

**ESTUDIO DEL EFECTO DE LOS PARÁMETROS DE SÍNTESIS DE LA
ESTRUCTURA METALORGÁNICA ($C_6H_8O_7 - Cu(NO_3)_2$) SOBRE LAS
PROPIEDADES DEL MATERIAL Y SU EVALUACIÓN EN LA CAPACIDAD DE
ADSORCIÓN DE PLOMO**

**LINA MARÍA ABRIL MORENO
DANIELA ALEJANDRA DÍAZ HERNÁNDEZ**

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

2016

**ESTUDIO DEL EFECTO DE LOS PARÁMETROS DE SÍNTESIS DE LA
ESTRUCTURA METALORGÁNICA ($C_6H_8O_7 - Cu(NO_3)_2$) SOBRE LAS
PROPIEDADES DEL MATERIAL Y SU EVALUACIÓN EN LA CAPACIDAD DE
ADSORCIÓN DE PLOMO**

**LINA MARÍA ABRIL MORENO
DANIELA ALEJANDRA DÍAZ HERNÁNDEZ**

**Tesis presentada para obtener el título de:
Ingeniera Química**

**Director
GUSTAVO EMILIO RAMÍREZ CABALLERO
Ing. Químico, PhD.**

**Codirector
GUSTAVO ALBERTO GRANADOS ZARTA
Ing. Químico, MSc.**

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

2016

DEDICATORIA

Dedico este trabajo a mis padres y mi hijo quienes
diariamente me apoyan y me dan las fuerzas para luchar por
alcanzar mis metas.

A Dios quien de una u otra manera siempre me acompaña y me
presenta las oportunidades.

A todas aquellos compañeros y amigos que con amabilidad y
cariño me brindaron una ayuda.

Lina María Abril Moreno

DEDICATORIA

Este proyecto es dedicado a mis padres y mi hermano que con paciencia y dedicación me apoyan y dan fortaleza en cada etapa vivida.

A mis amigos y compañeros que me brindaron su compañía y apoyo durante todos estos años.

A Dios por darme la sabiduría y fortaleza de seguir adelante y llegar hasta donde estoy.

Daniela Alejandra Díaz Hernández

CONTENIDO

	Pág.
INTRODUCCIÓN.....	15
1. METODOLOGÍA EXPERIMENTAL.....	21
1.1. PRUEBAS PRELIMINARES	21
1.2. ELABORACIÓN DEL MATERIAL Cu-AC.....	23
1.2.1. Reactivos.....	23
1.2.2. Diseño experimental.	24
1.2.3. Síntesis solvotermal de la estructura Cu-AC.....	24
1.3. CARACTERIZACIÓN DE LOS ADSORBENTES.....	25
1.3.1. Estabilidad térmica (TGA).....	25
1.3.2. Espectroscopía infrarroja (IR).	25
1.3.3. Difracción de rayos X (DRX).	26
1.3.4. Microscopía electrónica de barrido (SEM).....	26
1.3.5. Adsorción y desorción N ₂	27

1.4. EVALUACIÓN DE LOS ADSORBENTES	27
1.4.1. Adsorción de Plomo.....	27
2. RESULTADOS Y DISCUSIÓN	29
2.1. CARACTERIZACIÓN.....	29
2.1.1. Estabilidad térmica.....	29
2.1.2. Espectroscopía infrarroja (IR)	30
2.1.3. Fases del material.....	31
2.1.4. Microscopía electrónica de barrido (SEM).....	32
2.1.5. Adsorción y desorción de nitrógeno.	33
2.2. EVALUACIÓN.....	34
2.2.1. Adsorción de Pb	34
3. CONCLUSIONES	37
4. RECOMENDACIONES.....	38
CITAS BIBLIOGRÁFICAS	39
BIBLIOGRAFÍA.....	45
ANEXO A	50

LISTA DE TABLAS

Pág.

Tabla 1. Reactivos empleados en la elaboración del material.....	23
Tabla 2. Condiciones de medición técnica de DRX.....	26
Tabla 3. Resultados de la capacidad de adsorción de plomo por parte del material determinado mediante absorción atómica.....	35

LISTA DE FIGURAS

	Pág.
Figura 1. Esquema general para la construcción de MOFs: Ligandos orgánicos con al menos dos grupos funcionales coordinados a los iones metálicos para formar estructuras tridimensionales.	16
Figura 2. Molécula del ácido cítrico.	18
Figura 3. Metodología de investigación.	21
Figura 4. Bosquejo de la torre empleada en la prueba de adsorción.	28
Figura 5. Comportamiento térmico MOF CuAc y su primera derivada.	29
Figura 6. Espectro infrarrojo del MOF CuAc sintetizada a 130 °C, pH 1,5 y modulador con relación molar AcNa/AC 0,3.	30
Figura 7. Fases presentes en la estructura metal-orgánica CuAC sintetizada a 130 °C, pH 1,5 y modulador con relación molar AcNa/AC 0,3, y su comparación con la base de datos.	32
Figura 8. Microscopía electrónica de barrido de MOFs CuAc sintetizados con diferentes cantidades de modulador. A) y C) No contienen modulador (DF3). B) y D) Contienen una relación (AcNa/Cu) de 0,3 (DF8).	33
Figura 9. Isoterma de adsorción- desorción del material metal-orgánico CuAC sintetizado a 130°C, pH 1,5 y modulador con relación molar AcNa/AC de 0,3.	34

LISTA DE ANEXOS

ANEXO A. Diseño de experimental.....	50
---	----

RESUMEN

TÍTULO: ESTUDIO DEL EFECTO DE LOS PARÁMETROS DE SÍNTESIS DE LA ESTRUCTURA METALORGÁNICA(C₆H₈O₇ – Cu(NO₃)₂) SOBRE LAS PROPIEDADES DEL MATERIAL Y SU EVALUACIÓN EN LA CAPACIDAD DE ADSORCIÓN DE PLOMO.¹

AUTORES: LINA MARIA ABRIL MORENO, DANIELA ALEJANDRA DÍAZ HERNÁNDEZ.²

PALABRAS CLAVE: Modulador, Red metal-orgánica, MOF CuAC, adsorción de plomo, pH, síntesis solvotermal, material cristalino.

DESCRIPCIÓN:

Empleando un diseño de experimentos ², se estudió el efecto de la adición de acetato de sodio, variación de la temperatura de síntesis y del pH, en las propiedades de la red metal-orgánica CuAC y su influencia en la capacidad de actuar como material adsorbente de plomo en soluciones acuosas diluidas. Los cristales fueron sintetizados por el método solvotermal durante 16h, filtrados al vacío y secados a 100°C durante una hora. Se caracterizaron por análisis termo gravimétrico (TGA), espectroscopía infrarroja (IR), difracción de rayos X (DRX), microscopía electrónica de barrido (SEM) y fisisorción de N₂. La evaluación del material se llevo a cabo empleando una torre de lecho empacado a través de la cual se hizo pasar una solución de 5ppm de plomo a 2 pH diferentes, se empleó una solución con pH 4 y otra con pH 7, con el fin de evaluar la influencia del pH inicial del agua en la capacidad de adsorción por parte de la estructura. La concentración del metal se midió empleando la técnica de espectrofotometría de absorción atómica. Se obtuvo un material cristalino que demostró ser una estructura eficiente para la remoción de plomo en soluciones acuosas. En todos los materiales se evidenciaron propiedades térmicas y texturales similares lo cual indica que los factores y niveles empleados en el diseño experimental no afectaron notablemente la estructura.

¹ Proyecto de grado

² Facultad de ingenierías físico-químicas. Escuela de ingeniería química. Ph.D. Gustavo Emilio Ramírez Caballero

ABSTRACT

TITLE: STUDY OF THE EFFECT OF THE PARAMETERS OF SYNTHESIS OF THE METAL-ORGANIC STRUCTURE ON THE PROPERTIES OF THE MATERIAL AND ITS EVALUATION ON THE ADSORPTION CAPACITY OF LEAD.³

AUTHORS: LINA MARÍA ABRIL MORENO, DANIELA ALEJANDRA DÍAZ HERNÁNDEZ.⁴

KEYWORD: Modulator, Metal-Organic Framework, MOF CuAC, adsorption of lead, pH, solvothermal synthesis, crystal material.

DESCRIPTION:

Using design of experiments 2³, It was studied the effect of the addition of sodium acetate, variation of the synthesis temperature and the pH, in the properties of the metal-organic framework and its influence on the ability to act as an adsorbent material of lead in dilute aqueous solutions. The crystals were synthesized by the solvothermal method for 16 h, filtrated under vacuum conditions and dried at 100 °C for one hour. They were characterized by thermogravimetric analysis (TGA), infrared spectroscopy (IR), X-ray diffraction (XRD), scanning electronic microscopy (SEM) and physisorption of N₂. The evaluation of the material took place using a packed bed tower through which posed a solution of 5 ppm of lead at to 2 different pH, it was used a solution with pH of about 4 and anotherone with pH of about 7, in order to assess their influence on the ability of adsorption by the structure. The concentration of the metal was measured using the technique of atomic absorption spectrophotometry. It was obtained a crystalline material that proved to be an efficient structure for the removal of lead in aqueous solutions. All materials presented similar thermal and textural properties which indicate that factors and levels used in the experimental design did not significantly affect the structure.

³ Degree work.

