

**SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DEL ENREJADO CRISTALINO METALO-
ORGÁNICO 199 (MOF-199) SOBRE FIBRAS DE FIQUE**

**KATHERIN NATALIA ACUÑA RODRÍGUEZ
LEIDY VIVIANA CALDERÓN ARDILA**

**UNIVERSIDAD INDUSTRIAL DE SANTANDER
FACULTAD DE CIENCIAS
ESCUELA DE QUÍMICA
BUCARAMANGA
2012**

**SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DEL ENREJADO CRISTALINO METALO-
ORGÁNICO 199 (MOF-199) SOBRE FIBRAS DE FIQUE**

**KATHERIN NATALIA ACUÑA RODRÍGUEZ
LEIDY VIVIANA CALDERÓN ARDILA**

Trabajo de grado para optar por el título de Químico

Director

**MARIANNY YAJAIRA COMBARIZA MONTAÑEZ
Química, Ph. D. Escuela de Química.**

Co-Director

**CESAR AUGUSTO SIERRA ÁVILA
Químico, Ph. D. Universidad Nacional De Colombia**

**UNIVERSIDAD INDUSTRIAL DE SANTANDER
FACULTAD DE CIENCIAS
ESCUELA DE QUÍMICA
BUCARAMANGA**

2012

CONTENIDO

	Pág.
INTRODUCCIÓN.....	18
1 JUSTIFICACIÓN.....	23
2 OBJETIVOS.....	25
2.1 OBJETIVO GENERAL.....	25
2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS.....	25
3 MARCO TEÓRICO	26
3.1 FIQUE.....	26
3.1.1 Composición De La Fibra De Fique.	27
3.1.2 Estructura De La Fibra De Fique.....	32
3.2 TRATAMIENTO ALCALINO EN FIBRAS NATURALES	33
3.2.1 Tratamiento Alcalino Sobre Fibras De Fique.....	35
3.3 MARCOS METALO-ORGÁNICOS (MOFs)	37
3.3.1 Estructura De Los MOFs.....	40
3.3.2 Propiedades De Los MOFs.....	42
3.3.3 Síntesis De MOFs.	46
3.3.4 Aplicaciones Generales De Los MOFs.....	50
3.3.5 MOF-199.....	55
3.4 CARBOXIMETILCELULOSA.....	78
3.4.1 Síntesis De Carboximetilcelulosa.....	79
3.5 BIOCOMPÓSITOS	81
3.6 MÉTODOS DE ANÁLISIS INSTRUMENTAL.....	82

3.6.1	Espectroscopia de Reflectancia Difusa.....	83
3.6.2	Microscopia Electrónica De Barrido (SEM).	84
3.6.3	Difracción por Rayos X (XRD).....	84
3.6.4	Espectroscopia de Infrarrojo Con Transformada de Fourier (FT-IR)..	85
3.6.5	Espectroscopia de Energía Dispersiva De Rayos X (EDS ó EDX)	86
3.7	ESTADO DEL ARTE: ANTECEDENTES.....	87
4	METODOLOGÍA.....	91
4.1	MATERIALES Y REACTIVOS.....	92
4.2	LIMPIEZA Y PRETRATAMIENTO DE LAS FIBRAS DE FIQUE.....	92
4.3	SÍNTESIS DEL MOF-199 EN SOLUCIÓN A TEMPERATURA AMBIENTE.....	92
4.3.1	Síntesis del MOF-199 por Agitación (AG).	92
4.3.2	Síntesis del MOF-199 por Ultrasonido (US).....	93
4.4	SÍNTESIS <i>IN SITU</i> DEL MOF 199 SOBRE FIBRAS DE FIQUE SIN MODIFICACIÓN QUÍMICA.....	94
4.4.1	Fibras De Fique No Tratadas.....	94
4.4.2	Tratamiento Alcalino De Las Fibras De Fique.....	94
4.4.3	Síntesis <i>In Situ</i> Del MOF-199 Mediante Agitación.....	94
4.4.4	Síntesis <i>In Situ</i> Del MOF-199 Mediante Ultrasonido.	95
4.5	SÍNTESIS <i>IN SITU</i> DEL MOF-199 SOBRE FIBRAS DE FIQUE MODIFICADAS QUÍMICAMENTE.....	96
4.5.1	Tratamiento Alcalino-Ácido De Las Fibras De Fique.....	96
4.5.2	Carboximetilación De Las Fibras De Fique	97
4.5.3	Síntesis <i>In Situ</i> Del MOF-199 Mediante Agitación Sobre Fibras De Fique Modificadas Químicamente.	97

4.5.4	Síntesis In Situ Del MOF-199 Mediante Ultrasonido Sobre Fibras De Fique Modificadas Químicamente.	98
4.6	CARACTERIZACIÓN.....	98
4.6.1	Análisis Espectroscopia De Reflectancia Difusa UV-Vis.....	98
4.6.2	Análisis Por Microscopia Electrónica De Barrido Por Emisión Campo (SEM)	100
4.6.3	Análisis Por Difracción De Rayos X (XRD).I.....	100
4.6.4	Análisis Por Espectroscopia Infrarrojo Con Transformada De Fourier En Modo ATR (FTIR-ATR).....	101
4.6.5	Análisis Por Espectroscopia de Energía Dispersiva De Rayos X (EDS ó EDX).	101
5	RESULTADOS Y DISCUSIÓN	102
5.1	ADECUACIÓN Y LIMPIEZA DE LAS FIBRAS DE FIQUE.....	102
5.2	SÍNTESIS DEL MOF-199 EN SOLUCIÓN A TEMPERATURA AMBIENTE	103
5.2.1	Síntesis Del MOF-199 Por Agitación (AG) y Por Ultrasonido (US). .	103
5.3	TRATAMIENTO DE LAS FIBRAS DE FIQUE: SUSTRATOS CELULÓSICOS NO MODIFICADOS	111
5.3.1	Fibras De Fique Limpias.	112
5.3.2	Tratamiento Alcalino: Eliminación De Lignina Y Otros Componentes De La Fibra.	115
5.3.3	Síntesis <i>In Situ</i> Del MOF-199 Sobre Fibras De Fique No Modificadas Químicamente	120
5.3.4	Síntesis <i>In Situ</i> Del MOF-199 Sobre Fibras De Fique Sometidas A Tratamiento Alcalino.	127

5.4 TRATAMIENTO DE LAS FIBRAS DE FIQUE: SUSTRATOS CELULÓSICOS MODIFICADOS.....	139
5.4.1 Tratamiento Alcalino-Ácido De Las Fibras De Fique.....	139
5.4.2 Carboximetilación De Las Fibras De Fique.....	142
5.4.3 Síntesis <i>In Situ</i> Del MOF-199 Sobre Fibras De Fique Químicamente Modificadas.....	145
5.5 CARACTERIZACIÓN DE LOS BIOCOMPÓSITOS DE MOF-199 MEDIANTE DIFRACCIÓN DE RAYOS X.....	159
5.6 CARACTERIZACIÓN DEL POLVO DE MOF-199 OBTENIDO DE LA SÍNTESIS IN SITU SOBRE FIBRAS DE FIQUE.....	166
6 CONCLUSIONES.....	169
7 RECOMENDACIONES.....	171
BIBLIOGRAFÍA.....	172
ANEXOS.....	185

LISTA DE FIGURAS

	Pág.
Figura 1. Planta de Fique.....	26
Figura 2. Estructura química de la celulosa.	28
Figura 3. Estructura de parte de una molécula de lignina.	30
Figura 4. Estructura general de la hemicelulosa.	31
Figura 5. Estructura de la pectina.	31
Figura 6. Estructura de una fibra de fique.	32
Figura 7. Reacción del tratamiento alcalino de la celulosa en las fibras de Fique.	37
Figura 8. Esquema general para la construcción de MOFs	38
Figura 9. MOF-5. a) SBU octaédrica del MOF-5. b) Red cúbica primitiva.	40
Figura 10. Representaciones estructurales de varias SBUS, incluyendo a) Trigonal planar, b) Cuadrado planar, c) Tetraédrico y d) Rueda de paletas tetragonal.....	41
Figura 11. Mirada a través de la ventana creada por los ligandos en el poro (esfera roja) en la estructura del MOF- PCN9.....	43
Figura 12. Unidad de construcción del MOF-199 (unidad de rueda de paletas): los dímeros de Cu ₂ están coordinados por cuatro grupos carboxilatos dispuestos en un cuadrado.....	55
Figura 13. Izquierda: Vista en dos dimensiones del poro del MOF-199.....	56
Figura 14. Representación esquemática de la estructura de poros bimodal del MOF-199	57
Figura 15. a) Nodo del MOF-199 con el ambiente de la rueda de paletas del Cu ²⁺ . Representaciones cualitativas de transferencia de protón desde los centros de Cu ²⁺ coordinados con b) agua, y c) etanol.	58
Figura 16. Micrografías SEM de cristales de MOF-199 obtenidos a través de diferentes métodos de síntesis: a) mecanoquímica, b) calentamiento con microondas, c) sonoquímica y d) electroquímica.....	60
Figura 17. Micrografías electrónicas de barrido de cristales MOF-199 con diferentes longitudes de arista: a) y b) ~ 200 μm, c) ~ 15 μm, d) 10 μm.....	61

Figura 18. Influencia de la temperatura de síntesis sobre la morfología del MOF-199.....	62
Figura 19. Imágenes TEM del MOF-199 sintetizados usando el método ultrasónico a diferentes tiempos de reacción: a) 5 minutos, b) 10 minutos, c) 60 minutos, d) 90 minutos.....	64
Figura 20. Imágenes SEM de muestras de MOF-199 sintetizadas bajo radiación ultrasónica por 1 minuto con diferentes concentraciones de solvente (DMF): a) 0.0 mL, b) 0.2 mL, c) 0.5 mL, d) 1.0 mL, e) 3.0 mL y f) 6.0 mL.....	65
Figura 21. Patrones de difracción de muestras obtenidas a diferentes temperaturas comparados con el patrón de difracción teórico del MOF-199. Las señales correspondientes al Cu ₂ O están marcadas con líneas verticales.....	66
Figura 22. Curva TGA del MOF-199.....	67
Figura 23. Espectro FTIR: a) Del MOF-199, b) Ácido 1,3,5-bencentricarboxílico.....	68
Figura 24. Espectro UV-Vis de muestras de MOF-199 tras hidratación.....	69
Figura 25. Espectro UV-Vis del MOF-199 en diferentes condiciones de hidratación: Recién sintetizado, después de desgasificación a temperatura ambiente y tras el subsiguiente tratamiento en vacío a 453 K.....	71
Figura 26. a) Crecimiento de cristales de MOF-199 en la orientación [100], formando pirámides, b) Cristales de MOF-199 en la orientación [111], c) Patrones de difracción de rayos X de capas delgadas de MOF-199 sobre diferentes superficies funcionalizadas comparados con el patrón de difracción en polvo de una muestra de MOF-199 orientada aleatoriamente.....	74
Figura 27. Microscopías electrónicas de las fibras con recubrimientos de MOF-199: a) 100x, b) 500x.....	75
Figura 28. Micrografías SEM de las capas de MOF-199 obtenidas bajo diferentes condiciones de síntesis según lo reportado por Gascon y colaboradores.....	76
Figura 29. Patrón de difracción del MOF-199 comparado con los patrones de difracción de las fibras de seda obtenidas tras la síntesis de MOF-199 a diferentes números de ciclos de deposición, b) Micrografía de los cristales de MOF-199 depositados sobre las fibras.....	78

Figura 30. Reacción de basificación.	80
Figura 31. Reacción de esterificación.	80
Figura 32. Reacción simultánea de producción de glicolato.	80
Figura 33. Diseño metodológico usado en el desarrollo del proyecto.	91
Figura 34. Preparación de las muestras de MOF-199 para el análisis por DRS UV-Vis: a) MOF-199 AG, b) MOF-199 US.	99
Figura 35. Preparación de las muestras para el análisis por DRS UV-Vis: a) Biocompósito obtenido, b) Fibras de Fique usadas para la síntesis <i>in situ</i> del MOF-199.	99
Figura 36. Fibras de Fique: a) Sin tratamiento, b) Tras el proceso de cepillado y limpieza.	102
Figura 37. Polvo de MOF-199: a) Obtenido mediante agitación mecánica (MOF-199 AG), b) Obtenido mediante ultrasonido (MOF-199 US).	103
Figura 38. Espectro infrarrojo del MOF-199: a) Sintetizado por agitación mecánica (MOF-199 AG), b) Sintetizado por ultrasonido (MOF-199 US).	104
Figura 39. Comparación del espectro FTIR del ligando con el del MOF-199 AG: a) Espectro total, espectro FTIR comprendido entre b) 2000-1500 cm^{-1} , c) 1250-750 cm^{-1}	104
Figura 40. Comparación de los espectros FTIR obtenidos para las muestras MOF-199 AG y MOF-199 US.	105
Figura 41. Difractogramas obtenidos para el MOF-199 AG (Línea negra) y el MOF-199 US (Línea roja) sintetizados en solución.	107
Figura 42. Espectro DRS UV-Vis para las muestras de polvo del MOF-199 sintetizado por agitación mecánica y por ultrasonido.	109
Figura 43. Imágenes SEM de las muestras de MOF-199: a) MOF-199 AG, b) MOF-199 US, c) Ampliación de la imagen b.	110
Figura 44. a) Espectro EDS del MOF-199 AG, b) Imagen SEM de la zona del MOF-199 AG elegida para el análisis elemental, c) Espectro EDS del MOF-199 US, d) Imagen SEM de la zona del MOF-199 US elegida para el análisis elemental.	111

Figura 45. a) Espectro FTIR total de las fibras de Fique limpias, b) Ampliación del espectro a de 1500-1200 cm^{-1} , c) Grupo CH_2 (CH_2OH) de la estructura de la celulosa, d) Ampliación del espectro a de 1000-750 cm^{-1} , e) Enlace β (1-4) entre monómeros de glucosa en la celulosa.....	113
Figura 46. Imágenes SEM de las fibras de Fique limpias.	114
Figura 47. Espectros EDS de las fibras de Fique: a) Antes del proceso de limpieza, b) Después de la limpieza con el baño ultrasónico.....	115
Figura 48. Fibras de Fique obtenidas tras el tratamiento con diferentes concentraciones de NaOH (5-50%).	116
Figura 49. Espectros FTIR de las fibras de Fique sometidas a tratamiento alcalino.....	117
Figura 50. Posible mecanismo de formación de álcali-celulosa durante el tratamiento alcalino de las fibras de Fique.....	119
Figura 51. Fibras de Fique tras la síntesis <i>in situ</i> del MOF-199 mediante. a) Agitación mecánica, b) Ultrasonido.....	120
Figura 52. Espectros FTIR de los biocompósitos formados por AG y US.....	121
Figura 53. Espectros UV-Vis de reflectancia difusa de biocompósitos de MOF-199 sintetizados sobre fibras de Fique limpias mediante agitación y ultrasonido.	122
Figura 54. Imágenes SEM de los biocompósitos de MOF-199 sintetizados sobre fibras de Fique limpias mediante agitación mecánica.....	123
Figura 55. Imágenes SEM de los biocompósitos de MOF-199 sintetizados sobre fibras de Fique limpias mediante ultrasonido.....	124
Figura 56. a) Espectro EDS del biocompósito de MOF-199 obtenido por agitación , b) Imagen SEM del cristal de MOF-199 para el análisis elemental del espectro a, c) Espectro EDS del biocompósito de MOF-199 obtenido por ultrasonido, d) Imagen SEM del cristal de MOF-199.....	125
Figura 57. Posible mecanismo de estabilización de los iones de cobre sobre la superficie de las fibras de Fique para la posterior formación del marco del MOF-199.....	126

Figura 58. Biocompósitos de MOF-199 obtenidos tras la síntesis <i>in situ</i> sobre fibras de Fique sometidas a tratamiento alcalino	128
Figura 59. Espectros FTIR de los biocompósitos obtenidos mediante síntesis <i>in situ del</i> MOF-199 sobre fibras de Fique sometidas a tratamiento alcalino (5-50% de NaOH) por agitación mecánica.	129
Figura 60. Espectros FTIR de los biocompósitos obtenidos mediante síntesis <i>in situ del</i> MOF-199 sobre fibras de Fique sometidas a tratamiento alcalino (5-50% de NaOH) por ultrasonido.	130
Figura 61. Espectros DRS UV-Vis de los biocompósitos sintetizados sobre fibras de Fique sometidas a tratamiento alcalino mediante: a) Agitación, b) Ultrasonido.	132
Figura 62. Imágenes SEM de los biocompósitos de MOF-199 obtenidos mediante agitación sobre fibras de Fique tratadas con NaOH.	133
Figura 63. Imágenes SEM de los biocompósitos de MOF-199 obtenidos mediante ultrasonido sobre fibras de Fique tratadas con NaOH.	135
Figura 64. Espectros EDS de biocompósitos de MOF-199 obtenidos por a) Agitación, c) Ultrasonido, e) Ultrasonido.	137
Figura 65. Posible mecanismo de fijación del MOF-199 sobre alcalicelulosa.	138
Figura 66. Espectros FTIR de las fibras de Fique sometidas a tratamiento alcalino-ácido.	140
Figura 67. Espectros FTIR de las fibras de Fique carboximetiladas.	142
Figura 68. Espectros FTIR de las fibras de Fique sometidas al proceso de carboximetilación al 50% de NaOH-	143
Figura 69. Formación de celulosa carboximetilada.	144
Figura 70. Fibras de Fique obtenidas tras el proceso de carboximetilación. Se señala para cada conjunto de fibras la concentración de NaOH empleada durante la etapa de basificación del proceso de carboximetilación.	145
Figura 71. Biocompósitos de MOF-199 obtenidos tras la síntesis <i>in situ</i> sobre fibras de Fique sometidas a tratamiento alcalino-ácido: a) y b) Biocompósitos	

obtenidos por el método de agitación mecánica. c) y d) Biocompósitos de MOF-199 obtenidos por el método de ultrasonido	146
Figura 72. Espectros FTIR de los biocompósitos de MOF-199 obtenidos mediante agitación sobre fibras de Fique sometidas a tratamiento alcalino-ácido.	147
Figura 73. Espectros FTIR de los biocompósitos de MOF-199 obtenidos mediante ultrasonido sobre fibras de Fique sometidas a tratamiento alcalino-ácido.	148
Figura 74. Posible mecanismo de fijación del MOF-199 sobre fibras de Fique sometidas a tratamiento alcálico-ácido.	149
Figura 75. Espectros de reflectancia difusa UV-Vis de los biocompósitos sintetizados sobre fibras de Fique con tratamiento alcalino-ácido mediante: a) Agitación, b) Ultrasonido.	150
Figura 76. Imágenes SEM de los biocompósitos de MOF-199 obtenidos mediante agitación y ultrasonido sobre fibras de Fique tratadas sometidas a tratamiento alcalino-ácido.	151
Figura 77. Espectros EDS de biocompósitos de MOF-199 obtenidos por a) Agitación, c) Ultrasonido. b) y d) Imágenes SEM de los cristales de MOF-199 en los que se tomaron los espectros EDS.	153
Figura 78. Biocompósitos de MOF-199 obtenidos tras la síntesis <i>in situ</i> sobre fibras de Fique sometidas al proceso de carboximetilación: a) y b) Biocompósitos obtenidos por el método de agitación mecánica. c) y d) Biocompósitos de MOF-199 obtenidos por el método de ultrasonido	154
Figura 79. Espectros de reflectancia difusa UV-Vis de los biocompósitos sintetizados sobre fibras de Fique carboximetiladas.	155
Figura 80. Imágenes SEM de los biocompósitos de MOF-199 obtenidos mediante agitación y ultrasonido sobre fibras de Fique sometidas al proceso de carboximetilación.	156
Figura 81. Mecanismo para la fijación del MOF-199 sobre las fibras de Fique carboximetiladas.	158
Figura 82. Difractogramas de las fibras de Fique antes y después: a) y b) Del tratamiento alcalino, c) Del tratamiento alcalino-ácido.	159

Figura 83. a) Patrón de difracción del biocompósito sintetizado mediante agitación sobre fibras de Fique limpias comparado con los patrones de difracción del MOF-199 AG y de las fibras de Fique, b) Ampliación de la imagen a.....	161
Figura 84. Patrón de difracción del MOF-199 comparado con el difractograma del biocompósito obtenido por: a) Agitación, c) y d) Ultrasonido. Las imágenes b, d y e son ampliaciones de los respectivos difractogramas de la izquierda.....	162
Figura 85. a) Patrón de difracción del MOF-199 comparado con el difractograma del biocompósito obtenido por agitación sobre fibras sometidas a tratamiento alcalino (al 10% NaOH)-ácido, b) Ampliación de la imagen a.....	163
Figura 86. Patrón de difracción del MOF-199 comparado con el difractograma de diferentes biocompósitos obtenidos por agitación y ultrasonido sobre fibras de Fique sometidas al proceso de carboximetilación.....	164
Figura 87. Espectros infrarrojos de los polvos de MOF-199 extraídos de las soluciones resultantes tras la síntesis <i>in situ</i> por agitación y ultrasonido sobre diferentes tipos de fibras de Fique comparados con los espectros IR de los MOF-199 sintetizados sin la presencia de la fibra en la solución.....	167
Figura 88. Espectros IR de los polvos de MOF-199 extraídos de las soluciones resultantes tras la síntesis <i>in situ</i> por agitación y ultrasonido sobre fibras de Fique sometidas a tratamiento alcalino-ácido comparados con los espectros IR de los MOF-199 sintetizados sin la presencia de la fibra en la solución.....	168

LISTA DE TABLAS

Tabla 1. Composición de la fibra de Fique.	28
Tabla 2. Picos característicos de las fibras de Fique en el infrarrojo.....	36
Tabla 3. Condiciones empleadas en la toma de datos de XRD.....	100
Tabla 4. Señales características en el infrarrojo observadas para las fibras de Fique limpias.....	112

LISTA DE ANEXOS

	Pág.
ANEXO A: REACTIVOS Y EQUIPOS.....	185

RESUMEN

TITULO: SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DEL ENREJADO CRISTALINO METALO-ORGÁNICO 199 (MOF-199) SOBRE FIBRAS DE FIQUE*

AUTORES:

KATHERIN NATALIA ACUÑA RODRÍGUEZ**

LEIDY VIVIANA CALDERÓN ARDILA**

PALABRAS CLAVES: MOF-199, FIBRAS DE FIQUE, BIOCOPÓSITOS, CARBOXIMETILCELULOSA.

En este trabajo se llevó a cabo la síntesis del MOF-199 sobre fibras de Fique. Inicialmente se sintetizó el MOF-199 en solución y se realizó su caracterización mediante diferentes técnicas espectroscópicas que permitieron confirmar su identidad química y estructural.

A continuación las fibras de Fique a usar como soportes para la síntesis de los biocompósitos fueron sometidas a tres tipos de tratamientos preliminares; un tratamiento alcalino a diferentes concentraciones de hidróxido de sodio que permitió la remoción parcial de los componentes no celulósicos de la fibra, un tratamiento alcalino-ácido y un proceso de carboximetilación que condujeron a la modificación química de la fibra de Fique.

Posteriormente, la síntesis *in situ* del MOF-199 se llevó a cabo sobre los tres tipos de fibras de Fique obtenidas y sobre fibras de Fique limpias a través de dos metodologías de síntesis con diferentes tiempos de reacción; una por agitación y la otra por ultrasonido. Los biocompósitos obtenidos en cada caso fueron caracterizados mediante diferentes técnicas instrumentales que permitieron comprobar la fijación de los cristales de MOF-199 sobre las fibras de Fique. Los resultados obtenidos por microscopía electrónica de barrido de electrones permitieron observar las formas octaédricas y los tamaños de los cristales de MOF-199 depositados sobre las fibras.

Finalmente, los biocompósitos de MOF-199 obtenidos comprueban que las fibras de Fique, debido a la alta densidad de oxígeno que presentan en su superficie, actúan como soportes capaces de capturar y estabilizar los iones de cobre para permitir la posterior formación de los cristales de MOF-199 en su superficie.

*Proyecto de grado

**Facultad de Ciencias, Escuela de Química. Directora: Dra. Marianny Yajaira Combariza Montañez.

ABSTRACT

TITLE: SYNTHESIS AND CHARACTERIZATION OF METAL-ORGANIC FRAMEWORK 199 (MOF-199) ONTO NATURAL FIQUE FIBERS

AUTHORS:

KATHERIN NATALIA ACUÑA RODRÍGUEZ**

LEIDY VIVIANA CALDERÓN ARDILA**

KEY WORDS: MOF-199, FIQUE FIBERS, CARBOXYMETHYLCELLULOSE, BIOCOMPOSITES.

In this investigation was carried out the synthesis of MOF-199 onto natural Fique fibers. Initially the MOF-199 was synthesized in solution and its characterization was performed using various spectroscopic techniques that confirmed its chemical and structural identity.

Fique fibers, used as substrates for the synthesis of the biocomposites, were subjected to three types of preliminary treatments; an alkali treatment with different concentrations of sodium hydroxide allowing the partial removal of the non-cellulosic components of the fiber, alkali- acid treatment and the carboxymethylation process, which lead to the chemical modification of Fique fiber.

Subsequently, the *in situ* synthesis of MOF-199 was carried out on these three types of Fique fibers and also onto clean Fique fibers through two synthesis methodologies with different reaction times; one by agitation and the other one by ultrasonic. The biocomposites obtained in each case were characterized by various instrumental techniques that confirmed the attachment of MOF-199 crystals onto the Fique fibers. The results obtained by scanning electron microscopy allowed observing the octahedral shapes and sizes of MOF-199 crystals deposited on the fibers.

Finally, the biocomposites of MOF-199 obtained confirm that Fique fibers, due to the high density of oxygen present on its surface, are capable of acting as optimal templates to capture and stabilize the copper ions which allow the subsequent formation of MOF-199 crystals on the fibers surface.

• Graduation Project

•• Industrial University of Santander. Science Faculty. Chemistry School. Director: Marianny Yajaira Combariza Montañez, Ph.D.

INTRODUCCIÓN

En la última década, los enrejados cristalinos metal-orgánicos (*Metal Organic Frameworks*, MOFs), se han convertido en una clase importante de nuevos materiales, que han generado gran interés en el campo científico e industrial. Los MOFs son esencialmente polímeros de coordinación formados por iones metálicos conectados mediante ligandos orgánicos, que generan diferentes topologías estructurales. De esta manera, los MOFs son materiales cristalinos de alta porosidad que proporcionan una amplia variedad de aplicaciones que están en continuo desarrollo e investigación y entre las cuales se destacan el almacenamiento y separación selectiva de gases y catálisis heterogénea.

Por otra parte, actualmente se ha desarrollado un gran interés en el estudio de las fibras naturales de celulosa, que resultan atractivas para las diferentes industrias debido a sus características de biocompatibilidad, biodegradabilidad, resistencia, durabilidad, flexibilidad y bajo costo. El uso de fibras de celulosa como sustratos para biocompuestos es un área de investigación que ha presentado un rápido crecimiento por las ventajas ambientales que estos materiales ofrecen.

Las fibras que Fique, tradicionalmente producidas en Colombia, presentan una alta funcionalidad así como una superficie y estructura microporosa que las hace atractivas para diferentes aplicaciones.

De esta manera, con el propósito de contribuir al desarrollo de nuevos materiales biocompuestos que integren las propiedades de los MOFs con las características de biodegradabilidad y alta resistencia de las fibras naturales, se han sintetizado biocompuestos constituidos por fibras de Fique y cristales de MOF-199, cuya caracterización ha permitido comprobar la alta funcionalidad y eficiencia de la superficie de las fibras de Fique como soportes para la estabilización de este tipo de polímeros de coordinación.

1 JUSTIFICACIÓN

La implementación de las nuevas políticas y regulaciones a nivel mundial sobre la protección ambiental, que promueven la disminución del uso de combustibles fósiles contaminantes, ha impulsado la utilización de materias primas biodegradables, tales como las fibras de origen natural. Como consecuencia se ha desarrollado un gran interés científico e industrial en las fibras naturales de celulosa, pues esta última es considerada uno de los recursos naturales más abundantes, renovables, biodegradables y biocompatibles en el mundo [1]. A nivel nacional, el Fique es una fibra natural de celulosa que presenta importantes características de biodegradabilidad, resistencia, alta microporosidad y alta densidad de oxígeno superficial [2].

Por su parte, la química de los MOFs se está desarrollando a un ritmo extraordinario, con un crecimiento exponencial en el número de investigaciones sobre estos materiales en la literatura química. Los MOFs son un novedoso tipo de materiales porosos que se han convertido en tema de importancia central en la química inorgánica y de materiales gracias a su elevada área superficial, y aplicaciones potenciales en almacenamiento de gases, separación y catálisis [3]. Aunque hay miles de diferentes tipos de MOFs, para este trabajo se ha seleccionado el MOF-199 debido a la facilidad de su síntesis, a su alta porosidad y a la presencia de sitios de metal abiertos en su estructura cristalina, lo cual mejora las propiedades de adsorción para el almacenamiento de gases. De esta manera, los MOFs proporcionan ventajas extraordinarias sobre los materiales porosos tradicionales y tienen un impacto importante sobre el futuro de los compuestos porosos [4].

Así, la fijación del MOF-199 a las fibras de Fique, permite la generación de fibras funcionales o biocompósitos “*inteligentes*” que pueden presentar algunas de las

propiedades de adsorción propias del MOF-199 en solución y además trae avances promisorios acerca de la creación y el diseño de nuevos procedimientos experimentales para la unión de polímeros porosos de coordinación a fibras naturales duras, ofreciendo un mayor valor agregado a éstas y logrando de esta manera proporcionar nuevas aplicaciones a este tipo de fibras e impulsar a largo plazo su competitividad y valor comercial.

2 OBJETIVOS

2.1 OBJETIVO GENERAL

Fijar el MOF-199 sobre fibras de Fique y realizar la caracterización microscópica y espectroscópica del material biocompuesto resultante.

2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Sintetizar el MOF-199 en solución mediante el uso de agitación y ultrasonido y caracterizarlo a través de diferentes técnicas instrumentales.
- Modificar la estructura superficial de las fibras de Fique mediante diferentes tratamientos químicos.
- Realizar la síntesis *in situ* del MOF-199 sobre fibras de Fique modificadas químicamente y sin modificación preliminar mediante dos metodologías diferentes: agitación y ultrasonido.
- Caracterizar los biocompuestos sintetizados mediante diferentes técnicas instrumentales que permitan comprobar la fijación del MOF-199 a las fibras de Fique.

3 MARCO TEÓRICO

3.1 FIQUE

El Fique (*Furcraea* spp) es una planta de naturaleza tropical, originaria de la región Andina de Colombia y Venezuela, de donde se difundió a gran parte del territorio suramericano. El Fique (Figura 1) son plantas grandes, de tallo erguido, su altura varía entre 2 y 7 m, densamente poblado de hojas de color verde, en forma radial, carnosas, puntiagudas, acanaladas, y dentado espinosas, en algunas variedades, presentando líneas o estrías tenues. De esta planta se puede extraer diversos productos tales como: jugo, estopa, bagazo y la fibra, la cual constituye sólo el 4% del peso total de la hoja de Fique. [5]. El cultivo de Fique sólo es posible en regiones donde prevalecen las condiciones de trópico durante la mayor parte del año; es una planta rústica como pocas, que se adapta a variadas condiciones agroecológicas. En Colombia, esta planta crece casi en todos los climas, desde las llanuras costeras hasta los 3.000 m de altura [2].

Figura 1. Planta de Fique.



Fuente: Autor

Las fibras de Fique tienen gran cantidad de aplicaciones en la industria donde sirve de materia prima para la elaboración de colchones, empaques, distintos artículos decorativos y artesanías. Estas fibras presentan ventajas tecnológicas, ambientales y económicas tales como su alta disponibilidad y bajo costo en comparación con las fibras sintéticas, tales como vidrio. Además se tratan de un producto totalmente reciclable y biodegradable, rico en varios tipos de oligoelementos [6].

Las fibras de Fique se clasifican como fibras lignocelulósicas duras, pues éstas suelen ser gruesas, tienen gran flexión y rigidez torsional y son duras al tacto [7]. Están compuestas principalmente por celulosa y algunas impurezas como ligninas, hemicelulosas, pectinas y pigmentos. Cada filamento está constituido de microfibrillas de celulosa enrolladas helicoidalmente, unidas mediante una matriz amorfa de lignina. La lignina mantiene el agua en las fibras, actúa como una protección contra ataques biológicos y como un refuerzo para dar a las fibras mayor resistencia. La hemicelulosa presente en las fibras es considerada como un compatibilizador entre la celulosa y la lignina. Los grupos hidroxilo (-OH) en la fibra de Fique, característicos de las moléculas de celulosa componentes, dan a dicha fibra carácter negativo cuando éstas son tratadas con bases fuertes [7].

3.1.1 Composición De La Fibra De Fique. La fibra de Fique es, según P.I. Wilson (1951), una fibra vegetal compleja conformada principalmente por lignocelulosa, cuya composición química promedio (en seco) se muestra en la Tabla 1 [6].

Adicionalmente las fibras de Fique presentan un contenido inorgánico que corresponde generalmente a sales minerales y otros materiales inorgánicos como grandes cantidades de sílice [8].

Tabla 1. Composición de la fibra de Fique.

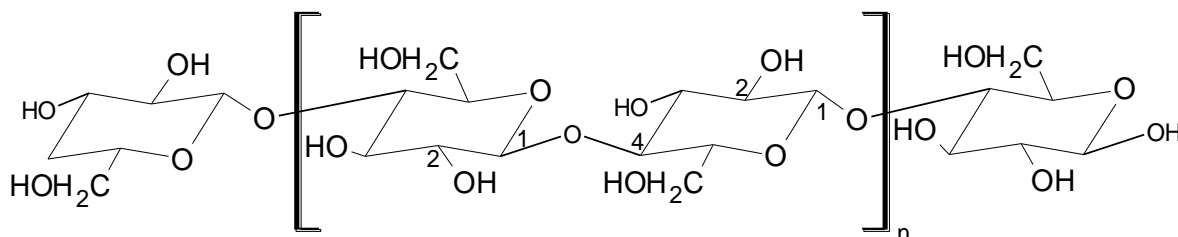
Componente	Porcentaje [% p/p]
Celulosa	63
Lignina	14.5
Carbohidratos, hemicelulosa y pectinas	10
Ceras, resinas, cenizas y otros	12.5
Humedad después del secado	10-12

Fuente: [6]

3.1.1.1 Celulosa. La unidad elemental de una macromolécula de celulosa es anhidro-D-glucosa, que contiene tres grupos hidroxilo (-OH). Ya que las moléculas de celulosa están orientadas al azar, estos hidroxilos pueden formar enlaces de hidrógeno dentro de la misma macromolécula (intramolecular) y entre otras macromoléculas de celulosa (intermolecular), así como con los grupos hidroxilo de aire húmedo. Por lo tanto, las fibras vegetales como el Fique son de naturaleza hidrófila [9].

La celulosa es un carbohidrato de peso molecular elevado y fórmula global representada por $(C_6H_{10}O_5)_n$. La Figura 2 muestra la estructura química de la celulosa, la cual consiste en una condensación de polímeros lineales constituidos de unidades de D-glucosa enlazadas por uniones 1,4- β -glucosídico [9].

Figura 2. Estructura química de la celulosa.



La densidad de empaquetamiento de la celulosa es altamente cristalina y puede contener tanto como el 80% de regiones cristalinas. La parte restante se refiere

como celulosa amorfa. El contenido de celulosa varía dependiendo del tipo de fibra [8].

Las investigaciones de Kulshreshtha, Segal y Wakelyn demuestran que las moléculas de la celulosa tienen una capacidad inherente de cristalizarse en cinco diversas formas polimórficas, llamadas: celulosa I, celulosa II, celulosa III, celulosa IV, y celulosa V. La celulosa I existe en las fibras crudas como algodón, yute, flax, sisal, etc. La celulosa II y III se obtienen cuando la celulosa I es tratada con hidróxido de sodio y amonio, respectivamente. La celulosa IV, es una alteración dada durante tratamientos con calentamiento, se encuentra en las fibras de módulo alto y rayón viscoso [7].

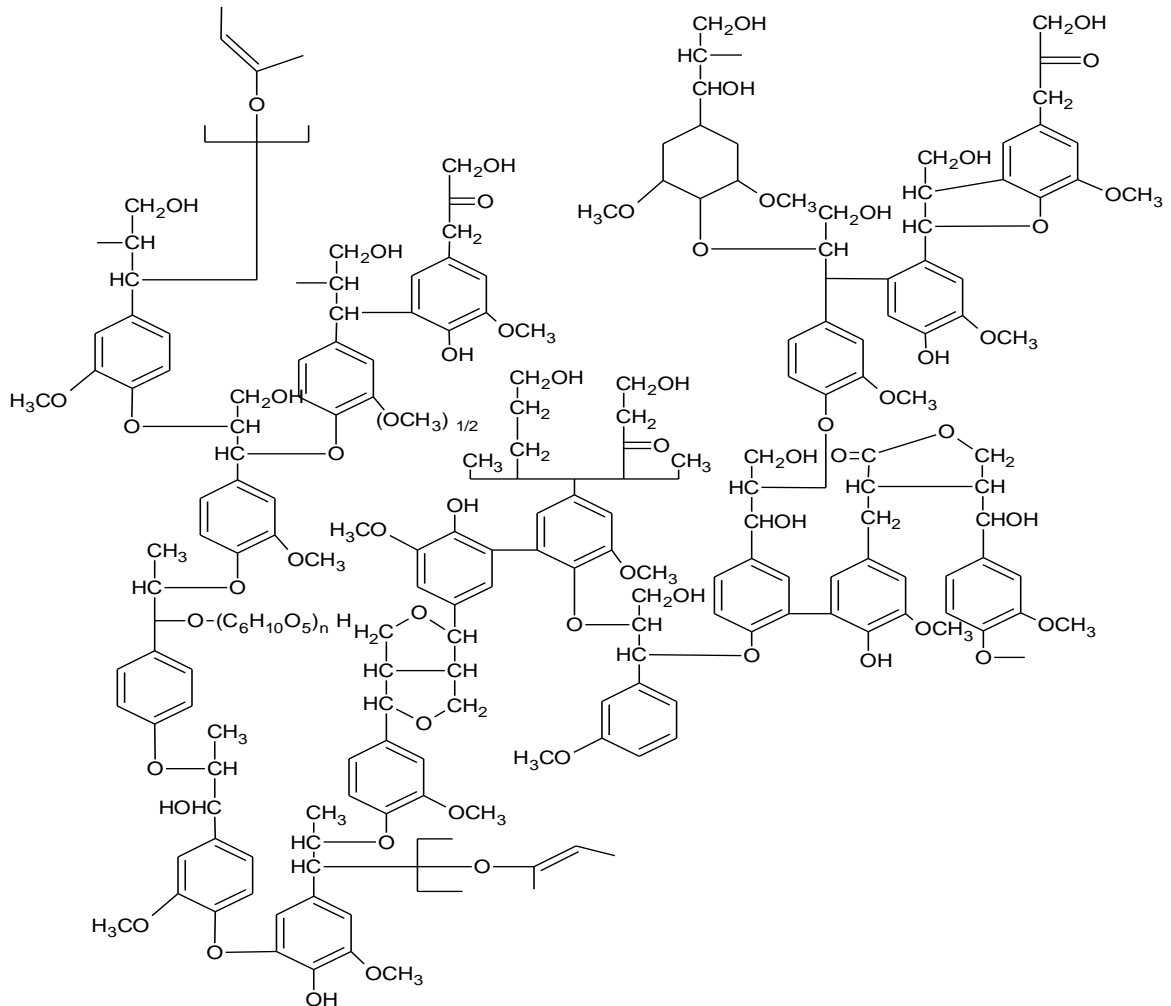
La celulosa es fuertemente resistente a los tratamientos alcalinos y por tanto no presenta solubilidad ni cambios en su estructura [9].

