidad del DMF, ρ_{DMF} , según lo anterior se obtiene la cantidad adsorbida total por gramo de material por medio de la siguiente ecuación:

$$V = \frac{W_t - W_f}{W_f * \rho_{DMF}} \quad (5)$$

La teoría BET establece una correlación lineal mediante la presión, para determinar por medio del análisis termogravimétrico esta presión en función del cambio de la temperatura se tiene en cuenta la teoría de Polanyi para la adsorción, donde se explica la relación de la temperatura T , la presión P y el potencial termodinámico Ψ o energía potencial de las moléculas adsorbidas en cierto volumen [19]. Esta teoría ha sido implementada en diferentes sólidos porosos y su aplicación en el análisis termogravimétrico de MOFs es un enfoque diferente a lo previamente planteado en estudios anteriores [19-21].

$$\Psi = \frac{RT}{M} \ln\left(\frac{p}{p_0}\right) \quad (6)$$

Una de las primeras aproximaciones realizada para la presión de saturación fue el modelo Kirchhoff-Rankin, el cual asume que la fase vapor tiene un comportamiento de gas ideal. Según este modelo se determina el calor de evaporación Q , el cual es un valor constante e independiente de la temperatura, encontrando la pendiente de una recta trazada según la siguiente ecuación [23].

$$\ln(P_0) = -\frac{QM}{RT} + B \quad (7)$$

Con base en el modelo anterior, se plantea una relación para dos temperaturas, una de estas es la temperatura ambiente o del inicio del análisis termogravimétrico T_a y una temperatura variante T . Por medio de la sustracción entre estos dos planteamientos del modelo se encuentra una dependencia teniendo en cuenta que a una temperatura $T=T_a$ se encuentra un valor $P_0=P/f$ [23]. En este punto se supone que al comenzar el análisis termogravimétrico, se da una amplia adsorción de humedad de forma superficial que condiciona el valor inicial de la presión relativa. Adicionalmente, la desorción del solvente se da posterior al aumento de la temperatura. Con base en lo anterior, se tiene en cuenta la humedad relativa f a la cual se encuentra el material para el cálculo de la presión relativa inicial.

$$\ln\left(\frac{P}{P_0}\right) = \frac{QM}{RT} - \left(\frac{QM}{RT_a} - \ln(f)\right) \quad (8)$$

El potencial Ψ se calcula mediante la temperatura variante T a la cual se da el secado del material y depende del calor de evaporación en la siguiente forma [19].

$$\Psi = Q - \frac{Q}{T_a} - \left(\frac{R}{M} \ln(f)\right) \quad (9)$$

Evaluando los parámetros descritos previamente se toma la ecuación (6) y se despeja la relación de presiones P/P_0 en función de la temperatura y el potencial.

$$\frac{P}{P_0} = \exp\left(-\frac{\Psi M}{RT}\right) \quad (10)$$

Dado que experimentalmente la metodología y las condiciones a las cuales se lleva a cabo el análisis termogravimétrico y la adsorción para aplicar el modelo BET presentan variaciones, se plantea un factor de ajuste r el cual busca correlacionar de una forma más exacta estos dos tipos de metodologías y se aplica como una modificación en la ecuación BET. Finalmente proporcionando el modelo preliminar del presente estudio:

$$\frac{p/p_0}{V(1-p/p_0)} = \frac{1}{V_m C} + \frac{C-1}{V_m C} \frac{p}{p_0} * \frac{1}{r} \quad (11)$$

1.2. SÍNTESIS DEL MATERIAL

1.2.1. Reactivos y Materiales. Los reactivos implementados para la síntesis $\text{Cu}_3(\text{BTC})_2$ fueron: dimetilformamida ($\text{C}_3\text{H}_7\text{NO}$ DMF) del proveedor Merck con una pureza del 99%, ácido trimésico (BTC $\text{C}_6\text{H}_3(\text{CO}_2\text{H})_3$) del proveedor Aldrich Chemistry con una pureza del 95%, Nitrato de cobre ($\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 2.5\text{H}_2\text{O}$) del proveedor Baker Analyzed Reagent con una pureza del 98.9% y acetato de sodio (AsNa $\text{C}_2\text{H}_3\text{NaO}_2$) del proveedor Duksan con una pureza de 98.5%.

Para la síntesis del MOF de ZrBTC se utilizaron los mismos reactivos de DMF y BTC implementados para el $\text{Cu}_3(\text{BTC})_2$. Adicionalmente, se usó: Oxidocloruro de Circonio Octahidratado ($\text{Zr}_6\text{O}_4(\text{OH})_4(-\text{CO}_2)_6(\text{HCOO})_6$) del proveedor Merck con una pureza del 100%, Ácido Acético (CH_3COOH) del proveedor Merck con una pureza de 100% y Ácido Clorhídrico (HCl) del proveedor Mallinckrodt con una pureza de 37%.

1.2.2. Síntesis Solvotérmica. El MOF $\text{Cu}_3(\text{BTC})_2$ fue sintetizado utilizando el nitrato de cobre hemipentahidratado (Cu) como conector inorgánico, el ácido trimésico (BTC) como enlazador orgánico y el acetato de sodio (AsNa) como modulador del crecimiento del cristal. La síntesis utilizada para el MOF $\text{Cu}_3(\text{BTC})_2$ fue solvotérmica con una relación molar Cu/BTC de 1.9 ampliamente estudiada en la literatura [24]. El BTC se disolvió en 28 mL de DMF. Luego, el nitrato de cobre y el acetato de sodio fueron diluidos en 14 ml de DMF y se agitó magnéticamente a 200 rpm por 20 minutos. La solución de BTC fue adicionada gota a gota a la solución con el precursor de cobre y al terminar, se agitó por 10 minutos a 250 rpm [24].

La temperatura de síntesis y la relación entre el modulador y el ligando orgánico (AsNa/BTC) fueron variables en el $\text{Cu}_3(\text{BTC})_2$ con el objetivo de asegurar diferentes resultados en la medición del área superficial de los MOFs y así, comprobar el modelo matemático para un rango de mediciones. Se realizaron síntesis a 120 y 80°C con relaciones AsNa/BTC de 0.13, 0.3 y 0.5. Además, se realizó una síntesis con sus correspondientes réplicas sin implementar ninguna cantidad de modulador. Las variables y su rango de implementación fueron escogidas basadas en estudios previos que garantizan la correcta formación estructural del MOF $\text{Cu}_3(\text{BTC})_2$ con diferentes propiedades texturales teniendo diferentes mediciones en su área superficial [24].

El MOF ZrBTC fue sintetizado utilizando la sal de Oxiclورو de zirconio octahidratada como conector inorgánico y el ácido trimésico (BTC) como ligando orgánico. El método de síntesis fue de tipo solvotérmico y se eligieron como moduladores de crecimiento el ácido acético (AA) y el ácido clorhídrico (HCl). En un reactor de 25ml fueron añadidas 0.75mmol de sal de zirconio. Luego, se adicionó la cantidad correspondiente en equivalentes molares del modulador junto con 4ml de DMF y se agitó por 15 minutos. El ligando se disolvió en 4 ml de DMF

y fue añadido gota a gota en la solución. La mezcla fue agitada por 10 minutos y sonicada por 20 minutos. Posteriormente la mezcla fue sellada y llevada al horno por 24 horas a la temperatura de síntesis.