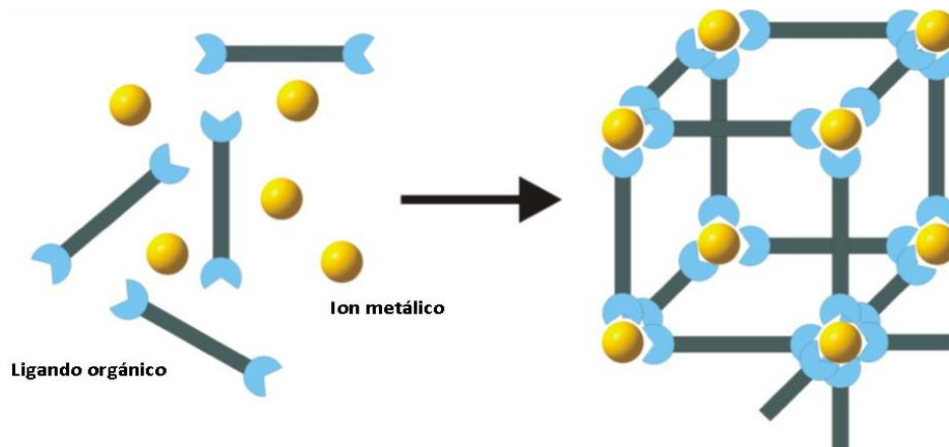
⁴ Physics-chemistry Engineering Faculty. Chemical Engineering School. Advisor. Ph. D. Gustavo Emilio Ramírez Caballero.

INTRODUCCIÓN

Durante los últimos años se ha incrementado notablemente el interés por la síntesis y evaluación de nuevas estructuras con el objetivo de dar solución a problemáticas presentes en los diversos procesos industriales [1]. En este amplio rango de investigaciones se ha encontrado una clase emergente de materiales conocidos como redes metal-orgánicas. Estas han sido estudiadas debido a sus inusuales características estructurales e importantes propiedades fisicoquímicas [2]. Aunque el diseño y síntesis de estos materiales es todavía un reto, se ha encontrado que diversos factores como la naturaleza de los iones metálicos, el solvente empleado, el pH, la temperatura de reacción, entre otros, influyen notablemente en la estructura final de estos compuestos de coordinación [2].

Las estructuras metal-orgánicas (MOFs) están compuestas de sub-unidades inorgánicas conectadas a enlazadores orgánicos mediante enlaces iónico-covalentes (Figura 1). Estas fueron reportadas por primera vez entre 1998 y 1999 por O.M. Yaghi quien fue el primero en sintetizar una estructura porosa tridimensional [3]. La mayoría de los elementos de la tabla periódica, desde las tierras alcalinas (Ca, Mg) hasta los metales de transición (Sc, Ti, ... Zn), p-metales (Al, Ga, In) y los lantánidos han sido usados para la síntesis de estas estructuras. De igual manera, se ha empleado un gran número de ligandos orgánicos como alifáticos, aromáticos y grupos complejos (Carboxilatos, fosfatos y compuestos que contienen nitrógeno) [4]. El esqueleto 3D formado entre el compuesto orgánico e inorgánico da lugar a la presencia de cavidades ocupadas por moléculas de disolvente que se eliminan fácilmente por calentamiento y/o vacío [4].

Figura 1. Esquema general para la construcción de MOFs: Ligandos orgánicos con al menos dos grupos funcionales coordinados a los iones metálicos para formar estructuras tridimensionales.



Fuente: [3]

Las estructuras metal-orgánicas se consideran atractivas debido a sus propiedades fisicoquímicas. Son materiales de baja densidad, alta área superficial y volumen de poro ajustable [4]. Además, cuentan con fracciones hidrofílicas e hidrofóbicas que coexisten dentro de los poros, las cuales tienen influencia en las propiedades de adsorción de la estructura [6]. Generalmente, la estabilidad térmica de las MOF es menor que la de los sólidos porosos inorgánicos y se encuentra típicamente en un rango de 200 a 400°C bajo flujo de aire seco. Con el fin de aprovechar las características evidenciadas en estos materiales, sus aplicaciones se han enfocado principalmente en el área de catálisis, adsorción de gases y remoción de contaminantes [2, 6, 7].

La presencia de agentes contaminantes en aguas residuales es una problemática que afecta tanto al medio ambiente como a la población humana. Diariamente crece la implementación de tecnologías más limpias en los procesos industriales

pero a pesar de esto aún se evidencian bajas concentraciones de estas sustancias [8]. La descarga continua de efluentes industriales contaminados con metales pesados es un grave problema puesto que su presencia y acumulación provoca efectos tóxicos en las especies vivientes. Estos metales están considerados como uno de los grupos más peligrosos debido a su no biodegradabilidad, su alta toxicidad a bajas concentraciones y su capacidad de acumularse en diferentes organismos [8-10].

La Agencia para la protección Ambiental de los Estados Unidos (EPA), considera que los metales más tóxicos y acumulables arrojados a las cuencas hídricas son el berilio, el mercurio, el cadmio, el plomo, el cromo y el níquel [8]. Algunos de estos, como el plomo y el cromo se acumulan en los tejidos humanos especialmente en el riñón y pulmón, alterando sus funciones básicas y provocando efectos tóxicos como neumonía, disfunción renal y enfisemas [11].

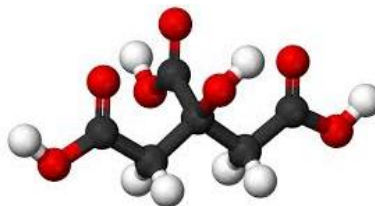
La contaminación del agua por plomo no se origina directamente por este metal, sino por sus sales solubles en agua. Estas son generadas por las fábricas de pinturas, por alfarerías con esmaltado, por industrias químicas productoras de tetraetilo de plomo o por algunas actividades mineras [11]. Adicionalmente, el agua potable puede verse contaminada al ser canalizada a través de tuberías a base de este metal, o cuando sufren un proceso de enriquecimiento natural al atravesar acuíferos con rocas que contienen trazas de plomo [12].

Ante la contaminación de aguas residuales con metales pesados, se plantea como alternativa de solución la implementación de redes metal-orgánicas (MOFs) como materiales adsorbentes. La adsorción se ha constituido como un método alternativo frente a este problema debido a su fácil operación, la posible regeneración del adsorbente y la recuperación de los metales [8]. Materiales sólidos tales como las arcillas, alúmina, carbón activado y diferentes residuos domésticos, han demostrado adsorciones eficientes de metales pesados como el

plomo, níquel, cromo y cobre [13-15]. Sin embargo, la implementación de estos materiales presenta algunas desventajas. En el caso del carbón activado el costo del adsorbente y su recuperación pueden ser muy altos [8], las arcillas se degradan a temperaturas inferiores a los 200°C eliminando su zona de adsorción [16], y las alúminas presentan altos costos de regeneración para su implementación futura. Por este motivo, la síntesis de una estructura metal-orgánica podría representar una ventaja frente al uso de los materiales porosos anteriormente nombrados.

Se propone el uso del ácido cítrico como reactivo en la síntesis de nuevas estructuras debido a su bajo costo y fácil acceso. De él se ha estudiado la posibilidad de obtener una nueva generación de polímeros con aplicaciones específicas [17]. Este ácido también conocido como ácido orgánico tricarbóxico se encuentra presente en la mayoría de las frutas principalmente en cítricos como el limón y la naranja, de igual forma, se puede obtener mediante la fermentación de azúcares. El ácido cítrico es considerado una opción interesante para su uso como ligando aniónico (Figura 2), debido a que su molécula contiene un grupo hidroxilo y tres grupos carboxilato⁵ que proporcionan al menos siete sitios donantes: uno de un grupo hidroxilo en una α – posición, dos de un grupo carboxilo en una α – posición y cuatro provenientes de dos grupos carboxílicos en una β – posición, los cuales son capaces de coordinar la mayoría de los iones metálicos para formar complejos de coordinación de nuevos tipos de estructura [18].

Figura 2. Molécula del ácido cítrico.



⁵ Un carboxilato (R-COOH) es el producto de la reacción entre un ácido orgánico y un ión metálico.

El ácido cítrico es usado en la industria como agente de entrecruzamiento. Su presencia ayuda en gran medida a que se logren mezclas homogéneas de polímeros, con el fin de mejorar las propiedades finales del material [19]. Además, se emplea como aditivo modificador en polímeros ya existentes, con el fin de aumentar su grado de biodegradabilidad [17]. En algunas investigaciones se ha impregnado ácido cítrico en MOFs para evaluar su influencia en la capacidad de adsorción de gases, evidenciando en algunas estructuras una mayor adsorción de amoníaco [20]. Por otra parte se ha empleado para modificar la densidad de sitios de superficie del carbón activado, con el fin de mejorar su capacidad de adsorción de cobre [21].

Con base a las interesantes propiedades evidenciadas al implementar el ácido cítrico en unidades poliméricas, se ha estudiado la posibilidad de emplearlo como ligando orgánico en polímeros de coordinación. Se han sintetizado estructuras a partir del ácido cítrico con algunos iones metálicos como Fe(III), Al(III), Ga(III), Bi(III) y Cu(III), obteniendo materiales con propiedades fisicoquímicas atractivas para su aplicación en la adsorción de gases y metales contaminantes [20,22,23]. De estas investigaciones ha sido posible la obtención de una estructura cristalina a partir del ácido cítrico y el ion de cobre (CuAc). Zhang *et al.* [22] reportaron estabilidad en el material al no colapsar luego de ser evaluado en procesos de adsorción y desorción de las moléculas de agua [22].