3.1.1.2 Lignina. Se trata de una molécula completamente amorfa con alto peso molecular, que es producto de la unión de varios ácidos y alcoholes fenilpropiónicos como el cumarílico, coniferílico, sinapílico y otros [8].

Constituye un polímero aromático, heterogéneo, ramificado, con unidades de fenilpropano y sin unidades repetidas definidas, es insoluble en ácidos y soluble en álcalis fuertes. La Figura 3 muestra la estructura generalizada de la lignina. En las fibras de Fique, la lignina es el segundo componente de mayor porcentaje presente en la fibra [7].

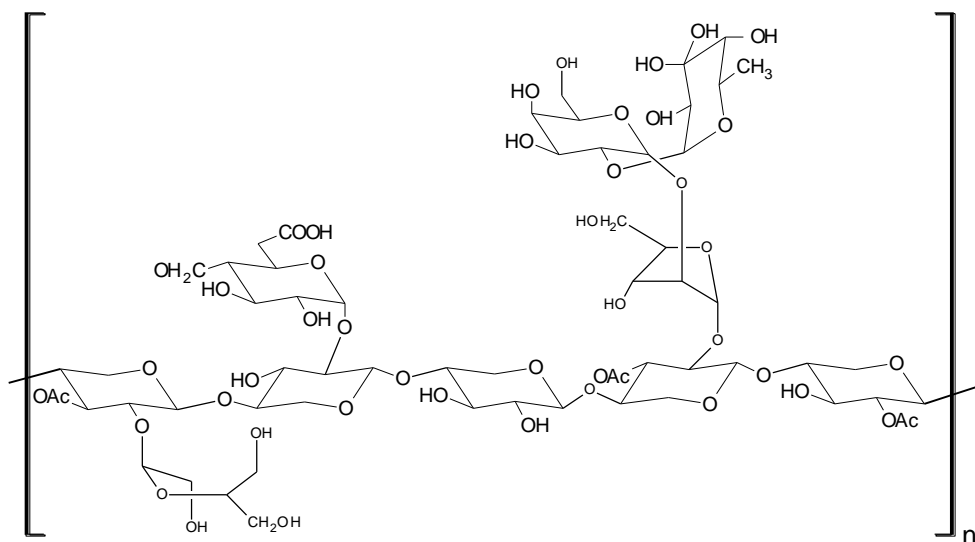
La función de la lignina en las fibras es actuar como un agente incrustante en la matriz de celulosa/hemicelulosa, razón por la cual a menudo se refiere a la lignina como el adhesivo de la pared celular vegetal. De esta manera, el contenido de lignina en la fibra está relacionado de manera directamente proporcional con la rigidez de la misma [7].

Figura 3. Estructura de parte de una molécula de lignina.



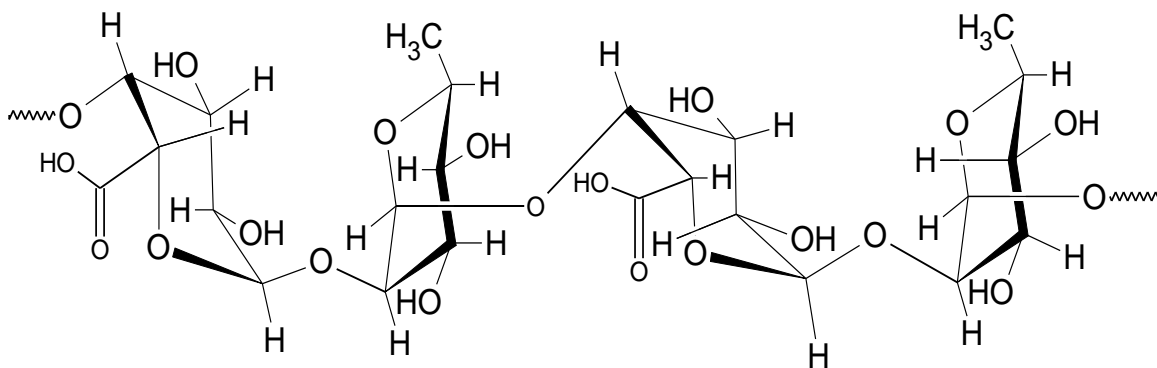
3.1.1.3 Hemicelulosa. La fracción de hemicelulosa en las fibras de Fique consiste en una colección de polímeros de polisacáridos. Normalmente consiste en más de un tipo de unidad de azúcar, azúcares de pentosa principalmente D-xilosa y L-arabinosa (entre estos monosacáridos se destacan más la glucosa, la galactosa y la fructosa), enlazados entre sí por enlaces glicosídicos, formando estructuras ramificadas y generalmente amorfas tal como se muestra en la Figura 4 [8]. La hemicelulosa presenta gran solubilidad en presencia de álcali [7].

Figura 4. Estructura general de la hemicelulosa.



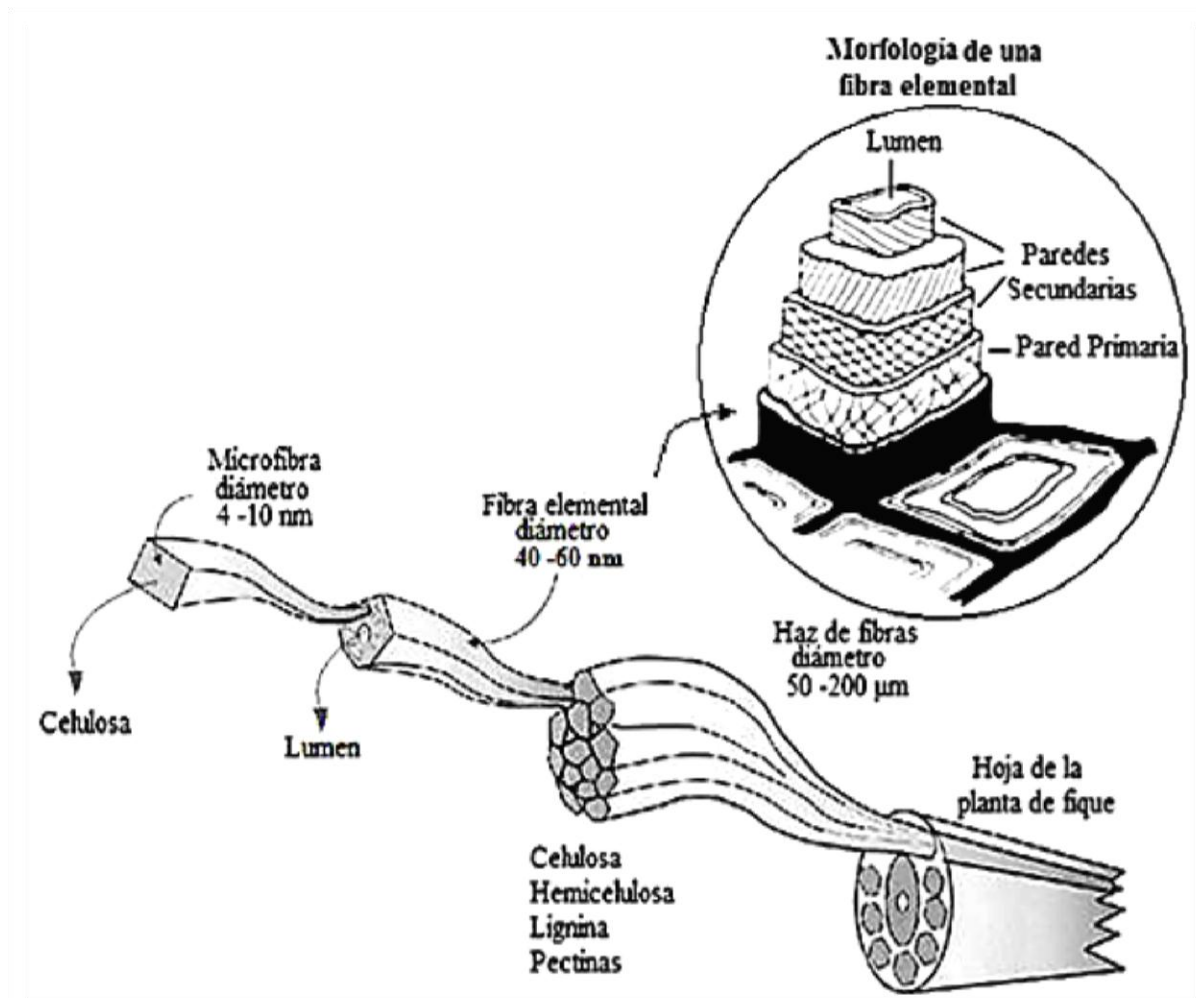
3.1.1.4 Pectina. La pectina, otro de los componentes de la fibra de Figue, es el nombre colectivo para los heteropolisacáridos presentes y consiste esencialmente de ácido poligalacturónico. La pectina es soluble en agua solamente después de una alcalinización parcial. Su estructura se muestra en la Figura 5 [7].

Figura 5. Estructura de la pectina.



3.1.2 Estructura De La Fibra De Figue. Para cada fibra de Figue la pared celular no es una membrana homogénea. Cada fibra está compuesta de numerosas microfibrillas, cada una de las cuales tiene un complejo basado en una estructura de capas, el cual consiste en una delgada pared primaria que corresponde a la primera capa depositada durante el crecimiento celular y que rodea a una pared secundaria. La pared secundaria está constituida de tres capas y la capa gruesa intermedia determina la mayor parte de las propiedades mecánicas de la fibra (Figura 6) [10].

Figura 6. Estructura de una fibra de Figue.



Fuente: [10].

3.2 TRATAMIENTO ALCALINO EN FIBRAS NATURALES

El tratamiento químico es un bien conocido método para limpiar la superficie de las fibras y remover componentes no deseados como ceras, pectina, hemicelulosa y lignina. Se ha observado que la remoción de estos materiales ayuda a mejorar la adhesión interfacial de partículas nano y micrométricas sobre la superficie de las fibras [10]. Estudios previos han revelado cómo varios métodos como el tratamiento con silano, peróxido e isocianato afectan las propiedades naturales de las fibras [11]. Fuera de estos métodos, se ha observado que una de las más simples, económicas y efectivas formas de tratamiento con el menor impacto ambiental, es el tratamiento con base particularmente usando hidróxido de sodio (NaOH). Se ha realizado una gran cantidad de trabajo sobre el tratamiento de fibras lignocelulósicas para su uso en compósitos [10]. Sin embargo, el éxito del tratamiento este tipo de fibras depende no sólo del método seleccionado, sino también de los parámetros de la metodología empleada tales como tiempo de exposición y la concentración [12].

Williams T y colaboradores reportaron el efecto de la variación de las concentraciones de álcali y de los tiempos durante el tratamiento básico de varios tipos de fibras naturales [12]. Para fibras de coco, lino, algodón y jute algunos autores han reportado [13] cambios en la cristalinidad de las fibras como resultado del tratamiento alcalino. El incremento en el porcentaje de índice de cristalinidad de las fibras tratadas con base ocurre debido a la remoción de los materiales cementantes, lo cual permite un mejor empaquetamiento de las cadenas de celulosa. Adicionalmente, el tratamiento con NaOH, genera un incremento en la orientación molecular, debido a que introduce una gran cantidad de aleatoriedad en la orientación de los cristalitos por la remoción de los compuestos no celulósicos [12,13].

En estudios posteriores realizados en fibras de jute, las fibras fueron tratadas con múltiples soluciones de álcali a dos tiempos diferentes [14]. Los resultados

obtenidos permitieron establecer que las fibras tratadas a tiempos cortos presentaron cambios significativos en su morfología como resultado de la remoción de lignina y hemicelulosa. Asimismo, a medida que el tiempo de tratamiento se aumentó, se observó un incremento en la aspereza de la superficie de la fibra debido posiblemente a un mayor deterioro de la lignina y la hemicelulosa y a una mayor reducción en la cantidad de haces de fibras (comúnmente conocido como fibrilación), lo cual conduce a un incremento en la exposición de más sitios reactivos de celulosa sobre la superficie de la fibra. Sin embargo, a medida que se aumentó el tiempo de exposición, se observó igualmente un mayor daño o rompimiento sobre la superficie de las fibras. Los análisis por microscopia electrónica de barrido de estas muestras comprobaron que las fibras fueron más finas en tamaño y adicionalmente mostraron la aparición de grietas sobre la superficie de las fibras como posible evidencia de una mayor fibrilación por la remoción de una cantidad mayor de hemicelulosa [14].

De esta manera, la mayoría de estudios sobre la dependencia del tiempo han mostrado que generalmente mayores tiempos de tratamiento alcalino conducen a mejores propiedades mecánicas y mejora la exposición de la celulosa [10,11, 12,13, 14]. Sin embargo, las fibras también pueden presentar bajas propiedades mecánicas si el tratamiento es muy intenso o el tiempo de exposición es muy prolongado [14].

En fibras no tratadas, restos de hemicelulosa y lignina dispersos en la región interfibrilar separan las cadenas de celulosa unas de otras. Cuando el álcali reacciona con la hemicelulosa y la lignina, se destruye la estructura de acoplamiento y se dividen las fibras en filamentos más finos, generando el proceso de fibrilación que permite un acercamiento entre las cadenas de celulosa, de tal forma que la cristalinidad de las fibras aumenta, causando generalmente un mejoramiento en su resistencia. A su vez, incrementa el área superficial eficaz disponible y disminuye el peso de las fibras [7]. Tal como lo explica Riquelme [15] y Sreekala y colaboradores [16], luego del tratamiento, los microporos en la

superficie de la fibra llegan a ser visibles, lo cual puede ser debido a la lixiviación de la capa cerosa fuera de la cutícula, lo que aumenta la aspereza de la fibra y facilita la unión mecánica en la interface de los compósitos. Adicionalmente, debido a que el tratamiento alcalino conduce a la fibrilación y reduce el diámetro de la fibra, se genera un incremento en la relación de aspecto, lo cual conduce al desarrollo de una superficie con topografía rugosa permitiendo una mejor adhesión de la interface fibra-matriz e incrementa las propiedades mecánicas. Este aumento en las propiedades mecánicas puede ser generado por la formación de nuevos enlaces de hidrógeno entre algunas de las cadenas de celulosa como resultado de la remoción de hemicelulosa. Finalmente, el tratamiento alcalino incrementa el número de posibles sitios reactivos y mejora la humectación de la fibra y la adsorción de moléculas sobre su superficie [15].

Por tanto, se establece que las propiedades mecánicas y la composición de las fibras naturales pueden ser influenciadas significativamente por los parámetros del tratamiento con base [11,14].

3.2.1 Tratamiento Alcalino Sobre Fibras De Fique. Gañán y Mondragón [6] reportaron el tratamiento de fibras de Fique con soluciones de hidróxido de sodio al 20% (p/p) durante una hora. Luego del tiempo de exposición fueron lavadas con agua destilada, neutralizadas con ácido acético y posteriormente secadas. Al analizar diferentes aspectos de la fibra tras su tratamiento, se encontró que el diámetro de las fibras se redujo hasta en un 30% y sufrieron una pérdida de peso en un 69%. El tratamiento alcalino en las fibras de Fique disminuye la presencia de componentes que representan la fase no cristalina de la fibra, es decir, lignina y hemicelulosa, permitiendo una mayor exposición de la celulosa y aumentando la resistencia de las fibras [6].

La Tabla 2 muestra las bandas características de las fibras de Fique, las cuales se encuentran en toda la región del infrarrojo medio. Es de gran interés la presencia del pico en 1268 cm^{-1} que corresponde a la vibración del enlace C-O del anillo en el grupo guayacilo de la lignina. Asimismo, los grupos carbonilo (C=O) característicos de la fibra presentan una señal a 1737 cm^{-1} de longitud de onda. Según Gañán y Mondragón uno de los cambios más evidentes que se genera con el tratamiento alcalino está relacionado con la desaparición o disminución (dependiendo de la eficacia del proceso) de la banda a 1737 cm^{-1} debido a la reducción de los grupos carbonilo en la fibra [6]. Estos resultados están en concordancia con los reportados por otros investigadores, como Sao y colaboradores [17] y Sheerala [16], quienes también observaron este fenómeno para fibras de jute y de palma africana respectivamente. Finalmente, el tratamiento de las fibras de Fique con NaOH, genera la reducción apreciable de la banda en 1268 cm^{-1} como un indicador de la eliminación de lignina [6].

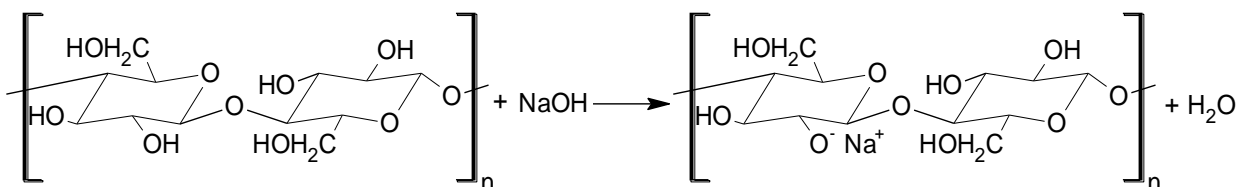
Tabla 2. Picos característicos de las fibras de Fique en el infrarrojo.

Señales [cm^{-1}]	Principales vibraciones de los grupos funcionales en las fibras de Fique
3500	Enlaces -OH
1737	Extensión de los grupos -C=O
1595	Anillo aromático de la lignina
1503	Anillo aromático de la lignina
1433	Deformación asimétrica de -CH de la celulosa
1382	Deformación simétrica de -CH de la celulosa
1268	Enlaces C-O de la lignina
1182	Enlace C-O-C del anillo de glucosa de la celulosa
900	Estiramiento asimétrico de los enlaces β de los anillos de glucosa

Fuente: [6].

El tratamiento de las fibras de Fique con soluciones de hidróxido de sodio a temperatura y presión ambiente, alteran muy poco la estructura de la celulosa, presente en las fibras pero coayuda a su polimerización, hidrólisis e hinchamiento, los cuales aumentan a medida que crece la concentración de la dilución alcalina. La Figura 7 muestra la reacción que se lleva a cabo entre la fibra de Fique y el hidróxido de sodio [7].

Figura 7. Reacción del tratamiento alcalino de la celulosa en las fibras de Fique.



3.3 MARCOS METALO-ORGÁNICOS (MOFs)

Los marcos metalo-orgánicos o MOFs por su denominación en inglés como Metal Organic Frameworks (MOFs) representan una novedosa clase de materiales híbridos (orgánicos e inorgánicos) los cuales están conformados por iones metálicos o clústeres de óxidos metálicos unidos entre sí por moléculas orgánicas (ligandos) dando como resultado diferentes topologías estructurales [18].

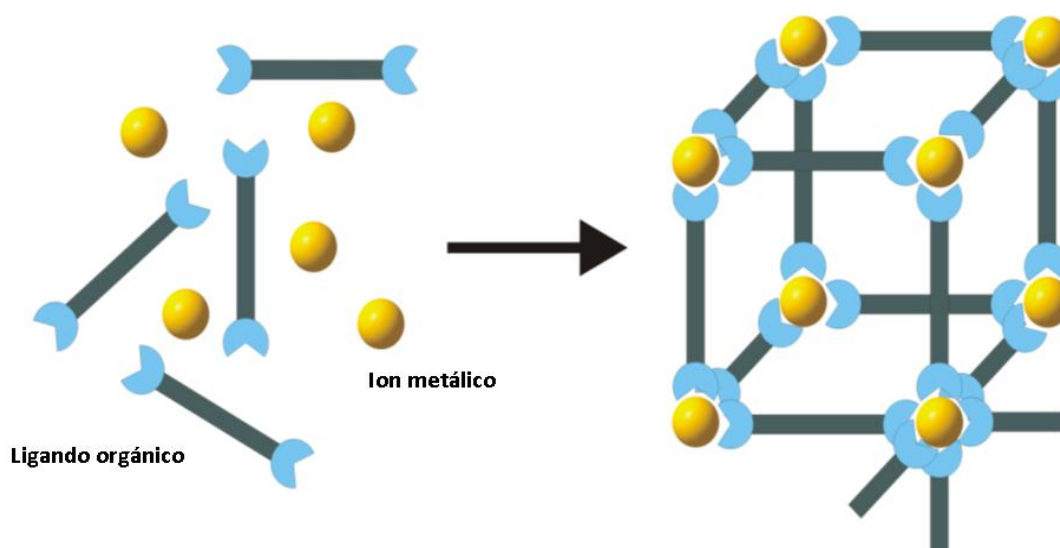
Los MOFs son una clase relativamente nueva de materiales altamente porosos que han generado una significativa atracción debido a su diversidad química y estructural y a sus promisorias propiedades y aplicaciones. Desde la pasada década estos materiales han generado un gran interés, y el incremento en el número de artículos publicados en esta área durante los años recientes es considerable [4,19, 20].

Aunque los MOFs son conocidos por varios nombres tales como marcos cristalinos metalo-orgánicos, redes porosas de coordinación, polímeros porosos de coordinación, materiales híbridos orgánicos-inorgánicos, entre otros, en todos los casos se hace referencia al mismo tipo de materiales. La diferencia en la

nomenclatura simplemente refleja el tipo de marco y los investigadores que los construyeron [21].

El término “Metal Organic Framework” fue definido por Omar Yaghi en 1995 [4] y en la actualidad es ampliamente usado para los materiales microporosos que emergen del concepto modular de la combinación de centros metálicos y compuestos orgánicos para la formación de diferentes topologías (Figura 8). Sin embargo, la primera síntesis de MOFs, aunque no eran denominados de tal manera en ese tiempo, fue reportada por Tomic en 1965 [22].

Figura 8. 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: [22].

Las estructuras de los MOFs tienen sus orígenes en la química inorgánica de coordinación y consisten en unidades poliédricas fácilmente accesibles. La diversidad geométrica puede por ende, ser usada para visualizar un gran número de redes posibles y en dados casos proveer posibles claves para conseguir una red de topología particular. Por tanto, una combinación de la geometría de

coordinación preferencial del ion metálico junto con las diferencias en el modo de unión de los ligandos orgánicos puede ser usada para obtener una amplia variedad de estructuras [21]. De esta manera, en estos materiales la geometría del marco final está limitada por la geometría de coordinación fija de los iones metálicos y la naturaleza rígida de los ligandos orgánicos [23].

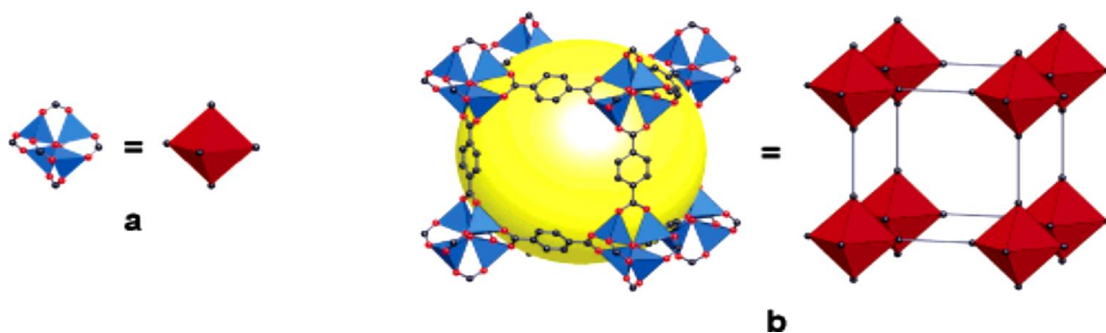
Las unidades inorgánicas corresponden generalmente a metales como Zn, Cu, Ni, Al, Cr, Mg, etc, en tanto que las unidades orgánicas son ligandos orgánicos multifuncionales [24]. Los grupos funcionales adecuados más comunes para formar enlaces coordinativos con los iones metálicos son carboxilatos, fosfonatos, sulfonatos y derivados del nitrógeno como piridinas e imidazoles. Generalmente, los ligandos orgánicos ideales deben ser rígidos, razón por la cual se prefieren los sistemas aromáticos sobre las cadenas de alquilo [22]. De esta manera, los MOFs son materiales híbridos, en donde ambas unidades (inorgánica y orgánica) se unen permitiendo la formación de un enrejado altamente poroso. La posibilidad de usar unidades inorgánicas con diferente número de sitios de coordinación y geometrías y la inmensa variedad de moléculas orgánicas que pueden ser utilizadas como puente, hace posible la preparación de una gran diversidad de MOFs con diferentes porosidades, geometrías y propiedades [25].

Los MOFs presentan grandes propiedades como su excelente cristalinidad, porosidad, gran área superficial (hasta más de 5000 m²/g), estabilidad térmica, flexibilidad y bifuncionalidad del metal y del ligando [26]. Por lo tanto no es sorprendente que los MOFs hayan alcanzado una considerable atención en la última década como excelentes candidatos para aplicaciones en separación selectiva, almacenamiento de gases [27], síntesis de materiales luminiscentes y fluorescentes [28], almacenamiento de fármacos y catálisis [24]. En particular, la catálisis heterogénea fue una de las propuestas más tempranas usadas para los MOFs, así como una de las aplicaciones más tempranamente demostradas [29].

3.3.1 Estructura De Los MOFs. La síntesis de un MOF no sólo requiere la selección y/o elaboración de los módulos deseados, sino también la previsión en cuanto a la forma que se obtendrá en el sólido final. Con el fin de ayudar en el proceso de predicción de la estructura, se adoptó el concepto de las unidades secundarias de construcción (Secondary Building Units, SBU) como entidades estructurales [30]. Estas son simples figuras geométricas que representan los conglomerados inorgánicos o esferas de coordinación que están unidas entre sí por componentes orgánicos (ligandos) para formar la topología final del marco. A cada topología, también llamada una red, se le asigna un símbolo, que consta de tres letras minúsculas en negrilla. Las topologías de red diferentes adoptadas por los MOFs están representadas por sólo un pequeño número de estructuras simples, de alta simetría. El éxito de una SBU en el diseño de los MOFs se basa tanto en la rigidez como en la direccionalidad del ligando, que debe mantenerse fiable durante el proceso de ensamble [31].

Un ejemplo ilustrativo sobre el concepto de las SBU se puede observar para el MOF-5 en la Figura 9, donde se muestra que la estructura metal-carboxilato, Figura 9 a, es una SBU octaédrica unida por ligandos benceno para producir una red cúbica primitiva, Figura 9 b. La simplificación de las estructuras de los MOFs en esta forma ha permitido enumerar completamente y describir las principales posibles topologías disponibles para el ensamble de varias geometrías discretas de SBU [32].

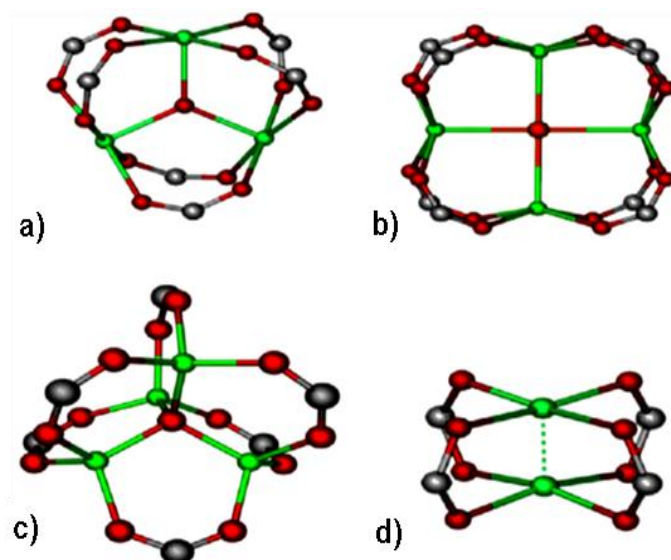
Figura 9. MOF-5. a) SBU octaédrica del MOF-5. b) Red cúbica primitiva.



Fuente: [32].

La Figura 10 muestra diferentes arreglos de SBUs. En la Figura 10 a y b se puede observar SBUs con un arreglo de los átomos metálicos en estructuras trigonal y cuadrado planar respectivamente. Mientras que en la Figura 10 c se tiene un arreglo tetraédrico de átomos metálicos que rodean un anión central oxo. La Figura 10 d muestra una SBU de un dimetal con estructura de rueda de paletas. En cada caso, los bordes o aristas entre dos iones metálicos están unidos mediante los átomos de coordinación del ligando y resultan en el control de la orientación del ligando [30].

Figura 10. Representaciones estructurales de varias SBUS, incluyendo **a)** Trigonal planar, **b)** Cuadrado planar, **c)** Tetraédrico y **d)** Rueda de paletas tetragonal.



Fuente: [30].

Recientemente, se ha probado que la geometría de la SBU depende no sólo de la estructura del ligando y del tipo de metal utilizado, sino también de la relación del metal con el ligando, del solvente y de la fuente de aniones usada para balancear la carga del ion metálico [30,33]. Muchas publicaciones han discutido el tema de la formación de SBU y de la estructura con gran profundidad [21, 30, 31,34, 35, 36]

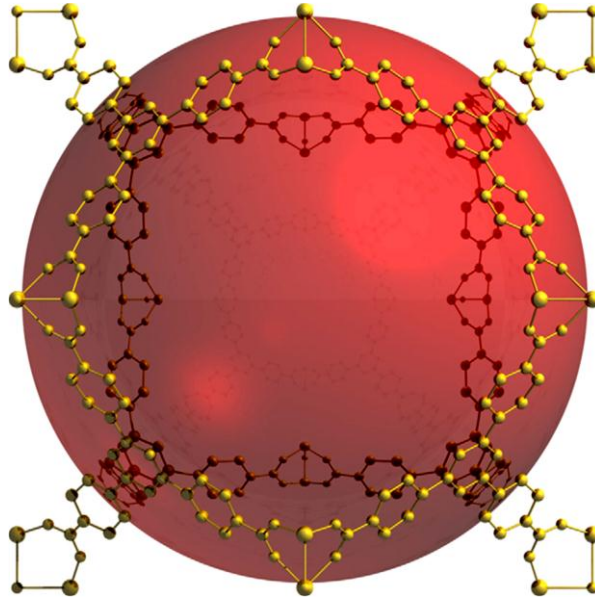
Igualmente, la naturaleza del centro metálico juega un papel significativo en la estructura cristalográfica del MOF. Debido a su estructura química, en la que los orbitales *d* de los átomos constituyentes permiten la formación de compuestos de coordinación, los iones de los metales de transición y los lantánidos han sido mayormente utilizados como vértices reticulares en la síntesis de MOFs [36]. La configuración electrónica de los iones de estos metales varía de acuerdo a su estado de oxidación y a cómo los orbitales *d* se ven afectados por los ligandos. De esta manera, la tendencia de los iones metálicos a adoptar ciertas geometrías es dependiente de la configuración electrónica del catión y por tanto, de gran influencia para la estructura del MOF. Por ejemplo, los cationes Co^{3+} , Zn^{2+} y Pd^{2+} cuya configuración es d^6 , d^{10} y d^8 respectivamente, usualmente adoptan geometría octaédrica, tetraédrica y de pirámide cuadrada correspondientemente. Por consiguiente, la geometría específica adoptada por el metal juega un papel fundamental en el ensamble de la SBU, y de esta manera en el arreglo topológico del MOF [9,37].

3.3.2 Propiedades De Los MOFs. Los MOFs han atraído la atención últimamente debido a su porosidad ajustable y a sus extensas áreas superficiales que los hacen los candidatos ideales para una gran variedad de aplicaciones de detección. Asimismo estos materiales exhiben una gran flexibilidad estructural como adsorbatos, una alta estabilidad térmica y robustez [20].

A continuación se abarcan algunas de las propiedades más sobresalientes de estos materiales

3.3.2.1 Porosidad. Los poros corresponden a los espacios vacíos (Figura 11) formados dentro de los MOFs tras la remoción de las moléculas huésped que quedan en el interior del marco después de la síntesis [30].

Figura 11. Mirada a través de la ventana creada por los ligandos en el poro (esfera roja) en la estructura del MOF- PCN9.



Fuente: [30].

En general, los poros grandes son ventajosos para llevar a cabo la química huésped-anfitrión de los MOFs como catalizadores, por lo tanto materiales microporosos (aberturas menores a 20 Å), mesoporosos (aberturas entre 20 y 500 Å) o incluso macroporosos (aberturas mayores a 500 Å) resultan altamente atractivos. Los materiales MOF microporosos tienen poros de menos de 20 Å lo cual permite fuertes interacciones entre las moléculas del gas y las paredes del poro, haciendo de ellos buenos candidatos para el almacenamiento y separación de gases. Los poros de los MOFs están usualmente ocupados por solventes de moléculas que deben ser removidas para la mayoría de las aplicaciones. El colapso de la estructura durante este proceso puede ocurrir y, en general, entre más grande sea el poro más probable es el colapso. De tal manera, la porosidad

permanente resulta cuando el marco permanece intacto y es más difícil de alcanzar en los MOFs mesoporosos que en sus análogos microporosos [30].

En este tipo de materiales la densidad de almacenamiento de gases y líquidos depende en gran medida del tamaño del poro. Los cálculos de materiales homogéneos ideales predicen que un material microporoso con un poro de 7 Å exhibirá la captación máxima de hidrógeno a temperatura ambiente, siendo por tanto este el tamaño ideal del poro para la mayoría de los MOFs [38].

En todos los casos, las medidas de estas aberturas son hechas de átomo a átomo restando los radios de Van der Waals para dar el espacio disponible para el acceso de las moléculas huésped al marco del MOF [39].

El carácter rígido y divergente del ligando orgánico empleado en la síntesis del MOF, como por ejemplo los carboxilatos, conduce a altos volúmenes del poro (hasta el 91.1% del volumen del cristal) y en consecuencia a altas áreas superficiales aparentes de hasta 2500 m²/g para estructuras tridimensionales [40]. Sin embargo, la predicción del tamaño del poro resultante es complicada, pues diferentes factores de la ruta de síntesis empleada afectan considerablemente la estructura del MOF resultante y por tanto su porosidad. [35].

Aunque los MOFs pueden ser contruidos con ligandos orgánicos diseñados para generar poros más grandes, los marcos generalmente se interpenetran uno con el otro para maximizar la eficiencia del empaquetamiento. En tales casos, el tamaño de los poros se reduce significativamente, pero esto puede ser beneficioso para algunas aplicaciones. En efecto, los marcos interpenetrados han sido intencionalmente formados y se ha encontrado que conducen a un mejor desempeño, por ejemplo, en el almacenamiento de hidrógeno [30, 38].

3.3.2.2 Área Superficial. Comparados con otros materiales porosos, algunos MOFs tienen áreas superficiales mayores y por tanto mayor capacidad de almacenamiento de hidrógeno [30].

La tendencia general en MOFs que son utilizados para el almacenamiento de hidrógeno es que cuanto mayor sea la superficie del material, más hidrógeno puede almacenar el MOF. Esto se debe a que materiales de alta área de superficie tienden a mostrar un mayor volumen del microporo, lo que permite que ocurra una mayor adsorción de hidrógeno [38].

El paso de activación, que consiste en la remoción de las sales metálicas, ligandos orgánicos o solventes no reaccionantes que se encuentran en el interior del MOF, es un factor importante para producir MOFs con altas áreas superficiales [26]

3.3.2.3 Sensibilidad al aire. Los MOFs son con frecuencia muy sensibles al aire, pues absorben con facilidad la humedad del ambiente [38]. Se conoce experimentalmente que a temperatura ambiente el MOF-199 está normalmente saturado con agua presente en el aire. Los cálculos predicen que por lo menos a una presión parcial de agua de 10^{-3} bar, 90% de los sitios de la esfera de coordinación del MOF están ocupados por moléculas de agua. Esto significa que cuando la humedad relativa del aire a temperatura ambiente es sólo alrededor del 2%, la mayoría de los sitios del metal ya están saturados. Por tanto, la deshidratación del MOF-199 ha sido investigada por numerosos grupos de investigación y se sabe que ocurre entre 450 y 550 K [19, 41, 42]. Estudios realizados por Prestipino y colaboradores [43] sugieren que una pequeña fracción de los sitios del metal puede estar aún coordinada con agua incluso después de la deshidratación a 453 K [41,43].

De esta manera, los enlaces metal-ligando, como en metal-imidazol, metal- triazol, y metal-pirazol, son bastante fuertes, y por tanto disminuyen la sensibilidad del MOF al aire, mejorando la capacidad de almacenamiento del MOF [38].

3.3.3 Síntesis De MOFs. Típicamente, los MOFs son sintetizados mediante la combinación de ligandos orgánicos y sales metálicas en reacciones solvotérmicas a temperaturas relativamente bajas (menores a 300°C) [22].

Las características del ligando (ángulos de enlace, longitud del ligando, quiralidad, etc) juegan un papel crucial en la estructura resultante del MOF. Adicionalmente, la tendencia de los iones metálicos a adoptar ciertas geometrías también influye en la estructura del MOF. Adicionalmente a este método estándar, muchas otras metodologías se describen en la literatura incluyendo la síntesis a temperatura ambiente, síntesis por calefacción eléctrica y por microondas, síntesis mecanoquímica, métodos electrónicos, la mezcla de solventes no miscibles, rutas electroquímicas y métodos de alto rendimiento [44]. Una de las alternativas más promisorias es la irradiación con microondas lo cual permite alcanzar un amplio rango de temperaturas y puede ser usado para tiempos de cristalización cortos mientras se controla la morfología y la distribución del tamaño de partículas [30,45].

Es importante tener en cuenta que factores tales como la solubilidad y la concentración del ligando orgánico y la sal del metal, la polaridad del disolvente, la fuerza iónica del medio, la temperatura y la presión juegan un papel crítico en la determinación de la estructura y la morfología de los productos. De hecho, ligeras perturbaciones en los parámetros de síntesis han sido la base para la preparación de nuevos compuestos MOF [44, 45].

Recientemente se ha logrado un progreso sustancial con respecto a la síntesis de tales materiales y una considerable cantidad de nuevos MOFs han sido sintetizados con micro y mesoporosidad ajustable [4, 28, 46]. De esta manera, dentro de los nuevos métodos que han sido adoptados, en su mayoría a menudo implican una introducción lenta de los reactivos para reducir la tasa de nucleación del cristalito, la difusión lenta de la solución de un componente a otro, la evaporación lenta de una solución de los precursores, o la superposición de soluciones. Asimismo, si un mayor rendimiento de la síntesis es más deseable que

un cristal de alta calidad, los tiempos de reacción pueden reducirse significativamente mediante el aumento de la concentración de reactivo y mediante el empleo de agitación. El producto formado en estas condiciones puede o no ser exactamente idéntico al obtenido a partir de los métodos utilizados para producir MOFs altamente cristalinos [22, 44, 47, 48].