Las condiciones de síntesis que fueron variadas son la temperatura y la concentración o tipo de modulador. De manera que, las temperaturas de síntesis seleccionadas fueron 81, 92, 108, 120 y 135°C. Con concentraciones en equivalentes molares de modulador de ácido acético (AA) o ácido clorhídrico (HCl) como se muestran en la tabla:

Tabla 1. Condiciones de síntesis MOF ZrBTC

Material	Modulador	Modulador [eq]	Temperatura [°C]
ZrBTC	AA	83.5	81
ZrBTC	AA	102	92
ZrBTC	AA	83.5	135
ZrBTC	AA	65	120
ZrBTC	HCl	83.5	108

1.2.3. filtración y Secado. Transcurrido el tiempo de síntesis se filtra al vacío el material resultante para retirar parcialmente las moléculas del solvente DMF que se encuentren en la red. Este procedimiento se lleva a cabo con un papel de filtro franja azul para el $\text{Cu}_3(\text{BTC})_2$ y ZrBTC. Luego se lava con pequeñas cantidades de DMF, metanol y acetona. El material es secado por una hora a 80°C [24].

1.3. CARACTERIZACIÓN

1.3.1. Análisis Termogravimétrico. La estabilidad térmica caracteriza cada tipo de polímero por lo cual este ha sido un análisis que ha adquirido gran importancia a través de los años. Mediante este se observa la relación entre la pérdida de masa de cierta muestra con la temperatura, según esto se puede estudiar los procesos físicos como la evaporación o procesos químicos como la degradación térmica que hacen al material desprenderse de componentes volátiles [17].

El estudio de la pérdida de masa de la muestra respecto a su temperatura fue llevado a cabo en el equipo analizador termogravimétrico TA2050. Se realizó dentro de un rango de temperaturas iniciando aproximadamente a 27°C hasta los 150°C , antes de darse la degradación del material, con un flujo de nitrógeno de 50ml/min.

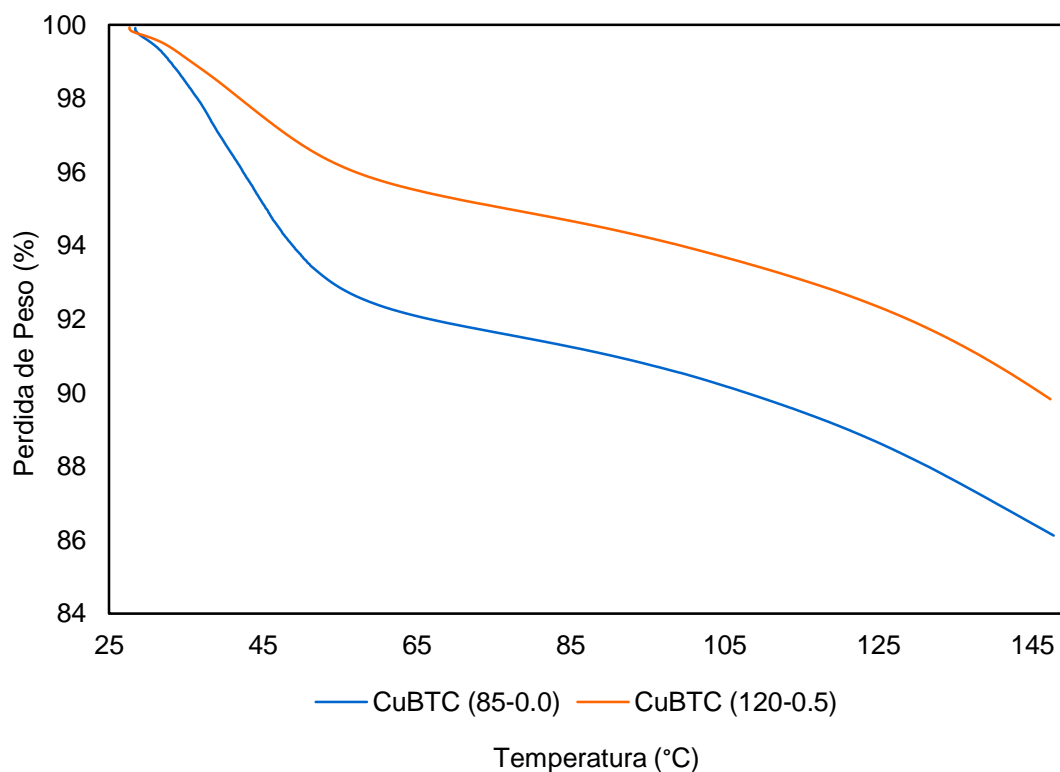
1.3.2. Análisis del área superficial, volumen y distribución del tamaño de poro. El análisis del área superficial se realiza mediante adsorción y desorción gaseosa en una superficie sólida. El procedimiento se realiza mediante el equipo 3 FLEX de micromeritics en el cual se determinaron las isothermas de N_2 a 77K. La muestra fue previamente desgasificada a una temperatura de 110°C por horas 12 horas.

2. RESULTADOS Y ANÁLISIS

2.1. CARACTERIZACIÓN

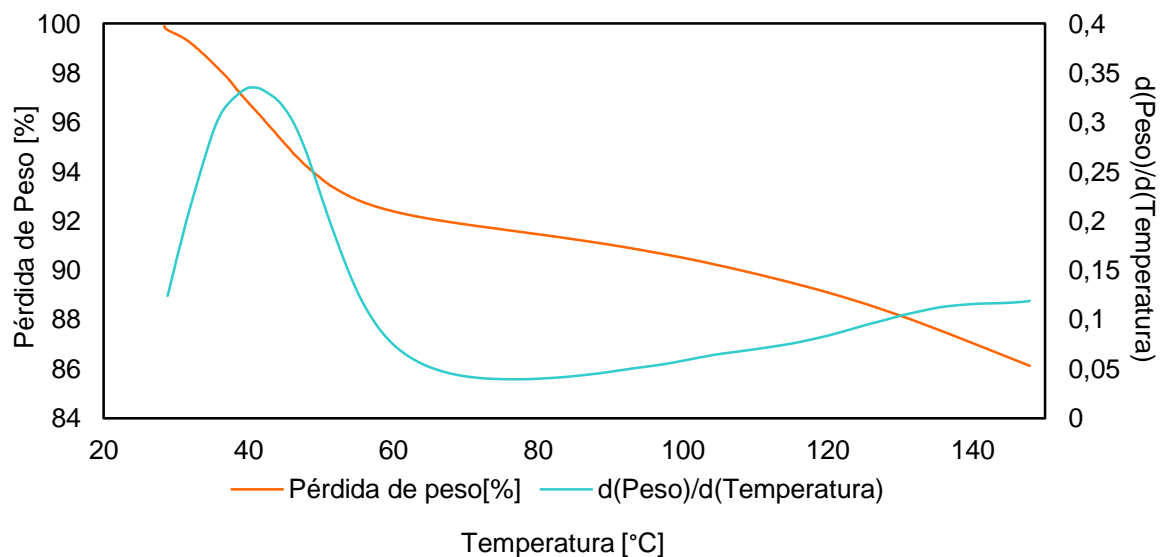
2.1.1. Análisis Termogravimétrico. El material sintetizado presentó el mismo tipo de curva en el análisis de su estabilidad térmica en todas las muestras sintetizadas. Se observan resultados con diferentes porcentajes de pérdida de peso según sus condiciones de síntesis respecto al aumento de la temperatura, como se muestra en la figura para dos materiales $\text{Cu}_3(\text{BTC})_2$ sintetizados a 85°C y 120°C con diferentes cantidades de modulador teniendo una relación de AsNa/BTC de 0 y 0.5.