Como consecuencia de lo anterior, el objetivo de esta investigación es la síntesis de una estructura metal-orgánica a partir del ácido cítrico y el nitrato de cobre cuya aplicación se centra en la adsorción de plomo. Se postula como un material interesante teniendo en cuenta la alta afinidad de los metales pesados con el ácido cítrico [24], los bajos costos de síntesis y los de regeneración del material.

Adicionalmente, se quiere estudiar el efecto de la modulación por coordinación en la estructura del material. Este método permite controlar el crecimiento del cristal mediante la adición de un agente modulador con similar función química a la del

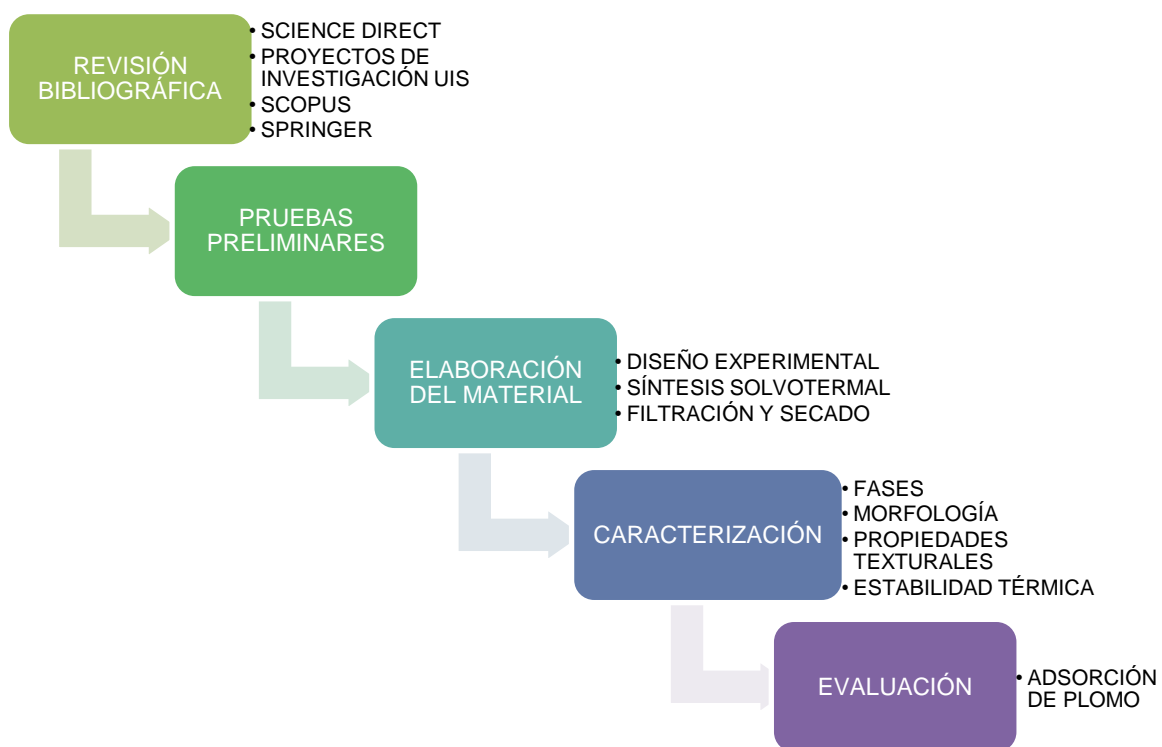
ligando [25]. Este último y el modulador compiten por los iones metálicos interrumpiendo el crecimiento del cristal, dando como resultado un tamaño de grano más pequeño [25-26].

Con el fin de evaluar la influencia de las condiciones de síntesis en la capacidad de adsorción de metales por parte del material, se planteó un diseño experimental 2^3 variando los parámetros más importantes, la temperatura, el pH y el uso de acetato de sodio como modulador. De esta manera se encontraron las mejores condiciones que garantizaron la óptima adsorción de plomo en medio acuoso. Finalmente, se caracterizaron los mejores materiales obtenidos en el diseño para determinar sus propiedades térmicas y texturales, fases y morfología.

1. METODOLOGÍA EXPERIMENTAL

En este capítulo se expone la metodología empleada para llevar a cabo el proceso de investigación. Se incluye la etapa de revisión bibliográfica, desarrollo de las síntesis, caracterización y evaluación del material.

Figura 3. Metodología de investigación.



1.1. PRUEBAS PRELIMINARES

Con el fin de determinar las condiciones de síntesis adecuadas para obtener un material metal-orgánico (CuAc) con propiedades de adsorbente, se realizaron

pruebas preliminares variando algunos parámetros como la temperatura de reacción, el pH de la solución, el uso del BTC (ácido trimésico) como ligando y el del acetato de sodio como modulador. Se hicieron pruebas de termogravimetría y difracción de rayos X para evaluar la cristalinidad y porosidad de la estructura y, así mismo determinar la presencia de las fases características del material.

Durante la primera síntesis se usaron las condiciones presentadas por Zhang *et al.* (Zhang, Yang y Ma 2006), temperatura de 140°C, pH de 4 y tiempo de reacción de 16 horas. Se obtuvo un polvo color negro debido a la formación de óxidos, por lo que a partir de allí se decidió trabajar con un pH y una temperatura menor para evitar el problema presentado. En los materiales sintetizados a estas nuevas condiciones se evidenció un cambio de color de verde grisáceo a azul luego de someterlos a un proceso de secado, según Zhang *et al.* [22] este fenómeno es causado por la pérdida de las moléculas de solvente presentes en la estructura.

De acuerdo a los resultados obtenidos en el análisis termogravimétrico se dedujo que los materiales no presentaban alta capacidad de adsorción de gases. Se decidió mezclar el ácido cítrico con el ácido trimésico con el fin de mejorarla, ya que este último ha sido usado en la síntesis de materiales metal-orgánicos con alta área superficial [6]. Las estructuras obtenidas no presentaron mejora en este aspecto debido a que no se logró una unión entre estos ligandos, por lo que se descartó el uso del ácido trimésico.

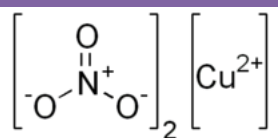
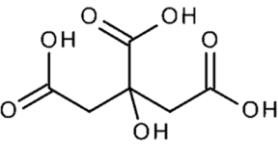
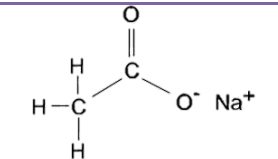
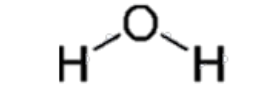
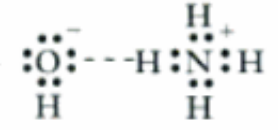
Otra opción fue implementar el acetato de sodio como modulador en la síntesis de la estructura, ya que se ha demostrado que el uso de éste controla la forma y el tamaño de los cristales [26]. Con base a los resultados expuestos en el análisis de difracción de rayos X se demostró la existencia de estructuras cristalinas. De esta manera, se determinó que el uso de modulador era una opción favorable para la síntesis.

Finalmente se escogieron las mejores condiciones para el diseño experimental considerando que el pH de la solución debía ser bajo y la temperatura no debía superar los 130°C. Además, se sintetizaron materiales con y sin modulador para comparar sus estructuras.

1.2. ELABORACIÓN DEL MATERIAL Cu-AC

1.2.1. **Reactivos.** Los adsorbentes fueron preparados utilizando los reactivos expuestos en la tabla 1. Se especifica la función que cumple cada uno durante la síntesis.

Tabla 1. Reactivos empleados en la elaboración del material.

Reactivo	Fórmula química	Estructura molecular	Función
Nitrato de cobre	$\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$		Centro metálico
Ácido cítrico	$\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7$		Ligando orgánico
Acetato de sodio anhidro	$\text{NaC}_2\text{H}_3\text{O}_2$		Modulador
Agua desionizada	H_2O		Solvente
Hidróxido de amonio	NH_4OH		Modificador de pH.

1.2.2. Diseño experimental. Para la síntesis de los materiales se planteó un diseño experimental 2^3 proponiendo como factores de interés la temperatura, el pH y el uso de acetato de sodio (AcNa) como modulador. Para cada factor se emplearon dos niveles: uno alto y uno bajo, para un total de 8 experimentos con sus respectivas réplicas. Los niveles de cada factor fueron elegidos a partir de los resultados obtenidos en las pruebas preliminares y con ayuda de la literatura.

Se realizaron pruebas de adsorción de metales a algunos materiales obtenidos en las síntesis preliminares. En éstas se evidenció una mejor adsorción en aquellos donde se emplearon pHs menores a 2 y temperaturas inferiores a 140°C. Por esta razón, para la temperatura se seleccionaron niveles de 120°C y 130°C y para el pH 1,25 y 1,5.

Adicionalmente, con el fin evaluar la influencia del Acetato de sodio en la capacidad de adsorción de la estructura se plantea como opción emplear en el nivel alto una relación molar (AcNa/Cu) de 0,3 y en el nivel bajo no emplear modulador.

Los materiales sintetizados en el diseño se nombraron con la nomenclatura 'DF (número)'. Las especificaciones sobre las condiciones de síntesis empleadas en cada uno se pueden detallar en el Anexo 1.