De esta manera, los MOFs muestran una diferencia significativa en la porosidad y cristalinidad dependiendo de las condiciones de síntesis y los métodos de preparación, así como su procedimiento de purificación [48].

A continuación se describen brevemente algunas de las rutas de síntesis más empleadas para la formación de MOFs:

3.3.3.1 Síntesis Solvotérmica. Un amplio número de MOFs han sido sintetizados mediante técnicas solvotérmicas, donde los cristales son poco a poco formados o precipitados de una solución caliente del metal precursor y el ligando [36]. Es decir, para estas metodologías las reacciones tienen lugar durante largos periodos de tiempo en recipientes cerrados bajo presión autógena por encima del punto de ebullición del disolvente. Los reactivos son mezclados a altas temperaturas, usando solventes polares como el agua, etanol, dialquil formamidas, dimetilsulfoxido, acetonitrilo, dimetilformamida, entre otros. De esta manera, dichos solventes se descomponen lentamente con la calefacción y generan la desprotonación de las moléculas del ligando orgánico. Este último reacciona con la sal del metal, produciendo redes metal orgánicas (MOFs) tridimensionales [44].

Los parámetros más importantes para la síntesis solvotérmica de los MOFs son la temperatura, la concentración de la sal metálica y del ligando, la solubilidad de los reactivos en los solventes y el pH de la solución [44].

La síntesis solvotérmica es útil para el crecimiento de finos cristales adecuados para la determinación de estructuras, ya que los cristales crecen en el transcurso de horas a días (crecimiento lento) con morfologías muy definidas [4,49, 50].

3.3.3.2 Síntesis Solvotermal Asistida Por Microondas. Varios grupos de investigadores han demostrado que las microondas se pueden utilizar para sintetizar MOFs de cristales nucleares rápidamente en la solución. Esta técnica, denominada síntesis solvotérmica asistida por microondas, produce cristales a escala micrométrica en cuestión de segundos a minutos, con rendimientos similares a los métodos de crecimiento lento [44].

3.3.3.3 Síntesis Mecanoquímica. En síntesis mecanoquímica, el rompimiento mecánico de los enlaces intramoleculares está seguido de una transformación química. Su utilización para la síntesis de MOF porosos fue reportada por primera vez en 2006. Las reacciones pueden llevarse a cabo a temperatura ambiente bajo condiciones libres de solvente. Los tiempos de reacción son cortos, normalmente en la rango de 10 a 60 minutos y puede conducir a altos rendimientos, así como a la obtención de productos de tamaño pequeño [44].

3.3.3.4 Síntesis Sonoquímica. El ultrasonido es la vibración cíclica mecánica con una frecuencia entre 20 kHz y 10 MHz. Dado que la longitud de onda es mucho mayor que las dimensiones moleculares, no existe interacción directa entre el ultrasonido y las moléculas que pueden ser las responsables de las reacciones químicas, pero cuando la energía alta del ultrasonido interactúa con líquidos, se forman zonas cíclicas alternantes de compresión (alta presión) y rarefacción (a baja presión). En la región de baja presión, la presión cae por debajo de la presión de vapor del disolvente y/o de los reactivos, dando lugar a la formación de pequeñas burbujas. Las burbujas crecen (decenas de micrómetros) bajo la presión alterna a través de la difusión de vapor de soluto en el volumen de la burbuja [44]. Por lo tanto, la energía ultrasónica se acumula. Una vez que las burbujas alcanzan su tamaño máximo, se vuelven inestables y colapsan. Este proceso de formación de burbujas, crecimiento y colapso se llama cavitación acústica y conduce a la

liberación rápida de energía con calentamiento y de enfriamiento de más de 10^{10} K/s, con temperaturas aproximadas de ~ 5000 K, y presiones de ~ 1000 bar. Por lo tanto, estos "puntos calientes" presentan condiciones inusuales de corta duración de temperatura extremadamente alta y presiones en el interior del colapso de la burbuja, así como en sus alrededores (anillo de ~ 200 nm). Los disolventes orgánicos volátiles a menudo no son un medio eficaz para la síntesis sonoquímica, ya que la alta presión de vapor reduce la intensidad de colapso cavitacional y por lo tanto las temperaturas y presiones [44].

Los métodos sonoquímicos también pueden conducir a la nucleación homogénea a través de reducciones en el tiempo de cristalización y a partículas de menor tamaño que las alcanzadas mediante los métodos solvotérmicos. En general, la síntesis sonoquímica produce mayores rendimientos en una hora comparado con los métodos convencionales de síntesis los cuales requieren más de 10 horas para obtener los mismos rendimientos [26].

3.3.3.5 Síntesis A Temperatura Ambiente. Algunos MOFs prominentes se han obtenido a temperatura ambiente con sólo mezclar los materiales de partida, algunos de ellos son MOF-5, MOF-74, MOF-177, MOF-199, y ZIF 8 [44].

Este método a temperatura ambiente se denomina a veces como reacción de precipitación directa y muestra que la cristalización de algunos MOFs puede llevarse a cabo en un corto plazo de tiempo [44]. En 2008 Tranchemontagne D. J. y colaboradores demostraron que el calentamiento no es necesario en la reacción para producir MOFs altamente cristalinos. Llevaron a cabo la síntesis de varios MOFs entre ellos el MOF-5, para lo cual los materiales iniciales fueron mezclados en solución a temperatura ambiente con la subsiguiente adición de trietilamina (base), la cual causó la desprotonación del ligando orgánico permitiendo la precipitación del MOF-5. La adición de la base puede llevarse a cabo lentamente por difusión o rápidamente como una alícuota. Con el primer método de adición frecuentemente se obtienen mezclas de monocristales de MOF, los cuales deben

ser mecánicamente separados, mientras que con el segundo método se obtienen MOFs como polvos microcristalinos [38].

Finalmente, resulta importante resaltar que para todas las rutas de síntesis la formación del MOF está influenciada por numerosos factores, tales como la composición (relaciones molares de los materiales de partida, el pH, disolventes, etc) y los parámetros del proceso (tiempo de reacción, temperatura, y presión) que generan cambios drásticos en el producto final obtenido [30].

3.3.4 Aplicaciones Generales De Los MOFs. Los MOFs pueden presentar aplicaciones tales como almacenamiento, detección, transformación, o separación de especies moleculares dentro del MOF; demostrando así gran aplicabilidad en el almacenamiento y separación de gases, sensores, catálisis heterogénea, administración de fármacos y el reconocimiento molecular por su excelente cristalinidad, porosidad hecha a medida, gran área superficial, flexibilidad y bifuncionalidad de metal y del ligando. En todas las distintas aplicaciones, el objetivo es lograr una comprensión básica de las interacciones entre la estructura y las moléculas adsorbidas [29, 51].

A continuación se exponen algunas de las aplicaciones más relevantes de los MOFs:

3.3.4.1 Adsorción Selectiva De Gases En MOFs. Los principales mecanismos con los cuales se logra la adsorción selectiva de gases en los MOFs son las interacciones superficie-adsorbato y la exclusión-tamaño (efecto de tamizado molecular) [30].

Lo primero involucra la interacción química o física entre el adsorbente y el adsorbato mientras que la segunda depende de la dimensión y el tamaño del poro del marco. Es importante destacar que es posible que los dos efectos trabajen de manera independiente o cooperativamente [30]. Asimismo los MOFs han surgido como una alternativa interesante a los materiales nanoporosos tradicionales para su uso como membranas en separación de gases. De esta manera, se puede predecir el flujo macroscópico de mezclas multicomponentes de gases a través de membranas basadas en MOFs, estudiando la adsorción del gas y la difusión en el MOF [52].

3.3.4.2 Almacenamiento De Hidrógeno En MOFs. La necesidad de reducir la dependencia mundial de los combustibles fósiles por el uso de tecnologías alternativas ha impulsado a gases como el hidrógeno a la vanguardia de las aplicaciones para el almacenamiento de gases. Por tanto, se han llevado a cabo numerosos estudios sobre almacenamiento de este tipo de gases en adsorbentes porosos como el carbón activado, los nanotubos de carbón y las zeolitas. Los MOFs han recibido una creciente atención como adsorbentes de este tipo debido a sus geometrías de poro ajustables y marcos flexibles [4, 27,40, 52, 53, 54].

En 2003, Rosi y colaboradores reportaron el primer estudio basado en el almacenamiento de hidrógeno en MOFs [32]. Posteriormente, alrededor de 150 MOFs han sido probados en su capacidad de almacenamiento de hidrógeno y han aparecido numerosos artículos enfatizando en este tema. El almacenamiento de hidrógeno en los MOFs está basado en la fisisorción [55]. La fisisorción está basada en interacciones débiles entre el hidrógeno adsorbido y el adsorbente, lo que conduce a cinéticas rápidas, reversibilidad completa y control del calentamiento durante el abastecimiento de hidrógeno. Sin embargo, los datos promisorios para el almacenamiento de hidrógeno mediante fisisorción son todos obtenidos en estado criogénico (normalmente 77 K) y la adsorción se torna

insignificante a temperatura ambiente. Está bien establecido que bajo el modo de fisisorción, la saturación para el almacenamiento de hidrógeno a 77 K tiene una correlación positiva con el área superficial de los materiales. De manera que, a medida que aumenta el área superficial mejora el contacto entre el hidrógeno y el adsorbente resultando en un incremento en la adsorción de hidrógeno [30, 54].

El descubrimiento que los MOFs almacenan cantidades significativas de hidrógeno ha intensificado notablemente la investigación en esta área. En particular, la atención permanece en la identificación de estrategias para el diseño de MOFs con altas capacidades de almacenamiento de hidrógeno [52].

Una manera de incrementar la interacción entre el hidrógeno y el MOF es adaptar el tamaño del poro para maximizar la posible superposición de las paredes permitiendo mejorar la interacción entre el hidrógeno y el MOF. La concatenación, que ocurre cuando dos o más marcos idénticos se interpenetran unos con otros, puede ser usada para generar MOFs con tamaños de poro adecuados para mejorar el almacenamiento de hidrógeno [30].

La literatura muestra, que las capacidades de adsorción de H_2 varían, no solo de un MOF a otro, sino que para un mismo MOF éstas dependen del método de síntesis empleado. Sin embargo, la clave de las propiedades estructurales de los MOFs para mejorar la cantidad de hidrógeno adsorbido no ha sido aún identificada, excepto que la presencia de ligandos orgánicos con anillos aromáticos tiene efectos positivos sobre la adsorción de hidrógeno [56]. Asimismo, se ha comprobado que tanto las unidades de metal-óxido así como los ligandos orgánicos son importantes características para el almacenamiento del hidrógeno y que los MOFs interpenetrados almacenan más hidrogeno que sus contrapartes no interpenetradas. [46]

Algunos de los MOFs que han sido estudiados como potenciales adsorbentes de H_2 , debido a su favorable microporosidad y a los elevados valores de área superficial aparente que exhiben, superiores a $5000 \text{ m}^2/\text{g}$, son el MOF-177, que

adsorbe 7,5% en masa a 77 K y 60 atm de presión, y del orden de 3800 m²/g para el MOF-5, que adsorbe 11,5% en masa a 77 K y 170 atm de presión [56].

En general, reportes sobre el almacenamiento reversible de hidrógeno han incrementado el interés en estos materiales como posibles medios para la fabricación de celdas combustibles de hidrógeno para vehículos. Una estrategia para variar la capacidad de adsorción en los MOFs microporosos involucra la expansión de estructuras ya conocidas mediante el uso de ligandos orgánicos alargados pero geoméricamente equivalentes [35].

3.3.4.3 Catálisis En MOFs. Como materiales porosos, los MOF pueden ser muy útiles en catálisis. Teóricamente, los poros de los MOFs pueden ser ajustados de manera sistemática permitiendo la optimización para aplicaciones específicas de catálisis. Además del alto contenido de metal en los MOFs, una de sus grandes ventajas es que los sitios activos rara vez son diferentes debido a la naturaleza altamente cristalina del material. Aunque la catálisis es una de las aplicaciones más prometedoras de estos materiales, sólo unos pocos ejemplos han sido reportados a la fecha. En estos MOFs, las aplicaciones catalíticas dependen de la porosidad y de la presencia de centros metálicos activos catalíticos [29,30].

La primera prueba de la actividad catalítica de los MOFs fue obtenida en reacciones de esterificación de grupos vinilo sobre MOF-2 y MOF-5 [57].

Con base en esto, el potencial de los MOFs para catálisis se puede prever, en principio, con el diseño y la selección adecuada de los ligandos orgánicos que permitan la preparación de MOFs con una estructura local similar a la de un complejo metálico dado con la actividad catalítica requerida [4, 29, 57]. Se ha comprobado que esta estrategia ha sido efectiva en un número de diversas reacciones con diferentes iones metálicos y complejos, y una comprensible visión sobre el uso de los MOFs en catálisis puede ser encontrada en el review de Kitagawa y colaboradores [58].

Sin embargo, hay una serie de inconvenientes que impiden el uso extendido de los MOFs en catálisis. Uno de ellos es que en la mayoría de las estructuras conocidas de MOF, la esfera de coordinación del ion metálico está completamente bloqueada por los ligandos orgánicos. Es por ello que hay un escaso número de estudios catalíticos con relación a la gran cantidad reportes que describen la preparación y estructura de los MOFs [4, 29, 57, 58].

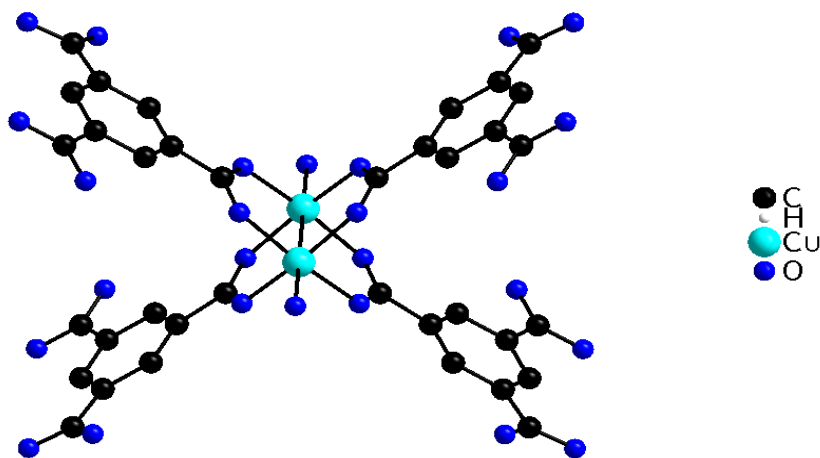
3.3.4.4 Propiedades Magnéticas De Los MOFs. Las propiedades magnéticas como el ferromagnetismo, antiferromagnetismo y ferromagnetismo de sistemas polimetálicos se derivan de las interacciones de intercambio cooperativo entre iones metálicos o radicales orgánicos mediante entidades diamagnéticas enlazadoras. Por lo tanto, sus características magnéticas dependen de la naturaleza intrínseca tanto del metal como del ligando orgánico así como del nivel de organización particular creado por la interacción de la coordinación metal-ligando. Como resultado, en la búsqueda de MOFs con propiedades magnéticas, el diseño del ligando es crucial para organizar los iones metálicos paramagnéticos en una topología deseada y para transmitir eficientemente las interacciones de intercambio entre los iones metálicos en una manera controlada [30].

Los estudios sobre las propiedades magnéticas de los MOFs están orientados hacia el área de los imanes moleculares y el diseño de materiales magnéticos de baja dimensión, sensores magnéticos y materiales multifuncionales. Además, la porosidad de los MOFs ofrece otros fenómenos interesantes en lo que respecta a sus propiedades magnéticas [30,44].

3.3.5 MOF-199. El MOF-199 también conocido como CuBTC y HKUST-1 (Por su nombre en inglés Hong-Kong University, Structure 1), ha sido intensamente estudiado desde que fue reportado por primera vez por Chui y colaboradores en 1999 [22,39].

El MOF-199 con composición química $[\text{Cu}_3(\text{BTC})_2(\text{H}_2\text{O})_3]_n$ tiene una estructura de marco cúbica con un sistema de poros tridimensional. En esta estructura los pares de iones Cu^{2+} están conectados por el ácido trimésico o ácido 1,3,5 bencentricarboxílico (BTC) que conduce a un marco cúbico con sitios de metal abierto y de estructura rígida [23]. La principal característica estructural del MOF-199 es que se trata de un dímero de cobre con una distancia cobre-cobre de 0.263 nm. Doce átomos de oxígeno del carboxilato de los dos ligandos BTC se unen a los cuatro sitios de coordinación de cada uno de los tres iones Cu^{2+} presentes en la SBU. Estas unidades de cobre-bencentricarboxilato, llamadas rueda de paletas (Figura 12), forman una red cristalina centrada en las caras con simetría $Fm\bar{3}m$, la cual posee un sistema de canales tridimensional con una distribución de poros bimodal [22,40, 46, 53].

Figura 12. Unidad de construcción del MOF-199 (unidad de rueda de paletas): los dímeros de Cu_2 están coordinados por cuatro grupos carboxilatos dispuestos en un cuadrado.

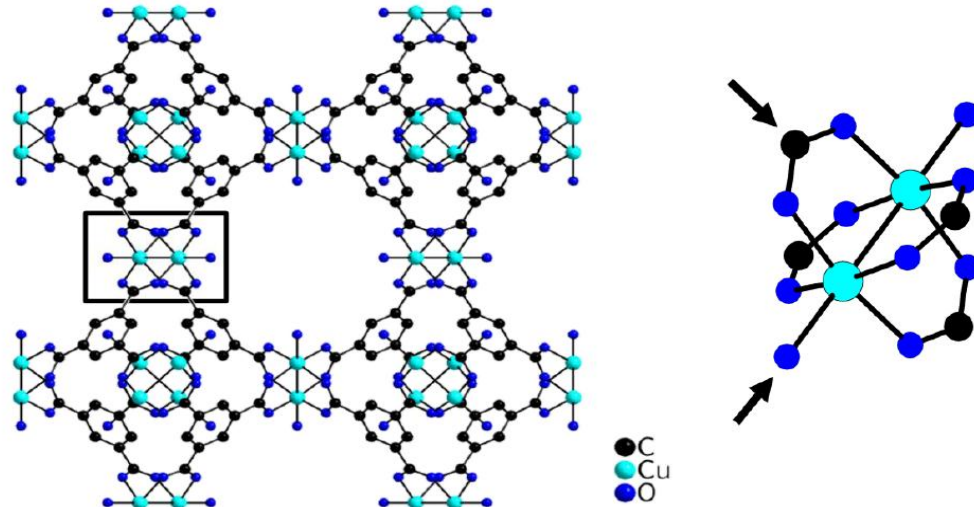


Fuente: [22].

Cada metal completa su esfera de coordinación pseudo-octaédrica con un ligando de agua axial opuesto al vector Cu-Cu. De esta manera, los dos tipos de átomos de oxígeno que están coordinados a los iones cobre se señalan con flechas en la Figura 13. El agua o las moléculas de solvente débilmente coordinadas con los sitios Cu^{2+} pueden ser removidas usando activación suave en vacío, lo cual conduce a un marco con sitios de metal abiertos, es decir Cu^{2+} accesibles, los cuales pueden actuar como sitios ácidos de Lewis [19]. Asimismo, después de remover esta agua y/o moléculas del marco, éste se convierte en una estructura porosa que contiene dos tipos de poros; el más grande que penetra la estructura en todas las tres dimensiones y está conectado con un poro ventana de aproximadamente 0.6 Å en diámetro [18, 43].

Figura 13. Izquierda: Vista en dos dimensiones del poro del MOF-199.

Derecha: Unidad de rueda de paletas, dos tipos diferentes de átomos de oxígeno coordinando con los iones de cobre.

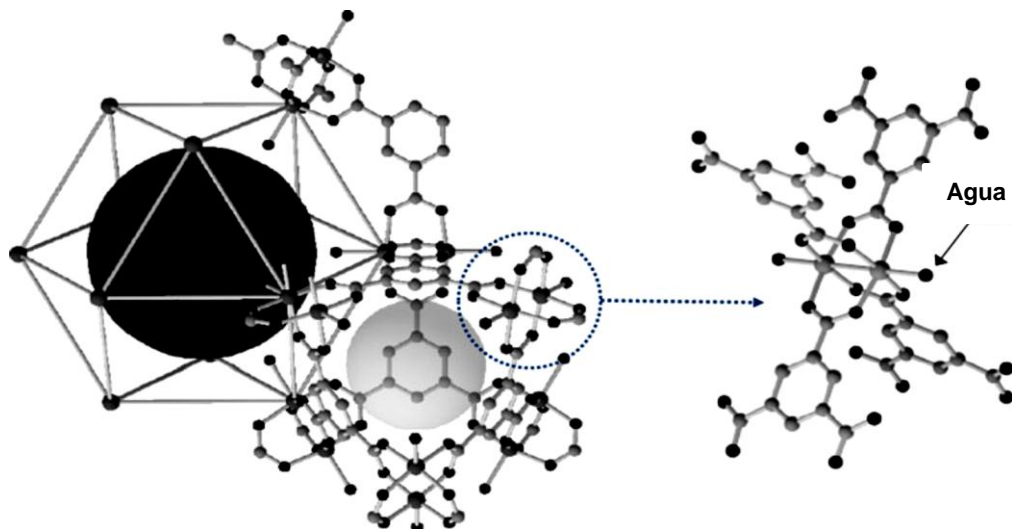


Fuente: [22].

Los poros de mayor tamaño presentan diámetros de aproximadamente 0.9 nm y están formados por 12 subunidades de rueda de paletas que forman un cuboctaedro. Un segundo sistema de poros laterales con forma tetraédrica

(diámetro aproximado de 0.5 nm) consiste de “bolsillos” con diámetros aproximados de 0.5 nm conectados a los canales principales mediante ventajas triangulares de 0.35 nm de diámetro (Figura 14) [59].

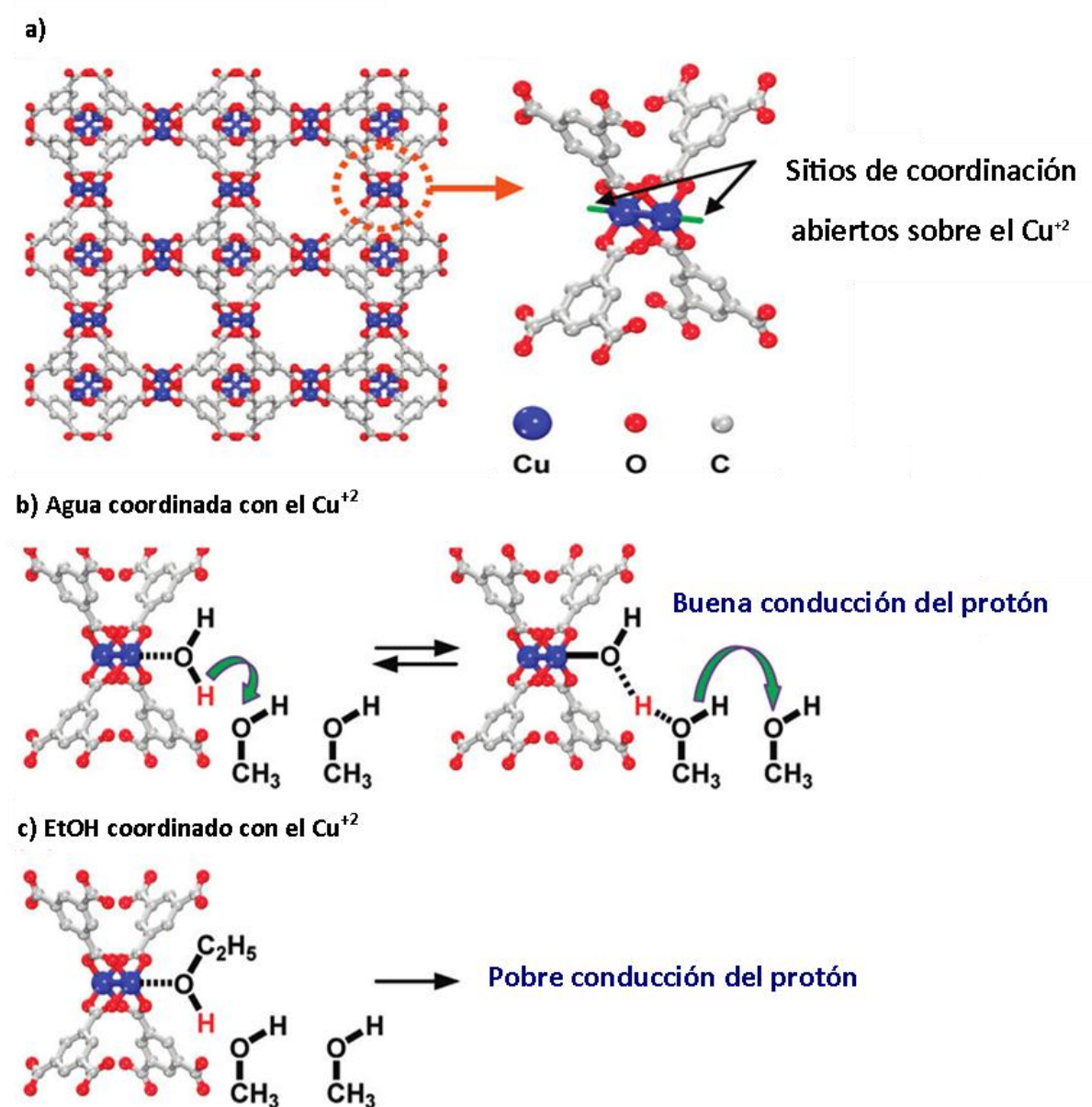
Figura 14. Representación esquemática de la estructura de poros bimodal del MOF-199. Se muestra la estructura de la unidad de rueda de paletas de Cu_2 en el MOF-199 y las esferas grandes de color gris oscuro y gris brillante muestran la ubicación de los poros grande y pequeño respectivamente.



Fuente: [59].

De esta manera, el MOF-199 presenta en el Cu(II) sitios de coordinación abiertos (Figura 15 a) donde ciertas moléculas pueden ser intencionalmente coordinadas. La presencia de sitios de coordinación abiertos sobre los iones de Cu^{2+} permite coordinar sobre éste una molécula de agua (Figura 15 b), hecho que, aunque el MOF-199 es neutral, aumenta la acidez de la molécula coordinada (agua), la cual dona un protón a moléculas huésped hidroxílicas (como el metanol). Lo anterior permite la formación de puentes de hidrógeno entre el marco y las moléculas huésped de metanol, dando conductividad a la red al formar puentes de hidrógeno entre el marco y las moléculas huésped, llenando así los poros del marco (Figura 15 c) [60].

Figura 15. a) Nodo del MOF-199 con el ambiente de la rueda de paletas del Cu^{2+} . Representaciones cualitativas de transferencia de protón desde los centros de Cu^{2+} coordinados con b) agua, y c) etanol.



Fuente: [61].

El MOF-199 es uno de los materiales MOF mejor caracterizados y ampliamente estudiados hasta ahora, principalmente debido a su relativamente fácil síntesis,

excelente estabilidad térmica y buena estabilidad contra la humedad [61]. El compuesto es extremadamente hidrófilo y su color varía de azul marino oscuro (la forma deshidratada) a azul turquesa claro (forma hidratada) [18]. De esta manera se ha observado que cada etapa de activación del MOF-199 está acompañada por distintos cambios en el color de la muestra, lo cual es consistente con un cambio en el ambiente de coordinación de los sitios del metal como un resultado de la remoción de ligandos terminales. Recién sintetizado, el MOF-199 es color azul-turquesa claro y en la primera etapa de activación su color cambia a azul marino claro; una activación más profunda intensifica el color azul, mientras que el paso final de la activación produce un material de color púrpura-azul intenso. Una muestra activada, expuesta al aire del ambiente por menos de 30 minutos muestra un dramático cambio en el color, de púrpura-azulado a nuevamente azul-turquesa claro (cyan). Por tanto, estos cambios en el color del MOF-199 reflejan que las especies de cobre Cu(II) están asociadas con estados de transición *d-d* [18, 19, 20, 43, 46, 53].

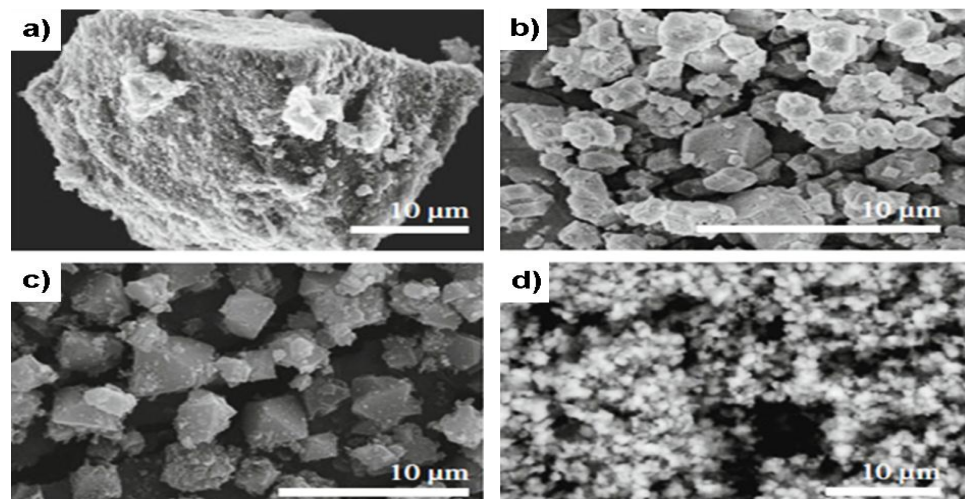
3.3.5.1 Síntesis Del MOF-199. Desde que el MOF-199 fue inicialmente sintetizado por Chui y colaboradores en 1999, ha habido un gran número de estudios sobre métodos de síntesis llevados a cabo bajo diferentes condiciones (solventes, temperatura y tiempo de síntesis, etc) en un esfuerzo por mejorar las propiedades fisicoquímicas del producto. Generalmente el MOF-199 es sintetizado solvotérmicamente en un sistema de mezcla de solventes [19] Sin embargo, cuando este MOF es sintetizado en etanol y agua desionizada usando el método solvotérmico a 180°C presenta una impureza de Cu₂O de baja porosidad (0.33 cm³/g) [62].

Posteriormente Schlichte y colaboradores reportaron la síntesis exitosa de MOF-199 libre de Cu₂O usando el método solvotérmico a 120°C por 12 horas. Sin embargo, la síntesis con reflujo de etanol, DMF o DMF/agua desionizada en

condiciones de temperatura y presión ambiente han logrado productos de alta calidad libres de Cu_2O que presentan excelentes áreas superficiales [19].

Métodos de síntesis alternativos se han llevado a cabo en un intento de minimizar los tiempos de síntesis y producir cristales uniformes y de menor tamaño aplicando metodologías respetuosas del medio ambiente como síntesis con microondas [44], sonoquímica [19], electroquímica [22] y mecanoquímica [30]. Típicamente, los cristales de MOF-199 exhiben una morfología cúbica octaédrica y el tamaño de partícula obtenido varía dependiendo del método de síntesis. El MOF-199 sintetizado usando el método hidrotérmico/solvotérmico da cristales de tamaños comprendidos entre 10-20 μm ; los sintetizados mediante ruta mecanoquímica presentan cristales con tamaños entre 10-100 μm (Figura 16 a), las muestras de MOF-199 preparadas usando métodos sonoquímicos o calentamiento con microondas tienen partículas de tamaños entre 2-10 μm (Figura 16 b y c); finalmente, la síntesis electroquímica de MOF-199 arroja partículas de tamaños menores a 1 μm (Figura 16 d) [61].

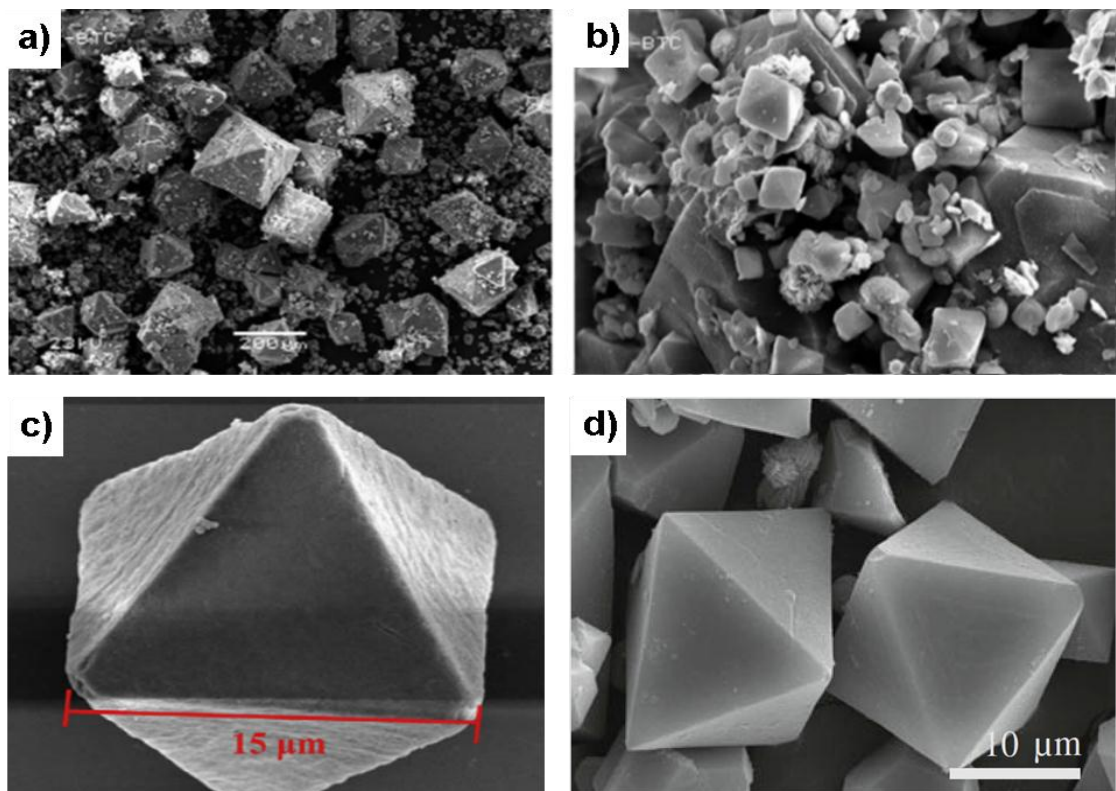
Figura 16. Micrografías SEM de cristales de MOF-199 obtenidos a través de diferentes métodos de síntesis: a) mecanoquímica, b) calentamiento con microondas, c) sonoquímica y d) electroquímica.



Fuente: [61].

La Figura 17 *a* y *b* muestra cristales de MOF-199 con formas de pirámides de doble cara con longitudes de arista en el rango de 130 a 215 μm y una altura entre 170 a 230 μm . Además de estos cristales de gran tamaño, también se han sintetizado pequeños cristales con aristas de longitudes desde 10 μm y alturas alrededor de 20 μm tal como se observa en la Figura 17 *c* y *d* [49,19].

Figura 17. Micrografías electrónicas de barrido de cristales MOF-199 con diferentes longitudes de arista: a) y b) $\sim 200 \mu\text{m}$, c) $\sim 15 \mu\text{m}$, d) 10 μm .

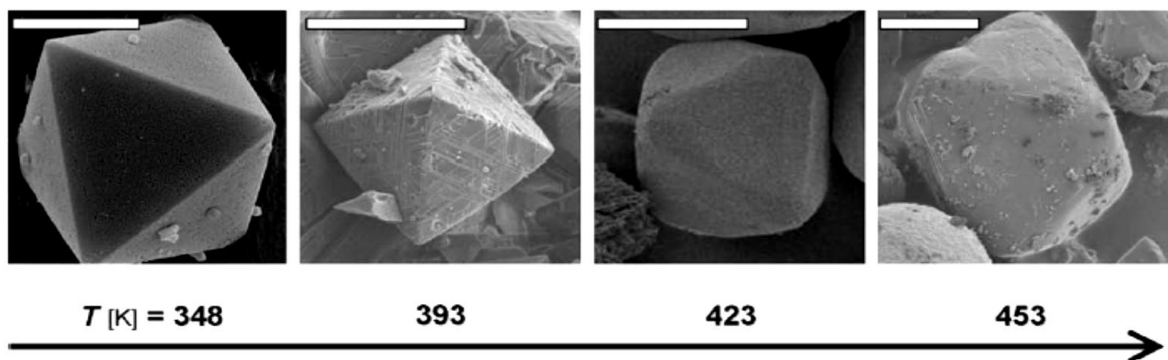


Fuente: [8m].

En la síntesis de MOFs existen varios parámetros que se deben tener en cuenta para obtener el producto con las características necesarias deseadas. De esta manera, resultados experimentales muestran que la formación, pureza de fase y la morfología del MOF 199 son extremadamente sensibles a los diversos parámetros de síntesis. Es decir, pequeños cambios en los parámetros de composición o

proceso pueden tener un impacto profundo tanto en la pureza y morfología de las estructuras formadas así como en sus propiedades [63]. Se ha demostrado, por ejemplo, que en la síntesis del MOF 199 bajo técnicas solvotermales los cristales formados a temperaturas más altas de 393 K no presentan una morfología octaédrica bien definida (Figura 18) [63].

Figura 18. Influencia de la temperatura de síntesis sobre la morfología del MOF-199.



Fuente: [63].

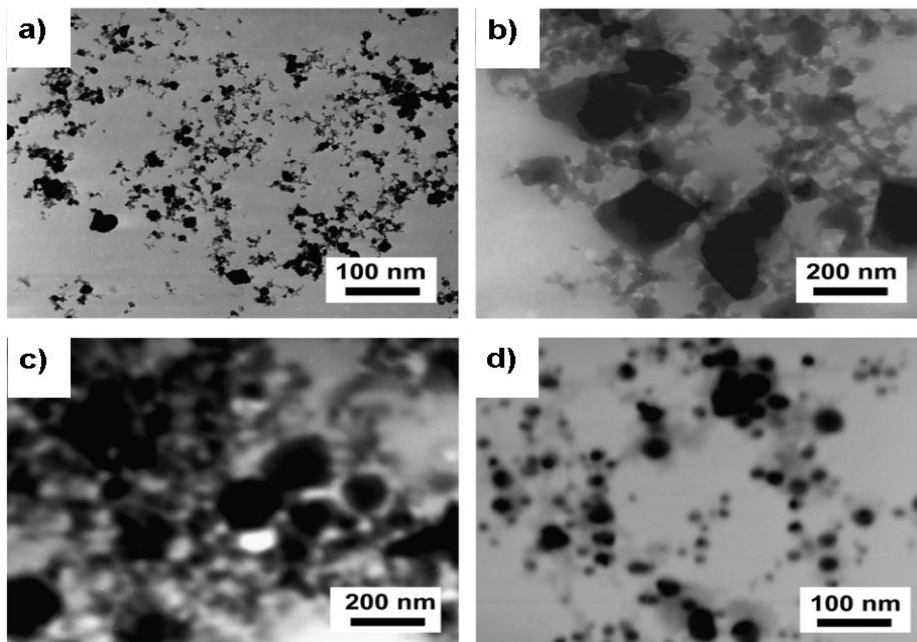
Sin embargo, pese a los avances significativos que se han logrado en los últimos años sobre los parámetros de síntesis del MOF-199, aún las interacciones entre el sustrato y el MOF, así la determinación de la orientación de crecimiento preferencial y la morfología de estos compuestos, es un área que aún está en estudio [22,28].