Figura 2. Comportamiento del material según la variación de la temperatura a diferentes condiciones de síntesis



Se puede apreciar que en el inicio del análisis se genera una caída más pronunciada del peso en el material, este comportamiento se observa más detalladamente en la derivada de la curva respecto a la temperatura. Como se describió anteriormente en el modelo preliminar se asume primero una pérdida de solventes adsorbidos superficialmente en el material que da lugar a la posterior desorción capa por capa del solvente de síntesis DMF. Este proceso se ubica posterior al domo que describe la derivada de la pérdida de peso respecto a la temperatura [25].

Figura 3. Variación de la pérdida de peso CuBTC (85-0.0) y su derivada respecto a la Temperatura



Según la figura, se identifica el rango aproximado de valores de temperatura (70-150°C) en los cuales debe ser aplicado el modelo, con el objetivo de establecer una desorción del solvente capa por capa como fue previamente considerado para el diseño del modelo preliminar.

2.1.2. Análisis del área superficial, volumen y distribución del tamaño de poro. El área superficial del material fue determinada con la modificación del método BET para un mejor ajuste del material microporoso, donde el intercepto C es una constante positiva y se aplica el modelo dentro de un rango de bajas presiones relativas. El método para la medición del volumen de poro, se basa en técnicas microscópicas basadas en mecánica estadística, donde se supone un perfil de densidad de la fase adsorbida en función del tamaño de los poros [24]. Una muestra de la isoterma de adsorción-desorción de N₂ de la cual se obtienen las propiedades texturales se muestran en el ANEXO A en este también se muestran las distribuciones de poro de los materiales. Luego, los resultados obtenidos son tabulados

Tabla 2. Resultados del área superficial, volumen y distribución del tamaño del poro para el material CuBTC

MATERIAL TEMPERATURA- ASNA/BTC	ÁREA SUPERFICIAL [m²/g]	ÁREA MICROPOROSA [m²/g]	DIÁMETRO DE PORO [nm]	VOLUMEN DE PORO [cm³/g]
CuBTC (85-0.0)	817.0845	756.3273	0.6436	0.3139
CuBTC (85-0.13)	782.4346	706.0175	0.6458	0.3018
CuBTC (85-0.3)	747.5525	660.8073	0.6497	0.2879
CuBTC (120-0.13)	740.2462	709.1865	0.6399	0.2802
CuBTC (120-0.0)	705.4547	681.5058	0.6394	0.2685
CuBTC (120-0.3)	682.6768	606.2651	0.6508	0.2635
CuBTC (120-0.5)	582.3381	514.8027	0.6424	0.2248

Tabla 3. Resultados del área superficial, volumen y distribución del tamaño del poro para el material ZrBTC

MATERIAL MODULADOR-[MODULADOR]-TEMPERATURA	ÁREA SUPERFICIAL [m ² /g]	ÁREA MICROPOROSA [m ² /g]	DIÁMETRO DE PORO [nm]	VOLUMEN DE PORO [cm ³ /g]
ZrBTC-AA-83.5-81	562.7168	439.1686	0.9127	0.2103
ZrBTC-AA-102-92	547.5843	331.1682	0.9504	0.2107
ZrBTC-AA-83.5-135	513.1454	362.1215	0.8915	0.1997
ZrBTC-AA-65-120	478.714	341.9252	0.9266	0.1804
ZrBTC-HCl-83.5-108	107.0057	96.8779	0.775	0.0420

2.2. COMPROBACIÓN DEL MODELO

El modelo previamente propuesto fue implementado utilizando los resultados de la pérdida de peso del material y el aumento de la temperatura, proporcionados por el análisis termogravimétrico. A continuación, se muestran los pasos para establecer el modelo matemático y su comprobación para cada familia de polímeros de coordinación de cobre y zirconio de forma individual.

Inicialmente se determinan los factores constantes que se deben tener en cuenta para determinar el área superficial de un material a partir de la capacidad de la monocapa V_m . Entre estos se encuentran el volumen molar v_m y el área transversal de la molécula de DMF a_m , calculados según el ANEXO B.

Dentro de las especificaciones necesarias para el modelo preliminar, se considera el valor de la relación de presiones en el inicio de la prueba según la humedad relativa encontrada en el laboratorio (69%) medida con el instrumento Extech 42280. Dado que la desorción del solvente se da posterior al incremento de la temperatura, se supone una amplia adsorción de humedad de forma superficial en el material que condiciona el valor inicial de la presión relativa. Adicionalmente, se tiene en cuenta la densidad del solvente como vapor debido a que este se

encuentra en este estado en el momento de la desorción. Los datos requeridos inicialmente se encuentran tabulados de la siguiente forma:

Tabla 4. Valores constantes considerados en el modelo

Constante	Símbolo	Valor
Área transversal molecular	a_m	2.779E-19 m ²
Volumen molecular	v_m	7.742E-05 m ³ /mol
Factor de empaquetamiento	F	1.091 [26]
Número de Avogadro	Na	6.022E+23
Densidad del solvente	ρ_{DMF}	3024 g/m ³ [27]

Teniendo en cuenta un total de 7 síntesis realizadas para el MOF de tipo Cu₃(BTC)₂ con sus correspondientes variantes de temperatura y modulador; se escogieron 5 resultados de esta familia con los cuales se plantearía el modelo para una posterior implementación en los dos análisis termogravimétricos faltantes.

Se procede a calcular el calor de evaporación Q del material usando la presión de saturación determinada por el método de Antoine y la temperatura presentada en los resultados del TGA. Según este valor se calcula el potencial termodinámico Ψ y se obtiene la presión relativa para cada una de las temperaturas reportadas. Luego, por medio de los valores de la pérdida de peso del material obtenemos la cantidad total adsorbida V para cada temperatura. Con los valores de presión relativa y la cantidad adsorbida se presenta la función BET (F_{BET}) como una línea recta en el rango de valores previamente identificados para la desorción capa por capa de solvente. El procedimiento se encuentra detallado en el ANEXO C.

Para establecer el modelo se tuvo en cuenta el área superficial reportada para cada material, luego se realiza el cálculo del valor del factor de correlación r y la

constante C mediante el modelo de Levenberg Maquardt mostrado en el ANEXO D y aplicado por el programa OriginPro 2016. Se observa en la tabla 5 el porcentaje de pérdida de peso total X y el área superficial donde se aprecia que a mayor área superficial se obtendrá en el material una mayor pérdida de peso, con base en estos resultados se deduce que el material tendrá una mayor capacidad de adsorción en relación a estos dos factores.