1.2.3. Síntesis solvotermal de la estructura Cu-AC. Inicialmente, se pesó la cantidad de Ácido cítrico (AC), Nitrato de cobre (Cu) y Acetato de sodio (AcNa) de acuerdo a lo establecido en el diseño experimental (ANEXO 1). Se mezcló en un vaso precipitado el Cu y el AcNa con 10 ml de agua desionizada y se agitó durante 5 minutos a 200 rpm (SIn 1). En otro vaso se disolvió el AC en 13,5 ml de agua desionizada y de igual forma, se dejó agitar durante 5 minutos a 200 rpm (SIn 2). Posteriormente, se agregó gota a gota la solución 2 en la 1 con el fin de garantizar la homogeneidad. La solución final fue llevada a la cabina extractora donde se usó

una pipeta de plástico para agregar el Hidróxido de amonio y con ayuda del pH-metro se garantizó que se alcanzara el pH requerido. Se agitó durante 1 hora a 200 rpm.

Finalmente, la mezcla fue transferida a un autoclave de 50 ml hecho de teflón recubierto en acero inoxidable. La síntesis de los adsorbentes fue completada en un horno donde se empleó una rampa de 2°C/min hasta alcanzar la temperatura de reacción necesaria y se mantuvo en estas condiciones durante 16 horas.

1.2.4. Etapa de filtración y secado del material. El reactor se retiró del horno y se esperó a que el autoclave alcanzara la temperatura ambiente para ser abierto. El material es filtrado usando una bomba de vacío, un embudo Büchner y papel filtro franja azul con el fin de evitar la pérdida del material. Posteriormente, los cristales se introducen al horno durante una hora a 100°C.

1.3. CARACTERIZACIÓN DE LOS ADSORBENTES

1.3.1. Estabilidad térmica (TGA). El comportamiento térmico del material se estudió empleando un analizador termogravimétrico TA2050. Con el fin de evaluar la pérdida o ganancia de masa, 10 mg de muestra se sometieron a un flujo de nitrógeno de 50 mL/min y se aumentó la temperatura de 30°C a 350°C a una rampa de 5°C/min. Este resultado se considera una medida indirecta de la capacidad del material de albergar moléculas.

1.3.2. Espectroscopía infrarroja (IR). Los grupos funcionales presentes en la estructura fueron identificados por medio de espectros de vibraciones moleculares empleando el equipo de espectrometría infrarroja de transformada de Fourier (FTIR), TENSOR 27. El procedimiento se siguió en un modo de operación de bajo vacío.

1.3.3. Difracción de rayos X (DRX). Para determinar las fases presentes en los adsorbentes, se efectuó difracción de rayos X en polvo. La preparación de las muestras se llevó a cabo montando el material seleccionado en un porta muestra de polimetilmetacrilato (PMMA) mediante la técnica de llenado frontal.

La medición se realizó en un difractómetro de polvo marca BRUKER modelo D8 ADVANCE DaVinci bajo las siguientes condiciones:

Tabla 2. Condiciones de medición técnica de DRX.

Voltaje	40 (kV)
Corriente	30 (mA)
Rendija de Divergencia	0,6 mm
Rendijas Soller Primario	2,5°
Muestreo	0,01526° 2theta
Rango de Medición	3,5°-70,0° 2theta
Radiación	CuK α 1
Filtro	Níquel
Uso de Anti-dispersor de aire	No
Detector	Lineal LynxEye
Tipo de barrido	A pasos
Tiempo de muestreo	0,4 segundos

1.3.4. Microscopía electrónica de barrido (SEM). El análisis y caracterización de la morfología del material se lleva a cabo en un Microscopio electrónico de barrido FEI Quanta 650 FEG ambiental (ESEM) empleando un detector LFD (Large field direction) a 10 Kv de voltaje para realizar un estudio de electrones secundarios logrando una imagen a blanco y negro de la topografía de la superficie examinada.

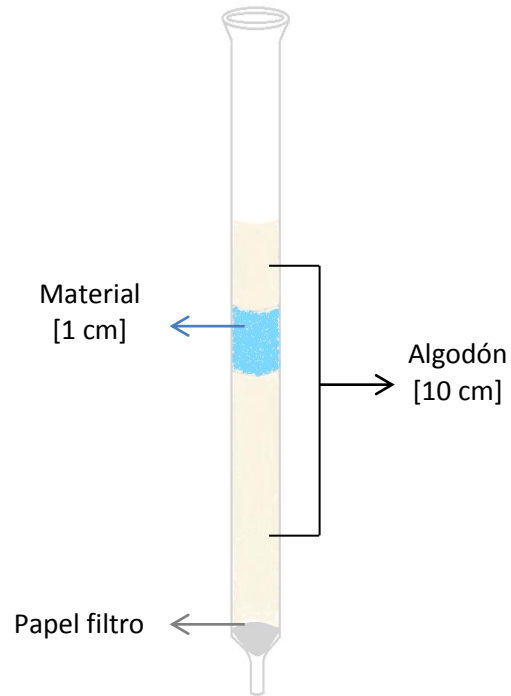
1.3.5. Adsorción y desorción N₂. Con el fin de conocer las propiedades texturales del material se llevó a cabo una prueba de fisisorción de gases. Se empleó un método volumétrico para obtener como resultado la 'isoterma de adsorción-desorción', donde se relaciona el volumen de gas retenido por la superficie del sólido a caracterizar, en función de las condiciones de presión. Estos datos de adsorción de N₂ se obtuvieron a 77 K. Anteriormente, se llevó a cabo un proceso de desgasificación a $1,31 \times 10^{-8}$ atm durante 18 horas para remover residuos presentes en la estructura. La interpretación de estas isotermas mediante diferentes modelos matemáticos permite obtener valores para las propiedades texturales.

1.4. EVALUACIÓN DE LOS ADSORBENTES

1.4.1. Adsorción de Plomo. La capacidad de adsorción del material fue evaluada utilizando una torre de lecho empacado. Según Reyes *et al.* [8] la adsorción es altamente efectiva a bajas concentraciones de metal, por esta razón a través de la torre se hizo pasar una solución de 5ppm de plomo a pH de 4 y 7. Esto se hizo con el objetivo de conocer el rango de pH indicado para garantizar una óptima adsorción.

Inicialmente, en la torre se emplearon 7 cm de algodón con el fin de evitar la pérdida del material. Posteriormente se agregó 1 cm de material y luego 3 cm de algodón para evitar el contacto directo de la solución con el lecho. Así mismo, se empleó papel filtro franja azul al inicio de la torre con el fin de retener el material que haya pasado a través del algodón.

Figura 4. Bosquejo de la torre empleada en la prueba de adsorción.



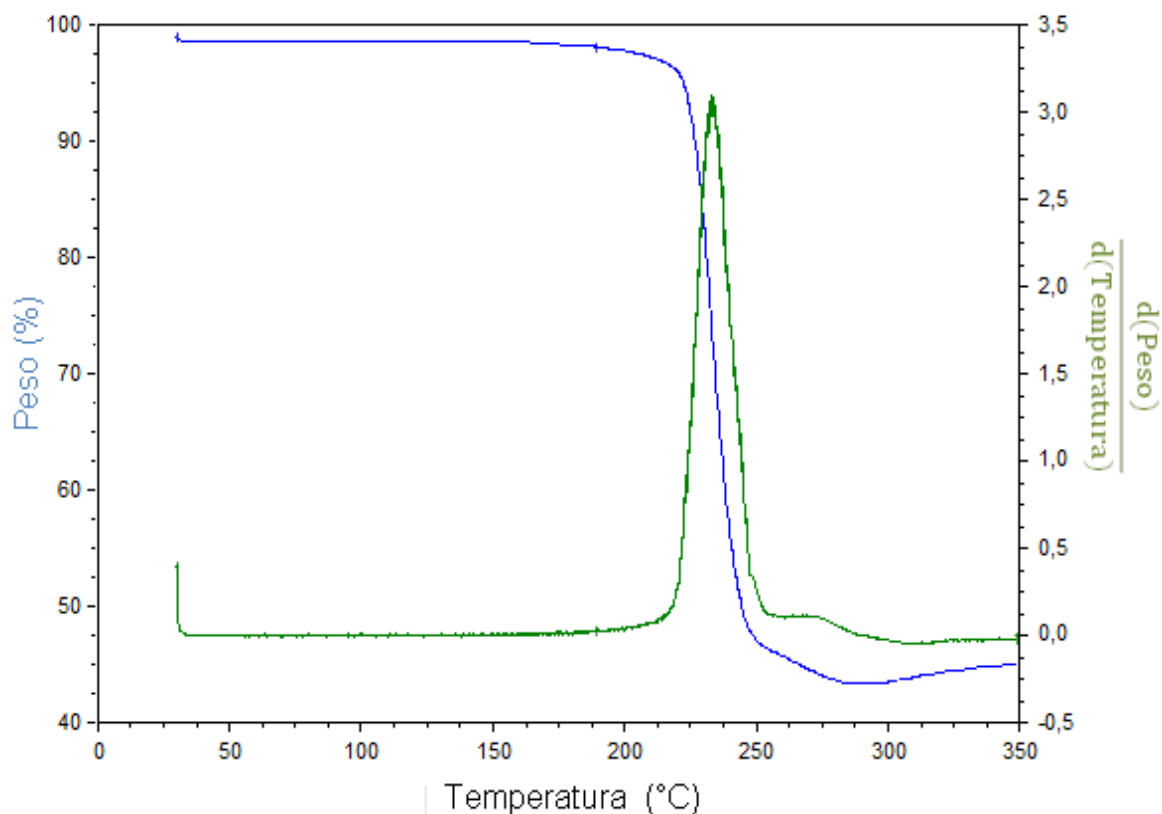
El análisis de metales se llevó a cabo empleando la técnica de espectrofotometría de absorción atómica mediante un Espectrofotómetro Varian SPECTRAA 240 FS usando Acetileno como combustible y aire como oxidante. Se midió la concentración de plomo en ppm de cada una de las aguas tratadas por cada material adsorbente.

2. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

2.1. CARACTERIZACIÓN

2.1.1. Estabilidad térmica. El análisis termogravimétrico muestra una degradación térmica característica de este tipo de estructuras [21]. Los parámetros de síntesis que se variaron no interfieren en su estabilidad térmica, ya que las curvas de los diferentes materiales presentan un comportamiento similar con respecto a la temperatura.

Figura 5. Comportamiento térmico MOF CuAc y su primera derivada.

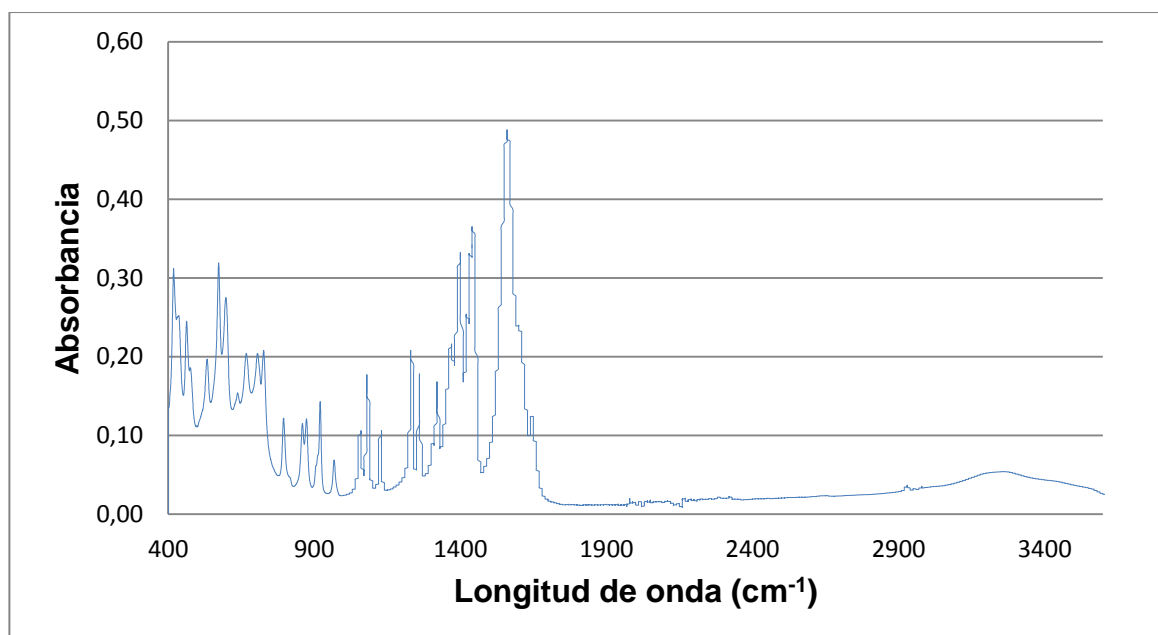


A partir de los resultados obtenidos se puede evidenciar que el comportamiento térmico del material presenta dos etapas que se pueden observar en la Figura 5. En la primera ocurre una pérdida de peso del 1,4% entre las temperaturas de 27°C- 35°C. Esto corresponde a la remoción de las moléculas de agua presentes dentro de la estructura que no fueron liberadas durante el proceso de secado. Se ha evidenciado que los enlaces Cu-O_{H2O} son más débiles por lo que sus moléculas pueden ser removidas más fácilmente [22].

La segunda etapa pertenece a la descomposición de la estructura. De allí se determina que el uso del material se debe hacer a temperaturas inferiores a los 220°C; si éste sobrepasa este rango se podría evidenciar la formación de óxidos de cobre [27].

2.1.2. Espectroscopía infrarroja (IR)

Figura 6. Espectro infrarrojo del MOF CuAc sintetizada a 130 °C, pH 1,5 y modulador con relación molar AcNa/AC 0,3.



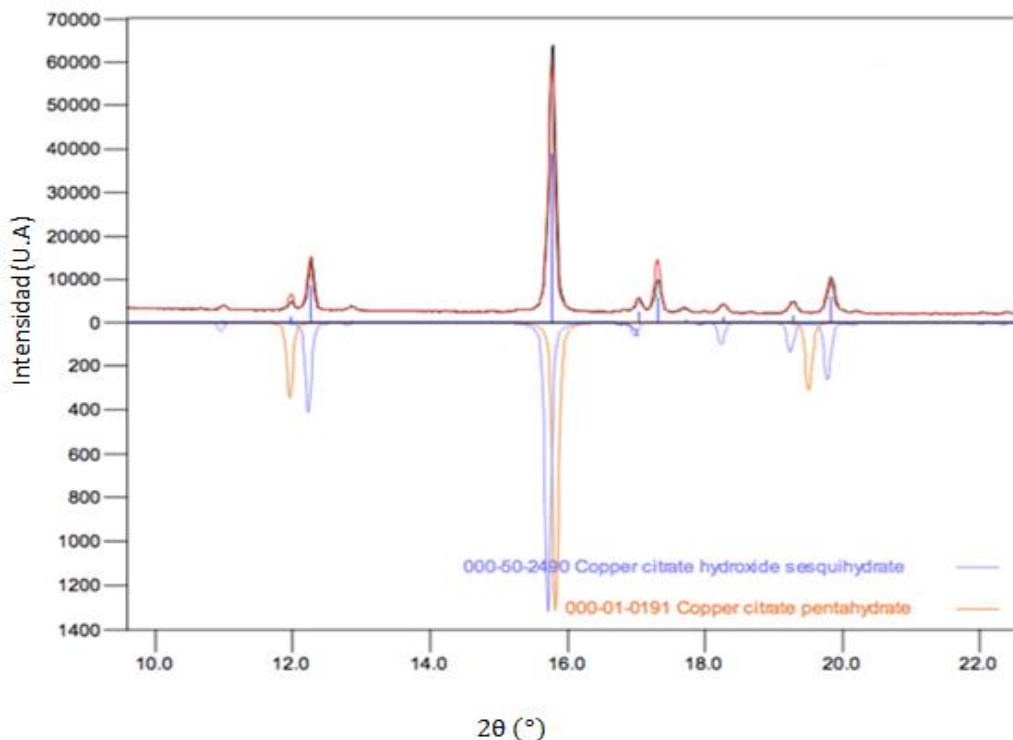
El espectro infrarrojo del MOF CuAC exhibe dos picos de absorción característicos de los iones carboxilatos: a 1440 cm^{-1} se observa una vibración simétrica de este ion y a 1550 cm^{-1} una vibración asimétrica más débil [31]. La presencia de esta sal se debe a la reacción entre los grupos $-\text{COOH}$ del ácido cítrico y los iones de cobre. Esto ocasiona que la banda presente en la región de 2500 cm^{-1} propia del enlace O-H del grupo carboxilato del ácido cítrico, desaparezca. Además, se evidencia un ancho de banda entre $3000\text{-}3500\text{ cm}^{-1}$ que indica la presencia de agua y otros grupos $-\text{OH}$ en la estructura del material [28].

La presencia en la Figura 6 de una banda de absorción entre $400\text{-}500\text{ cm}^{-1}$ se puede atribuir a los enlaces cobre-oxígeno [32]. Adicionalmente, se evidencia un pico en 1380 cm^{-1} propio de los compuestos nitrogenados (N-O) los cuales están presentes en la estructura del nitrato de cobre.

2.1.3. Fases del material. A partir de los resultados obtenidos en las pruebas de difracción de rayos X se evidenció que tanto los materiales sintetizados con y sin modulador sugieren estructuras cristalinas. De esta manera se demuestra que el efecto de la modulación no afecta el orden estructural del MOF CuAC.

Se presentó un difractograma propio de este tipo de materiales según Zhang *et al.* (Zhang, Yang y Shi 2006). Los picos observados indican la presencia de citrato de cobre en la estructura (Figura 7), el cual es el resultado de la reacción entre algunos compuestos de cobre y el ácido cítrico. Esto demuestra la reacción entre el ligando orgánico y el ión metálico.

Figura 7. Fases presentes en la estructura metal-orgánica CuAC sintetizada a 130 °C, pH 1,5 y modulador con relación molar AcNa/AC 0,3, y su comparación con la base de datos.