- **Síntesis Ultrasónica Del MOF-199.** La síntesis ultrasónica del MOF-199 es un método simple y eficaz que puede ser aplicado a temperatura y presión ambiente. Este método resulta ser una técnica altamente eficiente y ambientalmente amigable, aunque hasta la fecha presenta gran campo sin explorar [64, 65].

Se han reportado en la literatura numerosos estudios enfocados a establecer y mejorar las condiciones para obtener óptimos resultados en cuanto al rendimiento, cristalinidad y tamaño del poro de los MOFs sintetizados mediante esta ruta [34m,36m, 7,8,9]. Así, se han realizado estudios para determinar el tiempo de reacción más viable para la síntesis del MOF-199 por método sonoquímico (ultrasónico), permitiendo la irradiación ultrasónica por 5, 10, 20, 30 y 60 min de dos soluciones con los precursores responsables de la formación del MOF-199 (Acetato cúprico dihidratado ($\text{Cu}(\text{OAc})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) y ácido trimésico (BTC)) disueltos en soluciones de DMF/Etanol/Agua en relación 3:1:2 (v/v). Bajo estas condiciones de síntesis se obtuvieron mejoras en el rendimiento, desde 62,6% (5 min de irradiación) hasta 85,1% (60 min de irradiación) [64].

Por otro lado, este experimento también permitió establecer la gran influencia que generan los diversos tiempos de irradiación en el tamaño y la cristalinidad del MOF-199. De esta manera, los nano-cristales obtenidos bajo irradiación de ultrasonido durante 5 minutos (Figura 19 a.) presentan dimensiones inferiores a 100 nm. Con el aumento del tiempo de reacción a 10 minutos (Figura 19 b), las dimensiones de los nanocristales aumentan de manera significativa a 200 nm. Mayores incrementos el tiempo de reacción hasta 60 minutos no influyen significativamente en las dimensiones del MOF-199 (Figura 19 c). Sin embargo, cuando el tiempo de reacción sobrepasa los 90 minutos, los cristales de gran dimensión desaparecen, y en cambio se observan nano-bolas de tamaño entre 20 y 80 nm (Figura 19 d) [64].

Figura 19. Imágenes TEM del MOF-199 sintetizados usando el método ultrasónico a diferentes tiempos de reacción: a) 5 minutos, b) 10 minutos, c) 60 minutos, d) 90 minutos.



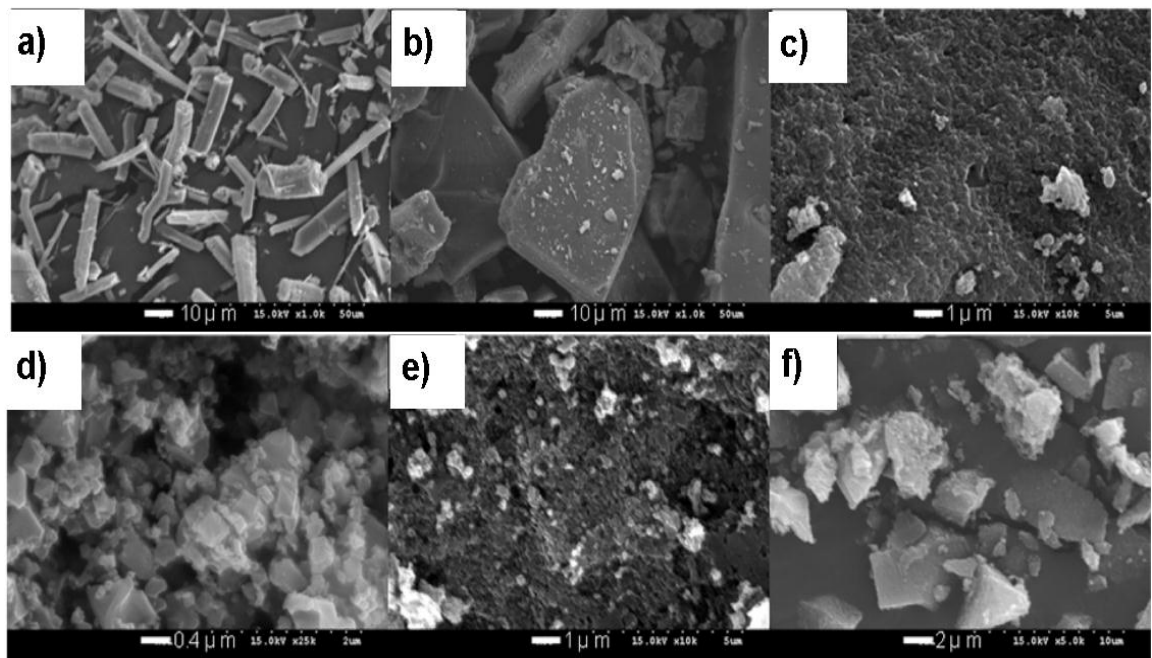
Fuente: [64].

Estos resultados revelan que la síntesis rápida del MOF-199 puede llevarse a cabo utilizando el método de ultrasonido con un rendimiento significativamente alto en condiciones de reacción suaves [64].

Otro estudio realizado con el fin de lograr la síntesis del MOF-199 bajo condiciones de ultrasonido a temperatura y presión ambiente evidenció la importancia que presenta la concentración del solvente (Dimetilformamida, DMF) en la síntesis. Para esto, la reacción típica se llevó a cabo bajo irradiación de ultrasonido variando la cantidad de DMF usada desde 0 hasta 6 mL. Con el producto obtenido (Figura 20 a-f), se encontró que es posible sintetizar el MOF-199 en tiempos tan cortos de cristalización de hasta 1 minuto en presencia de DMF a temperatura y presión ambiente, demostrando que la morfología, volumen del poro y la fase del cristal también dependen de la concentración del solvente,

pues el MOF-199 no se logró sintetizar en ausencia de DMF incluso después de largos tiempo de reacción. No obstante, el MOF-199 se sintetizó en forma de agregados (con baja área superficial) en presencia de altas concentraciones de DMF, lo cual fue desfavorable [65].

Figura 20. Imágenes SEM de muestras de MOF-199 sintetizadas bajo radiación ultrasónica por 1 minuto con diferentes concentraciones de solvente (DMF): a) 0.0 mL, b) 0.2 mL, c) 0.5 mL, d) 1.0 mL, e) 3.0 mL y f) 6.0 mL.

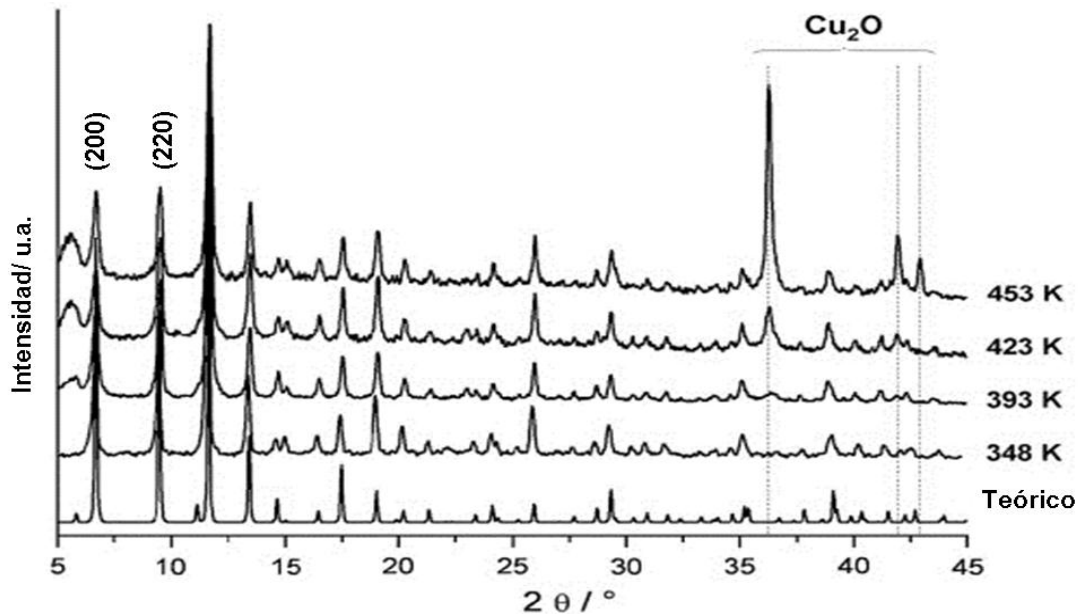


Fuente: [65].

3.3.5.2 Caracterización Del MOF-199. Las técnicas instrumentales usadas con más frecuencia para la caracterización de materiales MOFs son difracción de rayos X, análisis termogravimétrico (TGA), espectroscopia infrarrojo con transformada de Fourier (FTIR), microscopia electrónica (SEM) y espectroscopia ultravioleta-visible (UV-Vis) [4, 19, 22, 43, 44, 47].

- Difracción De Rayos X.** Los análisis por difracción de rayos X de polvo son llevados a cabo para comprobar la alta pureza de las fases cristalinas en el material MOF-199. Los picos intensos que aparecen a bajos valores de 2θ (Figura 20) son característicos de los materiales microporosos. Los cristales de MOF-199 adsorben humedad del aire rápidamente y el agua cristalina puede ser determinada mediante la razón entre la intensidad del pico correspondiente al plano [200] sobre la intensidad del pico correspondiente al plano [220] a través de la expresión I_{200}/I_{220} . Para las muestras sintetizadas a bajas temperaturas, subproductos como Cu_2O y CuO no deberían formarse y por tanto sus señales no se observan en los patrones de difracción de muestras puras de MOF-199. Las señales atribuidas al CuO aparecen con altas intensidades a valores de 2θ de 35.5° y 38.7° y las correspondientes al Cu_2O se presentan a valores de 2θ de 36.43° y 42.1° (Figura 21) [66]

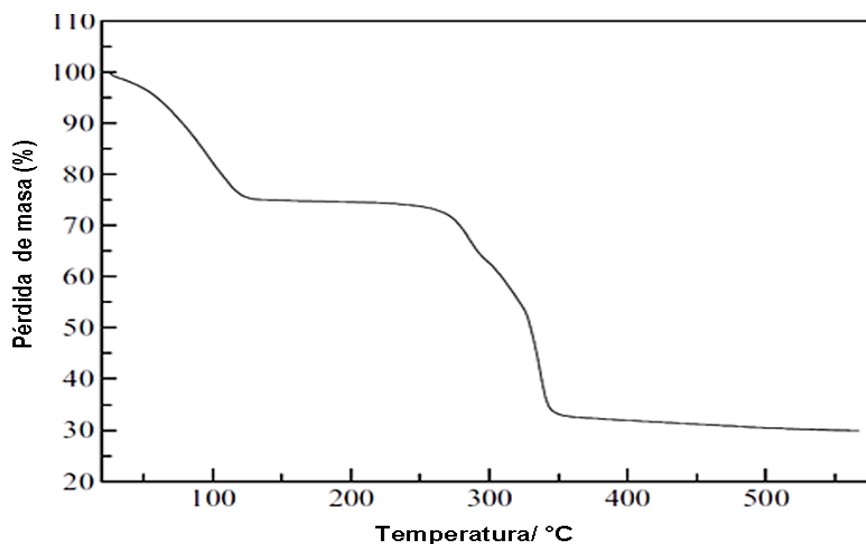
Figura 21. Patrones de difracción de muestras obtenidas a diferentes temperaturas comparados con el patrón de difracción teórico del MOF-199. Las señales correspondientes al Cu_2O están marcadas con líneas verticales.



Fuente: [66].

- **Análisis Termogravimétrico.** El análisis termogravimétrico (TGA) del MOF-199 permite probar su estabilidad térmica. En la Figura 22 se puede observar dos cambios de peso a medida que incrementa la temperatura. Con el primer cambio se observa una pérdida de peso de aproximadamente 25% desde el principio del calentamiento hasta 110°C aproximadamente, lo cual puede ser atribuido a la remoción de las moléculas de solvente y agua adsorbidas en la superficie. Después de ese punto, se observa una meseta desde 110 a 270°C indicando el mantenimiento de la estructura dentro de este rango de temperatura; con un aumento adicional de la temperatura, se observa una drástica pérdida de peso en la curva (alrededor del 40%), correspondiente a la pérdida de los grupos CO₂ del bencen-1,3,5-tricarboxilato, lo cual demuestra el colapso de la estructura. [19, 40, 54].

Figura 22. Curva TGA del MOF-199.

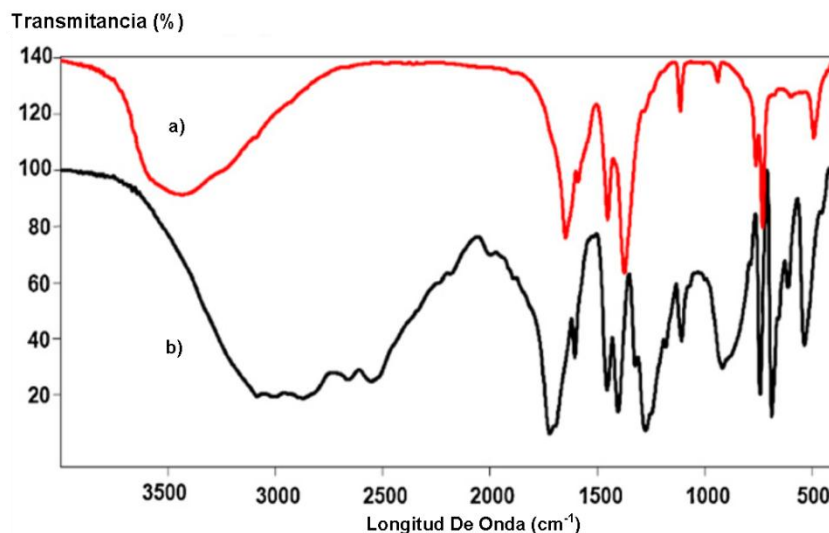


Fuente: [54].

- **Espectroscopia Infrarrojo Con Transformada de Fourier.** La Figura 23 muestra el espectro infrarrojo (FTIR) de una muestra de MOF-199, el cual se puede dividir en dos zonas principales.

La primera zona, por debajo de 1300 cm^{-1} muestra diversas bandas asignadas a las vibraciones del ligando BTC. La zona restante, comprendida entre 1300 cm^{-1} y 1700 cm^{-1} está relacionada con los grupos carboxilato, siendo un indicativo de la coordinación del BTC a los sitios de cobre. Más precisamente, las bandas en 1645 y 1590 cm^{-1} y en el 1450 y 1370 cm^{-1} corresponden a las vibraciones de estiramiento simétricas y asimétricas de los grupos carboxilato en el ligando, respectivamente [50].

Figura 23. Espectro FTIR: a) Del MOF-199, b) Ácido 1,3,5-bencentricarboxílico.

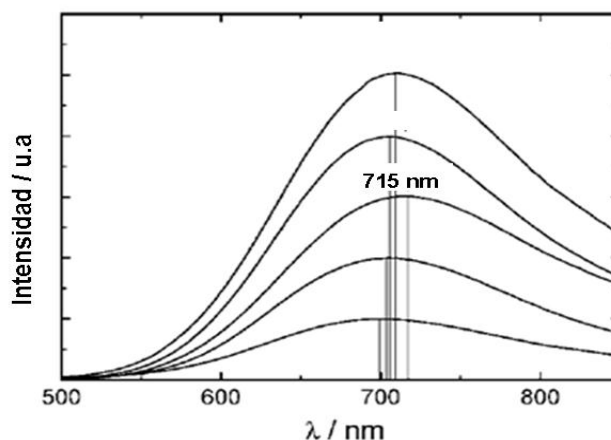


Fuente: [50].

- **Espectroscopia Ultravioleta-Visible.** Como se había mencionado anteriormente, una interesante característica del MOF-199 es que, tras una prolongada desgasificación a temperatura ambiente, su color cambia drásticamente de cyan claro a azul marino. Este comportamiento refleja inequívocamente el cambio en el ambiente circundante de las especies de cobre, pues el color está asociado con las transiciones *d-d* de los iones de Cu^{2+} [43,66].

Hartmann M. y colaboradores reportaron en uno de sus estudios el espectro UV-Vis de varias muestras de MOF-199 tras deshidratación y readsorción de agua, ya que no fue posible medir el espectro UV-Vis en ausencia de agua, debido a que la hidratación ocurre en menos de un minuto bajo condiciones ambientales. En la Figura 24, se observa el espectro UV-Vis de varias muestras de MOF-199 después de la hidratación. La máxima absorción ocurre entre 700 y 715 nm y sólo se observan pequeñas diferencias entre las muestras [66].

Figura 24. Espectro UV-Vis de muestras de MOF-199 tras hidratación.

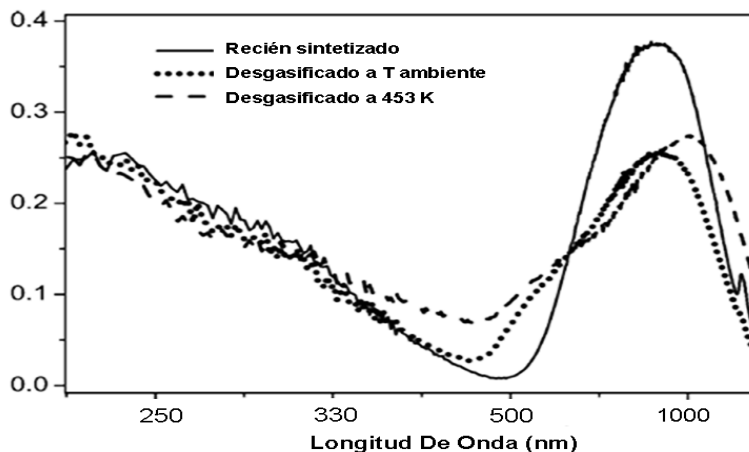


Fuente: [66].

Sin embargo, Prestipino y colaboradores reportaron por primera vez el espectro UV-Vis del MOF-199 libre de agua. En la Figura 25 se compara el espectro del material recién sintetizado, después de gasificación a temperatura ambiente y con el subsiguiente tratamiento en vacío a 453 K. El espectro original puede ser nuevamente obtenido tras la readsorción de agua, confirmando la reversibilidad del proceso. Todos los espectros UV-Vis se caracterizan por absorciones en las regiones tanto de transferencia de carga como regiones $d-d$. En particular, el espectro obtenido para la muestra fresca (Figura 25) muestra un hombro alrededor de 333 nm debido a las transiciones de transferencia de carga del metal al ligando (*Linker-Metal Charge Transfer*, LMCT) de los oxígenos a los iones de cobre y una

banda centrada alrededor de 840 nm debido a las transiciones *d-d* de las especies de Cu(II). La posición de energía de las banda *d-d* es típica de las especies de Cu(II) en una geometría local octaédrica distorsionada pero la relación de intensidad entre las transiciones *d-d* y LMCT no es usualmente fuerte. Para una geometría octaédrica perfecta, la transición *d-d* es prohibida por dipolo y por tanto extremadamente débil, mientras que una progresiva distorsión de la geometría octaédrica perfecta causa un incremento de la banda *d-d* debido a la hibridación de los orbitales *p-d* del centro metálico. El principal efecto de la desgasificación a temperatura ambiente es la aparición de un hombro a valores de alta energía en la banda *d-d* alrededor de 543 nm. Mayor tratamiento en vacío a 453 K causa un incremento en la intensidad del hombro en 543 nm; un desplazamiento del máximo (observado previamente en 840 nm) a 1000 nm y paralelamente un corrimiento hacia el rojo de la absorción asociada con la transición LMCT. El incremento de la fracción de luz visible absorbida causa un oscurecimiento progresivo del material, el cual cambia de cian claro a azul marino. El cambio en la región *d-d* puede ser atribuido a la activación de nuevas transiciones *d-d* disponibles debido a una pérdida de la degeneración de los niveles *d* producida por un cambio en la simetría alrededor del cobre inducida por la remoción de agua. Con relación a la parte de alta energía del espectro UV-Vis, el desplazamiento del hombro producido por LMCT puede ser explicado como una consecuencia del cambio de las condiciones de hidratación de los grupos carboxilatos y de la esfera de coordinación de los iones de cobre. De hecho, la remoción de moléculas de agua del marco incrementa la densidad electrónica en los grupos carboxilatos e incrementa la ionicidad de los iones Cu(II) causando un corrimiento hacia el rojo de la transición LMCT [43].

Figura 25. Espectro UV-Vis del MOF-199 en diferentes condiciones de hidratación: Recién sintetizado, después de desgasificación a temperatura ambiente y tras el subsiguiente tratamiento en vacío a 453 K.



Fuente: [43].

3.3.5.3 Aplicaciones Del MOF-199. El MOF-199 ha sido reportado como un candidato adecuado para la adsorción de hidrógeno, dióxido de carbono y NO_2 así como para la separación de hidrocarburos de bajo peso molecular [19,67]. La adsorción de hidrocarburos en el MOF-199 está hasta ahora limitada a metano, etano, eteno, propano y propeno. Y se ha demostrado que la adsorción de alquenos es preferencial sobre la adsorción de alcanos [66]. Su alta acidez de Lewis, también lo hacen apto para propósitos catalíticos [4, 24, 33].

Yaghi y colaboradores [19] reportaron la comparación entre las propiedades de adsorción de H_2 del MOF-199 y el MOF-5. La cantidad de hidrógeno adsorbido por el MOF-199 a 1 bar y 77 K fue aproximadamente el doble del adsorbido por el MOF-5 (13 mmol/g para el MOF-199 y 7.5 mmol/g para el MOF-5). Sin embargo, el MOF-5 presenta una adsorción de hidrógeno significativamente mayor que el MOF-199 a presiones altas (18 mmol/g para el MOF-199 y 22.5 mmol/g para el MOF-5). La cantidad de hidrógeno adsorbido a bajas presiones está fuertemente

gobernada por la fuerza del enlace del H₂ a los sitios de metal abiertos de los marcos, mientras que la cantidad de hidrógeno adsorbido a altas presiones está regida fundamentalmente por el área superficial [19].

Adicionalmente, también se ha investigado la adsorción de gases ambientalmente tóxicos como NH₃, H₂S, NO₂, y SF₆ en el MOF-199. Para el NH₃ la adsorción en el MOF-199 fue 6.76 mmol/g a 298 K a presión ambiente en condiciones secas. Asimismo las propiedades de adsorción de H₂S y NO₂ fueron investigadas en condiciones secas y húmedas. El MOF-199 es un adsorbente efectivo de SF₆ al almacenar 6.38 mmol/g a 295 K y 4 bar [19].

De esta manera, numerosos grupos de investigación han estudiado las propiedades de adsorción del MOF-199 para una amplia variedad de moléculas, por ejemplo Wang y colaboradores reportaron la adsorción de N₂, O₂, CO, CO₂, N₂O, CH₄, etileno, etano, *n*-dodecano y H₂O sobre el MOF-199, algunas de ellas para aplicaciones biológicas [19, 22, 66].

3.3.5.4 Síntesis De MOF-199 Sobre Soportes. Diferentes métodos de crecimiento de MOF-199 sobre superficies se ha reportado recientemente y en la mayoría de los casos las capas resultantes son densas y reproducibles [20]

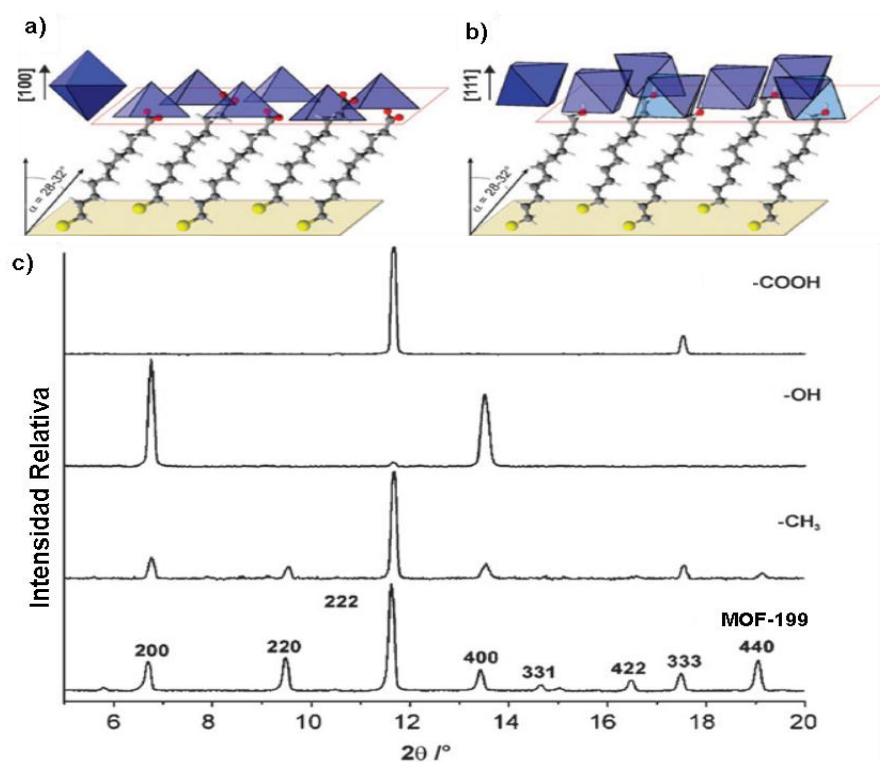
En el anclaje de MOFs a superficies (Surface MOFs, SURMOFs), el primer paso es la funcionalización o adaptación del sustrato y la segunda etapa es el crecimiento del MOF. Diversos sustratos o materiales de soporte han sido usados, incluyendo sílice, alúmina porosa, superficies de grafito, acero, algodón, etc [18, 19, 39]. Estudios han mostrado que en presencia de radiación de ultrasonido, el revestimiento sobre la superficie usada como sustrato para la fijación del MOF 199 se incrementa [47].

Dos diferentes métodos para la síntesis de películas delgadas de MOF se han desarrollado recientemente; crecimiento directo de soluciones pretratadas solvotermalmente y crecimiento capa por capa (Layer By Layer, LBL) a partir de precursores moleculares. De esta manera, el crecimiento de finas películas de MOF-199 sobre materiales se logra mediante la inmersión secuencial en baños alternantes de soluciones mixtas (DMF, etanol y agua) de $\text{Cu}(\text{OAc})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ y de ácido trimésico (BTC) a presión y temperatura ambiente. El procedimiento anterior es repetido sobre una misma fibra cierto número de veces y por diferentes lapsos de tiempo. La ventaja de este método es el revestimiento homogéneo del material, que es cubierto por numerosas capas de nanoestructuras pequeñas de MOF-199 con una distribución estrecha de tamaño, lo cual es logrado mediante la inmersión secuencial y alternante de las fibras en las soluciones mencionadas anteriormente, que hace que se genera una película de MOF-199 encima de otra y así sucesivamente. En todos los casos se debe tener en cuenta el efecto del pH, tiempo de reacción, el método de síntesis y los pasos secuenciales de inmersión en el crecimiento de las nanoestructuras de MOF-199 [68].

La deposición de películas delgadas de MOF-199 sobre superficies de polímeros flexibles podría ser un nuevo camino para la fabricación de materiales funcionales para diferentes aplicaciones, tales como capas de protección para ropa de trabajo y materiales de separación de gas en la industria textil [68].

Biemmi y colaboradores reportaron el crecimiento de cristales de MOF-199 en capas sobre superficies con diferentes terminales. Bajo las condiciones del experimento, los terminales $-\text{COOH}$ favorecieron el crecimiento de cristales en la orientación $[100]$, lo cual resultó en la formación de pirámides (Figura 26 a). Los terminales $-\text{OH}$ favorecieron la orientación $[111]$, lo cual condujo a la formación de cristales octaédricos tendidos sobre una de las caras triangulares (Figura 26 b). Los datos obtenidos por XRD para estas capas de MOF-199 depositadas confirmaron que se da el crecimiento de los cristales en una única orientación perpendicular a la superficie (Figura 26 c) [39, 63].

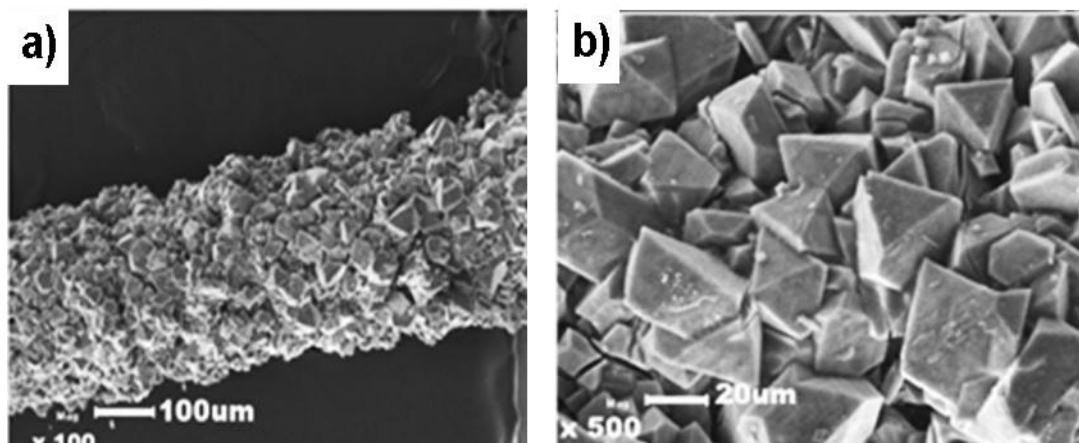
Figura 26. a) Crecimiento de cristales de MOF-199 en la orientación [100], formando pirámides, b) Cristales de MOF-199 en la orientación [111], c) Patrones de difracción de rayos X de capas delgadas de MOF-199 sobre diferentes superficies funcionalizadas comparados con el patrón de difracción en polvo de una muestra de MOF-199 orientada aleatoriamente.



Fuente: [39].

Se ha reportado el primer ejemplo de la utilización de MOFs como recubrimiento de fibras para microextracción en fase sólida (Solid Phase Microextraction, SPME) para extraer homólogos del benceno volátiles y nocivos, debido a sus propiedades estructurales y de adsorción únicas, al tamaño de sus poros y a sus sitios de metal abiertos (sitios ácidos de Lewis). El desarrollo de fibras para SPME cubiertas con delgadas capas de MOF-199 (Figura 27) usando la aproximación de crecimiento hidrotérmico *in situ* de los cristales ofrece grandes ventajas, tales como un amplio rango lineal y buena reproducibilidad para la SPME de homólogos del benceno [53].

Figura 27. Microscopías electrónicas de las fibras con recubrimientos de MOF-199: a) 100x, b) 500x.



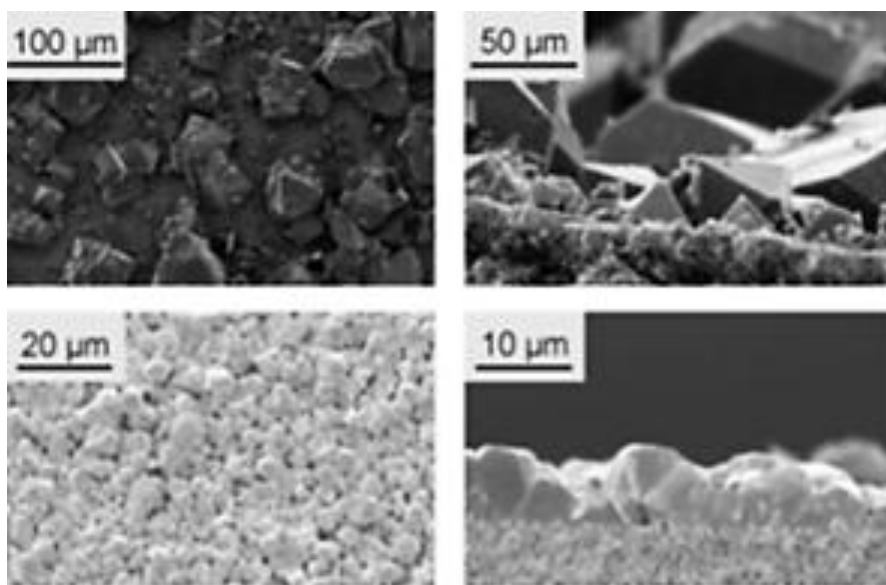
Fuente: [53].

Las imágenes de SEM de la superficie del MOF-199 cubriendo la fibra se muestran en la Figura 27, en donde se aprecia la deposición de cristales con formas octaédricas uniformes del MOF-199 [53]. El excelente comportamiento del MOF-199 cubriendo la fibra se debe probablemente a la combinación de los efectos de su gran área superficial y su estructura de poros única, así como por las interacciones π - π de los anillos aromáticos de los analitos con las moléculas BTC del marco y la complejación π de los analitos ricos en electrones a los sitios ácidos de Lewis en los poros del MOF-199 [39].

Por otra parte Gascon y colaboradores reportaron la síntesis de recubrimientos densos de MOF-199 sobre soportes de α -alúmina mediante la combinación de sitios adecuados de nucleación con bajas concentraciones de los licores o soluciones madre. Los mejores resultados en términos la morfología de la capa delgada fueron obtenidos mediante siembra (recubrimiento por centrifugación) con la suspensión de un polímero de coordinación unidimensional $[\text{Cu}(\text{HBTC})(\text{H}_2\text{O})_3]$, obtenido mediante la modificación de la síntesis original del MOF-199, usando agua como solvente en lugar de la mezcla agua: solvente en relación 1:1, de esta

manera, sólo dos de los tres grupos carboxílicos del ácido 1,3,5-bencentricarboxilo son desprotonados. De esta manera se forman recubrimientos densos de pequeños microcristales octaédricos intercrecidos (Figura 28) por la inmersión de los sustratos pretratados en una solución madre diluida a 110-120°C por un período de 12 a 18 horas. Basados en los estudios de PXRD los autores afirman que las superficies consisten en una fase pura de MOF-199, sin orientación preferencial. Los autores señalan que no hay rastros de los picos característicos del MOF-199, los cuales no fueron detectados en el patrón de difracción del recubrimiento, y sugieren una conversión completa del material de siembra a una fase de MOF-199 bajo las condiciones del experimento. [39]

Figura 28. Micrografías SEM de las capas de MOF-199 obtenidas bajo diferentes condiciones de síntesis según lo reportado por Gascon y colaboradores.



Fuente: [39].

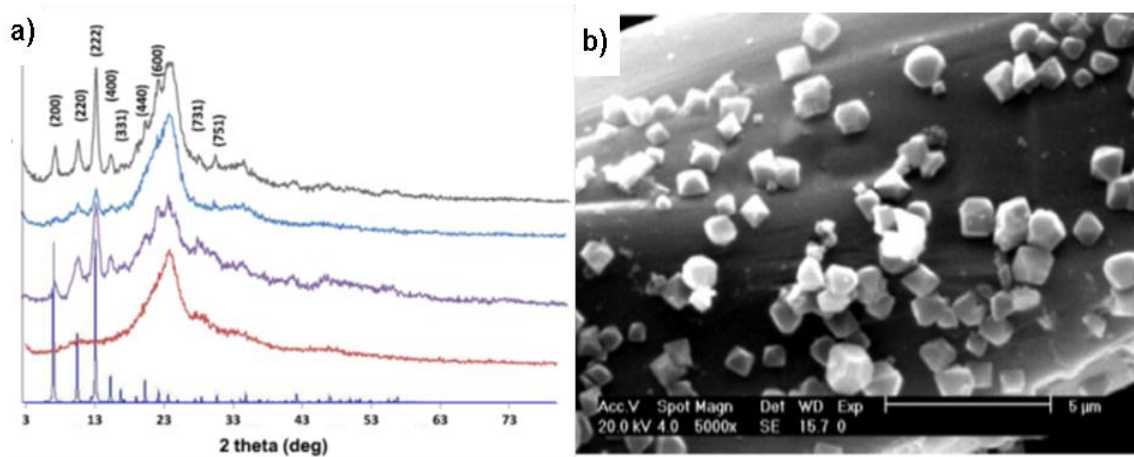
- **Síntesis Ultrasónica De MOF-199 Sobre Fibras De Seda.** La fibra de seda es un material candidato para la aplicación biomédica, ya que tiene una buena biocompatibilidad permitiendo que una amplia gama de nanopartículas con estructuras diferentes puedan inmovilizarse sobre éstas. Por otra parte, los iones de cobre presentan una actividad antibacteriana potente y se utilizan ampliamente como algunos agentes antibacterianos y materiales biomédicos [68].

Se ha reportado la deposición de cristales de MOF-199 sobre de hilos de seda usando la técnica de ultrasonido bajo un procedimiento de capa sobre capa a presión y temperatura ambiente. Los grupos carboxílicos presentes en las fibras de seda son los principales responsables de la absorción de los cationes metálicos (Cu^{2+}) por un mecanismo de quelación. En general, los iones positivos de cobre están unidos a la seda a un valor de pH alto, puesto que los grupos carboxílicos están desprotonados y el par de electrones en el oxígeno carboxílico está disponible para la donación de iones metálicos [68].

Las fibras de seda con los cristales de MOF-199 exhibieron una alta actividad antibacteriana contra *Escherichia coli* y *Staphylococcus aureus*. Las muestras se caracterizaron por difracción de rayos X (Figura 29 a) y microscopía electrónica de barrido (Figura 29 b). Los análisis de XRD indicaron que los MOFs en las fibras de seda presentan estructuras cristalinas [68].

Este tipo de fibras pueden ser ampliamente utilizadas en la industria textil, así como en aplicaciones médicas para la cicatrización de heridas, y para tratamientos antibacterianos [68].

Figura 29. Patrón de difracción del MOF-199 comparado con los patrones de difracción de las fibras de seda obtenidas tras la síntesis de MOF-199 a diferentes números de ciclos de deposición, b) Micrografía de los cristales de MOF-199 depositados sobre las fibras.



Fuente: [68].

3.4 CARBOXIMETILCELULOSA.

La carboximetilcelulosa (CMC) se preparó por primera vez en 1918 y fue producida comercialmente a principios de los años 1920 en IG Farbenindustrie AG en Alemania [69]. La CMC es éter en el que el grupo hidroxilo de la glucosa anhidra se sustituye por el grupo carboximetilo del ácido monocloroacético (MCA) o el monocloroacetato de sodio [70]. Entre los derivados de celulosa que contienen grupos carboxi, la carboximetilcelulosa (CMC), que se produce en forma de una sal de sodio (NaCMC), es el más utilizado en la práctica [71].

La carboximetilcelulosa (CMC) es el derivado de celulosa más importante soluble en agua, con muchas aplicaciones en la industria alimentaria, en productos cosméticos y farmacéuticos, como un conservante para el recubrimiento de fruta fresca y espesante para productos farmacéuticos [72]. Asimismo las fibras de celulosa revestidas por gel de CMC mejora las propiedades físicas de papel para

imprimir [73,74]. Además, la CMC se aplica como un colorante de engrosamiento en la industria textil [70, 75].