Tabla 5. Relación del área superficial y la pérdida de peso total del material CuBTC

Material	Síntesis	Área Superficial [m ² /g]	Pérdida Peso [%]	r
CuBTC	85-0,0	817.0845	13.8889	1.37E+11
CuBTC	85-0,13	782.4346	12.9988	1.81E+11
CuBTC	120-0,13	740.2462	12.1679	1.29E+11
CuBTC	120-0,0	705.4547	11.7007	2.03E+11
CuBTC	120-0,5	582.3381	10.2575	2.08E+11

Según los resultados se determinó una relación lineal entre los porcentajes de pérdidas de peso totales de cada material X y el factor de ajuste r para la familia de polímeros de coordinación de tipo CuBTC.

$$r = 3.91875E11 - 1.80366E + 10 * X \quad (12)$$

A partir de esta relación se inicia la comprobación del modelo en los casos escogidos para la aplicación de este. El factor de ajuste r es estimado teniendo en cuenta la pérdida de peso total que tuvo el material en el análisis termogravimétrico hasta los 150°C. Se utiliza el método de Levenberg Marquardt mediante el programa OriginPro 2016, para realizar los cálculos del área superficial. Al método se ingresan los valores constantes, la presión relativa P/P₀ y F_{BET} calculados según ANEXO B y ANEXO C. Adicionalmente, se ingresa la ecuación deducida en el modelo preliminar de la siguiente forma:

$$F_{BET} = \frac{1}{V_m C} + \frac{C-1}{V_m C} \frac{p}{p_0} * \frac{1}{r} \quad (13)$$

Donde

$$V_m = \frac{Ssa \times v_m}{N_A a_m} \quad (14)$$

Los resultados del modelo Levenberg Marquardt determinan el valor del área superficial Ssa y su comparación con las mediciones del área superficial hallada por el modelo BET se encuentran en la siguiente tabla

Tabla 6. Resultados del área superficial [m²/g] calculada por el modelo para MOF CuBTC

Material	Pérdida de peso [%]	Factor de Ajuste r	Área Superficial BET [m ² /g]	Área Superficial del modelo [m ² /g]	Error [%]
CuBTC (85-0.3)	12.8293	1.44E+11	747.5525	635.4791	15%
CuBTC (120-0.3)	11.7419	1.77E+11	682.6768	625.64	8%

Con base en los resultados mostrados se puede comprobar que el diseño del modelo obtiene estimaciones cercanas del área superficial a las especificadas por el modelo BET. Luego, la relación del factor de ajuste r con la pérdida de peso obtenida en el material permite generar un acercamiento de los datos experimentales al modelo propuesto lo cual da como resultado medidas de área superficial cercanas al valor esperado. El ajuste entre los resultados experimentales y el modelo proporcionan una regresión de R²= 0.9999 mostrados por el método de Levenberg Maquardt.

Para los resultados proporcionados por el MOF de ZrBTC se eligen 4 resultados del análisis termogravimétrico y sus correspondientes áreas superficiales

encontradas por el modelo BET. El procedimiento implementado para la familia de polímeros de coordinación CuBTC se repite en los MOFs de ZrBTC y los resultados se muestran a continuación

Tabla 7 . Relación del área superficial y la pérdida de peso total del material ZrBTC

Material	Síntesis	Área Superficial [m ² /g]	Pérdida Peso [%]	Factor de Ajuste r
ZrBTC	AA-83.5-81	562.7168	22.2664	2.26E+11
ZrBTC	AA-102-92	547.5843	21.8972	2.84E+11
ZrBTC	AA-65-120	478.714	21.6001	3.53E+11
ZrBTC	HCl-83.5-108	107.0057	14.2322	1.22E+12

Se comprueba que el comportamiento de la familia de polímeros de coordinación ZrBTC es similar al encontrado en el MOF CuBTC, donde es mayor el área superficial determinada cuando el polímero pierde una mayor cantidad de peso. Como se observa en la tabla se estimaron los valores del factor de ajuste r mediante el método de Levenberg Marquardt. Posteriormente, se realiza una correlación lineal de la pérdida de peso X y el factor de ajuste

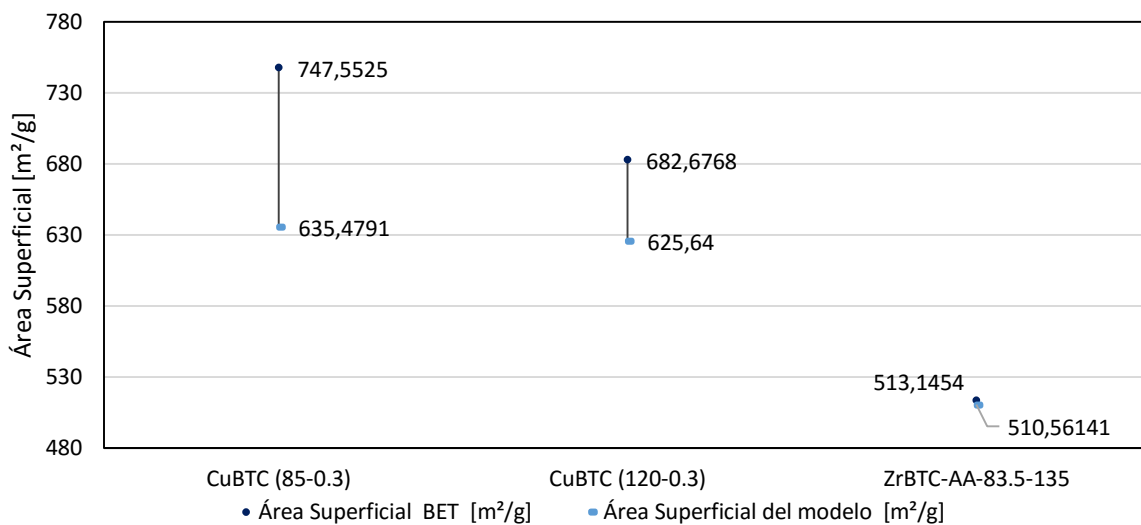
$$r = 2.96E + 12 - 1.22E + 11 * X \quad (15)$$

Teniendo en cuenta las pérdidas de peso promedio del material, se realiza el cálculo del factor de ajuste r. Mediante el método de Levenberg Marquardt se determina el área superficial del MOF en el cual se va implementar el modelo.

Tabla 8. Resultados del área superficial [m²/g] calculadas por el modelo para MOF ZrBTC

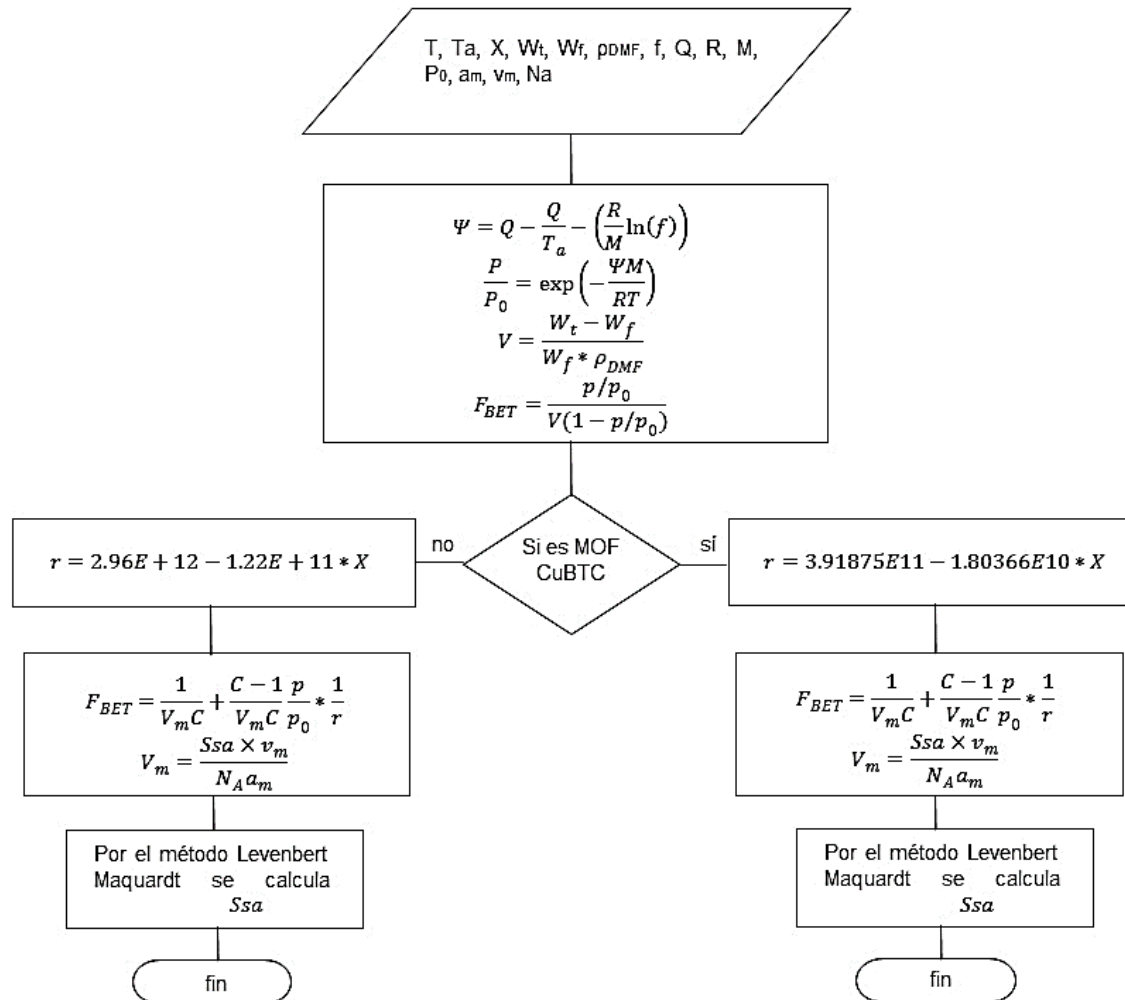
Material	Pérdida de peso [%]	Factor de Ajuste r	Área Superficial BET [m ² /g]	Área Superficial del modelo [m ² /g]	Error [%]
ZrBTC (AA-83.5-135)	20.5694	4.52E+11	513.1454	510.56141	1%