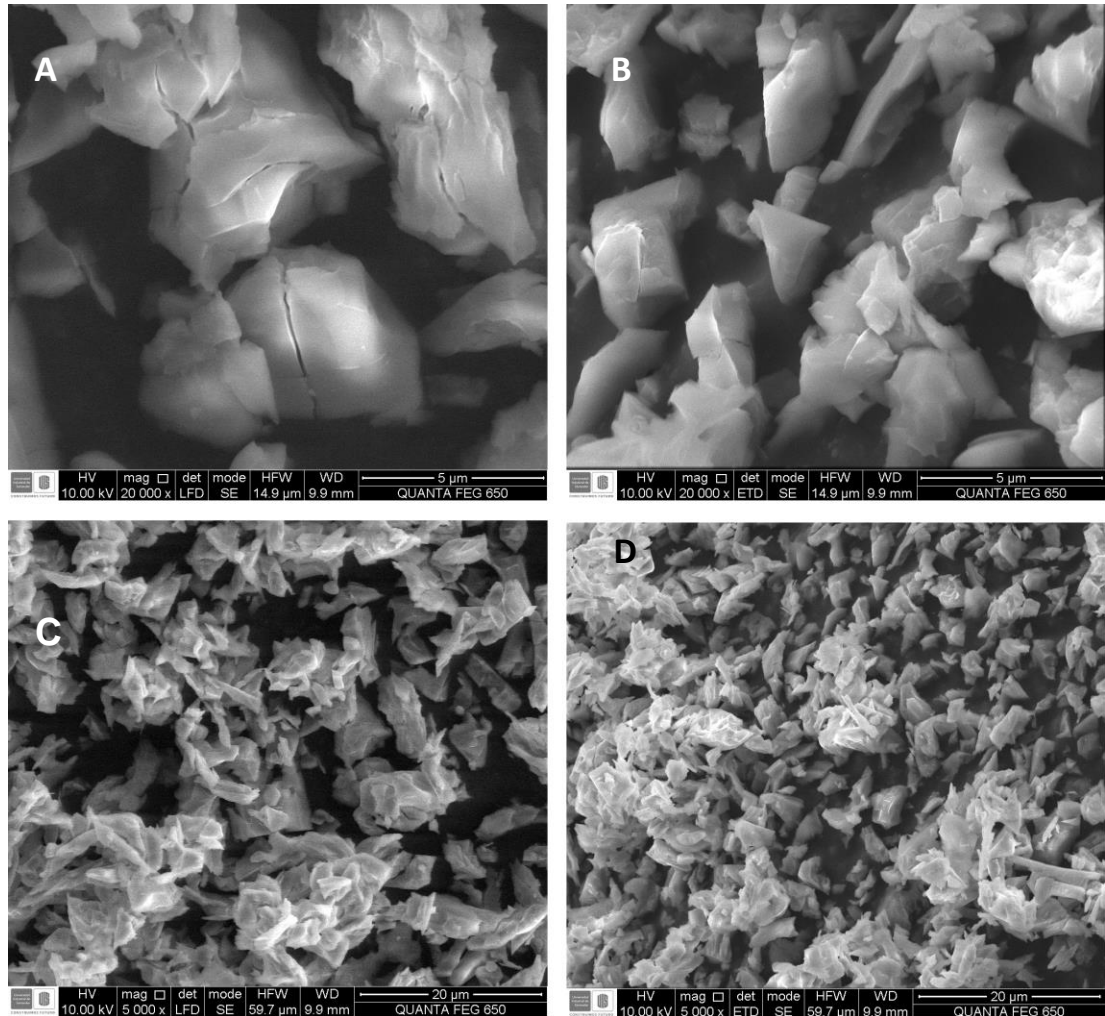


2.1.4. Microscopía electrónica de barrido (SEM). En general la morfología de los dos materiales CuAC sintetizados con diferentes niveles de modulador, no tienen una geometría convencional, tienden a formar bloques o aglomerados como consecuencia de la estructura lineal que presenta el ácido cítrico (Figura 8).

En la estructura sintetizada sin agente modulador se observa un tamaño de grano aproximado de 10 μm (Figura 8.a. 8.c.), mientras que los cristales formados al emplear modulador presentaron un tamaño promedio de 4 μm (Figura 8.b. 8.d.). Esta diferencia se debe al efecto que provoca la adición del acetato de sodio a la estructura ya que trunca la coordinación entre el cobre y el ácido cítrico, lo cual genera que la velocidad de crecimiento del cristal se regule [26]. Además, la presencia del acetato de sodio en la solución aumenta levemente el pH, facilitando la deprotonación de los grupos carboxilato del ligando orgánico, y en

consecuencia aumentando la cinética de la reacción. Una mayor cinética facilita la formación de mayor cantidad de cristales de menor tamaño (Figura 8.c. 8.d.) [27].

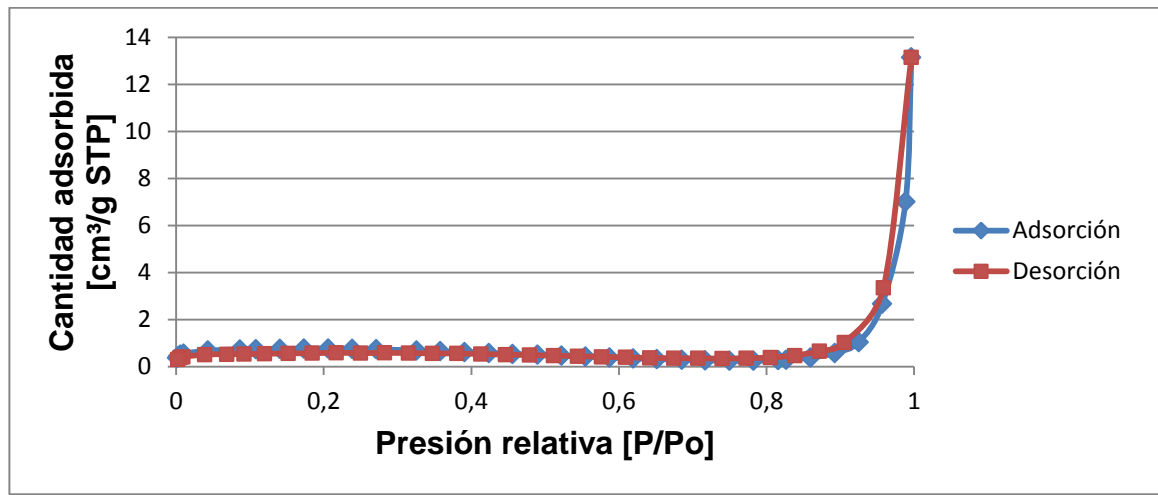
Figura 8. Microscopía electrónica de barrido de MOFs CuAc sintetizados con diferentes cantidades de modulador. A) y C) No contienen modulador (DF3). B) y D) Contienen una relación (AcNa/Cu) de 0,3 (DF8).



2.1.5. Adsorción y desorción de nitrógeno. En la figura 9 se observa la isoterma de adsorción- desorción característica de todos los materiales sintetizados. A partir de los datos obtenidos se puede evidenciar que la capacidad de adsorción de nitrógeno por parte del material es bastante baja en comparación con los valores

comunes de los materiales porosos. Se alcanzó una adsorción máxima de 13,15 cm^3 por gramo de material.

Figura 9. Isotherma de adsorción- desorción del material metal-orgánico CuAC sintetizado a 130°C, pH 1,5 y modulador con relación molar AcNa/AC de 0,3.



2.2. EVALUACIÓN

2.2.1. Adsorción de Pb. Teniendo en cuenta los resultados obtenidos (Tabla 3.) en las pruebas de absorción atómica se puede evidenciar la influencia del pH del agua en la capacidad de adsorción de plomo por parte de los materiales. Se presentó una adsorción máxima cuando el pH de la solución inicial es de 4,03. Se ha encontrado que hasta este valor de pH el ion pb(II) se mantiene en su forma Pb^{2+} , evitando la formación y precipitación de óxidos [28].

La influencia del pH en la adsorción de plomo se podría explicar debido a la interacción electrostática. A bajos valores de pH (< 3) de la solución inicial, la superficie del adsorbente se encuentra protonada, es decir, cargada positivamente, produciendo una repulsión electrostática con el ion plomo. Esta carga positiva es causada por la liberación de iones OH^- , como resultado de la

reacción entre el agua y la superficie del material, incrementando a su vez el pH de la solución final [29].

A valores de pH más altos (> 5) del agua inicial, la superficie del adsorbente se encuentra desprotonada, es decir cargada negativamente, lo cual favorece la atracción electrostática con las especies de plomo existentes (Pb^{2+}). Esta carga se debe a la liberación de iones H^+ que ocurre en la interfase agua-superficie del material, disminuyendo el valor de pH final con respecto al inicial [29]. A pesar de esto, cuando se trabaja en este rango de pH puede ocurrir la formación de compuestos como $Pb(OH)^+$ [28].

Por lo anterior, a pesar de que se obtuvieron buenos resultados en la adsorción a un pH de 7, el pH de 4 se considera óptimo ya que en este punto se incrementan los sitios cargados negativamente en la superficie del material y se evita la formación de óxidos.

Tabla 3. Resultados de la capacidad de adsorción de plomo por parte del material determinado mediante absorción atómica.

Adsorbente	pH sln inicial	Concentración de plomo [ppm]
Solución inicial (Pb-H₂O)	–	5
DF1	7,27	0,63
DF2	7,27	0,76
DF3	7,27	0,10
DF4	7,27	0,35
DF5	7,27	0,46
DF6	7,27	0,10
DF7	7,27	0,05
DF8	7,27	0,0

Tabla 3. (Continuación)

Adsorbente	pH Sin inicial	Concentración de plomo [ppm]
DF1	4,03	0,0
DF2	4,03	0,0
DF3	4,03	0,0
DF4	4,03	0,0
DF5	4,03	0,0
DF6	4,03	0,0
DF7	4,03	0,0
DF8	4,03	0,0

Es importante tener en cuenta que los grupos OH^- que se pierden de la superficie del material al realizar la adsorción, son aquellos que se conservaron dentro de la estructura luego de ocurrir la reacción con los iones de cobre. Esto se puede evidenciar en los resultados obtenidos en el espectro infrarrojo (Figura 6), donde se presenta un ancho de banda característico de estos grupos (hidroxilos). Así mismo, teniendo en cuenta que el material presenta poca área superficial, se puede sugerir que la estructura lleva a cabo una adsorción química y no una adsorción física de plomo.

3. CONCLUSIONES

Los resultados obtenidos indican que la estructura metal-orgánica sintetizada a partir del ácido cítrico y el nitrato de cobre, es un material eficiente para la remoción de plomo de soluciones acuosas diluidas.