3.4.1 Síntesis De Carboximetilcelulosa. Para mejorar las propiedades de los materiales compuestos, las fibras naturales pueden ser modificadas por métodos físicos y químicos. La modificación química más importante implica métodos de acoplamiento, donde el agente de acoplamiento utilizado contiene grupos químicos que pueden reaccionar con la fibra y el polímero formando enlaces covalentes y de hidrógeno, que mejoran la adherencia interfacial [73].

Debido a la abundancia de grupos hidroxilo sobre la celulosa, numerosos grupos de investigación han intentado hacer un sustrato de celulosa versátil. Algunas de estas modificaciones incluyen la introducción de cargas electrostáticas estables, negativas o positivas, a través de procedimientos de carboximetilación y cationización [76].

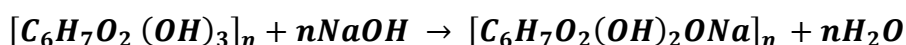
El procedimiento para la carboximetilación de celulosa se basa en la reacción clásica entre la celulosa y la sal de cloroacetato (o el ácido monocloroacético) bajo la presencia de hidróxido de sodio como catalizador [76]. Así, la producción de CMC se lleva a cabo mediante la conversión de celulosa alcalina fibrilada en NaOH acuoso y un exceso de un disolvente orgánico con ácido monocloroacético o su sal de sodio (Heinze y Pfeiffer, 1999) [77].

Bajo condiciones alcalinas, el grupo hidroxilo de la celulosa muestra una alta actividad. La producción de CMC, se lleva a cabo mediante dos reacciones consecutivas. Estas reacciones se resumen como basificación y eterificación como sigue [70,77]:

3.4.1.1 Basificación. Bajo condiciones alcalinas, el grupo hidroxilo de la celulosa muestra una alta actividad.

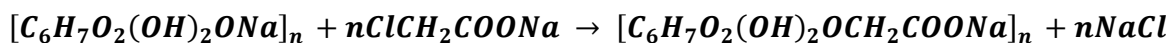
En esta etapa se permite la reacción endotérmica (Figura 30) a temperatura ambiente entre la celulosa y el hidróxido de sodio en presencia de un medio disolvente (agua, etanol, alcohol isopropílico o alcohol isobutílico) durante el tiempo necesario que permita obtener el producto deseado ($[C_6H_7O_2(OH)_2ONa]_n$) [70,77].

Figura 30. Reacción de basificación.



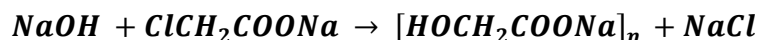
3.4.1.2 Eterificación. En esta etapa se adiciona el cloroacetato de sodio y se permite la reacción a una temperatura de 30 a 70°C durante un tiempo prolongado. La Figura 31 muestra la reacción que tiene lugar, la cual es exotérmica y libera 41,5 Kcal/mol. El producto es conocido como carboximetilcelulosa de sodio [70,77].

Figura 31. Reacción de esterificación.



Junto con esta reacción suele ocurrir otra reacción simultánea (Figura 32) que genera la producción de glicolato de sodio, conocido como el subproducto en la síntesis de CMC [70,77].

Figura 32. Reacción simultánea de producción de glicolato.



Una vez culminado el tiempo de reacción, la mezcla se neutraliza con ácido acético del 90% y se filtra. Por último la CMC obtenida se lava con metanol al 70% y se seca a 70°C (Kirk y Othmer, 1967) [77].

3.4.1.3 Síntesis De CMC Usando Diversos Sustratos. Togrul y Arslan sintetizaron carboximetil celulosa a partir de pulpa de remolacha azucarera, donde lograron optimizar el proceso de carboximetilación con respecto al medio de disolvente, la concentración de álcali, la cantidad de cloroacetato de sodio, la temperatura y el tiempo de reacción. Las condiciones óptimas para la carboximetilación se lograron con una cantidad de 3g de cloroacetato de sodio, una concentración de NaOH del 30%, la temperatura de reacción fue de 70°C y el tiempo necesario fue de 360 min con alcohol isobutílico como medio disolvente [77].

Por otra parte, Kutsenko y colaboradores obtuvieron NaCMC a partir de fibras cortas de lino y estimaron la importancia que presenta el grado de sustitución de los éteres de celulosa resultante y su solubilidad con respecto al tiempo de activación de los materiales iniciales con la solución alcalina, la temperatura y la duración de la carboximetilación [71].

3.5 BIOCMPÓSITOS

Los compósitos son materiales diseñados a partir de dos o más componentes, resultando en un nuevo material que posee una combinación de las propiedades físicas y químicas de ambos componentes. De esta manera, los compósitos son materiales híbridos y heterogéneos cuyas propiedades pueden ser modificadas para una amplia gama de aplicaciones [78]

Los biocompósitos son el resultado de la combinación de polímeros naturales como las fibras naturales de celulosa y de compuestos orgánicos e inorgánicos, que se caracterizan por mantener tanto las características del polímero natural

como las de los sólidos constituyentes, por lo cual resultan ser materiales ambientalmente amigables. El uso de fibras de celulosa como sustratos para compósitos es un área de investigación que ha presentado un rápido crecimiento por sus propiedades mecánicas, térmicas y biodegradables mejoradas. De esta manera, los biocompósitos basados en fibras de celulosa son ampliamente considerados como una alternativa viable a los compósitos convencionales de fibras sintéticas. Así, este campo de investigación en expansión está generando numerosos nuevos materiales con propiedades promisorias [10].

Las propiedades de los compósitos dependen no sólo de las propiedades individuales de sus constituyentes sino también de su morfología y de sus características interfaciales (matriz/relleno) [78].

Los biocompósitos de fibras de celulosa han recibido una gran atención debido a su baja densidad, no abrasividad, no toxicidad, bajo costo y propiedades biodegradables. Por tanto, numerosos investigadores alrededor del mundo han trabajado en el uso de fibras de celulosa como material de refuerzo para la preparación de varios tipos de compósitos [78].

Adicionalmente las fibras de celulosa han sido ampliamente usadas como potenciales biotemplates, es decir, como soportes en la síntesis de sustancias de tipo orgánico e inorgánico debido a sus numerosas ventajas estructurales, biocompatibilidad, alta funcionalidad y buenas propiedades mecánicas [10].

3.6 MÉTODOS DE ANÁLISIS INSTRUMENTAL

La caracterización de los MOFs usualmente involucra difracción de rayos X (Cristalinidad e identificación estructural), espectroscopia infrarrojo con transformada de Fourier (Identificación estructural), análisis por microscopia electrónica de barrido (Morfología) y reflectancia difusa UV/Vis (Longitud de onda de absorción) [20]. Para nuevos materiales MOFs, el análisis espectroscópico y elemental también se lleva a cabo con el fin de identificar restos orgánicos, para confirmar los constituyentes químicos y la estequiometría correspondiente [30,46].

Para la caracterización de los biocompósitos obtenidos es necesario verificar la presencia del MOF-199 sobre la superficie de la fibra, lo cual es posible mediante el análisis por difracción de rayos X, espectroscopia UV-Vis y microscopia electrónica de barrido. Adicionalmente, la microscopía electrónica de barrido es la técnica más ampliamente usada pues permite no sólo la caracterización de las fibras sino también la determinación del tamaño, la forma y distribución de los MOFs depositados [46].

3.6.1 Espectroscopia de Reflectancia Difusa UV-Vis (DRS UV-Vis). Esta técnica corresponde a una variante de la espectroscopia UV-Vis convencional, empleada en el análisis de sustancias en solución, que permite el estudio de sustancias sólidas. Por tanto, esta técnica es empleada para el análisis de materiales no reflectores, incluyendo materiales muy opacos o poco absorbentes, así como de superficies irregulares y materiales duros. De esta manera, la espectroscopia de reflectancia difusa UV-Vis se fundamenta en que cuando un haz de luz incide en la superficie de materiales sólidos, como por ejemplo los MOFs, sólo una pequeña fracción de la luz es reflejada. El resto de la radiación es absorbida, lo cual depende del color de la sustancia; dicha radiación se dispersa en todas las direcciones (se presentan múltiples reflexiones, refracciones y difracción) [79]. En la literatura se hallan reportados los valores de longitud de onda de absorción característicos para el MOF-199, por lo cual el análisis de los espectros de reflectancia difusa resulta útil en la identificación y caracterización de los biocompósitos obtenidos, ya que provee información acerca de la cantidad y el estado de hidratación de los MOF-199 depositados en las fibras de Fique [62, 66].

3.6.2 Microscopia Electrónica De Barrido (SEM). La microscopía electrónica de barrido (SEM) permite la observación y caracterización de materiales orgánicos e inorgánicos en escalas nanométricas y micrométricas; además de tener la capacidad de obtener imágenes tridimensionales de superficies en un amplio rango de materiales. Esta técnica produce imágenes con electrones, con radiaciones emitidas o reflejadas por el espécimen del mismo lado que recibe el haz electrónico, de manera que generalmente se observa una superficie de un objeto opaco al haz. Este microscopio utiliza electrones en lugar de luz para formar una imagen. Para lograrlo, el equipo cuenta con un filamento que genera un haz de electrones para iluminar la muestra y con diferentes detectores se recogen después los electrones generados de la interacción con la superficie de la misma para crear una imagen que refleja las características superficiales de la muestra, proporcionando información de las formas, texturas y composición química de sus constituyentes [80].

En la microscopia electrónica de barrido de emisión de campo, FE-SEM (Field Emission Scanning Electron Microscopy) se usa un cátodo de emisión por campo que proporciona haces de electrones de mayor energía y más delgados en comparación con el del equipo SEM, lo que permite mejorar la resolución espacial y minimiza las cargas sobre las muestras, generando menos daños en muestras sensibles. De esta manera, FE-SEM produce imágenes más claras y menos distorsionadas, con mejores resoluciones que el convencional SEM [80].

3.6.3 Difracción por Rayos X (XRD). La idea de que la difracción de los rayos X debe ser posible por su paso a través de un cristal resulta de la comprensión de que las longitudes de onda de fotones de rayos X se encuentran en el rango de tamaño del Angstrom, que es el mismo orden de magnitud que las distancias entre átomos en la materia sólida [22].

La red ordenada de un cristal permite obtener información estructural mediante la observación de los patrones de difracción causados por la interferencia

constructiva y destructiva de los rayos X dispersados por los planos reticulares. Cuando un rayo X colisiona un átomo, los electrones firmemente enlazados en el átomo difractan rayos X de la misma longitud de onda del rayo incidente y los electrones enlazados débilmente difractan rayos X de longitud de onda ligeramente superior a la del rayo incidente. Esta técnica se usa ampliamente en la determinación de la estructura electrónica de materiales cristalinos y muestras sólidas [81].

3.6.4 Espectroscopia de Infrarrojo Con Transformada de Fourier (FT-IR).

Este tipo de espectroscopia de absorción que usa la región infrarroja del espectro electromagnético se basa en el hecho de que los enlaces químicos de las sustancias tienen frecuencias de vibración específicas. Así para que una vibración aparezca en el espectro infrarrojo, la molécula debe someterse a un cambio en su momento dipolar durante la vibración. De esta manera se guía un rayo monocromo de luz infrarroja a través de un interferómetro y se registra repetidamente en un gráfico la cantidad de energía absorbida. Esta técnica suele ser usada ampliamente para identificar un compuesto o investigar la composición de una muestra [82].

La técnica de espectroscopia infrarrojo con Transformada de Fourier en modo de reflectancia total atenuada (Attenuated Total Reflectance: ATR) se basa en el hecho de que cuando la radiación electromagnética que se propaga a través de un medio ópticamente denso llega a una interfase con un medio enrarecido (de menor índice de refracción), a un ángulo de incidencia mayor que el ángulo crítico, la radiación no escapa del medio denso sino que es totalmente reflejada internamente. La fracción del haz incidente que se refleja es mayor a medida que aumenta el ángulo de incidencia; más allá de un cierto ángulo crítico, la reflexión es completa. La radiación que penetra se denomina onda evanescente. Si el medio menos denso absorbe la radiación evanescente, se produce una atenuación del haz en las longitudes de onda de las bandas de absorción [22].

En esta técnica la muestra es presionada contra un prisma o placa de material óptico denso que trasmite la radiación IR. La penetración controlada de la onda evanescente en la muestra hace que la radiación IR pueda ser selectivamente absorbida en la superficie de la muestra en contacto con el prisma o placa. El espectro de la radiación reflejada internamente es similar al espectro IR de absorción convencional de la muestra [22].

3.6.5 Espectroscopia de Energía Dispersiva De Rayos X (EDS ó EDX). Esta técnica analítica es ampliamente utilizada para el análisis elemental o la caracterización química de muestras. Los sistemas de EDS están típicamente integrados dentro de equipos SEM. Esta técnica se basa en la investigación de una interacción entre una fuente de excitación y la muestra. Su capacidad de caracterización se debe en gran parte al principio fundamental de que cada elemento tiene una estructura atómica única que permite un único conjunto de picos en su espectro de rayos X. Para estimular la emisión de rayos X característicos de un espécimen, un láser de alta energía de partículas cargadas, tales como electrones, o un haz de rayos X, se centra en la muestra a estudiar. En reposo, un átomo dentro de la muestra tiene electrones en el estado fundamental (o no excitado) en niveles discretos de energía o capas de electrones ligados al núcleo. El haz incidente puede excitar un electrón en una capa interna, expulsándolo de la capa mientras se crea un agujero de electrones donde estaba el electrón. Un electrón del exterior, de una capa de mayor energía, llena el agujero, y la diferencia de energía entre la capa de mayor energía y la capa de menor energía puede ser liberada en forma de un rayo X. El número y la energía de los rayos X emitidos por una muestra pueden ser medidos por un espectrómetro de energía dispersiva [22]

Como la energía de los rayos X es característica de la diferencia de energía entre las dos capas, y de la estructura atómica del elemento de la que fueron emitidos, esto permite que se pueda medir la composición elemental de la muestra [22].

3.7 ESTADO DEL ARTE: ANTECEDENTES

El interés en la investigación y diseño de materiales MOFs ha presentado un crecimiento continuo desde su primer nombramiento en 1965, en su mayor parte gracias al trabajo realizado por el grupo de O.M. Yaghi, quien publicó la estructura del MOF-5 a finales de 1999, y el concepto de diseño reticular con ligandos carboxilato totalmente diferentes, en el año 2002 [83]. Desde entonces, numerosas publicaciones resumen el creciente esfuerzo de investigación en este campo. Algunas de las más completas y extensas han sido publicadas por S. Kitagawa [58] y O.M. Yaghi [84], quienes han estudiado las estructuras, propiedades y posibles aplicaciones de los MOFs como medios de almacenamiento y separación de gases.

Actualmente cientos de MOFs han sido sintetizados y caracterizados. Por lo cual, durante los últimos 10 años, los MOFs han atraído ampliamente la atención científica, como puede verse en el creciente número de publicaciones dedicadas a este campo. Aunque los primeros estudios se centraron principalmente en la diversidad estructural de los MOFs, la línea de investigación en los últimos cinco años se ha desplazado hacia las diversas posibles aplicaciones debido a sus excelentes propiedades. El almacenamiento de gases en MOFs se ha convertido en uno de los puntos focales en los estudios de MOF desde 2003 [85].

Tal interés se debe no sólo por la enorme variedad de topologías moleculares interesantes, sino también debido a sus excelentes propiedades, con aplicaciones prometedoras como el almacenamiento de gases, la separación molecular de las mezclas de gases y líquidos, la catálisis, la enantioselectividad y sensores para clases especiales de moléculas. También se pueden diseñar como materiales multifuncionales con excelentes propiedades físicas como el magnetismo, luminosidad, y la optoelectrónica [86].

La investigación basada en MOFs como materiales para el almacenamiento de metano ha atraído cada vez más la atención de la comunidad científica. De hecho,

algunas de las estrategias utilizadas para alcanzar altas propiedades de almacenamiento de hidrógeno han sido compartidas con la investigación para el almacenamiento de metano [87]. Por otra parte, los estudios de MOFs como sensores potenciales con propiedades luminiscentes son también ampliamente conocidos [86]. De esta manera, las numerosas investigaciones que se han llevado a cabo sobre las aplicaciones de los MOFs en diferentes campos de la ciencia, demuestran la versatilidad y el potencial de estos materiales [87].

El MOF-199 es un material muy popular debido a su síntesis directa y a sus interesantes aplicaciones. Las características estructurales y la estabilidad del MOF-199 así como sus notables propiedades catalíticas y de adsorción, hacen de este material un interesante candidato para el crecimiento de capas delgadas. El MOF-199 se ha empleado para la remoción de componentes odorantes de azufre del gas natural, así como para remoción de aminas, amonio, alcoholes y compuestos oxigenados. Interesantemente en todos los casos, un cambio notable en el color (de azul oscuro a turquesa en el caso del agua) permite la detección visible de la ruptura y de la saturación de contaminantes en este MOF. Adicionalmente, numerosos investigadores han estudiado las potenciales aplicaciones del MOF-199 para el almacenamiento selectivo de gases, como catalizador en diferentes tipos de reacciones, entre otros [22, 28, 30].

De esta manera los MOFs son de gran interés para la industria química y los campos de aplicaciones más prometedores para este tipo de materiales son el almacenamiento de gases, purificación y separación de gases, y la catálisis. Así, como una nueva clase de materiales porosos, los MOFs están siendo objeto de miles de investigaciones, lo cual ha llevado al creciente descubrimiento de nuevos materiales y la identificación de nuevas aplicaciones potenciales [87].

Por otra parte las fibras naturales modificadas superficialmente, constituyen en la actualidad un material de gran interés y aplicación, en torno al cual se han

desarrollado durante los últimos años innumerables estudios en la búsqueda de aplicaciones en diferentes áreas de la ciencia y la tecnología [12, 13, 88].

De esta manera las fibras naturales de celulosa han resultado útiles como matrices sólidas para la síntesis de nanopartículas, gracias a sus variadas propiedades y superficie porosa [89]. Investigaciones recientes en torno a la síntesis de nanopartículas en fibras de Fique se están llevando a cabo por el grupo de investigación GIFTEX (*Grupo de Investigación en Fisicoquímica Teórica y Experimental*) de la Escuela de Química de la Universidad Industrial De Santander, en donde se ha realizado la síntesis de nanopartículas de oro mediante síntesis *in-situ*. Asimismo, se adelantan estudios para el desarrollo de novedosas aplicaciones que puedan aportar un valor agregado a las fibras de Fique, entre dichas investigaciones se encuentra la síntesis de nanopartículas de plata sobre estas fibras con el fin de estudiar su actividad como material antibacterial [90].

Juan Pablo Hinstroza y colaboradores, de la Universidad de Cornell en Estados Unidos, han realizado estudios en los que se ha añadido a fibras naturales suaves como el algodón nanopartículas de plata y oro para combatir bacterias como la *E-coli*, permitiendo además de los beneficios antibacteriales; significativos cambios de color [91].

Con el fin de utilizar al máximo gran cantidad de propiedades que presentan los marcos metal-orgánicos por si solos, es decir, es su estado cristalino; se han realizado numerosos estudios y prácticas experimentales que han permitido la implantación de dichos materiales porosos sobre diversas superficies que actúan como soporte de estos materiales, permitiendo la creación de compósitos altamente funcionales [92].

Se ha reportado la síntesis *in situ* del MOF-199 sobre una superficie orgánica con grupos ácidos terminales haciendo uso de una técnica de resonancia plasmónica superficial, la cual permitió el estudio de su formación usando rayos X de alta

resolución, confirmando así la presencia de dicho MOF sobre la superficie usada como sitio de nucleación [22].

Cui y colaboradores reportaron en 2009 la utilización de películas de MOF-199 en fibras de acero inoxidable para la microextracción en fase sólida de homólogos volátiles y nocivos del benceno [53]. Yehia e investigadores asociados prepararon membranas mixtas de matriz con MOF-199 y comprobaron la absorción selectiva de metano en los cristales de MOF-199 depositados [54].

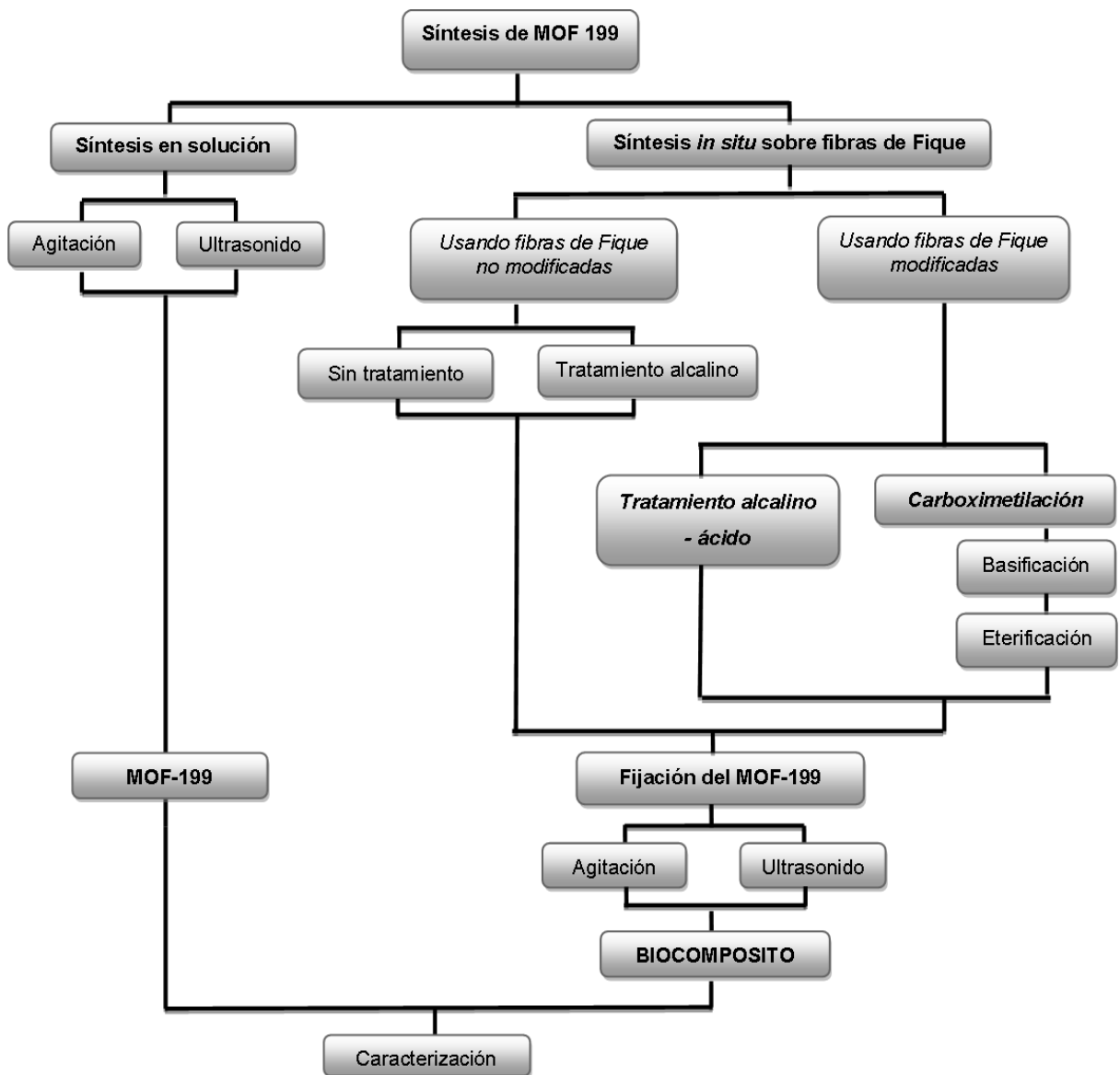
A.R. Abbasi y colaboradores lograron el crecimiento de cristales de MOF-199 sobre fibras de seda mediante la técnica de capa a capa, en baños alternantes de soluciones bajo irradiación de ultrasonido, usando como ventaja la estructura carboxilada inherente de las fibras de seda. De esta manera, lograron el diseño de fibras de seda funcionalizadas como un nuevo material con excepcional actividad antibacteriana contra *Escherichia coli* y *Staphylococcus aureus* [68].

Adicionalmente, M. Pinto, J.P Hinestroza y C. Sierra reportaron un mecanismo para la fijación química mediante unión covalente del MOF-199 y el crecimiento de cristales de este MOF sobre fibras celulósicas de algodón, tras la síntesis de sustratos de celulosa carboximetilada, que sirvió como punto de nucleación y crecimiento de dichos cristales [76]. De esta manera, debido a las interesantes características que presentan el MOF-199, los trabajos e investigaciones reportadas sobre el diseño de compósitos con este material MOF han proporcionado la base para la el diseño de fibras altamente funcionalizadas con diferentes aplicaciones como medios activos de filtración. [76]

4 METODOLOGÍA

En la Figura 33 se observa el esquema de trabajo desarrollado durante la realización del proyecto. Se destaca que en la metodología empleada hay dos etapas principales: la síntesis en solución del MOF-199 y la síntesis *in situ* del MOF sobre las fibras de Fique.

Figura 33. Diseño metodológico usado en el desarrollo del proyecto.



4.1 MATERIALES Y REACTIVOS

Las fibras de Fique fueron suministradas por la Asociación de Fiqueros de Santander (ASEDEFIQUE). Los reactivos usados fueron obtenidos de Merck y Carlo Erba y se listan en el Anexo A junto con los equipos empleados.

4.2 LIMPIEZA Y PRETRATAMIENTO DE LAS FIBRAS DE FIQUE

Las fibras de Fique fueron peinadas con un cepillo metálico, con el fin retirar cualquier residuo vegetal que éstas pudieran contener tras su proceso de obtención, además de facilitar su manipulación posterior. Posteriormente las fibras de Fique fueron sumergidas y lavadas en un baño de ultrasonido a 40 kHz y 130 W, usando para ello agua destilada. El baño se realizó durante 120 minutos y al finalizar este tiempo, las fibras fueron secadas durante 16 horas a 60°C.

4.3 SÍNTESIS DEL MOF-199 EN SOLUCIÓN A TEMPERATURA AMBIENTE

Con el fin establecer las condiciones de experimentales adecuadas para la síntesis exitosa del MOF-199, se realizó la síntesis en solución de este material, siguiendo una modificación de la metodología propuesta por Tranchemontagne y colaboradores [93]. Con base en esto, la síntesis del MOF-199 se llevó a cabo a través de dos rutas diferentes: agitación y ultrasonido.

4.3.1 Síntesis del MOF-199 por Agitación (AG). Para la síntesis del MOF-199 en solución mediante agitación mecánica (AG) se preparó una solución de 860 mg de acetato de cobre (II) monohidratado ($\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$) en 12 mL de una mezcla de relación 1:1:1 (v/v) de agua, etanol y dimetilformamida (DMF), la cual fue sometida a agitación mecánica durante 10 minutos.

Posteriormente, se adicionó a la mezcla una solución de 500 mg de ácido bencentricarboxílico (HBTC) disuelto en 12 mL de solución 1:1:1 (v/v) de agua, etanol y dimetilformamida, y se continuó el proceso de agitación durante 24 horas.

Transcurrido este tiempo de agitación se agregó 0.5 mL de trietilamina (TEA) y la mezcla se dejó en agitación durante 12 horas más. El producto obtenido en el vaso de precipitados se dejó en reposo durante 24 horas y posteriormente se dispuso al proceso de secado en una estufa a una temperatura entre 70 y 80°C durante 24 horas. A continuación, el producto seco fue retirado del recipiente, lavado con agua destilada y etanol y posteriormente filtrado al vacío. Por último el polvo obtenido fue secado en un rango de temperatura entre 70 y 80°C durante 12 horas y almacenado para su posterior caracterización.

Nota: El polvo obtenido finalmente fue etiquetado como **MOF-199 AG**, debido al método de síntesis realizado para su obtención.

4.3.2 Síntesis del MOF-199 por Ultrasonido (US). Para la síntesis del MOF-199 en solución mediante ondas de ultrasonido (US), en primer lugar se preparó una solución usando 860 mg de acetato de cobre (II) monohidratado ($\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$) y 12 mL de solución de agua, etanol y DMF 1:1:1 (v/v), la cual fue puesta en ultrasonido durante 15 minutos. A continuación, se agregó a la mezcla una solución de 500 mg de HBTC disuelto en 12 mL de solución de agua, etanol y DMF 1:1:1 (v/v) y se sonificó la mezcla por un tiempo de 15 minutos. Transcurrido este tiempo, se adicionó 0.5 mL de trietilamina y se continuó el proceso de sonificación por 35 minutos más.

El producto obtenido en el vaso de precipitados se dejó en reposo por un tiempo de 24 horas y a continuación se dejó secar en la estufa a una temperatura entre 70 y 80°C durante 24 horas. Posteriormente, el producto ya seco fue extraído del vaso, lavado con agua destilada y etanol y filtrado al vacío. Finalmente el polvo obtenido fue secado durante 12 horas a una temperatura entre 70°C- 80°C y almacenado para su posterior caracterización.

Nota: El polvo obtenido finalmente fue etiquetado como **MOF-199 US**, debido al método de síntesis realizado para su obtención.

4.4 SÍNTESIS *IN SITU* DEL MOF-199 SOBRE FIBRAS DE FIQUE SIN MODIFICACIÓN QUÍMICA

La síntesis *in situ* del MOF-199 se llevó a cabo sobre fibras de Fique limpias y sobre fibras de Fique sometidas a tratamiento alcalino siguiendo las dos metodologías empleadas para la síntesis del MOF-199 en solución mediante agitación y ultrasonido.

4.4.1 Fibras De Fique No Tratadas. Un grupo de fibras de Fique tomadas como sustrato fueron usadas sin realizar en ellas tratamiento adicional, es decir, sólo fueron sometidas al pretratamiento de limpieza en el baño ultrasónico. Estas fibras fueron etiquetadas bajo el nombre de: **Fibra Fique Limpio**.

4.4.2 Tratamiento Alcalino De Las Fibras De Fique. Se dispusieron 2 g de fibras de Fique limpio, las cuales fueron sumergidas en 20 mL de una solución de hidróxido de sodio (NaOH) de una determinada concentración durante 5 horas a temperatura ambiente. Las concentraciones de las soluciones alcalinas empleadas fueron de 3, 5, 10, 20, 30, 40 y 50% p/p. Pasado el tiempo de inmersión, las fibras fueron lavadas abundantemente con agua destilada y secadas durante 15 horas a 60°C.

Las fibras obtenidas, y posteriormente usadas como sustrato para la síntesis, fueron etiquetadas como **X% NaOH**, donde X representa la concentración de la solución de NaOH usada en su tratamiento.

4.4.3 Síntesis *In Situ* Del MOF-199 Mediante Agitación. La metodología empleada para la síntesis *in situ* del MOF-199 fue basada en una modificación del procedimiento experimental reportado Tranchemontagne y colaboradores [93] y el cual fue empleado anteriormente para la síntesis en solución del MOF-199 por agitación.

Inicialmente se pesó 860 mg de acetato de cobre monohidratado y se mezcló con 12 mL de una solución de agua, etanol y DMF 1:1:1, la cual fue sometida a

agitación mecánica durante 20 minutos. A continuación, se adicionó a la mezcla anterior aproximadamente 560 mg de fibra de Fique y se agitó durante 24 horas. Transcurrido este tiempo se agregó a la mezcla una solución de 500 mg de HBTC disuelto en 12 mL de solución de agua, etanol y DMF 1:1:1 (v/v) y la mezcla resultante se dejó en agitación por 12 horas. Posteriormente se adicionó a la mezcla 0.5 mL de trietilamina y finalmente se agitó mecánicamente durante 24 horas más. El producto obtenido se dejó en reposo por un tiempo de 24 horas y posteriormente las fibras de Fique fueron extraídas de la mezcla obtenida y lavadas vigorosamente con agua destilada, DMF y metanol. De esta manera, los biocompósitos obtenidos (fibras de Fique con el MOF-199) fueron sumergidos en estos tres solventes por 48 horas con el fin de remover los cristales de MOF-199 que no estaban fijados sobre la superficie de la fibra. Transcurrido el tiempo de inmersión las muestras fueron secadas por 12 horas a 60°C.

Adicionalmente, la solución obtenida tras la síntesis *in situ* del MOF-199 sobre las fibras de Fique fue tratada siguiendo la metodología descrita anteriormente para la síntesis en solución del MOF (Sección 4.3.1) con el fin de obtener el MOF-199 en polvo para su posterior análisis y caracterización.

4.4.4 Síntesis *In Situ* Del MOF-199 Mediante Ultrasonido. Nuevamente la metodología empleada para la síntesis *in situ* del MOF-199 por ultrasonido fue basada en una modificación del procedimiento experimental reportado por Tranchemontagne y colaboradores [93].

Inicialmente se mezclaron 860 mg de acetato de cobre monohidratado con 12 mL de una solución de agua, etanol y DMF 1:1:1 (v/v), y la mezcla resultante fue puesta en ultrasonido durante 15 minutos. Posteriormente se adicionó a la mezcla aproximadamente 560 mg de fibra de Fique y se continuó el proceso de sonificación durante 1 hora. Pasado este tiempo se agregó una solución de 500 mg de HBTC disuelto en 12 mL de una solución 1:1:1 (v/v) de los tres solventes empleados anteriormente (agua, etanol y DMF), y la mezcla fue sometida a ultrasonido por 35 minutos. A continuación se adicionó a la mezcla 0.5 mL de

trietilamina y nuevamente se sonificó durante 35 minutos más. El producto obtenido se dejó en reposo un tiempo de 24 horas y posteriormente las fibras de Fique fueron retiradas de la mezcla de solución, lavadas con agua destilada, DMF y metanol y sumergidas por 48 horas en estos solventes. Finalmente los biocompósitos fueron secados en un horno a 60°C durante 12 horas.

Igualmente, la solución donde fue llevada a cabo la síntesis *in situ* fue tratada según la metodología descrita anteriormente (Sección 4.3.2) hasta obtener el MOF-199 en polvo para su posterior caracterización.

4.5 SÍNTESIS *IN SITU* DEL MOF-199 SOBRE FIBRAS DE FIQUE MODIFICADAS QUÍMICAMENTE

Con el objetivo de lograr mayor fijación del MOF-199 sobre las fibras de Fique y por tanto una fuerza de unión sustrato-MOF mayor, se llevó a cabo la modificación química de la celulosa presente en las fibras, usadas como sustrato para realizar la fijación del MOF-199.

4.5.1 Tratamiento Alcalino–Ácido De Las Fibras De Fique. El procedimiento seguido en esta etapa de la metodología corresponde al mismo proceso empleado en el tratamiento alcalino de las fibras de Fique descrito en la sección 4.4.2, sin embargo una vez las fibras fueron tratadas con diversas concentraciones de NaOH (5, 10, 20, 30, 40 y 50%), éstas fueron sometidas a tratamiento con ácido acético a temperatura ambiente y posteriormente lavadas abundantemente con agua destilada. Finalmente las fibras de Fique obtenidas fueron secadas por un tiempo de 12 horas a 60°C.

De esta manera estas fibras, que posteriormente fueron usadas como sustrato para la síntesis *in situ* del MOF-199, se etiquetaron como **X% NaOH-AA**, donde X representa la concentración de NaOH usada en su tratamiento inicial y las letras **AA** hacen referencia al tratamiento con ácido acético al que fueron sometidas.

4.5.2 Carboximetilación De Las Fibras De Fique. La modificación química de las fibras de Fique mediante el proceso de carboximetilación se basó en la clásica reacción entre la celulosa presente en las fibras y el cloroacetato de sodio usando hidróxido de sodio como catalizador. La metodología aplicada se basó en el procedimiento experimental reportado por Togrul H.T y colaboradores [77] y el cual consta de dos fases: basificación y eterificación.

4.5.2.1 Basificación. Inicialmente se pesaron 2 g de fibras de Fique limpias, las cuales se sumergieron en una mezcla de 20 mL de solución de NaOH de una determinada concentración y 100 mL de 2-propanol como medio de solvente. Las concentraciones de las soluciones de hidróxido de sodio empleadas fueron de 5, 10, 20, 30, 40, y 50% p/p. La mezcla resultante fue agitada durante 3 horas a temperatura ambiente [77].

4.5.2.2 Eterificación. A la mezcla obtenida con las fibras de Fique basificadas se adicionaron 3 g de cloroacetato de sodio y se sometió la mezcla a calentamiento continuo a una temperatura de 70°C durante 6 horas. Pasado el tiempo de reacción, la mezcla fue neutralizada con una solución de ácido acético al 90%. Posteriormente las fibras de Fique fueron filtradas del medio líquido y lavadas vigorosamente con una solución de metanol al 70% para remover las sales indeseadas. Finalmente las fibras de Fique obtenidas (fibras carboxiladas) fueron secadas a 60°C durante 12 horas [77].

4.5.3 Síntesis *In Situ* Del MOF-199 Mediante Agitación Sobre Fibras De Fique Modificadas Químicamente. El procedimiento para realizar las síntesis *in situ* del MOF-199 por agitación sobre las fibras de Fique modificadas químicamente fue el mismo llevado a cabo para la síntesis *in situ* del MOF mediante agitación sobre las fibras de Fique no modificadas y sobre las fibras tratadas con el proceso alcalino descrito anteriormente en la sección 4.4.3.

4.5.4 Síntesis In Situ Del MOF-199 Mediante Ultrasonido Sobre Fibras De Fique Modificadas Químicamente. El procedimiento para la síntesis *in situ* del MOF-199 por ultrasonido sobre las fibras de Fique químicamente modificadas mediante el tratamiento alcalino-ácido y el proceso de carboximetilación fue el mismo llevado a cabo mediante ultrasonido sobre las fibras no modificadas y descrito previamente en la sección 4.4.4.

4.6 CARACTERIZACIÓN

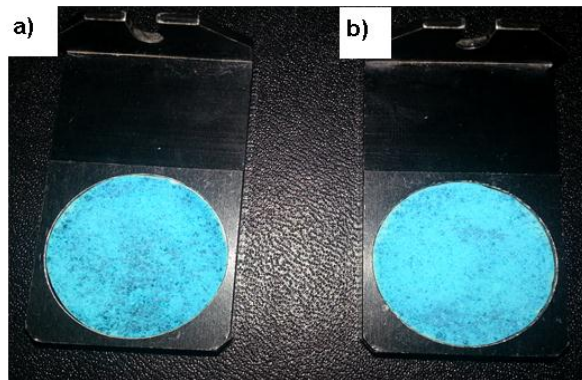
4.6.1 Análisis Espectroscopia De Reflectancia Difusa UV-Vis (DRS UV-Vis).

Las muestras de polvo del MOF-199 sintetizadas en solución mediante agitación y ultrasonido fueron analizadas en un espectrofotómetro UV-Vis Shimadzu 2401 PC. Asimismo, las muestras de polvo de MOF-199 obtenidas de las soluciones resultantes de la síntesis *in situ* del MOF sobre las fibras de Fique también fueron caracterizadas mediante esta técnica. En ambos casos se realizó un barrido espectral de 450–1000 nm para las muestras de MOF-199 usando como muestra de referencia el sulfato de bario (BaSO_4). El análisis se realizó a una velocidad de escaneo media, con intervalo de muestreo cada 0.5 nm y slit de 2 nm.

En la preparación de las muestras para el análisis DRS UV-Vis se utilizó una cinta doble faz sobre la cual se depositó una película uniforme de los polvos de MOF-199 a analizar tal como se muestra en la Figura 34.