Figura 4. Resultados del área superficial [m^2/g] calculada por el modelo matemático aplicado a redes organometálicas



El algoritmo final del modelo matemático implementado donde se muestra sus principales pasos se muestra en la siguiente figura:

Figura 5. Algoritmo del Modelo Matemático



3. CONCLUSIONES

Se planteó un modelo matemático para la medición del área superficial mediante los resultados del análisis termogravimétrico, este fue implementado en dos tipos de redes organometálicas y se obtuvieron valores de área superficial cercanas a las calculadas por el modelo BET según las isothermas de adsorción-desorción de N₂ con errores menores al 15%.

La capacidad de adsorción de las redes organometálicas, es directamente proporcional a la pérdida de peso determinada por el análisis termogravimétrico y el área superficial del material.

La teoría de adsorción de Polanyi implementada en el modelo matemático, arrojó resultados satisfactorios que se ajustan a los valores experimentales encontrados en el modelo BET.

En la familia del MOF ZrBTC el área superficial calculada por el modelo matemático se ajusta de forma más precisa que en la familia del MOF CuBTC, al obtener resultados más cercanos al valor especificado por el modelo BET con un error del 1%.

4. RECOMENDACIONES

Se recomienda ampliar el rango de implementación del modelo matemático a otras familias de polímeros de coordinación, con distintos tipos de unidades estructurales y/o ligandos orgánicos.

Estudiar la determinación de diferentes propiedades texturales, como el volumen o diámetro de poro, con base en los resultados arrojados por el modelo matemático a diferentes familias de MOFs.

Analizar el comportamiento del modelo matemático y realizar los ajustes correspondientes, considerando el uso de diferentes solventes para la síntesis.

REFERENCIAS

- [1] ZONG-QUN, L, et al. Ultrasonic synthesis of the microporous metal-organic framework CuBTC at ambient temperature and pressure: An efficient and environmentally friendly method. *Materials letters*. 2008 pp. 78-80.
- [2] BATTEN, S. R , et. Terminology of metal–organic frameworks and coordination polymers (IUPAC Recommendations 2013). *Pure and Applied Chemistry*. 2013. vol. 85, nro 8, pp. 1715–1724.
- [3] JACOBY, M. Heading to Market with MOFS. *Chemical & Engineering News*. 2008. vol. 86, nro 34, pp. 13-16.
- [4] LOERA-SERNA, S, et al. Electrochemical behavior of CuBTC metal-organic framework: The effect of the method of synthesis. *Journal of Alloys and Compounds*. 2012. vol. 540. pp. 113-120.
- [5] AUTIE CASTRO, G, et al. Cu-BTC and Fe-BTC metal-organic frameworks: Role of the materials structural features on their performance for volatile hydrocarbons separation. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*. 2015. Vol. 481. pp. 351-357.
- [6] AL-JANABI, N. Mapping the Cu-BTC metal-organic framework (HKUST-1) stability envelope in the presence of water vapour for CO₂ adsorption from flue

gases. *Chemical Engineering Journal*. 2015. Vol. 281. pp. 669-677.

- [7] LV, Xiu-Liang, et al. A high surface area Zr(IV)-based metal–organic framework showing stepwise gas adsorption and selective dye uptake. *Journal of Solid State Chemistry*. 2015. vol. 223. pp. 104-108.
- [8] LI, Zong-Qun. Li, et al. Facile synthesis of metal-organic framework MOF-808 for arsenic removal. *Materials Letters*. 2015. vol. 160, pp. 412-414.
- [9] DE VOORDE, Ben Van, et al. Improving the mechanical stability of zirconium based metal–organic frameworks by incorporation of acidic modulators. *Journal of Materials Chemistry A*. 2015. vol. 3. p. 1737–1742.
- [10] XIA, Liangzhi y WANG, Fengling. Prediction of hydrogen storage properties of Zr-based MOFs. *Inorganica Chimica Acta*. 2016. vol. 444. p. 186–192.
- [11] BAI, Yan, et al. Zr-based metal–organic frameworks: design, synthesis, structure, and applications. *Chemical Society Reviews*. 2015.
- [12] NADERI, Majid. Surface Area: Brunauer-Emmet-Teller (BET). En: TARLETON, Steve. *Progress in Filtration and Separation*. Loughborough: ELSEVIER, 2015, pp. 585-607. ISBN: 978-0-12-384746-1

- [13] SEOANE, Beatriz, et al. Multi-scale crystal engineering of metal organic frameworks. *Coordination Chemistry Reviews*. 2016. vol. 307. pp. 147-187.
- [14] MILLANGE, Franck, et al. Time-Resolved In Situ Diffraction Study of the Solvothermal Crystallization of Some Prototypical Metal–Organic Frameworks. *Angewandte Chemie*. 2009. vol. 49, nro 4. p. 763–766.
- [15] BRUNAUER, Stephen; EMMETT, P.H y TELLER, Edward. Adsorption of Gases in Multimolecular Layers. *Journal of the American Chemical Society*. 1938. vol. 60. pp. 309-319.
- [16] ROUQUEROL, J; LLEWELLYN, P y ROUQUEROL, F. Is the BET equation applicable to microporous adsorbents?. *Studies in Surface Science and Catalysis*. vol. 160, pp. 49-56, 2007.
- [17] PRICE, Dunca M; HOURSTON, Douglas J.; DUMON, Fabrice. Thermogravimetry of Polimers En: MEYERS, R.A. *Encyclopedia of analytical Chemistry*, Chichester, John Wiley & Sons Ltda, 2000. pp. 8094-8105.
- [18] ARAUJO, A.S. y JARONIEC, M. Determination of the surface area and mesopore volume for lanthanide-incorporated MCM-41 materials by using high resolution thermogravimetry. *Thermochimica Acta*. 2000. vol. 345. pp. 173-177.