El pH de la solución inicial que se hace pasar a través del material, afecta la capacidad de adsorción de plomo por parte de la estructura. Se encontró que al usar un pH de 4, la adsorción fue máxima.

Los factores y niveles escogidos para el diseño experimental no fueron variables significativas, ya que no se vio afectada la capacidad de adsorción de plomo en ninguna de las estructuras.

La adición de acetato de sodio a la estructura modifica la dimensión de los cristales obtenidos, logrando así, la formación de un mayor número de granos de menor tamaño.

4. RECOMENDACIONES

Se recomienda mejorar el diseño de la torre o utilizar un método más apropiado para las pruebas de adsorción.

Para el estudio del efecto del modulador en la estructura y su influencia en las propiedades de adsorción, se aconseja aumentar la relación molar AcNa/Cu. Así mismo se recomienda utilizar otros posibles agentes moduladores.

Se propone realizar pruebas de adsorción con mayores concentraciones de plomo, con el fin de conocer la capacidad máxima de retención del metal por parte del material. Además, se sugiere estudiar la posible eliminación de otro tipo de metales.

CITAS BIBLIOGRÁFICAS

1. JAMES, Stuart L. Metal-organic framework. En: Chem. Soc. Rev. (2003) Vol. 32, p. 276.
2. ZHANG, Rong-Hua; XIA, Wen-Sheng; WANG, Hongxin; ZHOU, Zhao-Hui. Metal-organic frameworks constructed from monomeric, dimeric and trimeric phenanthroline citrate zinc building units. En: Inorganic Chemistry Communications. (2009) No. 12, p. 583.
3. Yaghi Laboratory. Consultado el 17 de noviembre de 2015. Disponible en Internet: <<http://yaghi.berkeley.edu/bio.html>>.
4. DEVIC, Thomas; SERRE, Christian. Porous metal organic frameworks: From synthesis to applications. En: Ordered Porous Solids. 2009. p. 78-94.
5. Scherb C. C. Controlling the Surface Growth of Metal-Organic Frameworks. Trabajo de Grado Doctor en Química. Múnich, Alemania: Universidad München Ludwig-Maximilians, Facultad de Química y Farmacia 2009. 229 p.
6. FÉREY, Gérard. Hybrid Porous Solid. En: Introduction to Zeolite Science and Practice. Tercera edición. 2007. p. 327-374.
7. LI, Cheng-Peng; DU Miao. Role of solvents in coordination supramolecular systems. En: Chem. Commun. (2011) No. 21, p.5905.

8. REYES TORIZ, Erik Daniel; CERINO CÓRDOVA, Felipe de Jesús; SUÁREZ HERRERA, Martha Alicia. Remoción de metales pesados con carbón activado como soporte de biomasa. En: Ingenierías. (2006) Vol. IX, No. 31, p.59.
9. BASSO, M.C; CERRELLA, E.G; CUKIERMAN, A.L. Tratamiento de aguas contaminadas con metales pesados mediante carbones activados obtenido de un precursor renovable. En: Avances en Energías Renovables y Medio Ambiente. (2001) Vol. 5, No. 9, p.1.
10. VARGAS-NIETO, C.; CARRIAZO, J.G.; CASTILLO, E. Estudio de materiales adsorbentes de bajo costo para remover Cr(VI) de efluentes acuosos. En: INGENIERÍA E INVESTIGACIÓN. (2011) Vol. 31, No. 1, p.154.
11. Centro Virtual de información del agua. Consultado el 20 de noviembre del 2015. Disponible en Internet: <<http://www.agua.org.mx/>>.
12. MCFARLAND, Mark L; DOZIER, Monty C. Problemas del agua potable: El plomo. En: Water and the Earths Resources. Consultado el 20 de noviembre del 2015. Disponibles en internet: <<http://tcebookstore.org>>.
13. FRITZEN, M.; SOUZA, A.; SOUZA, L.; NOME, R.; FIELDER, H.; NOME, F. Distribution of hexavalent Cr species across the clay mineral surface-water interface. En: Journal of Colloid and Interface Science. (2006) Vol. 296, No. 2, p.465.

14. MOHANA, D.; PITTMAN, C. Activated carbons and low cost adsorbents for remediation of tri- and hexavalent chromium from water. En: Journal of Hazardous Materials. (2006) Vol.137, No.2, p.762.
15. GIBERT, O.; DE PABLO, J.; CORTINA, J.; AYORA, C. Municipal compost-based mixture for acid mine drainage bioremediation: Metal retention mechanisms. En: Applied Geochemistry. (2005) Vol. 20, No.9, p.1648.
16. HIGUERAS, P.; OYARZUN, R. Mineralogía y geoquímica ambiental: Introducción al curso. Consultado el 20 de noviembre del 2015. Disponible en Internet: <http://www.uclm.es/users/higueras/MGA/Tema00_Intro.htm>.
17. MARIANO TORRES, Jaime Alfredo. Síntesis y caracterización de polímeros a base de ácido cítrico y glicerol: Su aplicación en polímeros no biodegradables. Trabajo de grado Maestro en Tecnología Avanzada. Altamira, México.: Instituto Politécnico Nacional. Centro de Investigación en Ciencia Aplicada y Tecnología Avanzada Unidad Altamira. 2013. 98 p.
18. WENG, Sheng-Feng; WANG, Yun-Hsin; LEE, Chi-Shen. New metal-organic framework of $[M(C_6H_5O_7)(C_6H_6O_7)(C_6H_7O_7)(H_2O)] \cdot H_2O$ (M=La,Ce) and $[Ce_2(C_2O_4)(C_6H_6O_7)_2] \cdot 4H_2O$. En: Journal of Solid State Chemistry. (2012) No. 188, p.77.
19. ORTEGA-TORO, Rodrigo; COLLAZO-BIGLIARDI, Sofía; TALENS, Pau; CHIRALT, Amparo. Influence of citric acid on the properties and stability of starch-polycaprolactone based films. En: Applied Polymer. (2015) Vol. 133, No. 2, p.42220.

20. PETERSON, Gregory W; ROSSIN, Joseph A. Impregnated Metal-Organic Framework for the removal of toxic industrial chemicals. de Dublin, OH, Edgewood Chemical Biological Center., 2008. ECBC-TR-660.
21. CHEN, J. Paul; WU, Shunnian; CHONG, Kai-Hau. Surface modification of a granular activated carbon by citric acid for enhancement of copper adsorption. En: CARBON. (2003) No.41, p.1979.
22. ZHANG, Guoqi; YANG, Guoqiang; MA, Jin Shi. Versatile Framework Solids Constructed from Divalent Transition Metals and Citric Acid: Syntheses, Crystal Structures, and Thermal Behaviors. En: Crystal Growth and Design. (2006) Vol. 6, No. 2, p.375.
23. SINGH, Dharmveer; KUMAR, Ravindra; KUMAR, Rajendra; KUMAR, Brajesh; SHANKAR, Vijay; KRISHNA, Vijay. Citric acid coated magnetic nanoparticles: Synthesis, characterization and application in removal of Cd(II) ions from aqueous solution. En: Journal of Water Process Engineering. (2014) No. 4, p.233.
24. MOREL, F. M., and HERING, J. G. Principles and applications of aquatic chemistry. New York: Wiley; 1993.
25. GUO, Hailing; ZHU, Yongzhong; WANG, Song; SU, Shengqun; ZHOU, Liang and ZHANG, Hongjie. Combining Coordination Modulation with Acid - Base Adjustment for the Control over Size of Metal-Organic Frameworks. En: Chem. Mater. (2012) Vol. 3, No. 3, p. 444.

26. PHAM, Minh-Hao; VUONG, Gia-Thanh; FONTAINE, Frédéric-Georges, and DO, Trong-On. Rational Synthesis of Metal–Organic Framework Nanocubes and Nanosheets Using Selective Modulators and Their Morphology-Dependent Gas-Sorption Properties. En: Crystal Growth and Design (2012) No. 12, p.3091.
27. SCHLICHTE, Klaus; KRATZKE, Tobias; KASKEL, Stefan. Improved synthesis, thermal stability and catalytic properties of the metal-organic framework compound $\text{Cu}_3(\text{BTC})_2$. En: Microporous and Mesoporous Materials. (2004). No. 73, p.81.
28. VAN NGUYEN, Thuy; LOC LUU, Cam; COUNG HOANG, Tien; NGUYEN, Tri; HOUNG BUI, Thanh; HOANG DUY, Phuc and PHUONG PHAM, Thuy. Synthesis of MOF-199 and application to CO_2 adsorption. En: Adv. Nat. Sci.: Nanosci. Nanotechnol. (2013) No. 4, p.35016.
29. CUIZANO, Norma A.; REYES, Úrsula F.; DOMÍNGUEZ, Susana; LLANOS, Bertha P.; NAVARRO, Abel E. Relevancia del pH en la adsorción de iones metálicos mediante algas pardas. En: Rev Soc Quím Perú. (2010) Vol. 76, No. 2, p.123.
30. LAVADO MEZA, Carmencita; SUN KOU, María del Rosario; BENDEZÚ, Salvador. Adsorción de plomo de efluentes industriales usando carbones activados con H_3PO_4 . En: Rev Soc Quím Perú. (2010) Vol. 76. No. 2, p.165.
31. SILVERSTEIN, Robert M.; WEBSTER, Francis X.; KIEMLE, David J. Spectrometric identification of organic compounds. Séptima edición. New York. John Wiley and Sons, Inc. 2005.