Igualmente los biocompuestos obtenidos con cada una de las metodologías aplicadas fueron caracterizados empleando el mismo espectrofotómetro UV-Vis y bajo las mismas condiciones de análisis utilizadas para las muestras de polvo de MOF-199. Estos espectros se tomaron usando como muestra de referencia las fibras de Fique usadas como templates para la síntesis *in situ* del MOF-199.

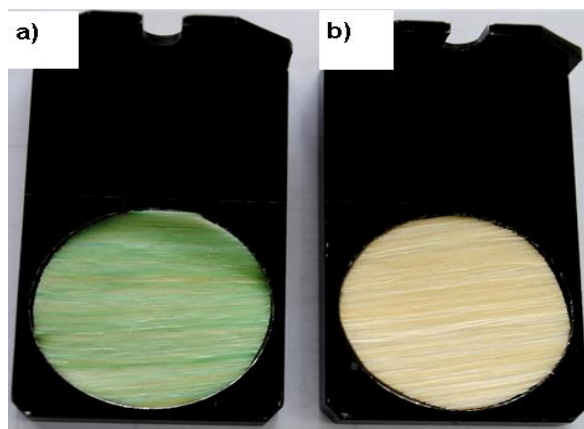
Figura 34. Preparación de las muestras de MOF-199 para el análisis por DRS UV-Vis: a) MOF-199 AG, b) MOF-199 US.



Fuente: Autor.

En la preparación de las muestras de los biocompósitos para el análisis por DRS UV-Vis se utilizó una cinta doble faz en forma circular sobre la cual se adhirieron las fibras de Fique de manera uniforme y continua formando una monocapa, tal como se ilustra en la Figura N 35.

Figura 35. Preparación de las muestras para el análisis por DRS UV-Vis: a) Biocompósito obtenido, b) Fibras de Fique usadas para la síntesis *in situ* del MOF-199.



Fuente: Autor.

4.6.2 Análisis Por Microscopia Electrónica De Barrido (SEM). Las muestras fueron analizadas usando un microscopio electrónico de barrido QUANTA FEG 650 (FEI) en modo de operación a bajo vacío y 70 Pa de presión. Para la toma de las micrografías se uso un detector LFD (Large Field Detector) y una corriente de emisión de 192 μ A.

4.6.3 Análisis Por Difracción De Rayos X (XRD). La toma de datos se llevó a cabo en un difractómetro de polvo marca Bruker modelo D8 ADVANCE con geometría DaVinci bajo las condiciones registradas en la Tabla 3. Para la caracterización mediante esta técnica cada muestra fue montada en un portamuestra de polimetilmetracrilato (PMMA) mediante la técnica de llenado frontal.

Tabla 3. Condiciones empleadas en la toma de datos de difracción de rayos X.

Parámetro	Características
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° 2theta
Radiación	CuK α 1
Filtro	Níquel
Detector	Lineal LynxEye
Tipo De Barrido	A pasos
Tiempo De Muestreo	0.4 segundos

Fuente: Laboratorio de difracción de rayos X de la Universidad Industrial De Santander.

4.6.4 Análisis Por Espectroscopia Infrarrojo Con Transformada De Fourier En Modo ATR (FTIR-ATR). La toma de los espectros infrarrojos de las fibras de Fique limpias y las fibras tratadas mediante cada una de las metodologías empleadas así como de los biocompósitos sintetizados, se realizó con el espectrofotómetro infrarrojo de transformada de Fourier marca Bruker, modelo Tensor 27 en modo de reflectancia total atenuada (ATR) usando una celda de diamante. Los parámetros usados en la toma de los espectros fueron: resolución 2, 32 scans y rango de análisis entre 450-4000 cm^{-1} .

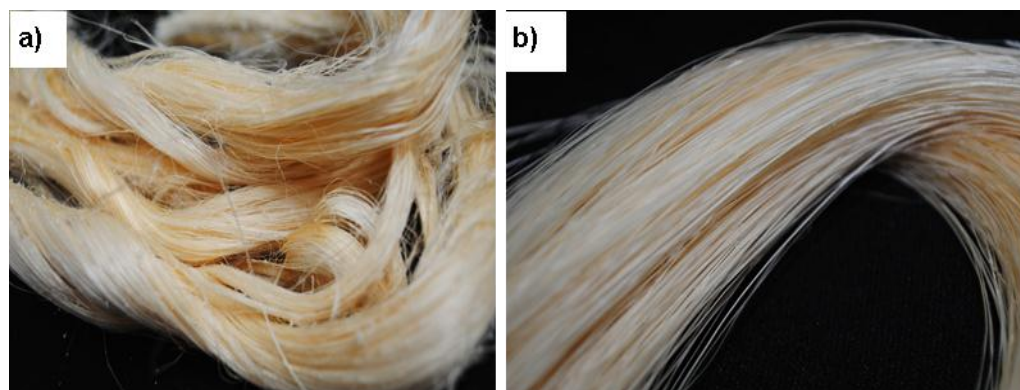
4.6.5 Análisis Por Espectroscopia de Energía Dispersiva De Rayos X (EDS ó EDX). Las muestras fueron analizadas mediante un microscopio electrónico de barrido QUANTA FEG 650 (FEI) con un detector EDAX SDD Apolo y un voltaje de aceleración de 10 KV.

5 RESULTADOS Y DISCUSIÓN

5.1 ADECUACIÓN Y LIMPIEZA DE LAS FIBRAS DE FIQUE

Las fibras de Fique recibidas por la Asociación de Fiqueros de Santander (ASEDEFIQUE) presentan gran cantidad de impurezas en su superficie, las cuales son eliminadas mediante el proceso de cepillado. Adicionalmente, el posterior lavado en el baño de ultrasonido permite la eliminación de carbonato de calcio así como una mínima reducción de la lignina presente en las fibras. En la Figura 36 se puede observar el cambio que presentan las fibras de Fique crudas (Figura 36 a) cuando son cepilladas y sumergidas en el baño ultrasónico (Figura 36 b).

Figura 36. Fibras de Fique: a) Sin tratamiento, b) Tras el proceso de cepillado y limpieza.



Fuente: Autor.

El tratamiento preliminar de limpieza de las fibras de Fique facilita la manipulación posterior de las fibras y elimina toda impureza que pueda interferir en el proceso de síntesis *in situ* del MOF-199.

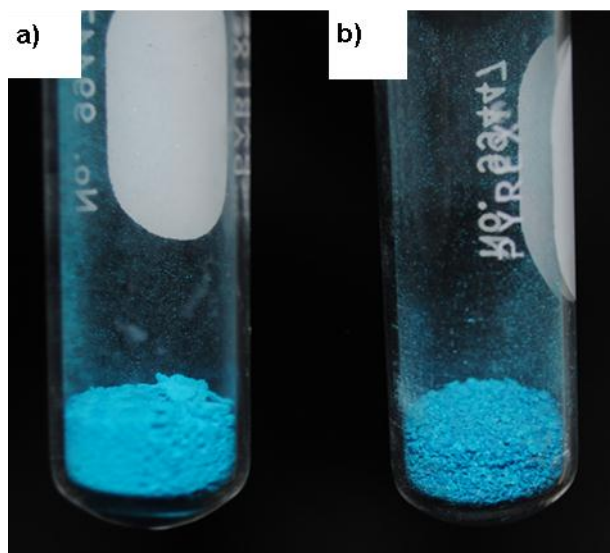
5.2 SÍNTESIS DEL MOF-199 EN SOLUCIÓN A TEMPERATURA AMBIENTE

5.2.1 Síntesis Del MOF-199 Por Agitación (AG) y Por Ultrasonido (US). Los análisis realizados por FTIR-ATR, difracción de rayos X y las micrografías obtenidas mediante SEM permitieron confirmar la síntesis exitosa del MOF-199 mediante agitación mecánica (MOF-199 AG) y ultrasonido (MOF-199 US).

El producto obtenido del desarrollo de la síntesis por agitación (Figura 37 a) y por ultrasonido (Figura 37 b) correspondió en ambos casos a un polvo fino de color azul turquesa (Cian), cuya apariencia y consistencia están de acuerdo con las reportadas en la literatura para el MOF-199 [19, 49, 53, 64].

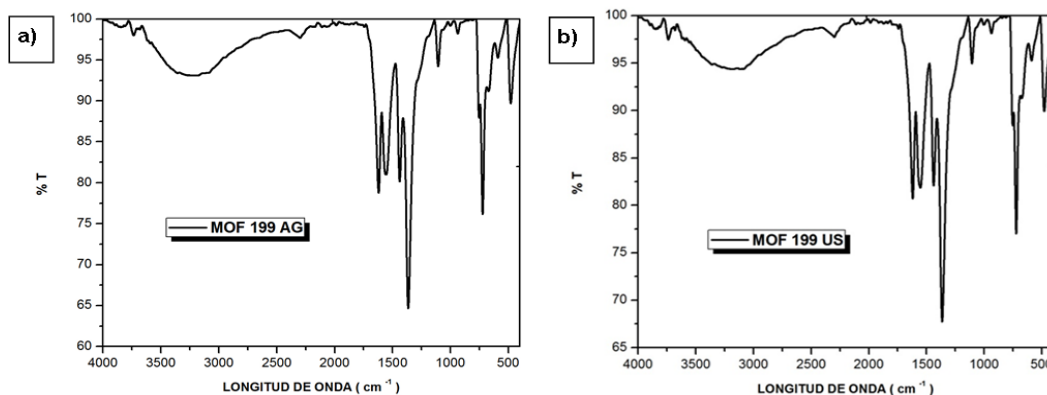
En los espectros infrarrojos obtenidos mediante FTIR-ATR para el MOF-199 AG y el MOF-199 US que se encuentran en la Figura 38, es posible observar que todas las señales presentes coinciden con las señales características del espectro IR del MOF-199 reportado en la literatura (Figura 23) [50].

Figura 37. Polvo de MOF-199: a) Obtenido mediante agitación mecánica (MOF-199 AG), b) Obtenido mediante ultrasonido (MOF-199 US).



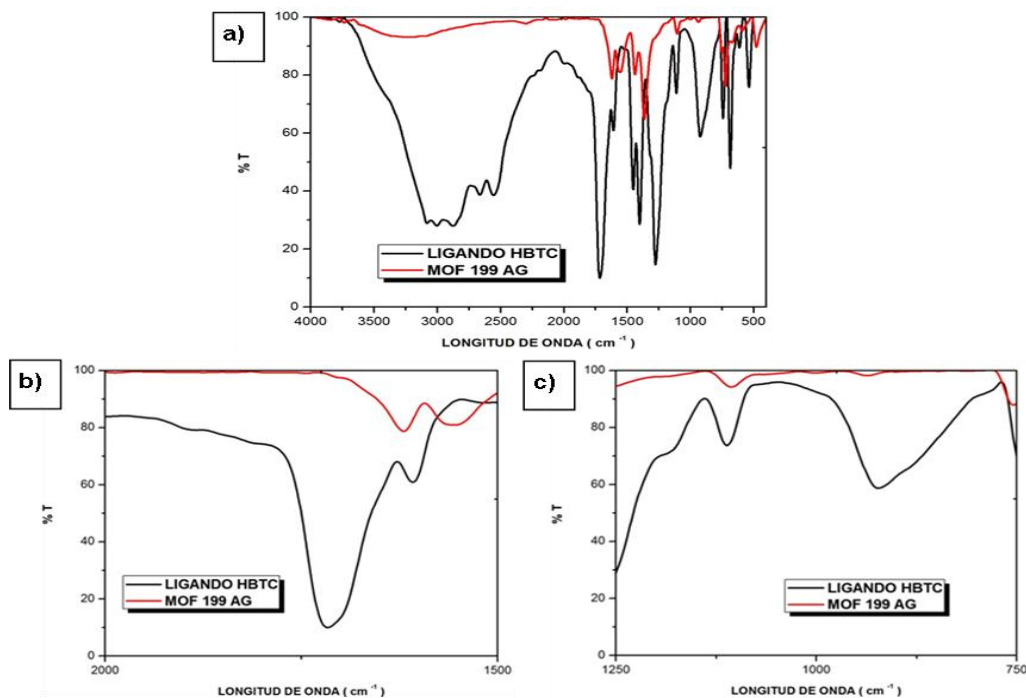
Fuente: Autor.

Figura 38. Espectro infrarrojo del MOF-199: a) Sintetizado por agitación mecánica (MOF-199 AG), b) Sintetizado por ultrasonido (MOF-199 US).



Adicionalmente, es posible confirmar la síntesis exitosa del MOF-199 mediante la comparación del espectro FTIR del MOF-199 AG con el ligando ácido trimésico (HBTC), tal como se muestra en la Figura 39.

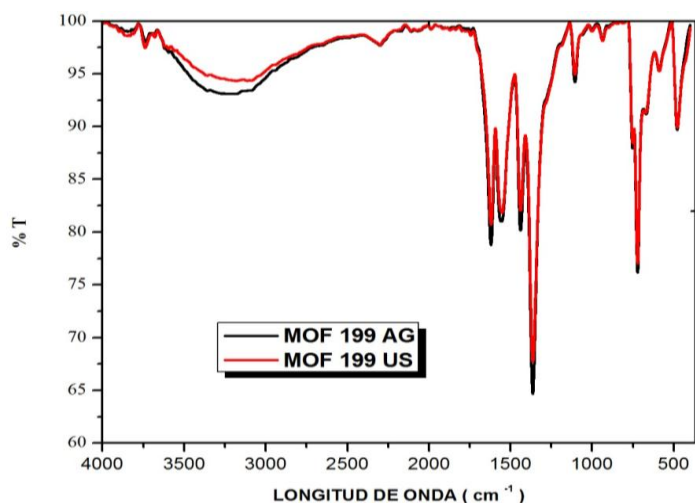
Figura 39. Comparación del espectro FTIR del ligando con el del MOF-199 AG: a) Espectro total, espectro FTIR comprendido entre b) 2000-1500 cm^{-1} , c) 1250-750 cm^{-1} .



El espectro FTIR del MOF-199 AG muestra diferencias significativas en comparación con el del ligando HBTC (Ácido trimésico). La Figura 39 *b* muestra en el espectro la ausencia del pico en 1724 cm^{-1} típica de las vibraciones del enlace C=O en la estructura del HBTC (Banda observada en el espectro del HBTC), en combinación con la presencia de la banda en 1620 cm^{-1} debida a la vibración antisimétrica de grupos carboxi ionizados (COO^-) [6], lo cual confirma la desprotonación de los grupos COOH del HBTC por medio de la DMF y la TEA presentes en la solución para reaccionar con el ion metálico Cu^{2+} para formar entre ellos el enlace de coordinación que da lugar a la formación del MOF-199. Además de la ausencia de la banda del C=O en el espectro del MOF-199, también se puede observar en la Figura 39 *c* la presencia del pico en 1110 cm^{-1} debida a la vibración de tensión del enlace C-O presente tanto en el MOF-199 como en su ligando HBTC.

Por otra parte, con el fin de evidenciar la influencia del método empleado en la síntesis del MOF-199 en solución, se llevó a cabo el análisis y la comparación de los espectros FTIR obtenidos para las dos muestras, tal como se muestra en la Figura 40, en donde se comparan los espectros obtenidos para el MOF-199 sintetizado por dos métodos diferentes, agitación y ultrasonido.

Figura 40. Comparación de los espectros FTIR obtenidos para las muestras MOF-199 AG y MOF-199 US.



La alta similitud observada al comparar los espectros FTIR permite evidenciar que los métodos de síntesis empleados (Agitación y ultrasonido) no producen diferencias significativas en la estructura del MOF-199 obtenido, siendo así las dos técnicas recomendables para su síntesis.

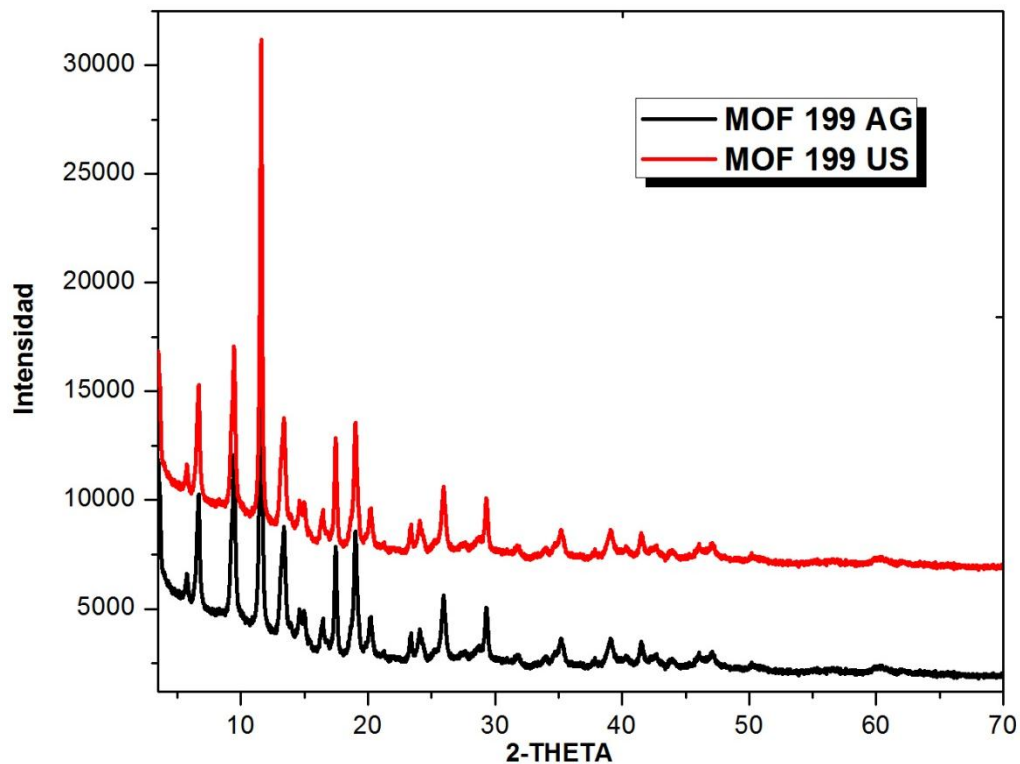
La mínima diferencia observada en la banda ancha obtenida en el intervalo entre 3045–3450 cm^{-1} , característica de la vibración de los grupos -OH, se debe posiblemente a la hidratación de las muestras de polvo del MOF-199 en el momento de realización del análisis, debido al alto carácter hidrófilo y porosidad que presentan estos materiales [43].

De esta manera, estos resultados permiten establecer que la síntesis ultrasónica puede constituirse como un método más ventajoso para la síntesis del MOF 199, pues al demandar menor tiempo en su obtención, permite alcanzar altos rendimientos dentro de un corto tiempo de reacción.

Los difractogramas obtenidos para los polvos de MOF-199 sintetizados mediante agitación y ultrasonido se muestran en la Figura 41. La mayoría de los picos obtenidos para los dos difractogramas están en total acuerdo con el patrón de difracción de rayos X en polvo publicado en la literatura para este material (Ver Figura 21). La buena concordancia entre los patrones de difracción de rayos X medidos para las muestras obtenidas con aquellos reportados en la literatura así como con los patrones simulados calculados de la estructura propuesta por Chui y colaboradores [53] confirman la síntesis exitosa del MOF-199 en los dos casos [30, 57, 66]. Para las dos muestras de MOF-199 se observan las señales características de alta intensidad a valores bajos de 2θ , lo cual indica la alta cristalinidad de las muestras analizadas. Se ha reportado que diferentes factores involucrados en la síntesis del MOF-199 tales como la velocidad de agitación y la energía del proceso de cavitación acústica generado por la aplicación de ultrasonido, pueden afectar ligeramente la cristalinidad del producto final, lo cual explica las reflexiones adicionales presentes en los difractogramas de las

muestras de MOF-199 AG y MOF-199 US con relación al patrón de difracción reportado [57, 66]. Adicionalmente, en ninguno de los dos patrones de difracción de los MOFs sintetizados en solución se observan reflexiones de alta intensidad correspondientes a CuO ($2\theta = 35.5$ y 38.7°) o al Cu_2O ($2\theta = 36.43^\circ$ y 42.1°), lo cual indica que no hubo una formación significativa de estas impurezas durante la síntesis del MOF-199 bajo las dos metodologías empleadas. Finalmente, es posible observar que no existen diferencias significativas entre el patrón de difracción obtenido para el MOF-199 sintetizado mediante agitación mecánica y el obtenido mediante síntesis ultrasónica, lo cual sugiere que la metodología aplicada para la obtención del MOF-199 no afecta notablemente la cristalinidad de los productos obtenidos.

Figura 41. Difractogramas obtenidos para el MOF-199 AG (Línea negra) y el MOF-199 US (Línea roja) sintetizados en solución.



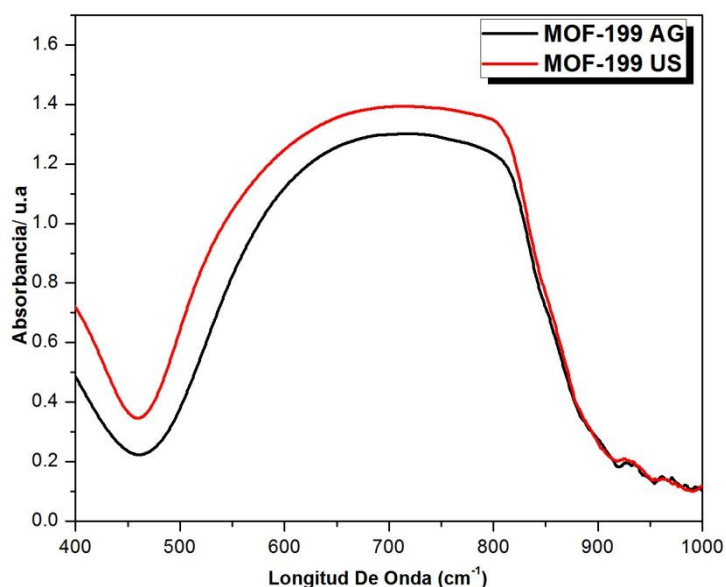
Los análisis por espectroscopia de reflectancia difusa UV-Vis realizados a las muestras de MOF-199 sintetizadas en solución por agitación y ultrasonido se muestran en la Figura 42. La banda de máxima absorción que se observa para las dos muestras a aproximadamente 719 nm está asociada con las transiciones *d-d* propias de los iones Cu(II) y está en concordancia con los espectros reportados por Hartmann M. y colaboradores [66] para los cristales de MOF-199 hidratados. De esta manera, con base en el color de los polvos de MOF-199 sintetizados por las dos metodologías (agitación y ultrasonido) y considerando la señal obtenida a 719 nm, es posible concluir que en las muestras sintetizadas los MOF-199 presentan en la estructura del marco, moléculas de agua coordinadas a las posiciones axiales de los iones cobre, lo cual genera un cambio en el ambiente circundante de las especies del centro metálico del MOF dando origen a su color azul turquesa claro (Cyan) [43].

Se ha reportado que la intensidad de la señal que presenta el MOF-199 en la región UV-Vis puede estar relacionada con la geometría de los cristales formados, de modo que para una geometría octaédrica perfecta la intensidad de la señal es menor debido a que las transiciones entre los orbitales *d* están limitadas por el vector dipolo eléctrico y por tanto la señal es débil, sin embargo una progresiva distorsión de la geometría octaédrica perfecta causa un incremento de la banda *d-d* debido a la hibridación de los orbitales *p-d* del centro metálico. Con base en este comportamiento, es posible explicar la ligera diferencia entre la intensidad de la banda obtenida para el MOF-199 US y la presentada por el MOF sintetizado por agitación. De manera, que se puede concluir que el producto obtenido mediante agitación mecánica presenta posiblemente una estructura geométrica más definida con relación a la muestra obtenida por ultrasonido.

En los espectros obtenidos para las dos muestras sintetizadas se observa la aparición de un hombro de muy baja intensidad a una longitud de onda aproximada de 800 nm, el cual puede ser atribuido a transiciones de transferencia de carga que se pueden presentar entre el metal y el ligando en la estructura del

MOF-199, tal como se ha reportado en algunos estudios realizados anteriormente [43, 54].

Figura 42. Espectro DRS UV-Vis para las muestras de polvo del MOF-199 sintetizado por agitación mecánica y por ultrasonido.

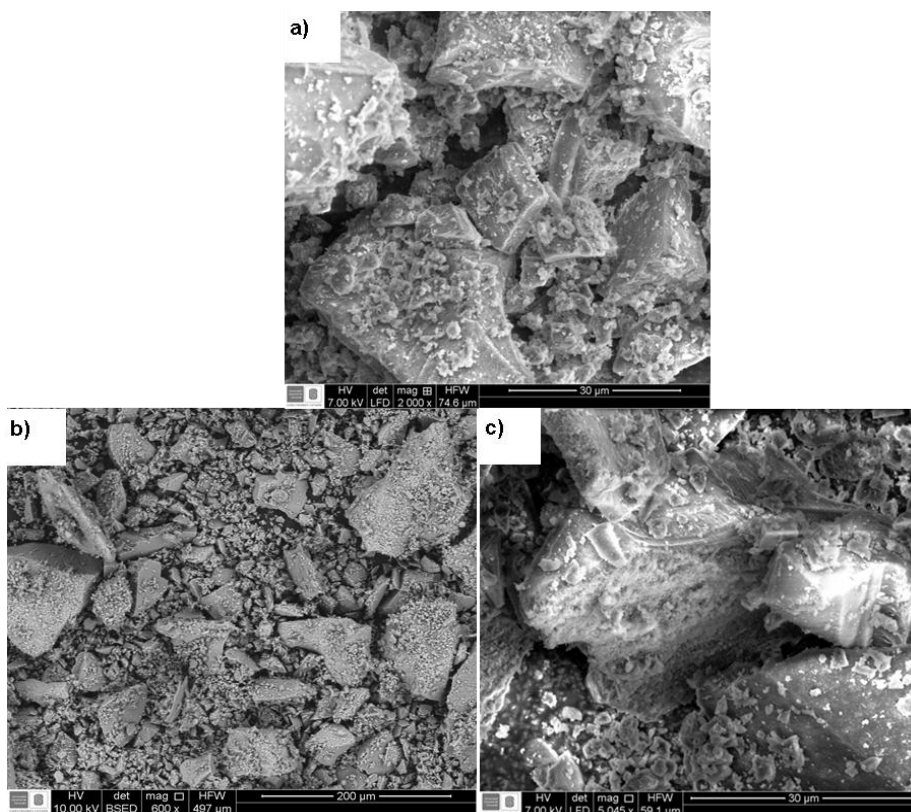


En la estructura del MOF-199 las especies del centro metálico de cobre presentan una configuración d^9 que se caracteriza por presentar transiciones $d-d$ con un ancho de banda considerable debido a que las vibraciones metal-ligando inducen una incertidumbre en la energía del campo cristalino. Asimismo, es posible que para las dos muestras sintetizadas (MOF-199 AG y MOF-199 US) se haya formado una mínima cantidad de MOFs con una simetría alrededor del cobre diferente debido a la presencia de un número distinto de moléculas de agua en la esfera de coordinación, lo cual afecta el ancho de la banda registrada [43].

La Figura 43 muestra las micrografías obtenidas para las muestras de polvo de MOF-199 sintetizadas por agitación y ultrasonido. En ambos casos se observa la morfología de las muestras de MOF-199, sin embargo, debido al proceso de

molienda ligera al que se sometieron previamente las muestras para hacer posible el análisis por SEM, no fue posible observar las estructuras octaédricas definidas características de este MOF. No obstante, las imágenes obtenidas para el MOF-199 AG y el MOF-199 US están en concordancia con las reportadas en la literatura para la síntesis del MOF-199 bajo los métodos de agitación y ultrasonido [33,65].

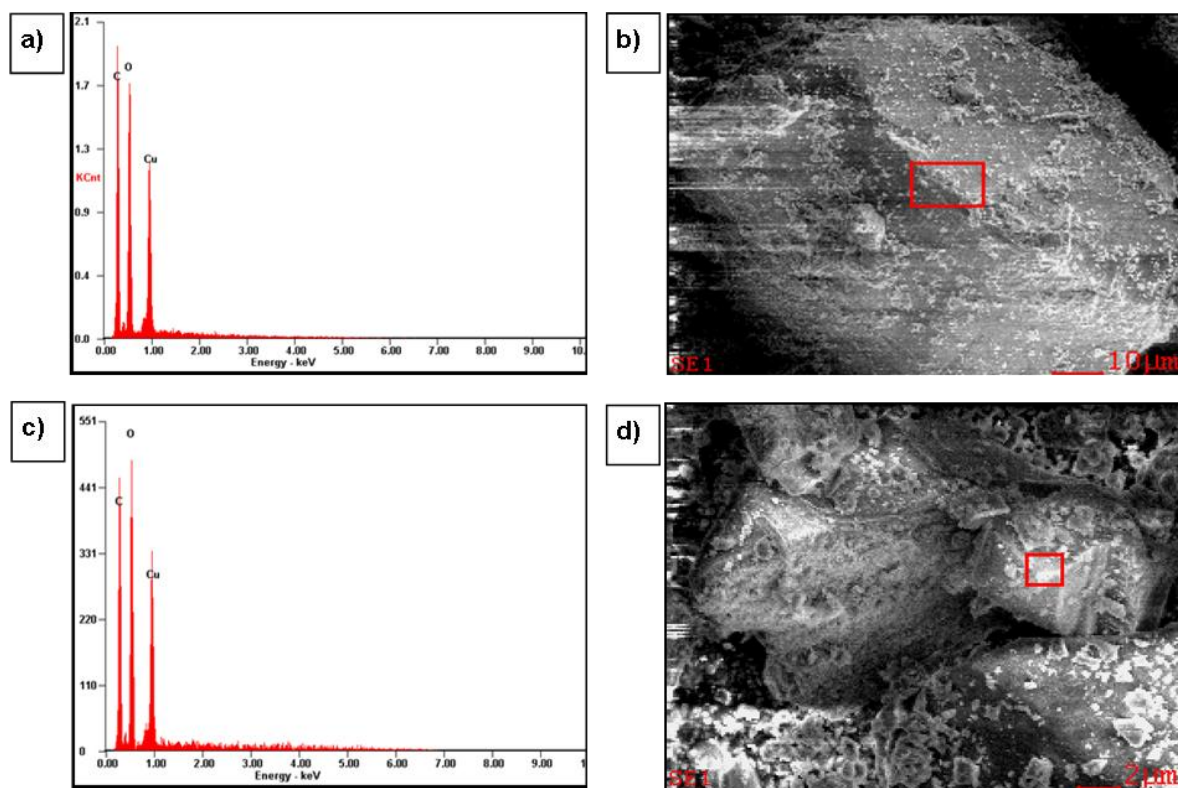
Figura 43. Imágenes SEM de las muestras de MOF-199: a) MOF-199 AG, b) MOF-199 US, c) Ampliación de la imagen b.



Los análisis realizados por espectroscopia de energía dispersiva de rayos X (EDS) a las muestras de polvo de MOF-199 sintetizadas mediante agitación y ultrasonido confirman la presencia de los elementos constituyentes del marco del MOF-199 (Carbono, oxígeno y cobre). De esta manera, la Figura 44 muestra los espectros

EDS que confirman la presencia de una cantidad similar de cobre en la composición de las muestras de MOF-199 AG y MOF-199 US.

Figura 44. a) Espectro EDS del MOF-199 AG, b) Imagen SEM de la zona del MOF-199 AG elegida para el análisis elemental, c) Espectro EDS del MOF-199 US, d) Imagen SEM de la zona del MOF-199 US elegida para el análisis elemental.



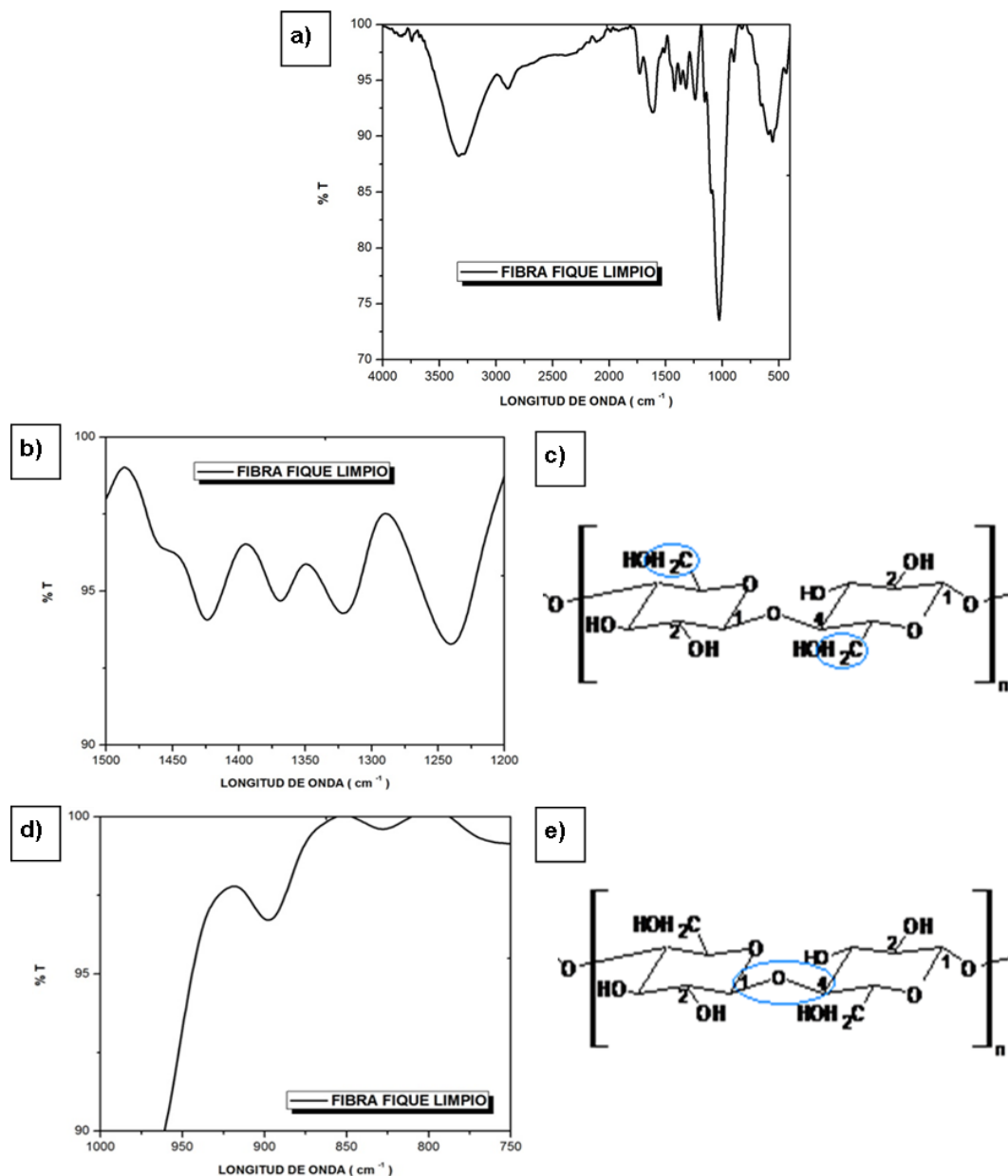
5.3 TRATAMIENTO DE LAS FIBRAS DE FIQUE: SUSTRATOS CELULÓSICOS NO MODIFICADOS

5.3.1 Fibras De Fique Limpias. La Figura 45 a muestra el espectro FTIR obtenido para las fibras de Fique, en el cual se observan las bandas características de los diferentes elementos que componen la fibra, las cuales coinciden con las señales reportadas en la literatura [18]. La Tabla 4 resume las bandas características en el infrarrojo para las fibras de Fique.

Tabla 4. Señales características en el infrarrojo observadas para las fibras de Fique limpias.

<i>Banda [cm⁻¹]</i>	<i>Vibración Del Grupo Funcional</i>
3325	Enlace OH de celulosa, hemicelulosa, lignina y pectina
2897	Vibración asimétrica del enlace CH ₂ (CH ₂ OH) de celulosa
1735	Enlace C=O de lignina, hemicelulosa y pectina
1612	Vibración C=C del anillo aromático de la lignina
1512	Vibración C=C del anillo aromático de la lignina
1425	Vibración de doblaje en el plano del grupo CH ₂ (CH ₂ OH) de celulosa
1368	Vibración de doblaje en el plano del enlace C ₁ -H (anómero α) de celulosa
1322	Vibración de doblaje fuera del plano del grupo CH ₂ (CH ₂ OH) de celulosa
1243	Vibración del enlace C-O de ácido carboxílico en hemicelulosa y pectina. Vibración del anillo C-O del grupo guayacilo de la lignina
1030	Enlace C-O-C del anillo de glucosa en celulosa, hemicelulosa.
900	Estiramiento antisimétrico del enlace β (1 - 4) de la glucosa de la celulosa

Figura 45. a) Espectro FTIR total de las fibras de Figue limpias, b) Ampliación del espectro a de 1500-1200 cm^{-1} , c) Grupo CH_2 (CH_2OH) de la estructura de la celulosa, d) Ampliación del espectro a de 1000-750 cm^{-1} , e) Enlace β (1-4) entre monómeros de glucosa en la celulosa.



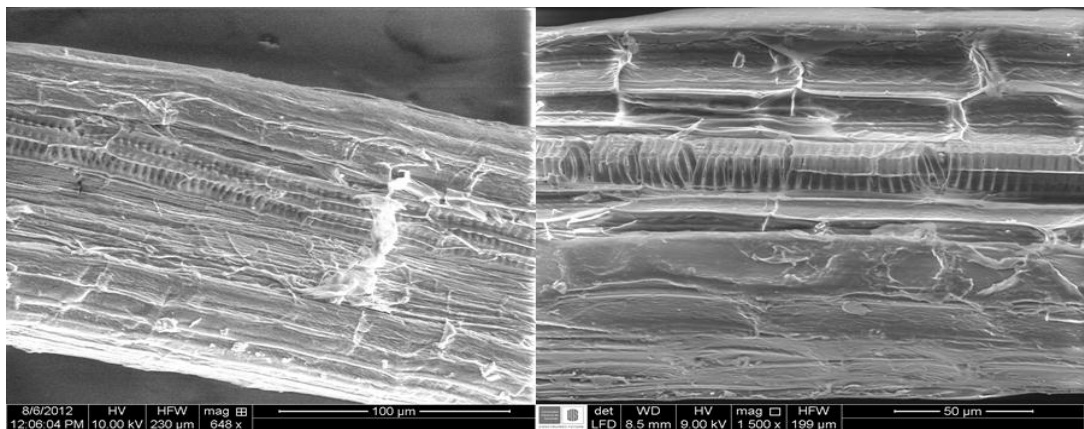
La Figura 45 *b* muestra una de las bandas más características de la celulosa, en 1425 cm^{-1} correspondiente a la vibración de doblaje en el plano del grupo CH_2

(CH₂OH) mostrado en la Figura 45 c de los monómeros de glucosa que forman la celulosa. Esta banda corresponde a la celulosa en su forma cristalina tipo I, encontrada normalmente en las fibras de Fique no tratadas químicamente [6].