- [19] SMAGIN, A.V. Thermogravimetry Determination of Specific Surface Area for Soil Colloids. *Colloid Journal*. 2016. vol. 78. nro 3, pp. 391-396.
- [20] MANES, Milton y . HOFER, L. J. E. Application of the Polanyi adsorption potential theory to adsorption from solution on activated carbon. *The Journal of Physical Chemistry*. 1969. vol. 73. nro 3. pp. 584–590.
- [21] WOOD, G. Affinity coefficients of the Polanyi/Dubinin adsorption isotherm equations: A review with compilations and correlations. *Carbon*. 2001. vol. 39. nro 3. pp. 343–356.
- [22] GINOUX, J. L. ; LANG, J. y BONNETAIN, L. Analytical Method Applying Polanyi's Theory to Adsorption on Synthetic Zeolites. *Molecular Sieves*, Washington, W. M. Meier and J. B. Uytterhoeven, 1973, pp. 382-391.
- [23] SMAGIN, A.V. Fundamental Dependence Relative Humidity of Temperature and its Usability in the Thermodynamics of Soil Water. *Экологический Вестник Северного Кавказа*. 2015. vol. 11. nro 3. pp. 48-56.
- [24] G. A. Granados Zarta, Síntesis y evaluación de adsorbentes organometálicos-MOFs para la captura y almacenamiento de CO₂, Bucaramanga, 2015.
- [25] PAN, A. ; JARONIEC, M. y KLINIK, J. Thermogravimetric evaluation of the specific surface area and total porosity of microporous carbons. *Carbon*. 1996.

vol. 34. nro 9. pp. 1109-1113.

[26] Livingston, H. K. Cross-Sectional Areas of Molecules Adsorbed on Solid Surfaces. *Journal of the American Chemical Society*. 1944. vol. 66. nro 4. pp. 569–573.

[27] Chemical Industry Association, VNCI, the Netherlands. Chemical Safety Sheets. *Springer Science & Business Media*. 1991.

[28] O'CONNOR, Jose Luis. Técnicas de cálculo para sistemas de ecuaciones, programación lineal y programación entera. 2ª Ed. Reverte, 1997. 964 p. ISBN: 8429126066

BIBLIOGRAFIA

ARAUJO, A.S. y JARONIEC, M. Determination of the surface area and mesopore volume for lanthanide-incorporated MCM-41 materials by using high resolution thermogravimetry. *Thermochimica Acta*. 2000. vol. 345. pp. 173-177.

AUTIE CASTRO, G, et al. Cu-BTC and Fe-BTC metal-organic frameworks: Role of the materials structural features on their performance for volatile hydrocarbons separation. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*. 2015. Vol. 481. pp. 351-357.

BRUNAUER, Stephen; EMMETT, P.H y TELLER, Edward. Adsorption of Gases in Multimolecular Layers. *Journal of the American Chemical Society*. 1938. vol. 60. pp. 309-319.

O'CONNOR, Jose Luis. Técnicas de cálculo para sistemas de ecuaciones, programación lineal y programación entera. 2ª Ed. Reverte, 1997. 964 p. ISBN: 8429126066

SMAGIN, A.V. Fundamental Dependence Relative Humidity of Temperature and its Usability in the Thermodynamics of Soil Water. *Экологический Вестник Северного Кавказа*. 2015. vol. 11. nro 3. pp. 48-56.

SMAGIN, A.V. Thermogravimetry Determination of Specific Surface Area for Soil Colloids. *Colloid Journal*. 2016. vol. 78. nro 3, pp. 391-396.

ANEXOS

ANEXO A. RESULTADOS ADSORCIÓN-DESORCIÓN DE N₂

Figura 6. Isotherma de Adsorción-desorción de nitrógeno para el MOF CuBTC (85-0.0)

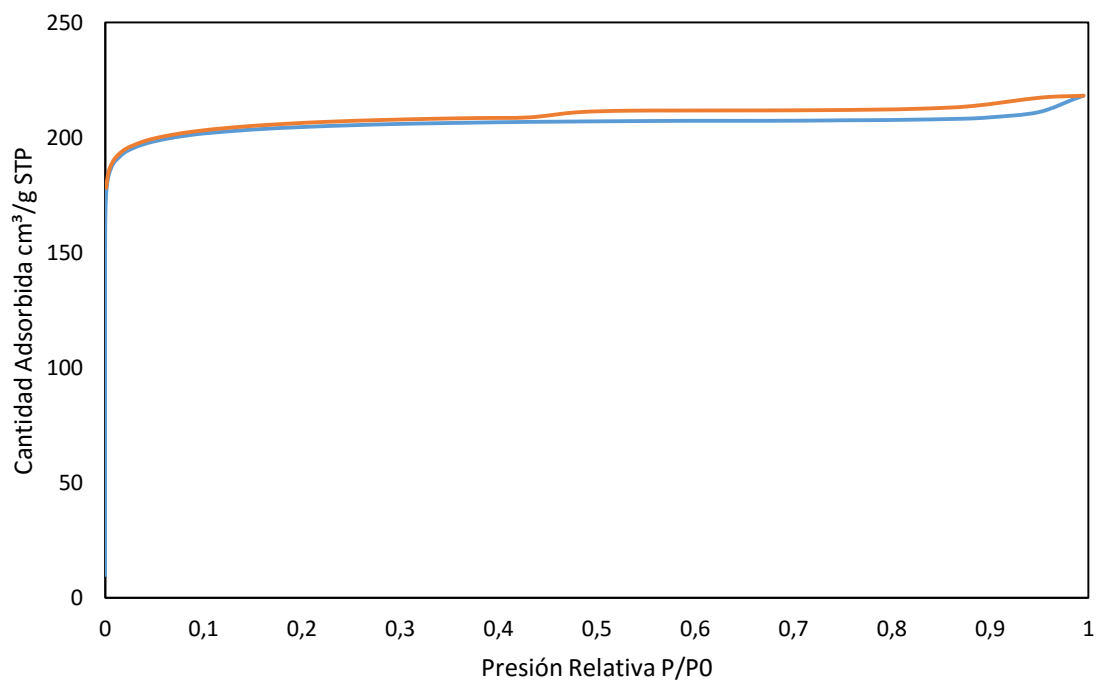


Figura 7. Distribución del Tamaño de poro para MOF CuBTC (85-0.0)