32. BRINDA, L; Rajan, K.S; Bosco, John. Synthesis and characterization of MOF-199: A potential sensing material. En: Journal of Applied sciences. (2012) Vol.12. No.16, p. 1778-1780.

BIBLIOGRAFÍA

BASSO, M.C; CERRELLA, E.G; CUKIERMAN, A.L. Tratamiento de aguas contaminadas con metales pesados mediante carbones activados obtenido de un precursor renovable. En: Avances en Energías Renovables y Medio Ambiente. (2001) Vol. 5, No. 9, p.1.

BRINDA, L; Rajan, K.S; Bosco, John. Synthesis and characterization of MOF-199: A potencial sensing material. En: Journal of Applied sciences. (2012) Vol.12. No.16, p. 1778-1780.

Centro Virtual de información del agua. Consultado el 20 de noviembre del 2015. Disponible en Internet: <<http://www.agua.org.mx/>>.

CHEN, J. Paul; WU, Shunnian; CHONG, Kai-Hau. Surface modification of a granular activated carbon by citric acid for enhancement of copper adsorption. En: CARBON. (2003) No.41, p.1979.

CUIZANO, Norma A.; REYES, Úrsula F.; DOMÍNGUEZ, Susana; LLANOS, Bertha P.; NAVARRO, Abel E. Relevancia del pH en la adsorción de iones metálicos mediante algas pardas. En: Rev Soc Quím Perú. (2010) Vol. 76, No. 2, p.123.

DEVIC, Thomas; SERRE, Christian. Porous metal organic frameworks: From synthesis to applications. En: Ordered Porous Solids. 2009. p. 78-94.

FÉREY, Gérard. Hybrid Porous Solid. En: Introduction to Zeolite Science and Practice. Tercera edición. 2007. p. 327-374.

FRITZEN, M.; SOUZA, A.; SOUZA, L.; NOME, R.; FIELDER, H.; NOME, F. Distribution of hexavalent Cr species across the clay mineral surface-water

interface. En: Journal of Colloid and Interface Science. (2006) Vol. 296, No. 2, p.465.

GIBERT, O.; DE PABLO, J.; CORTINA, J.; AYORA, C. Municipal compost-based mixture for acid mine drainage bioremediation: Metal retention mechanisms. En: Applied Geochemistry. (2005) Vol. 20, No.9, p.1648.

GUO, Hailing; ZHU, Yongzhong; WANG, Song; SU, Shengqun; ZHOU, Liang and ZHANG, Hongjie. Combining Coordination Modulation with Acid -Base Adjustment for the Control over Size of Metal-Organic Frameworks. En: Chem. Mater. (2012) Vol. 3, No. 3, p. 444.

HIGUERAS, P.; OYARZUN, R. Mineralogía y geoquímica ambiental: Introducción al curso. Consultado el 20 de noviembre del 2015. Disponible en Internet: <http://www.uclm.es/users/higueras/MGA/Tema00_Intro.htm>.

JAMES, Stuart L. Metal-organic framework. En: Chem. Soc. Rev. (2003) Vol. 32, p. 276.

LAVADO MEZA, Carmencita; SUN KOU, María del Rosario; BENDEZÚ, Salvador. Adsorción de plomo de efluentes industriales usando carbones activados con H₃PO₄. En: Rev Soc Quím Perú. (2010) Vol. 76. No. 2, p.165.

LI, Cheng-Peng; DU Miao. Role of solvents in coordination supramolecular systems. En: Chem. Commun. (2011) No. 21, p.5905.

MARIANO TORRES, Jaime Alfredo. Síntesis y caracterización de polímeros a base de ácido cítrico y glicerol: Su aplicación en polímeros no biodegradables. Trabajo de grado Maestro en Tecnología Avanzada. Altamira, México.: Instituto

Politécnico Nacional. Centro de Investigación en Ciencia Aplicada y Tecnología Avanzada Unidad Altamira. 2013. 98 p.

MCFARLAND, Mark L; DOZIER, Monty C. Problemas del agua potable: El plomo. En: Water and the Earths Resources. Consultado el 20 de noviembre del 2015. Disponibles en internet: <<http://tcebookstore.org>>.

MOHANA, D.; PITTMAN, C. Activated carbons and low cost adsorbents for remediation of tri- and hexavalent chromium from water. En: Journal of Hazardous Materials. (2006) Vol.137, No.2, p.762.

MOREL, F. M., and HERING, J. G. Principles and applications of aquatic chemistry. New York: Wiley; 1993.

ORTEGA-TORO, Rodrigo; COLLAZO-BIGLIARDI, Sofía; TALENS, Pau; CHIRALT, Amparo. Influence of citric acid on the properties and stability of starch-polycaprolactone based films. En: Applied Polymer. (2015) Vol. 133, No. 2, p.42220.

PETERSON, Gregory W; ROSSIN, Joseph A. Impregnated Metal-Organic Framework for the removal of toxic industrial chemicals. de Dublin, OH, Edgewood Chemical Biological Center., 2008. ECBC-TR-660.

PHAM, Minh-Hao; VUONG, Gia-Thanh; FONTAINE, Frédéric-Georges, and DO, Trong-On. Rational Synthesis of Metal–Organic Framework Nanocubes and Nanosheets Using Selective Modulators and Their Morphology-Dependent Gas-Sorption Properties. En: Crystal Growth and Design (2012) No. 12, p.3091.

REYES TORIZ, Erik Daniel; CERINO CÓRDOVA, Felipe de Jesús; SUÁREZ HERRERA, Martha Alicia. Remoción de metales pesados con carbón activado como soporte de biomásas. En: Ingenierías. (2006) Vol. IX, No. 31, p.59.

Scherb C. C. Controlling the Surface Growth of Metal-Organic Frameworks. Trabajo de Grado Doctor en Química. Múnich, Alemania: Universidad München Ludwig-Maximilians, Facultad de Química y Farmacia 2009. 229 p.

SCHLICHTE, Klaus; KRATZKE, Tobias; KASKEL, Stefan. Improved synthesis, thermal stability and catalytic properties of the metal-organic framework compound $\text{Cu}_3(\text{BTC})_2$. En: Microporous and Mesoporous Materials. (2004). No. 73, p.81.

SILVERSTEIN, Robert M.; WEBSTER, Francis X.; KIEMLE, David J. Spectrometric identification of organic compounds. Séptima edición. New York. John Wiley and Sons, Inc. 2005.

SINGH, Dharmveer; KUMAR, Ravindra; KUMAR, Rajendra; KUMAR, Brajesh; SHANKAR, Vijay; KRISHNA, Vijay. Citric acid coated magnetic nanoparticles: Synthesis, characterization and application in removal of Cd(II) ions from aqueous solution. En: Journal of Water Process Engineering. (2014) No. 4, p.233.

VAN NGUYEN, Thuy; LOC LUU, Cam; COUNG HOANG, Tien; NGUYEN, Tri; HOUNG BUI, Thanh; HOANG DUY, Phuc and PHUONG PHAM, Thuy. Synthesis of MOF-199 and application to CO_2 adsorption. En: Adv. Nat. Sci.: Nanosci. Nanotechnol. (2013) No. 4, p.35016.

VARGAS-NIETO, C.; CARRIAZO, J.G.; CASTILLO, E. Estudio de materiales adsorbentes de bajo costo para remover Cr(VI) de efluentes acuosos. En: INGENIERÍA E INVESTIGACIÓN. (2011) Vol. 31, No. 1, p.154.

WENG, Sheng-Feng; WANG, Yun-Hsin; LEE, Chi-Shen. New metal-organic framework of $[M(C_6H_5O_7)(C_6H_6O_7)(C_6H_7O_7)(H_2O)] \cdot H_2O$ (M=La,Ce) and $[Ce_2(C_2O_4)(C_6H_6O_7)_2] \cdot 4H_2O$. *En: Journal of Solid State Chemistry*. (2012) No. 188, p.77.

Yagui Laboratory. Consultado el 17 de noviembre de 2015. Disponible en Internet: <<http://yaghi.berkeley.edu/bio.html>>.

ZHANG, Guoqi; YANG, Guoqiang; MA, Jin Shi. Versatile Framework Solids Constructed from Divalent Transition Metals and Citric Acid: Syntheses, Crystal Structures, and Thermal Behaviors. *En: Crystal Growth and Design*. (2006) Vol. 6, No. 2, p.375.

ZHANG, Rong-Hua; XIA, Wen-Sheng; WANG, Hongxin; ZHOU, Zhao-Hui. Metal-organic frameworks constructed from monomeric, dimeric and trimeric phenanthroline citrate zinc building units. *En: Inorganic Chemistry Communications*. (2009) No. 12, p. 583.

ANEXO A

DISEÑO EXPERIMENTAL

Se planteó un diseño experimental 2^3 empleando como factores de interés la temperatura, el pH y el uso de modulador. Se trabajaron dos niveles para cada condición. La relación molar entre el ácido cítrico y el acetato de sodio se denotó como (AcNa/AC) y cuando no se agrega modulador se simboliza como (-).

Se empleó una relación molar de 1:1,8 entre el ácido cítrico y el nitrato de cobre respectivamente.

Tabla A1. Diseño experimental propuesto.

Nombre	pH	Temperatura [°C]	AcNa/AC
DF1	1,25	120	-
DF2	1,25	130	-
DF3	1,5	120	-
DF4	1,5	130	-
DF5	1,25	120	0,3
DF6	1,25	130	0,3
DF7	1,5	120	0,3
DF8	1,5	130	0,3