En la Figura 45 d se puede observar otra de las bandas características de la celulosa en 900 cm⁻¹, propia del estiramiento antisimétrico del enlace β (1-4) entre monómeros de glucosa en la celulosa (Figura 45 e). Esta banda es debida a la celulosa en su forma cristalina tipo II, la cual presenta una menor cristalinidad que la tipo I [67].

El análisis microscópico de las fibras de Fique limpias revela que la morfología superficial de estas fibras es altamente heterogénea. En la Figura 46 se observan las micrografías de una fibra de Fique, la cual presenta microfibrillas helicoidales, canales y cavidades de tamaños microscópicos que actúan como templates para la deposición de los cristales de MOF-199.

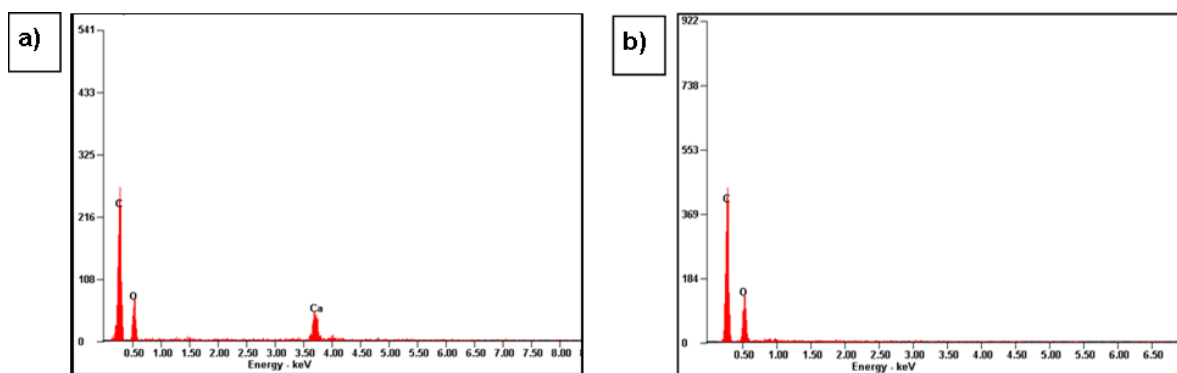
Figura 46. Imágenes SEM de las fibras de Fique limpias.



Adicionalmente los análisis realizados mediante espectroscopia de energía dispersiva de rayos X (EDS) muestran que el tratamiento de limpieza preliminar al que se someten las fibras de Fique con el baño ultrasónico es efectivo para la

remoción de los carbonatos de calcio que están presentes en la superficie de estas fibras. La Figura 47 a corresponde al espectro EDS de las fibras de Fique antes de ser sometidas al proceso de limpieza y confirma la presencia de especies con calcio. Tras el proceso de limpieza, se observa en el espectro EDS (Figura 47 b) la desaparición de la señal correspondiente al calcio, demostrando la efectividad de este tratamiento preliminar.

Figura 47. Espectros EDS de las fibras de Fique: a) Antes del proceso de limpieza, b) Después de la limpieza con el baño ultrasónico.



5.3.2 Tratamiento Alcalino: Eliminación De Lignina Y Otros Componentes De La Fibra. El tratamiento alcalino realizado sobre las fibras de Fique, se llevó a cabo con el objetivo de aumentar la exposición de la celulosa presente en las fibras tras disminuir la concentración de los compuestos cementantes como lignina, pectinas y ceras, que envuelven las microfibrillas de celulosa haciéndola menos accesible para la fijación *in situ* de los MOFs.

La Figura 48 muestra las fibras de Fique obtenidas tras el tratamiento alcalino a diferentes concentraciones de NaOH (5-50%). Los resultados visuales obtenidos indican que las fibras presentaron un cambio evidente en su coloración y apariencia, pues a medida que se aumentó la concentración de NaOH en el tratamiento alcalino, se observó una mayor decoloración de las fibras de Fique, las

cuales presentaban inicialmente una coloración amarilla característica más intensa. De esta manera, las fibras de Fique tratadas con la solución de NaOH al 50% presentaron una coloración notablemente más clara con relación a las fibras crudas y a las tratadas con soluciones de NaOH de menor concentración. Estos cambios en la coloración de las fibras de Fique están probablemente relacionados de manera directa con la remoción parcial de lignina, hemicelulosa, ceras y pectinas que se presenta como resultado del tratamiento alcalino.

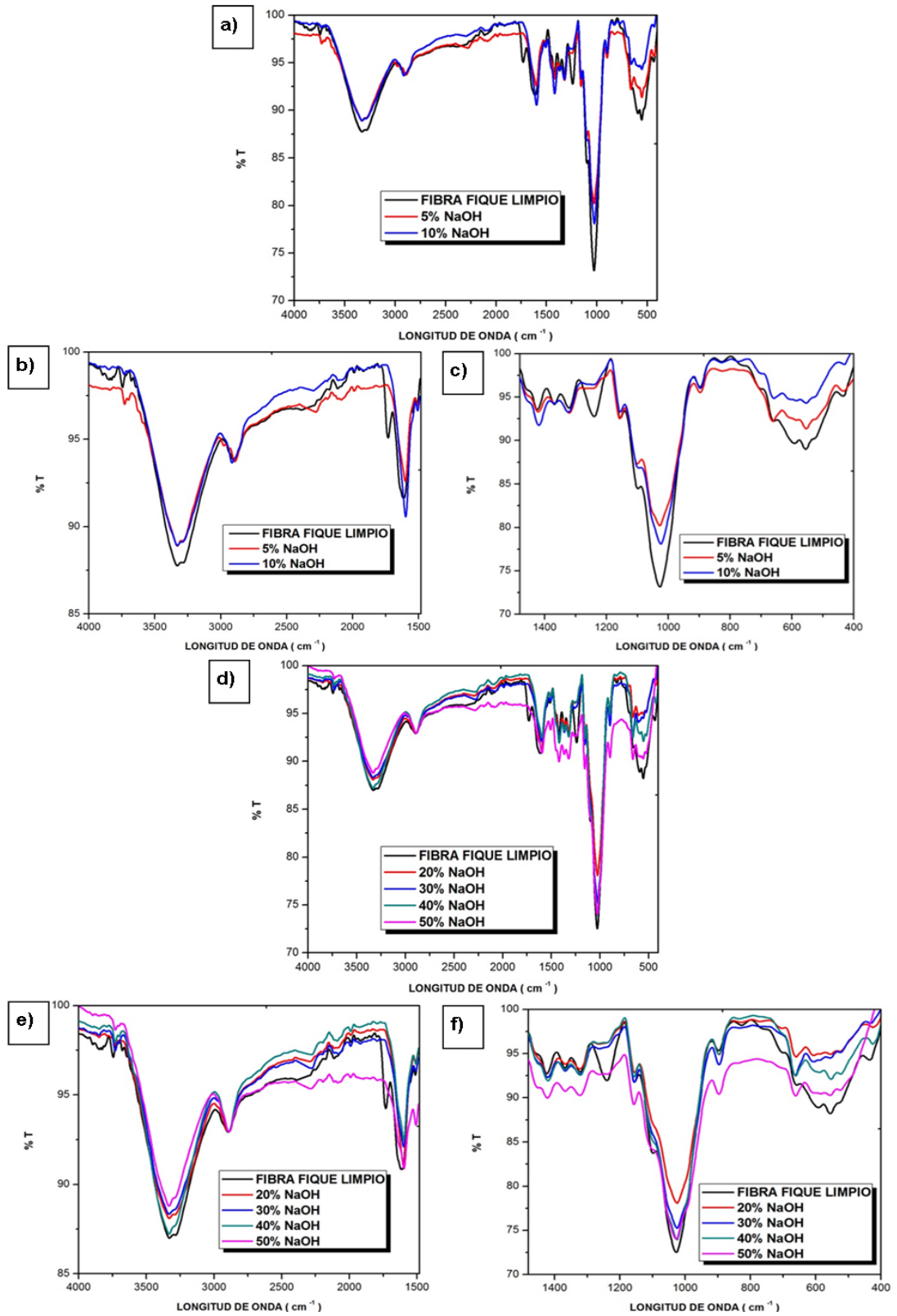
Figura 48. Fibras de Fique obtenidas tras el tratamiento con diferentes concentraciones de NaOH (5-50%).



Fuente: Autor.

En la Figura 49 se encuentran los espectros FTIR obtenidos para las fibras de Fique sometidas al tratamiento alcalino. Es posible observar que existen diferencias significativas entre los espectros infrarrojos de las fibras de Fique antes y después del tratamiento alcalino para todas las concentraciones de NaOH empleadas (5-50% NaOH), lo cual confirma los cambios observados en la apariencia y coloración de las fibras obtenidas (Ver Figura 48).

Figura 49. Espectros FTIR de las fibras de Figue sometidas a tratamiento alcalino



La Figura 49 *a* muestra la comparación entre los espectros infrarrojos obtenidos para las fibras de Fique tratadas con soluciones al 5 y 10% de NaOH con el espectro de las fibras limpias sin tratamiento adicional. La Figura 49 *d* relaciona las fibras de Fique tratadas con mayores concentraciones de NaOH (20 al 50%) comparadas igualmente con las fibras de partida. En las Figuras 49 *b* y *e* se observa la ausencia de la banda en 1735 cm^{-1} en los espectros de las fibras tratadas, el cual corresponde a la vibración del enlace C=O que forma parte de la estructura de los componentes amorfos de la fibra como la lignina, hemicelulosa y pectina, los cuales al ser solubles en base fueron parcialmente removidas de la fibra de Fique. Adicionalmente, las Figuras 49 *c* y *f* muestran otra diferencia importante en los espectros de las fibras sometidas al tratamiento alcalino en comparación con las fibras de Fique crudas. En estas gráficas se observa la ausencia de la banda ubicada en 1243 cm^{-1} , correspondiente a la vibración del enlace C–O del ácido carboxílico presente en la estructura de la hemicelulosa y la pectina. Asimismo, esta señal también está relacionada con la vibración del anillo C–O del grupo guayacílico en la lignina [6,18].

Las Figuras 49 *c* y *f* muestran una disminución en la intensidad de la banda localizada alrededor de 1030 cm^{-1} , la cual es característica de la vibración del enlace C–O–C típico de la glucosa, indicando así la remoción adicional de hemicelulosa de las fibras de Fique tratadas.

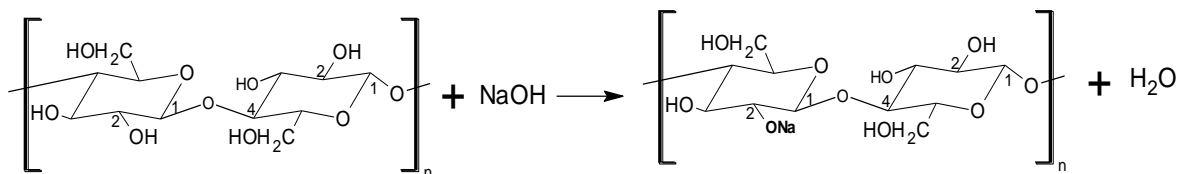
Sin embargo, los espectros FTIR obtenidos para las fibras de Fique sometidas al tratamiento alcalino indican que ninguna de las concentraciones de NaOH empleadas (5-50%) produjo la remoción total de la lignina presente en las fibras, pues en los espectros de las Figuras 49 *b* y *e* aun se observan las bandas en 1512 y 1612 cm^{-1} , características de los grupos aromáticos que forman parte de la estructura de la lignina.

Las diferencias obtenidas entre los espectros de las Figuras 49 *a* y *d* para la banda centrada a alrededor de 3300 cm^{-1} , típica de la vibración del enlace OH,

pueden ser generadas por la alta porosidad y alto carácter hidrófilo de las fibras de Fique, lo cual pudo facilitar la absorción de humedad por parte de las fibras generando así los cambios observados para esta señal.

Por otra parte, una vez realizado el tratamiento alcalino sobre las fibras de Fique, éstas mostraron un aumento en su grosor, debido posiblemente al proceso de fibrilación que tiene lugar como resultado de la remoción parcial de los materiales cementantes no celulósicos que mantenían las microfibrillas unidas entre sí. De acuerdo a algunos estudios reportados en la literatura [7], durante el tratamiento alcalino la fibra experimenta procesos de encogimiento e hinchamiento que dan lugar a la formación de celulosa alcalina o álcali celulosa tal como se observa en la Figura 50.

Figura 50. Posible mecanismo de formación de álcali-celulosa durante el tratamiento alcalino de las fibras de Fique.



El número de átomos de hidrógeno reemplazados por Na^{+1} , obedeció al grado de sustitución que se presentó sobre la celulosa. En este enfoque se sugiere que el grado de sustitución aumentó conforme se incrementó la concentración de las soluciones de NaOH empleadas en el tratamiento alcalino de las fibras de Fique. Lo anterior puede ser explicado con base en las Figuras 49 *b* y *e*, en donde la disminución en la intensidad de la banda presente a 3325 cm^{-1} revela posiblemente un mayor grado de sustitución, mientras que las intensidades mayores en esta señal se deben a una mayor cantidad de grupos OH sobre la celulosa, debido a una baja sustitución causada por las soluciones de NaOH de menor concentración empleadas en el tratamiento de las fibras.

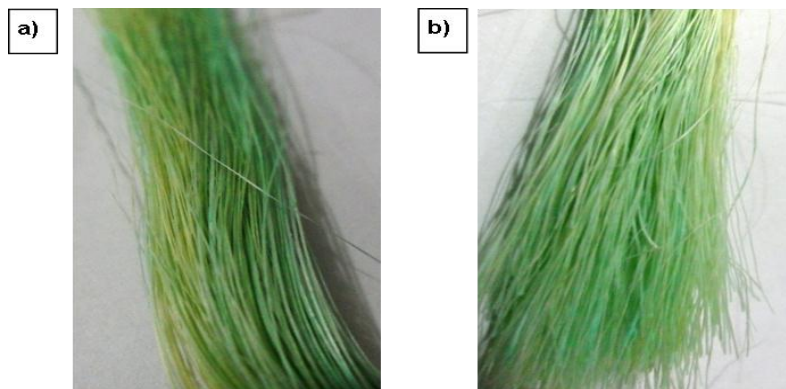
Con base en los planteamientos anteriormente establecidos, se puede sugerir que el tratamiento alcalino con diversas concentraciones de NaOH (5–50%) permitió la remoción parcial de componentes como la lignina, hemicelulosa y pectina, aumentado por tanto la concentración de celulosa en la fibra.

De esta manera, los espectros FTIR de la Figura 49 indican que el tratamiento alcalino modificó la estructura de las fibras de Fique, al eliminar parte de sus componentes amorfos, pero no produjo cambios en la estructura de la celulosa, pues sus bandas continuaron presentes aún después del tratamiento alcalino, presentándose una mayor remoción de tales componentes amorfos cuanto más alta fue la concentración de NaOH usada en el tratamiento.

5.3.3 Síntesis *In Situ* Del MOF-199 Sobre Fibras De Fique No Modificadas Químicamente

5.3.3.1 Síntesis *In Situ* Del MOF-199 Sobre Fibras De Fique Limpio. Después del proceso de la síntesis *in situ* las fibras de Fique presentaron un color azul turquesa claro de un tono similar al reportado y obtenido por los cristales de MOF-199 en solución (Figura 51).

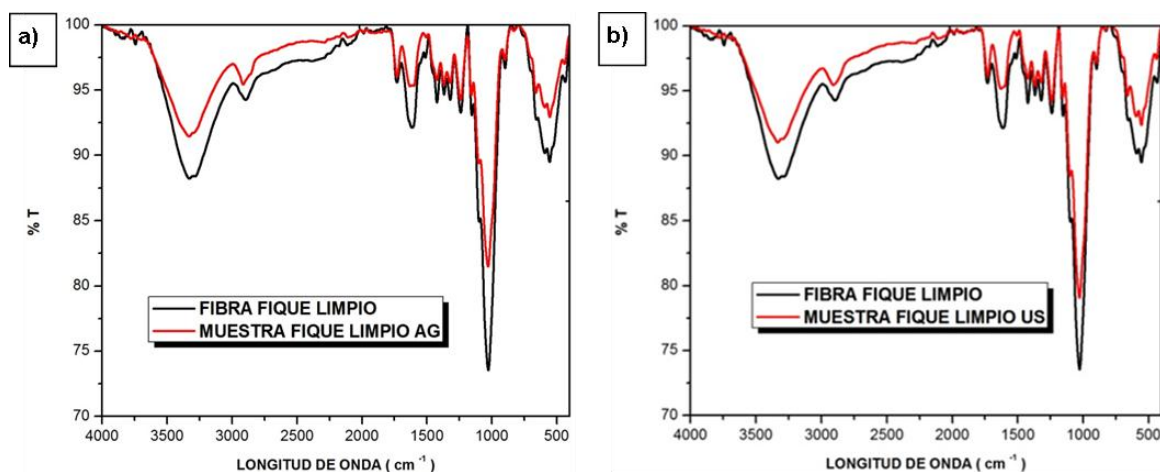
Figura 51. Fibras de Fique tras la síntesis *in situ* del MOF-199 mediante. a) Agitación mecánica, b) Ultrasonido



De esta manera, con el objetivo de validar esta evidencia indirecta de la formación de cristales de MOF-199 sobre las fibras de Fique se procedió a la caracterización de estos biocompósitos formados mediante diversas técnicas instrumentales.

Los espectros infrarrojos de los biocompósitos formados entre la fibra de Fique y el MOF-199 mediante agitación mecánica y ultrasonido se muestran en la Figura 52.

Figura 52. Espectros FTIR de los biocompósitos formados por AG y US.



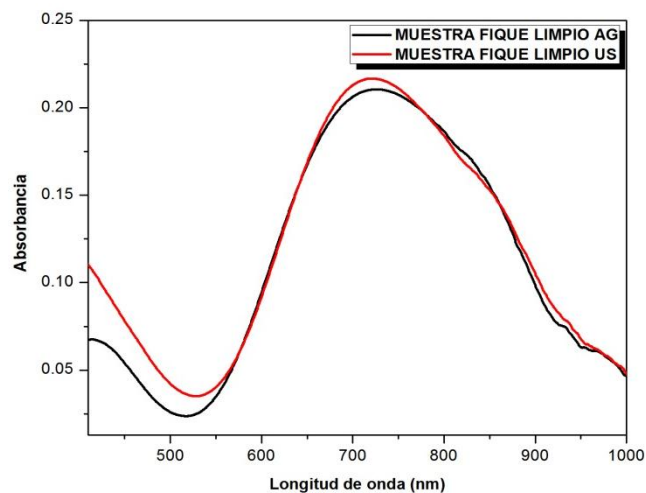
En las Figuras 52 *a* y *b* es posible observar que no hay presencia de nuevas bandas en los espectros de los biocompósitos sintetizados con relación a las fibras de Fique de partida, lo cual indica que no hubo formación de nuevos enlaces químicos durante el proceso de la síntesis. De esta manera, es posible observar que la única diferencia existente entre el espectro de la fibra de Fique y el espectro del biocomposito obtenido, radica en las intensidades de las señales mostradas.

Por lo tanto, con base en el planteamiento anterior es posible considerar que las diferencias entre las intensidades obtenidas se deben a fijación del MOF-199 sobre las fibras de Fique, de manera que la presencia del MOF-199 puede inducir cambios en los dipolos permanentes de los grupos funcionales de la estructura de

la fibra de Fique, afectando los modos vibracionales de estas moléculas y generando por tanto un cambio en las intensidades de las bandas registradas en el infrarrojo.

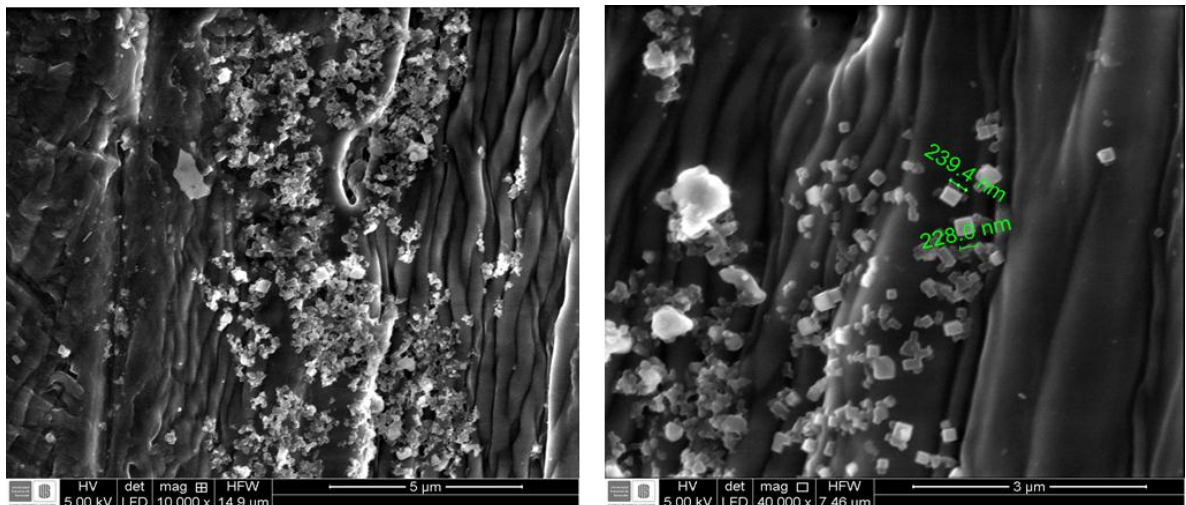
La Figura 53 muestra los análisis realizados mediante espectroscopia de reflectancia difusa UV-Vis a los biocompuestos obtenidos tras la síntesis *in situ* del MOF-199, los cuales se llevaron a cabo tomando como muestra de referencia las fibras de Fique limpio usadas como templates. La máxima absorbancia para las dos muestras se observó a aproximadamente 720 nm. Esto es consistente con el pico de absorción característico del MOF-199 sintetizado mediante agitación y ultrasonido (719 nm). Estos picos de absorción son atribuidos a la banda *d-d* típica de los complejos de carboxilato de cobre (II). Por tanto, esta banda a alrededor de 720 nm confirma la presencia de los cristales de MOF-199 sobre la superficie de las fibras de Fique y sugiere, con base en el espectro DRS UV-Vis obtenido previamente para las muestras de polvo de MOF-199 sintetizadas mediante agitación y ultrasonido (Ver Figura 42), que las estructuras de los MOF-199 fijados presentan moléculas de agua coordinadas a los centros metálicos de cobre.

Figura 53. Espectros UV-Vis de reflectancia difusa de biocompuestos de MOF-199 sintetizados sobre fibras de Fique limpias mediante agitación y ultrasonido.



Las micrografías obtenidas por SEM de los biocompuestos constituidos por fibras de Fique y MOF-199 demuestran que la síntesis *in situ* de estos polímeros de coordinación sí es posible sobre la superficie de dichas fibras. Las imágenes SEM del biocompuesto sintetizado sobre las fibras de Fique limpias mediante agitación mecánica (Figura 54) revelan que fue posible la obtención de cristales de MOF-199 con formas cúbicas-octaédricas claramente identificables, las cuales presentan tamaños promedios entre 228 y 234 nm. Asimismo es posible observar que los cristales de MOF-199 depositados e incrustados sobre las microfibrillas de Fique presentan una forma y tamaño relativamente uniforme.

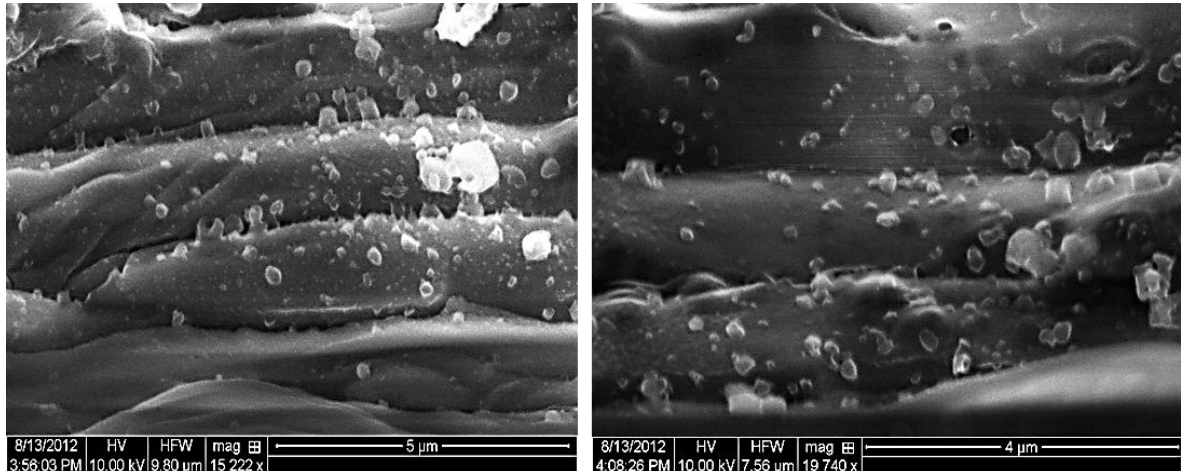
Figura 54. Imágenes SEM de los biocompuestos de MOF-199 sintetizados sobre fibras de Fique limpias mediante agitación mecánica.



En la Figura 55 se muestran las imágenes SEM de los cristales de MOF-199 obtenidos mediante la síntesis *in situ* por ultrasonido sobre las fibras de Fique limpias; al igual que en las micrografías obtenidas para el biocompuesto obtenido mediante agitación, en esta muestra los cristales de MOF-199 fijados presentan tamaños uniformes. Sin embargo, es posible apreciar que los cristales de MOF-199 obtenidos no presentan una morfología cúbica-octaédrica tan claramente definida como en el caso de la muestra sintetizada bajo el método de agitación.

Asimismo, los MOF-199 soportados sobre las fibras de Fique mediante ultrasonido se encuentran más dispersos en la fibra y por tanto menos aglomerados con relación a la muestra obtenida por agitación.

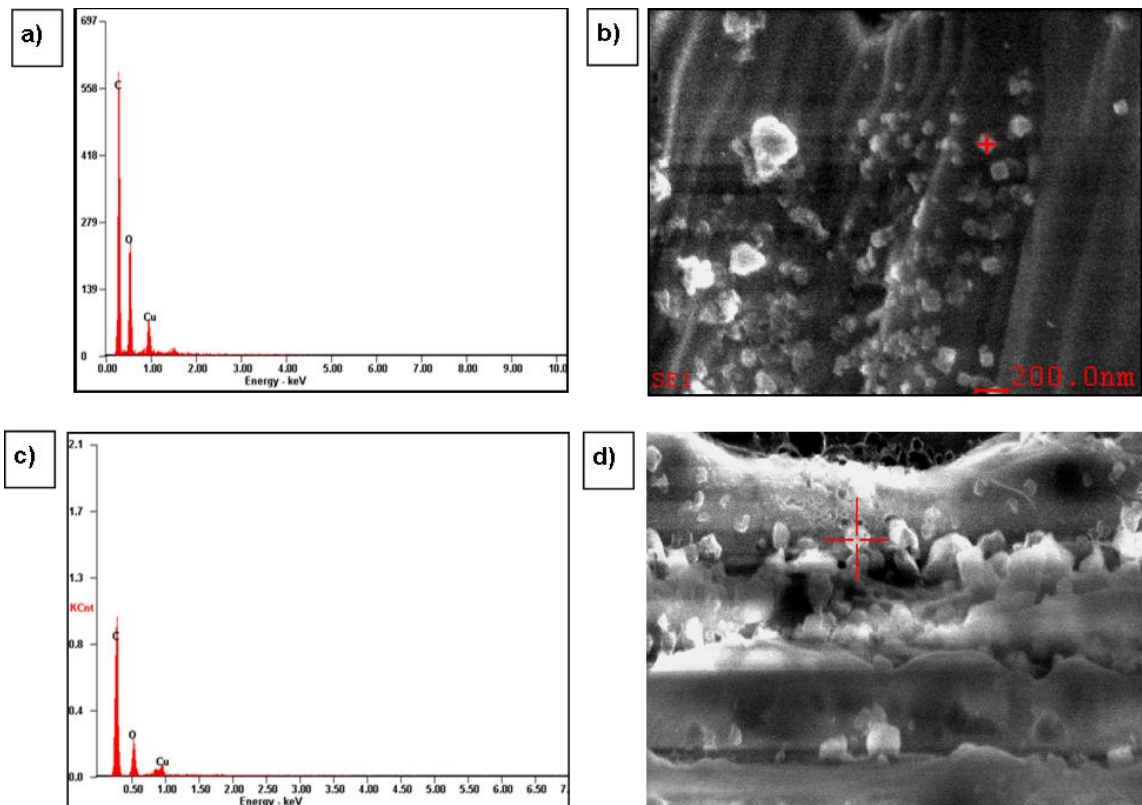
Figura 55. Imágenes SEM de los biocompósitos de MOF-199 sintetizados sobre fibras de Fique limpias mediante ultrasonido.



Se ha reportado en la literatura que ligeros cambios en los diferentes factores involucrados en el procedimiento de síntesis de los MOFs pueden generar cambios significativos en la morfología de los cristales obtenidos [20]. De esta manera, aunque para los dos biocompósitos obtenidos los cristales de MOF-199 depositados sobre las fibras de Fique presentan formas y tamaños similares, las diferencias observadas en la distribución y la morfología de los cristales de MOF-199 puede ser consecuencia del tiempo de reacción empleado en cada método. La síntesis *in situ* mediante agitación implica mayores tiempos de reacción en cada una de las etapas de la metodología, lo cual permite, con relación a la síntesis mediante ultrasonido, una mayor deposición y estabilización inicial de los iones de cobre sobre la superficie de la fibra facilitando el ensamblaje posterior del marco del MOF-199.

Los análisis por espectroscopia EDS permitieron confirmar la identidad química y la composición elemental de los cristales de MOF-199 depositados sobre las fibras de Fique limpias por agitación y ultrasonido al establecer la presencia de cobre, carbono y oxígeno en cada una de las estructuras cristalinas seleccionadas para la realización del análisis, tal como se muestra en la Figura 56.

Figura 56. a) Espectro EDS del biocompósito de MOF-199 obtenido por agitación, b) Imagen SEM del cristal de MOF-199 para el análisis elemental del espectro a), c) Espectro EDS del biocompósito de MOF-199 obtenido por ultrasonido, d) Imagen SEM del cristal de MOF-199 para el análisis elemental del espectro c).

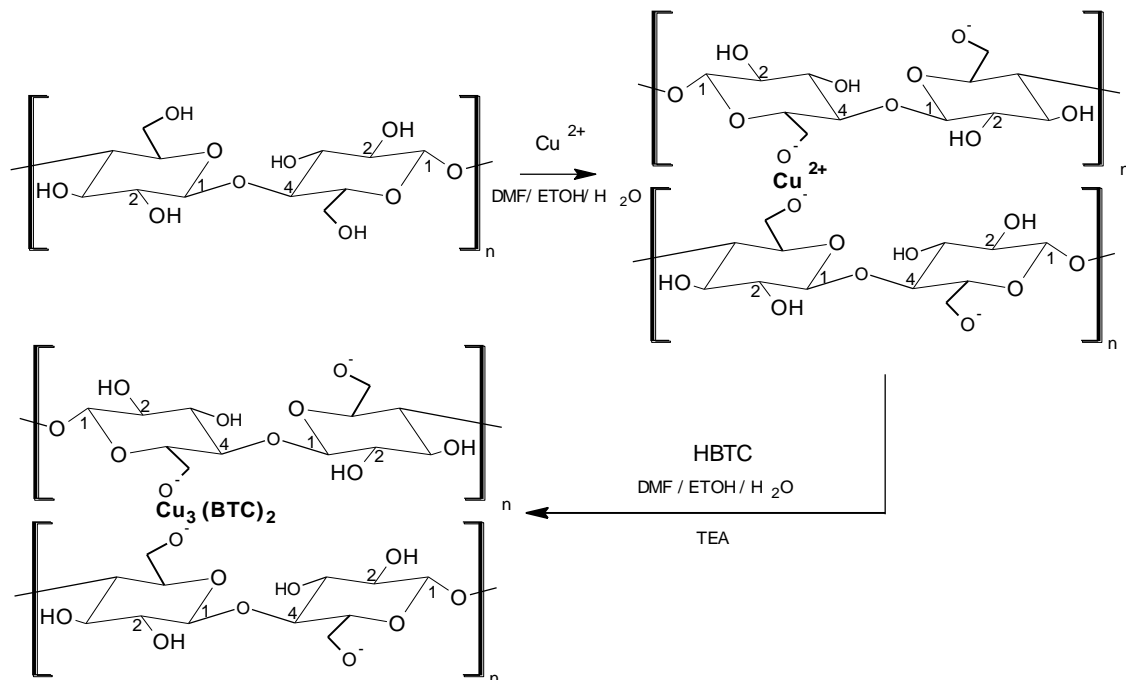


De esta manera, la caracterización de las muestras permitió comprobar la fijación del MOF-199 sobre las fibras de Fique, por lo cual se sugiere que la unión entre el MOF-199 y las fibras se dio como resultado de una interacción electrostática inicial

entre los iones de cobre y la superficie de las fibras tal como se muestra en la Figura 57.

Figura 57. Posible mecanismo de estabilización de los iones de cobre sobre la superficie de las fibras de Figue para la posterior formación del marco del MOF-

199.



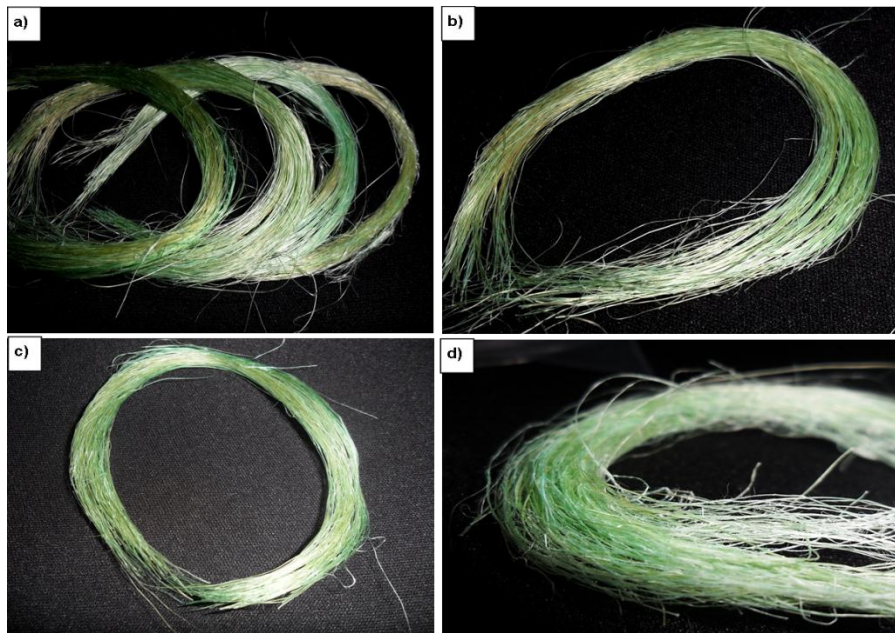
La celulosa posee una carga parcial negativa debido a su alta densidad de oxígeno, lo cual facilita la interacción electrostática con metales de transición electropositivos como el cobre (II) [10,12]. De esta manera, la inmersión inicial de las fibras de Figue en la solución de acetato de cobre permite la estabilización de los iones Cu^{2+} sobre las nanocavidades y microfibrillas de las fibras. Así, los iones de Cu^{2+} estabilizados sobre la superficie de las fibras, actúan como puntos de nucleación que permiten la posterior formación del MOF-199 tras adicionar la solución del ligando (HBTC) y la base seleccionada (TEA). Por tanto, entre mayor es el tiempo de contacto entre las fibras de Figue con la solución de acetato de cobre, se espera que una mayor cantidad de iones Cu^{2+} se estabilicen sobre la

superficie de las fibras, permitiendo así una mayor formación de cristales de MOF-199. Este comportamiento explica la mayor deposición de cristales de MOF-199 sobre las fibras de Fique mediante la síntesis *in situ* por agitación, pues esta metodología involucra un tiempo de contacto entre las fibras y la solución de acetato de cobre mucho mayor que en el caso de la síntesis por ultrasonido.

Finalmente, los resultados obtenidos con las diferentes técnicas de caracterización muestran que para la síntesis *in situ* del MOF-199 el uso de fibras de Fique limpias (Sin tratamientos adicionales), las cuales contienen en su estructura lignina hemicelulosa y pectina, permiten la fijación de los cristales de MOF-199, al contar en su superficie con nanocavidades de carácter amorfo y zonas rugosas que permiten estabilizar los iones Cu^{2+} para la posterior formación de la estructura del MOF-199.

5.3.4 Síntesis *In Situ* Del MOF-199 Sobre Fibras De Fique Sometidas A Tratamiento Alcalino. La Figura 58 muestra los biocompósitos de MOF-199 obtenidos tras la síntesis *in situ* sobre las fibras de Fique sometidas previamente al tratamiento alcalino con diferentes concentraciones de NaOH (5-50%). Todas las muestras obtenidas por el método de agitación y el de ultrasonido exhibieron la misma coloración azul turquesa claro característica de los cristales de MOF-199, presentándose sólo mínimas diferencias en la tonalidad de la coloración obtenida entre algunas de las muestras. De esta manera, el cambio en la coloración de las fibras de Fique tras la síntesis *in situ* puede considerarse un indicio de la presencia de los MOF-199 sobre las fibras.

Figura 58. Biocompuestos de MOF-199 obtenidos tras la síntesis *in situ* sobre fibras de Fique sometidas a tratamiento alcalino: a) Biocompuestos sintetizados por el método de agitación mecánica obtenidos usando fibras tratadas con concentraciones de NaOH de 5 hasta 30% (De izquierda a derecha), b) Biocompuesto de MOF-199 por agitación en fibras tratadas al 50% de NaOH, Biocompuestos obtenidos por el método de ultrasonido en fibras tratadas: c) Al 5% de NaOH, d) Al 50% NaOH.



Fuente: Autor

En la Figura 59 y 60 se observan los espectros de FTIR tomados en modo ATR para las fibras de Fique sometidas a tratamiento alcalino comparados con los espectros infrarrojos obtenidos para los biocompuestos de MOF-199 sintetizados sobre dichas fibras tratadas mediante agitación mecánica y por ultrasonido respectivamente.

Figura 59. Espectros FTIR de los biocompuestos obtenidos mediante síntesis *in situ* del MOF-199 sobre fibras de Figue sometidas a tratamiento alcalino (5-50% de NaOH) por agitación mecánica.