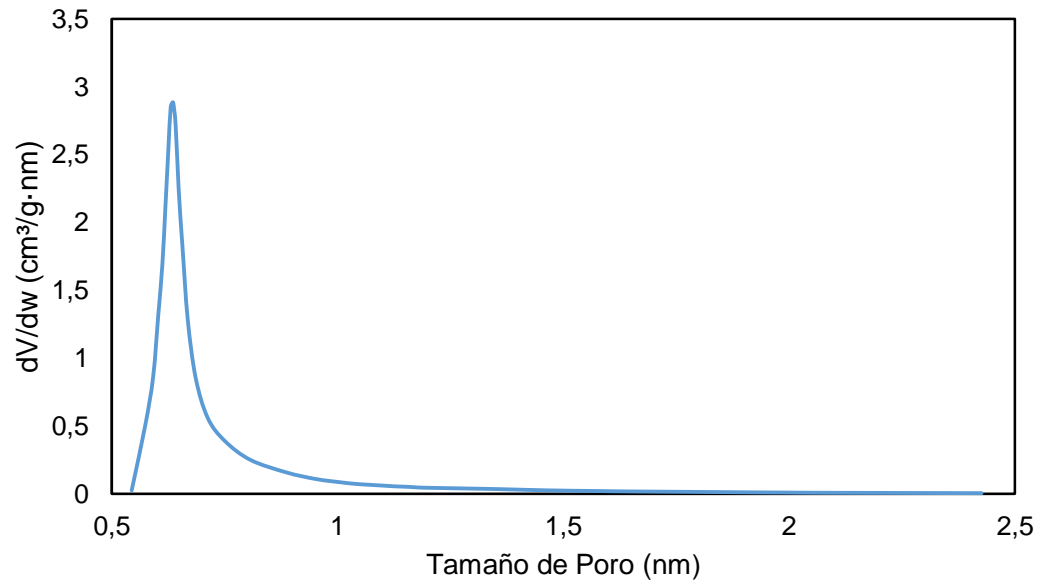
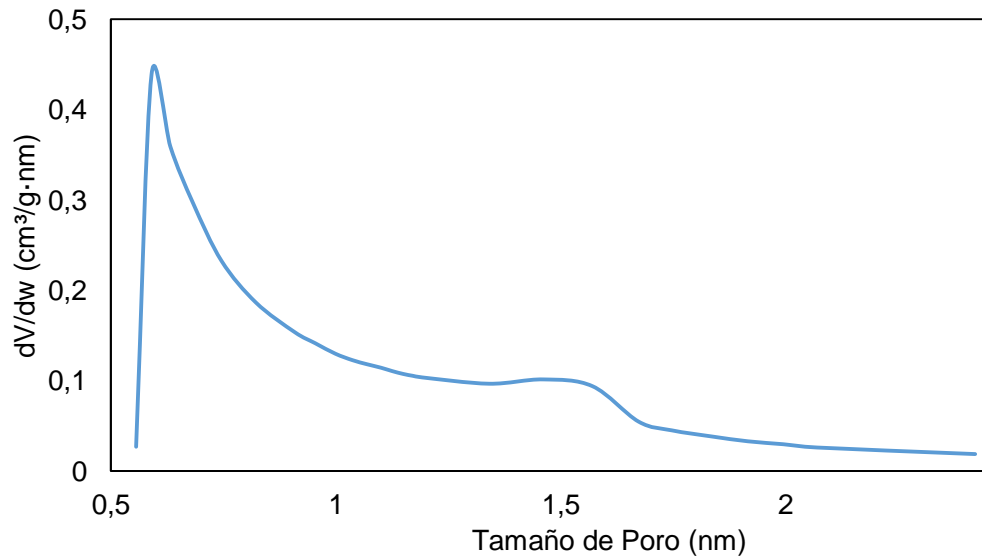


Figura 8. Distribución del Tamaño de Poro (nm) para MOF ZrBTC (AA-83.5-135)



ANEXO B. CÁLCULO DE PARÁMETROS

Por medio de la linealización mostrada para un rango de presiones relativas bajas P/P_0 , el modelo BET indica la capacidad de la monocapa V_m y la constante C según los cálculos de la pendiente y el intercepto de la recta. A partir de la capacidad de monocapa se determina el área superficial S_{sa} , teniendo en cuenta el número de Avogadro N_A , el área transversal a_m y el volumen molar del solvente v_m .

$$S_{sa} = \frac{V_m N_A a_m}{v_m} \quad (16)$$

El área transversal molecular y el volumen molar son calculados conociendo el factor de empaquetamiento de las moléculas F el cual indica la cercanía a la que se encuentran las moléculas de solvente, según esto se escoge un factor de 1.091 tal como es implementado en el método BET, donde las moléculas se supone que se encuentran lo más cercanas posible [26], el peso molecular M (73.09 g/mol) y la densidad de la molécula como líquido ρ (944 Kg/m³) [27] ya que en los microporos la monocapa de DMF se encuentra en este estado.

$$a_m = F * \left(\frac{M}{N_A \rho}\right)^{2/3} \quad (17)$$

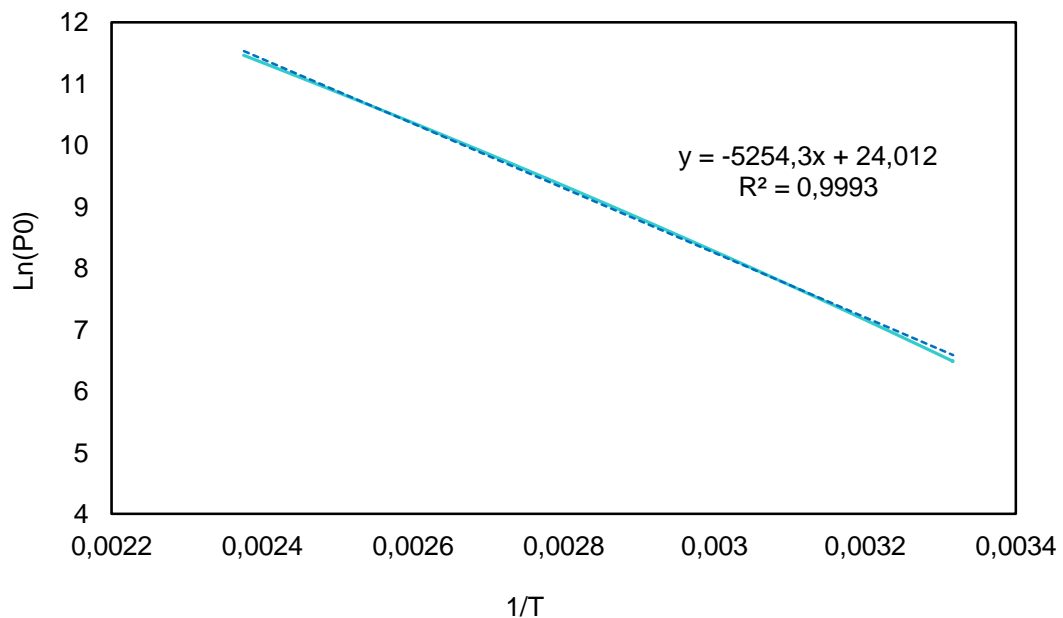
$$v_m = \frac{M}{\rho} \quad (18)$$

ANEXO C. IMPLEMENTACIÓN DEL MODELO MATEMÁTICO

A continuación, se lleva a cabo un ejemplo en representación al tratamiento que se realizó con todos los datos arrojados por el TGA en los MOFs seleccionados para determinar el modelo. En este caso se explicará la serie de pasos aplicados al MOF CuBTC (85-0.0).

Inicialmente se realiza el cálculo del calor de evaporación Q el cual se determina por medio de la ecuación (7). Al graficar el logaritmo natural de la presión de saturación $\ln(P_0)$ en función del inverso de la temperatura $1/T$, se encuentra una línea recta de la forma $y=mx+b$ como se observa en la figura.

Figura 9. Recta del logaritmo de la presión de saturación y el inverso de la temperatura



Por medio de la pendiente de la recta se encuentra el valor del calor de evaporación Q teniendo en cuenta la constante de los gases R ($8.314472 \text{ m}^3\text{Pa/K}\cdot\text{mol}$) como se muestra en la siguiente ecuación

$$Q = \frac{m * R}{M} \quad (19)$$

El valor calculado fue 601 J/g y será constante para todo el análisis termogravimétrico lo cual es establecido como una suposición previa en el modelo preliminar. Mediante este valor se determina el potencial termodinámico Ψ , luego, se tiene en cuenta la temperatura al inicio del análisis T_a (29.73°C) y el valor de la humedad relativa reportado en el laboratorio f (69%). De esta forma se calcula el potencial termodinámico según la ecuación (9)

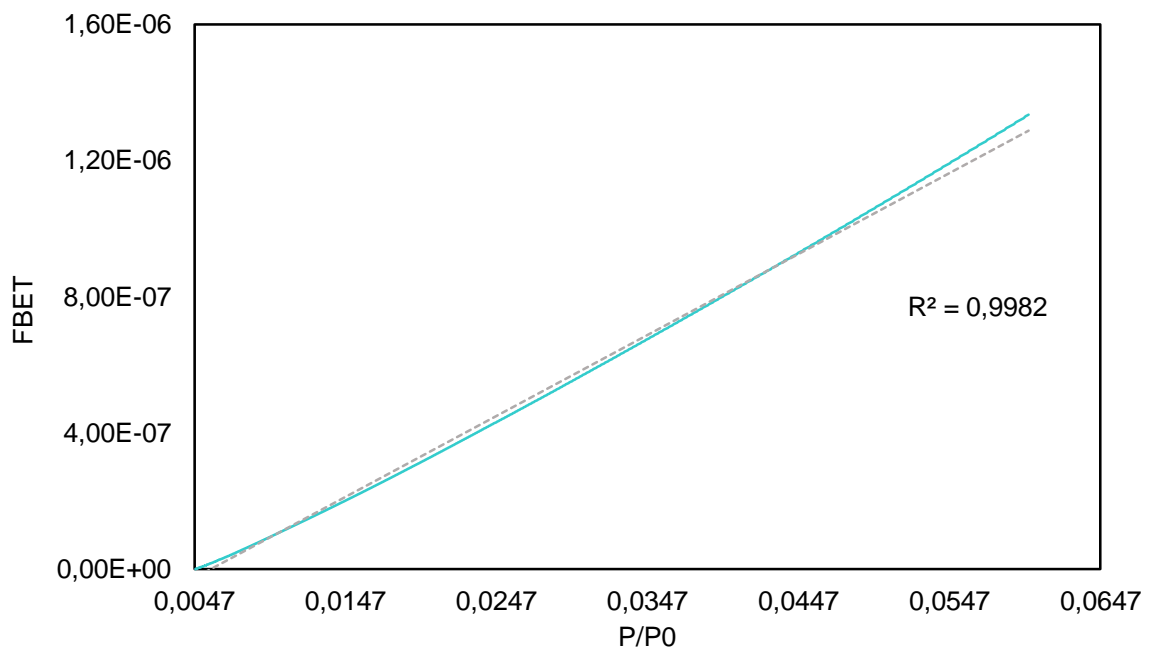
Este valor del potencial se reemplaza en la ecuación (10) y se encuentran las presiones relativas P/P_0 para cada una de las temperaturas. Luego, la ecuación del modelo preliminar planteado se ajusta a una línea recta en la cual se considera $F_{\text{BET}}=mx+b$, donde $x=P/P_0$.

$$F_{\text{BET}} = \frac{p/p_0}{V(1 - p/p_0)} \quad (20)$$

La cantidad total adsorbida V se calcula a partir del peso del material sin solvente W_f , es decir, al finalizar el análisis termogravimétrico a 150°C , para el CuBTC (85-0.0) se reporta un valor de 8.63 mg . De esta forma, tanto el peso medido para cada una de las temperaturas W_t como la densidad de las moléculas de DMF 3024 g/m^3 , determinan la cantidad de solvente encontrada por gramo de material según la ecuación (5). Teniendo esta cantidad adsorbida V es posible determinar mediante los datos experimentales F_{BET} .

La selección del rango en el cual el modelo preliminar es lineal se considera según la derivada del peso respecto a la temperatura, donde se observa la desorción capa por capa. Adicionalmente, se encuentra que las presiones relativas en las cuales se lleva a cabo la medición del área superficial con el modelo BET coinciden aproximadamente en el mismo rango, por esta razón, para los distintos materiales sintetizados se toma regularmente un rango de presiones relativas que parten de un valor P/P_0 de 0.06 hasta el valor encontrado al final del análisis termogravimétrico. El rango elegido para el MOF CuBTC (85-0.0) fue $[0.0047 < P/P_0 < 0.06]$.

Figura 10. Función del modelo propuesto mediante datos experimentales del análisis termogravimétrico



Como se observa en la figura a partir de los resultados del análisis termogravimétrico se encuentra el modelo lineal con factor de regresión 0.998 a partir del cual se especifica el área superficial. Se procede a calcular los valores

del factor de ajuste r mediante el modelo levenberg marquardt. Para esto, se ingresan los valores constantes estimados previamente para el MOF CuBTC (85-0.0) como el área transversal a_m y el volumen molar v_m . Adicionalmente, se ingresa en el método el área superficial calculado por el modelo BET. El método de levenberg marquardt permite estimar el factor de ajuste r en $1.44E+11$ y la constante C del modelo $4.91939E+20$. La ecuación arrojada por el modelo matemático para este material es

$$F_{BET} = \frac{1}{V_m C} + \frac{C - 1}{V_m C} \frac{p}{p_0} * \frac{1}{1.44E + 11}$$

ANEXO D. MÉTODO LEVENBERG MAQUARDT

El algoritmo de Levenberg Maquardt es un método iterativo, su función es localizar el mínimo de una función multivariable expresada como la suma de cuadrados. Este método surgió para evitar las dificultades que el método de Gauss-Newton experimenta. El método de Gauss-Newton se muestra a continuación [28]:

El primer paso consiste en definir el valor inicial x_0

$$x_k \leftarrow x_0 \text{ cuando } k = 1$$

Luego, se determina

$$\min_{x \in R} \|r(x_k) + J(x_k)(x - x_k)\|_2$$

Por último se toma la decisión según la tolerancia establecida, si

$$x - x_k < Tol$$

El método termina ya que el problema está resuelto, si no entonces se lleva a una próxima iteración donde

$$k = k + 1; x_k = x$$

Este método se basa en la resolución de una sucesión de aproximaciones lineales de $r(x)$. Cada uno de los subproblemas encontrados en el paso 1 es un problema lineal de mínimos cuadrados de tipo

$$\underset{x \in R^n}{\text{minimizar}} \|Ax - b\|_2$$

Luego, la solución de estos subproblemas si el rango de la matriz jacobiana $J(x_k)$ es de rango completo es

$$p_k = x - x_k = -(J(x_k)^T J(x_k))^{-1} J(x_k)^T r(x_k)$$

El problema surge cuando a lo largo del proceso iterativo, en algún punto, la matriz Jacobiana no tiene rango completo. Para evitar esta dificultad, en el método de Levenberg Maquardt se sugiere calcular $p_k = x - x_k$ mediante la resolución del subproblema

$$\underset{p_k \in R^n}{\text{minimizar}} \{\|r(x_k) + J(x_k)p_k\|_2^2 = \mu_k \|p_k\|_2^2\}$$

El parámetro μ_k tiene como objetivo controlar y limitar el tamaño de p_k . De manera que p_k se encuentra definido aun cuando $J(x_k)$ no tenga el rango completo. El algoritmo del procedimiento es mostrado en la siguiente figura

Figura 11. Algoritmo Iterativo del método Levenbert Maquardt