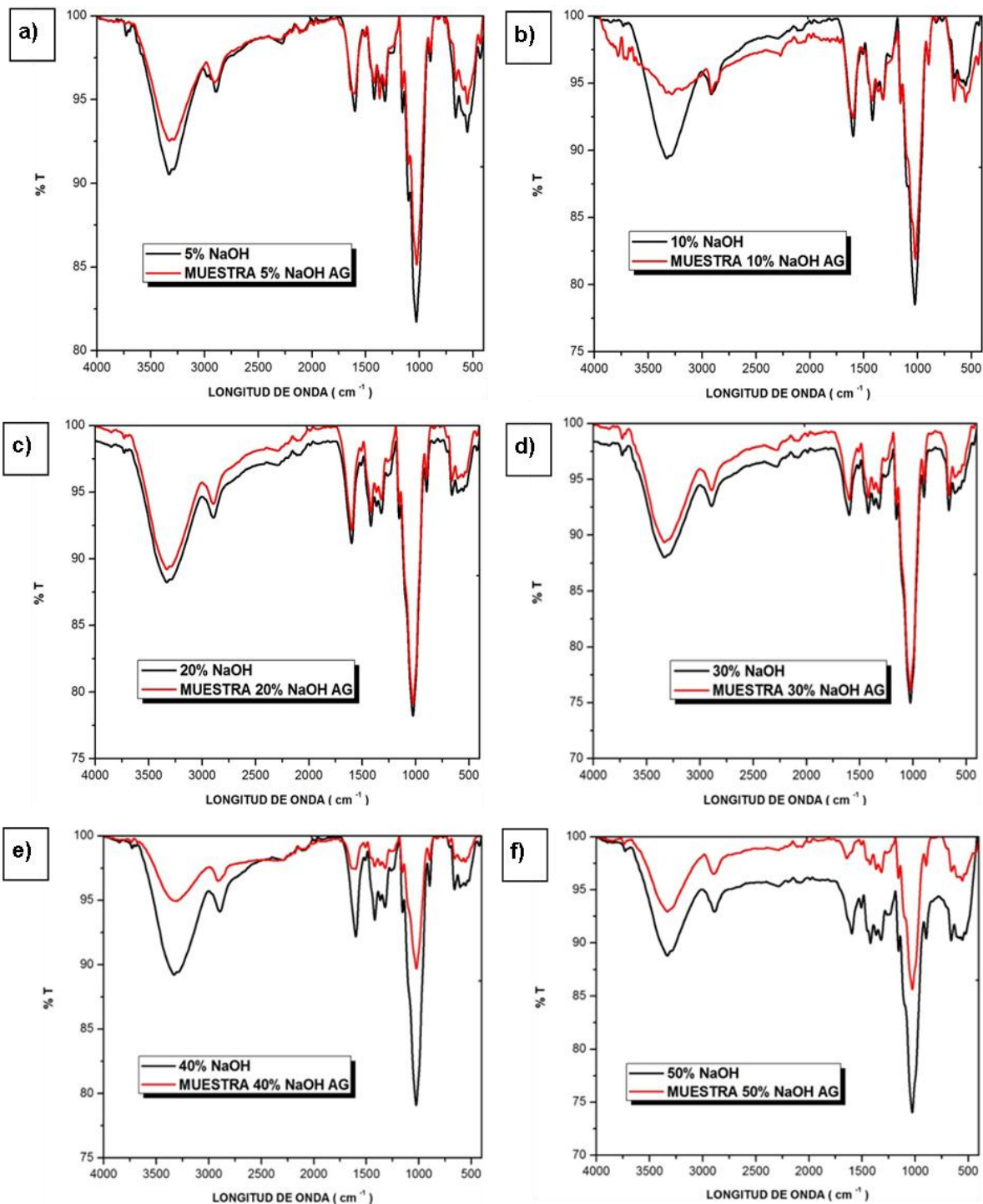
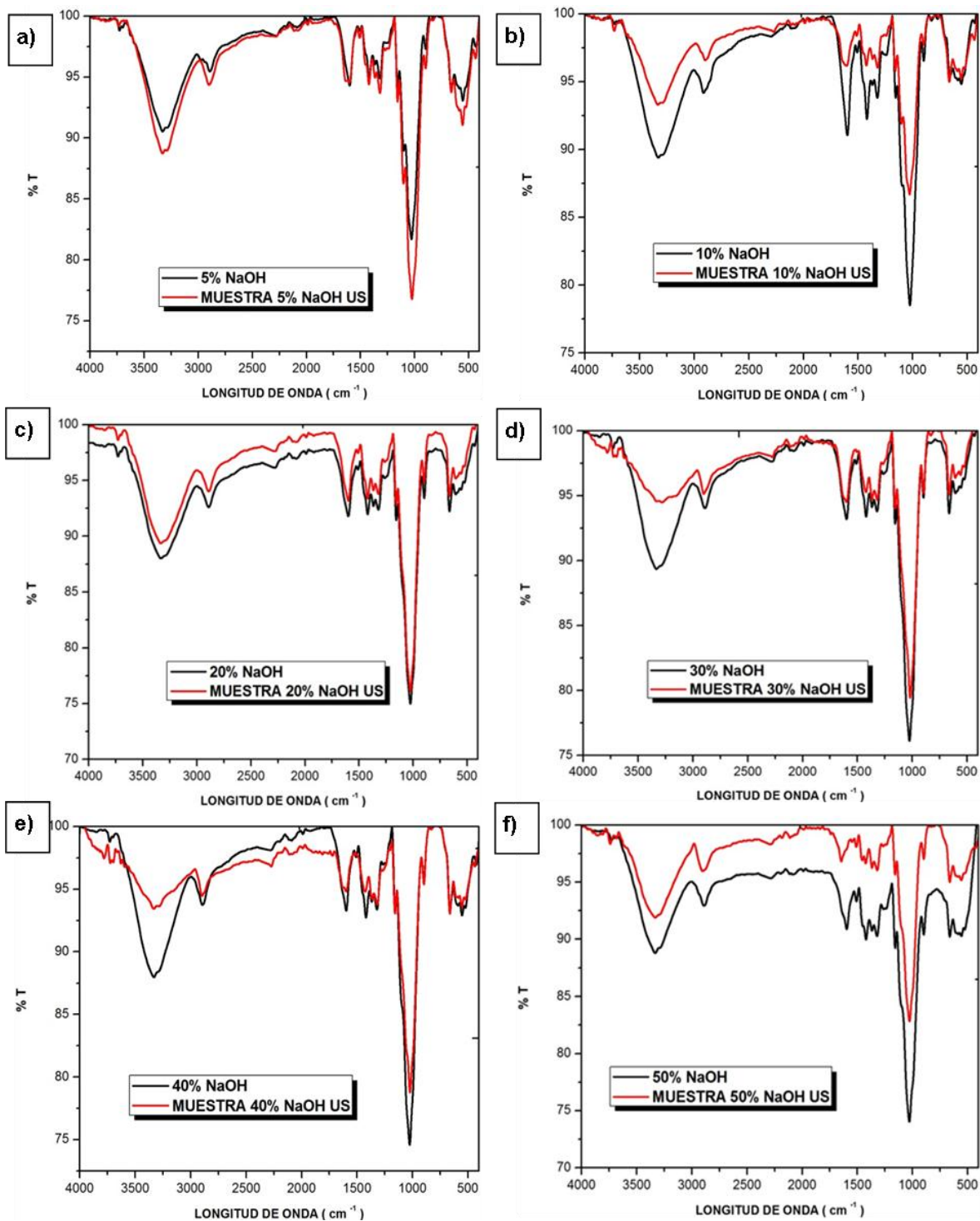


Figura 60. Espectros FTIR de los biocompuestos obtenidos mediante síntesis *in situ* del MOF-199 sobre fibras de Figue sometidas a tratamiento alcalino (5-50% de NaOH) por ultrasonido.



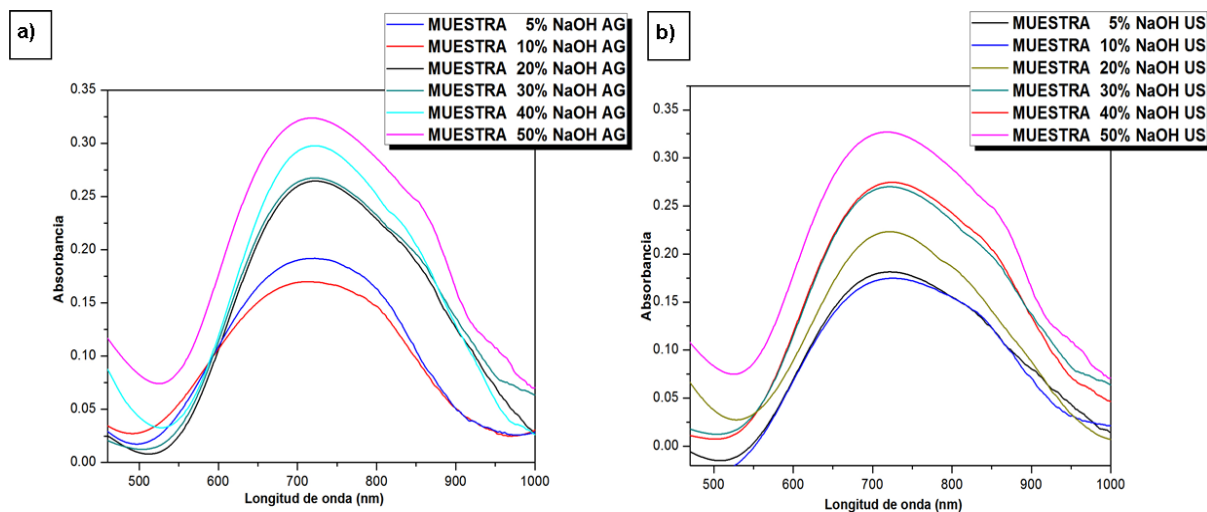
En las Figuras 59 y 60 es posible observar que para los dos métodos de síntesis empleados (agitación y ultrasonido) los espectros infrarrojos de los biocompuestos de MOF-199 presentan el mismo comportamiento con relación a las fibras de Fique tratadas con NaOH que se usaron en cada caso como templates para la síntesis *in situ* del MOF. De esta manera, en todos los espectros de las Figuras 59 y 60, se aprecia que la intensidad de las señales de los biocompuestos disminuye con relación a las bandas de las fibras de Fique usadas como soportes para la síntesis. Con base en este comportamiento y considerando que en ninguno de los espectros se observa la aparición o desaparición de señales adicionales que sugieran la formación de nuevos enlaces en el biocompuesto, es posible considerar que los cambios presentados en las intensidades se presenten debido a que la presencia del MOF-199 sobre las fibras de Fique puede inducir una perturbación en el dipolo permanente de algunos los grupos funcionales característicos de la fibra, afectando la intensidad de sus modos vibracionales.

Los espectros de reflectancia difusa UV-Vis de los biocompuestos de MOF-199 sintetizados mediante agitación y ultrasonido se muestran en la Figura 61. Todos los espectros fueron medidos tomando como muestra de referencia las fibras de Fique sometidas a tratamiento alcalino usadas en cada caso. La Figura 61 *a* corresponde a los biocompuestos de MOF-199 sintetizados por agitación mientras que la Figura 61 *b* muestra los obtenidos mediante ultrasonido. Para ambas metodologías de síntesis, los espectros DRS UV-Vis presentan una banda ancha a aproximadamente 719 nm, la cual corresponde a la señal característica de los cristales de MOF-199 en la región UV-Vis, confirmando así la fijación del MOF sobre las fibras.

La intensidad de la señal de absorbancia está relacionada con la cantidad de cristales MOF-199 presentes en las fibras de Fique, de tal modo que una mayor absorbancia indica una mayor fijación de los MOFs sobre las fibras. De esta manera, en las Figuras 61 *a* y *b* se observa que para las dos metodologías

aplicadas (Agitación y ultrasonido) la absorbancia de los biocompuestos de MOF-199 aumenta a medida que las fibras usadas como soportes han sido sometidas a mayores concentraciones de NaOH en el tratamiento alcalino. Por tanto, las muestras sintetizadas sobre las fibras de Fique tratadas al 50% de NaOH presentan en ambas metodologías la mayor absorbancia. Este comportamiento puede estar relacionado con una mayor exposición de la celulosa a medida que se aumenta la intensidad (concentración de NaOH) del tratamiento alcalino, es decir, como se había mencionado en la sección 5.3.2, las fibras sometidas a un tratamiento alcalino más severo presentan una mayor remoción parcial de los componentes no celulósicos (Lignina, hemicelulosa, pectina), con lo cual la celulosa de la fibra queda más expuesta, permitiendo así la estabilización de una cantidad más significativa de iones cobre y por ende la fijación de un número mayor de cristales de MOF-199.

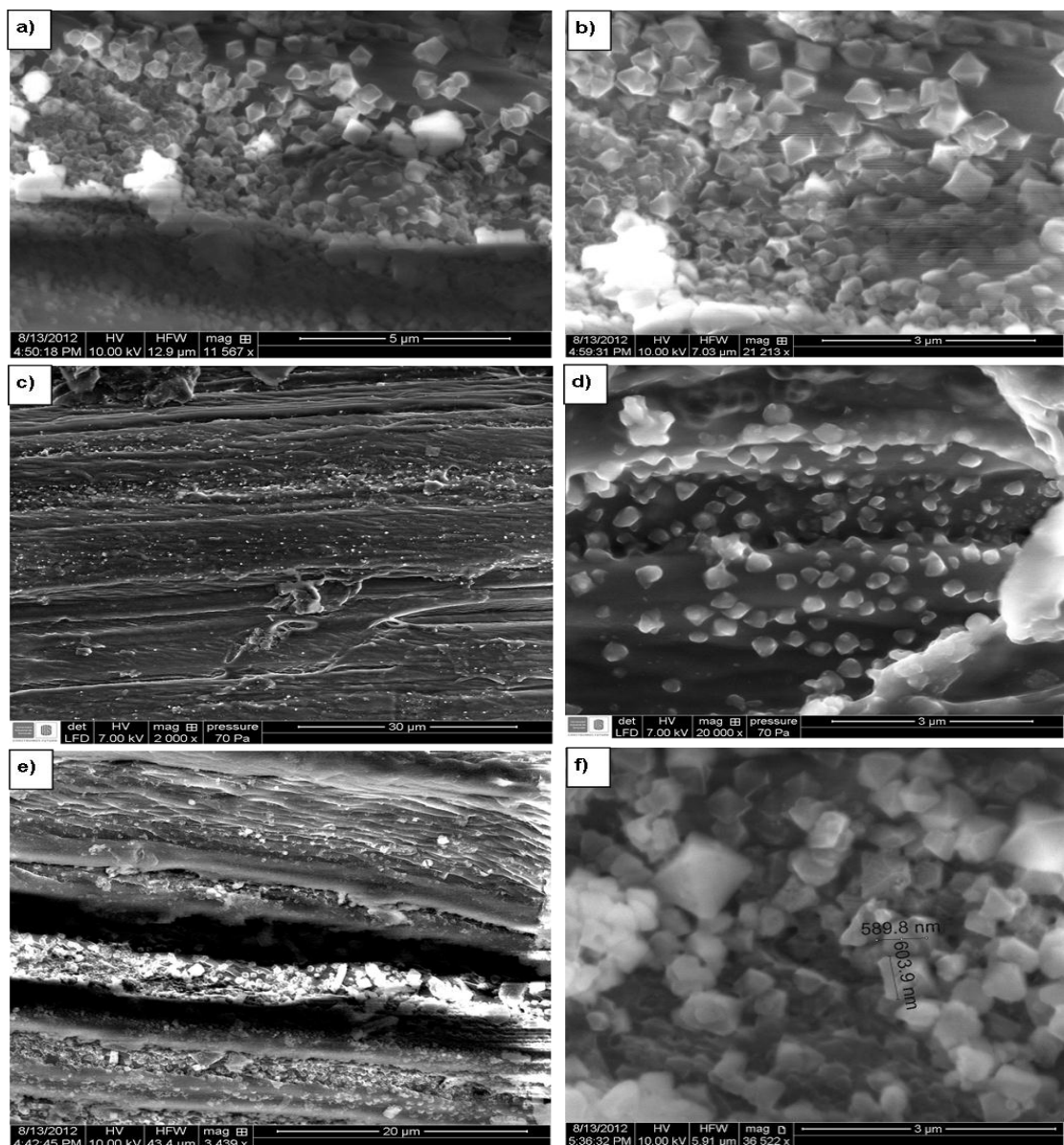
Figura 61. Espectros DRS UV-Vis de los biocompuestos sintetizados sobre fibras de Fique sometidas a tratamiento alcalino mediante: a) Agitación, b) Ultrasonido.



Con relación a la influencia del método de síntesis sobre la cantidad de cristales de MOF-199 fijados sobre la superficie de las fibras de Fique; tal como se observa en las Figuras 61 *a* y *b* en todos los espectros de los biocompuestos sintetizados

mediante agitación sobre fibras de Fique sometidas a diferentes tratamientos alcalinos, las intensidades de la banda de absorción a 719 nm son relativamente similares a las intensidades presentadas por los biocompuestos sintetizados mediante ultrasonido, indicando que para las dos metodologías la cantidad de cristales de MOF-199 depositados sobre las fibras de Fique es similar.

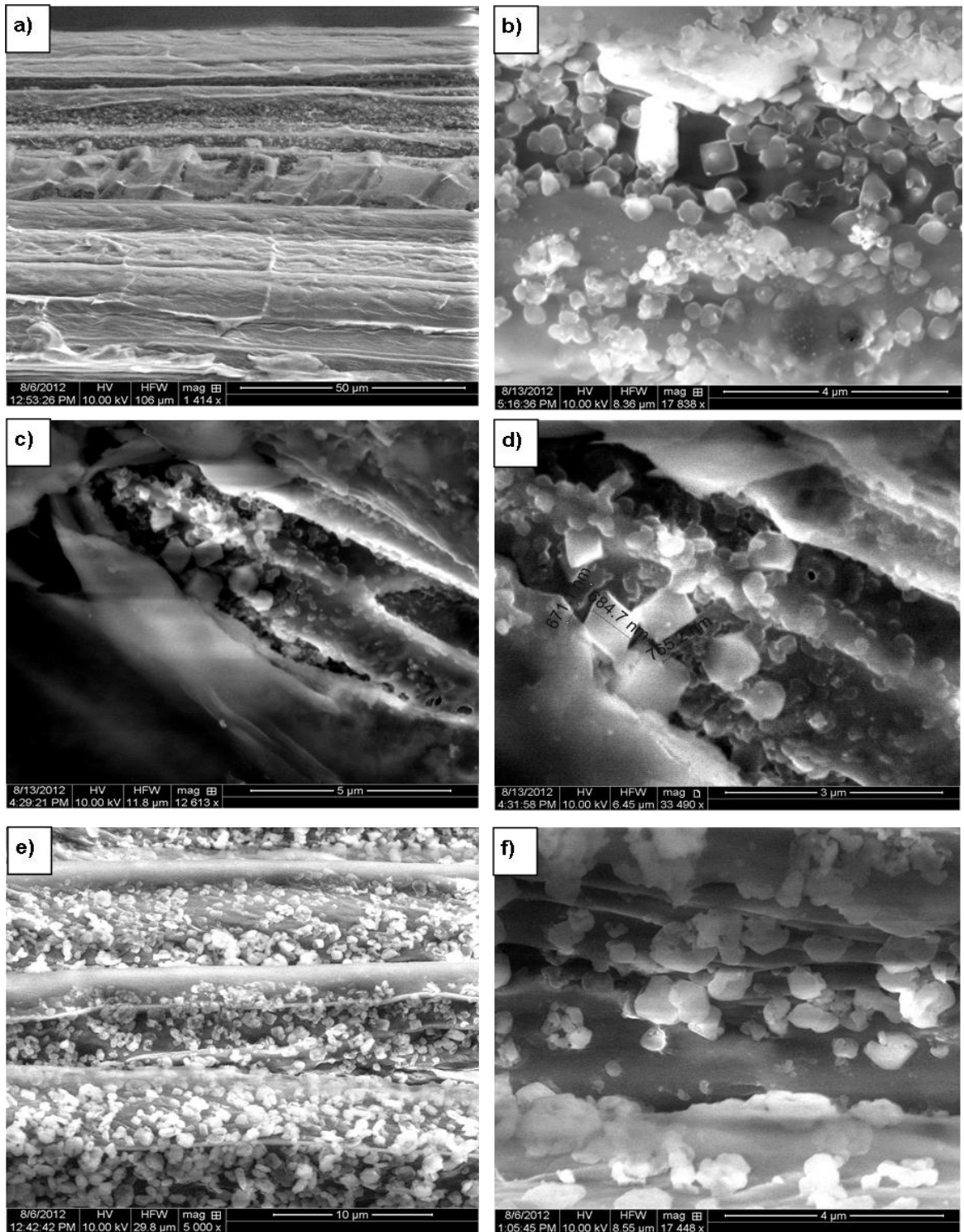
Figura 62. Imágenes SEM de los biocompuestos de MOF-199 obtenidos mediante agitación sobre fibras de Fique tratadas con NaOH.



Las Figuras 62 *a* y *b* corresponden a las micrografías de la muestra obtenida mediante la síntesis *in situ* por agitación del MOF-199 sobre fibras de Fique tratadas al 5% de NaOH. En estas imágenes se puede apreciar que una gran cantidad de cristales de MOF-199 se hallan depositados a lo largo de la fibra de Fique. Los MOF-199 obtenidos presentan estructuras octaédricas claramente definidas y una distribución de tamaños uniforme. La Figura 62 *c* muestra la distribución de los cristales de MOF-199 a lo largo de la fibra para un biocompósito sintetizado sobre fibras de Fique tratadas con NaOH al 20%. En esta imagen se puede observar que los cristales de MOF-199 están depositados sobre la superficie de la fibra y en las zonas de alta rugosidad. La Figura 62 *d* corresponde a una ampliación de la imagen *c* en donde se pueden apreciar claramente los cristales de MOF-199 fijados en las microfibrillas propias de las fibras de Fique. Estos cristales de MOF-199 también exhiben formas octaédricas definidas y tamaños similares. Finalmente, las Figuras 62 *e* y *f* corresponden a las micrografías del biocompósito obtenido de la síntesis por agitación del MOF-199 sobre fibras de Fique sometidas a tratamiento alcalino con NaOH al 50%. En la Figura 62 *e* se aprecia que hay una mayor cantidad de cristales de MOF-199 depositados entre las microfibrillas y superficies rugosas de la fibra con relación a la Figura 62 *c*. Los cristales de MOF-199 obtenidos para este biocompósito presentan igualmente formas octaédricas con longitudes de arista entre 589 y 603 nm tal como se observa en la Figura 62 *f*, la cual corresponde a un ampliación de la imagen *e*. En las micrografías obtenidas para estos tres biocompuestos de MOF-199 se puede apreciar que dada la gran cantidad de cristales de MOF-199 depositados se presentan algunas zonas a lo largo de la fibra en las cuales los cristales del MOF se aglomeran generando capas de este material.

Adicionalmente, estos resultados obtenidos de los análisis por SEM permiten confirmar que las fibras de Fique que presentan una mayor exposición de la celulosa, actúan como mejores soportes para la estabilización de las estructuras de los MOF-199, permitiendo así una mayor fijación de estos cristales sobre la superficie celulósica.

Figura 63. Imágenes SEM de los biocompuestos de MOF-199 obtenidos mediante ultrasonido sobre fibras de Figue tratadas con NaOH.



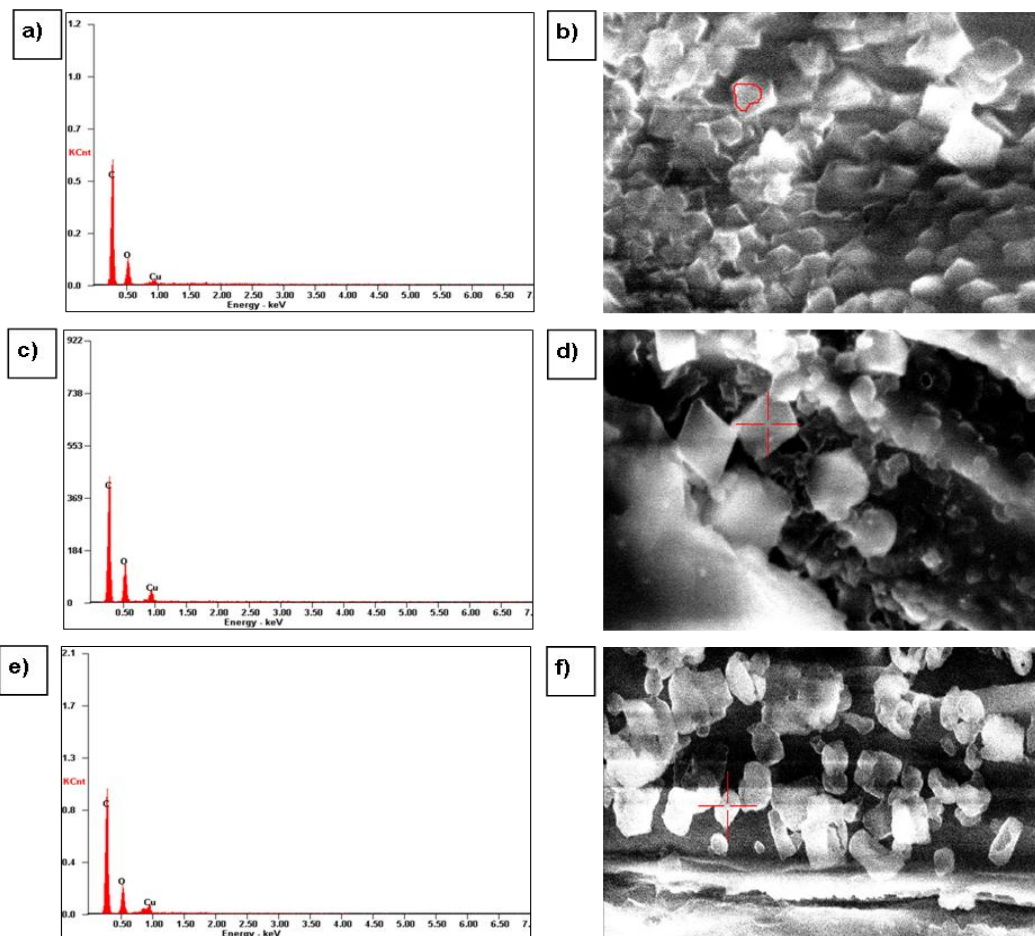
La Figura 63 *a* corresponde a la imagen SEM de la muestra obtenida mediante la síntesis *in situ* por ultrasonido del MOF-199 sobre fibras de Fique tratadas al 5% de NaOH. En esta imagen se observa la deposición de los cristales de MOF-199 entre las microfibrillas helicoidales características de las fibras de Fique. La Figura 63 *b* corresponde a una ampliación de la imagen *a* en la cual se puede apreciar que los cristales de MOF-199 fijados presentan estructuras octaédricas ligeramente distorsionadas; sin embargo estos cristales presentan una distribución de tamaño uniforme. Las Figuras 63 *c* y *d* muestran la deposición de los cristales de MOF-199 entre las microfibrillas para un biocompósito sintetizado sobre fibras de Fique tratadas con NaOH al 10%. Los cristales de MOF-199 obtenidos para esta muestra presentan formas octaédricas poco definidas con longitudes de arista entre 671 y 765 nm. Por último, la Figura 63 *e* muestra una alta deposición de cristales de MOF-199 para el biocompósito obtenido de la síntesis por ultrasonido del MOF-199 sobre fibras de Fique sometidas a tratamiento alcalino con NaOH al 50%. En esta microscopia es posible observar una alta densidad de cristales de MOF-199 situados entre las microfibras y a lo largo de la superficie de la fibra de Fique. Los cristales fijados presentan una distribución de tamaños y estructuras uniforme; sin embargo es posible observar que estos cristales no presentan una forma octaédrica definida. La Figura 63 *f* corresponde a una ampliación de la imagen *e* en la que es posible apreciar la estructura irregular de los cristales de MOF-199 depositados. Nuevamente se observa, tal como se presenta en los biocompósitos de MOF-199 sintetizados por agitación, en las micrografías de los biocompósitos obtenidos mediante ultrasonido que debido a la gran cantidad de cristales de MOF-199 que se fijan sobre la superficie celulósica, se presentan algunas zonas a lo largo de la fibra en las cuales los cristales de MOF-199 se aglomeran generando capas de MOF.

Igualmente, en las micrografías de los biocompósitos de MOF-199 sintetizados por ultrasonido se observa que a medida que las fibras de Fique usadas como soportes para la síntesis *in situ* son sometidas a un tratamiento alcalino más severo, se presenta una mayor fijación de los cristales de MOF-199 debido a que

hay una mayor exposición de la superficie celulósica, la cual actúa como estabilizadora de las estructuras del MOF.

Finalmente, los cristales de MOF-199 obtenidos para los biocompuestos sintetizados mediante ultrasonido presentan estructuras octaédricas menos definidas y más irregulares en comparación con los cristales de MOF-199 observados en las muestras sintetizadas mediante agitación, posiblemente debido a los tiempos de reacción empleados en cada una de las dos metodologías. Por tanto, debido a que la síntesis por ultrasonido tiene tiempos de reacción más cortos, el proceso de formación del MOF-199 se da a una velocidad mayor lo cual puede influir en la estabilidad y en el ensamble del marco del MOF.

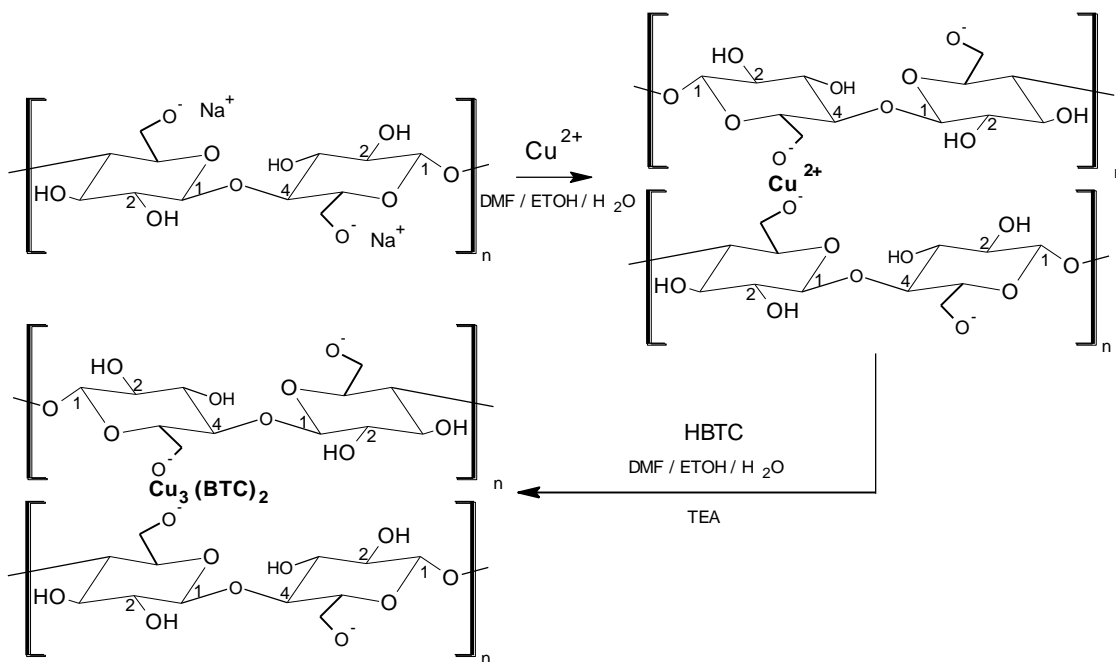
Figura 64. Espectros EDS de biocompuestos de MOF-199 obtenidos por a) Agitación, c) Ultrasonido, e) Ultrasonido.



La Figura 64 muestra los espectros EDS efectuados para el biocompósito de MOF-199 obtenido mediante agitación sobre fibras tratadas con NaOH al 5% (Figuras 64 a y b), para la muestra obtenida de la síntesis *in situ* del MOF-199 (biocompósito) por ultrasonido sobre fibras de Fique tratadas con base al 10% (Figuras 64 c y d) y para el biocompósito de MOF-199 obtenido mediante ultrasonido sobre fibras de Fique tratadas con NaOH al 50% (Figuras 64 e y f). En todos los casos, los espectros EDS confirmaron la composición elemental del MOF-199, corroborando la presencia de cobre en su estructura.

De esta manera con base en los resultados anteriormente expuestos, los cuales confirman la presencia del MOF-199 sobre las fibras de Fique sometidas a tratamiento alcalino, se sugiere que la unión MOF-sustrato se presenta por un mecanismo de intercambio de iones entre la superficie de la fibra y la solución de acetato de cobre usada en la etapa inicial de la síntesis *in situ* de los MOF-199 tal como se plantea en la en la Figura 65.

Figura 65. Posible mecanismo de fijación del MOF-199 sobre alcalicelulosa.



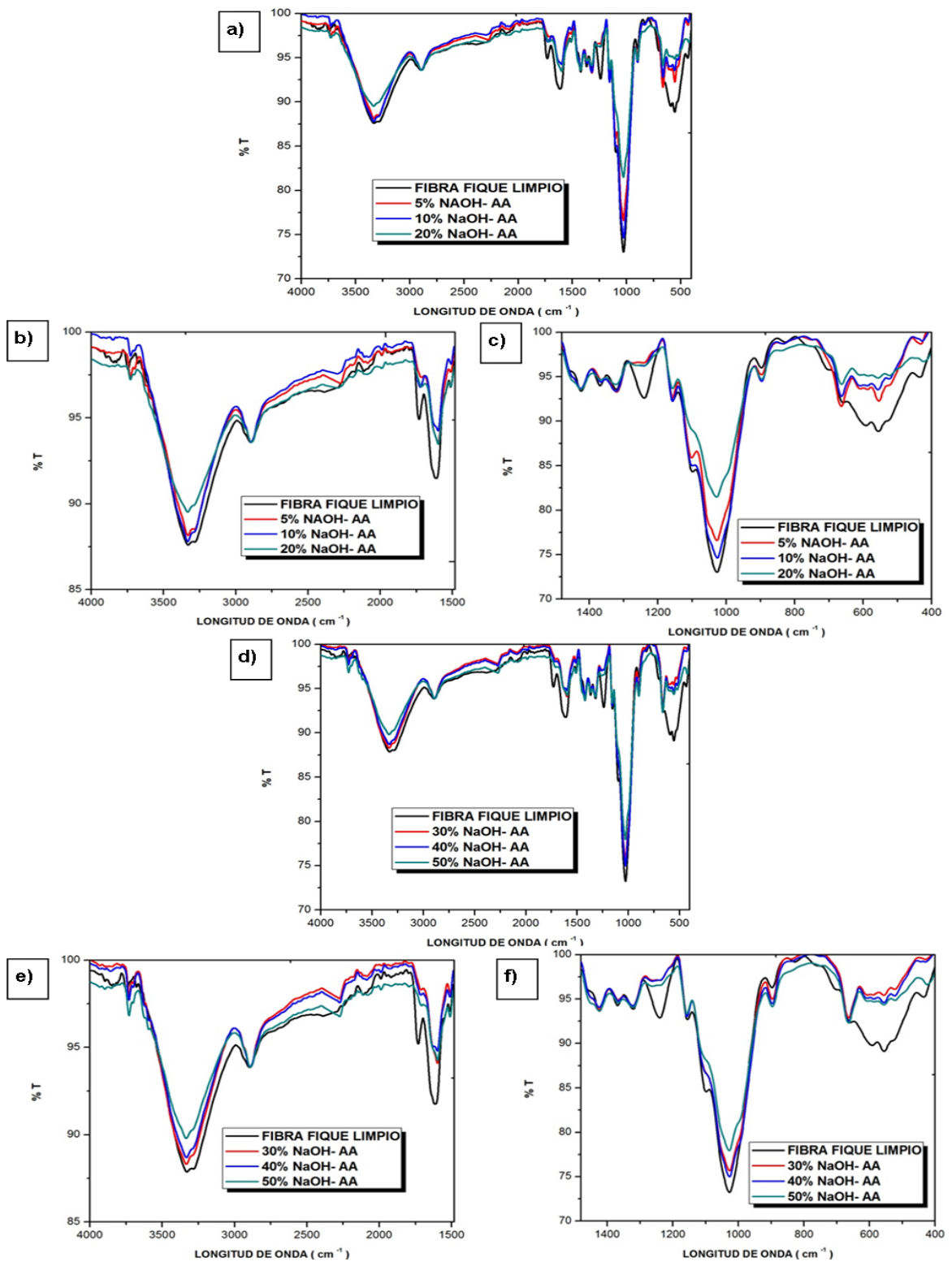
Con base en la Figura 65 es posible establecer que la celulosa alcalina obtenida como producto del tratamiento alcalino de las fibras de Fique, permite una mayor deposición de iones Cu^{2+} , cuando ésta es sumergida en la solución de acetato de cobre, mediante un mecanismo de intercambio de iones. De esta manera el tiempo que la fibra permanece sumergida en la solución inicial de acetato de cobre permite que se lleve a cabo sobre la celulosa un intercambio de iones Na^{1+} por iones Cu^{2+} , dando lugar a una interacción $\text{O}-\text{Cu}^{2+}$ más fuerte que la preexistente con el ion Na^{1+} , por poseer el Cu^{2+} una valencia mayor [94]. Así, una vez los iones de Cu^{2+} se unen mediante interacción electrostática a la celulosa, éstos actúan como puntos de nucleación para la posterior formación y crecimiento de los cristales de MOF-199.

Asimismo, es posible establecer que el tratamiento alcalino de las fibras de Fique facilita la fijación de los cristales de MOF-199 al permitir la remoción parcial de los componentes no celulósicos y amorfos de las fibras, generando así un mayor espacio disponible entre las microfibrillas y una mayor exposición de la superficie celulósica en la que la estructura del MOF-199 puede estabilizarse más fácilmente.

5.4 TRATAMIENTO DE LAS FIBRAS DE FIQUE: SUSTRATOS CELULÓSICOS MODIFICADOS.

5.4.1 Tratamiento Alcalino-Ácido De Las Fibras De Fique. Con el objetivo de devolver a la fibra su ambiente electrostático natural, el cual fue modificado tras el tratamiento alcalino por la formación de álcalicelulosa; las fibras de Fique fueron tratadas con ácido acético concentrado, lo cual regeneró las características estructurales de la fibra, tal como se evidencia en los espectros FTIR en modo ATR obtenidos para estas fibras tratadas (Figura 66).

Figura 66. Espectros FTIR de las fibras de Figue sometidas a tratamiento alcalino-ácido.



Las Figuras 66 *c* y *f* muestran la eliminación de la banda en 1243 cm^{-1} en los espectros infrarrojos de las fibras de Fique debido a la eliminación parcial de hemicelulosa, lignina y pectina que produjo el tratamiento alcalino llevado a cabo sobre la fibra mencionado anteriormente.

Como se muestra en los espectros FTIR de la Figura 66, el tratamiento con ácido acético glacial posterior al tratamiento alcalino generó cierta modificación sobre la estructura de la celulosa. Es decir, este tratamiento produjo en el espectro la aparición de una banda de muy baja intensidad en 1735 cm^{-1} típica de la vibración del enlace C=O de grupos carbonilos.

De esta manera, resulta importante aclarar que ésta banda había sido eliminada de los espectros de las fibras de Fique tras el tratamiento alcalino; por ésta razón, en el presente estudio se sugiere dos posibles causas que explican la presencia de dicha banda en este punto del proceso:

En primer lugar, debido a la alta porosidad innata de las fibras de Fique, es posible que en las fibras se haya presentado la absorción de una pequeña cantidad de ácido acético, el cual se hizo presente en el espectro IR.

Otro factor que pudo generar la aparición de dicha banda en 1735 cm^{-1} , y que por tanto sugiere la modificación química de la estructura de este conjunto de fibras, está relacionado con que el tratamiento con ácido en alta concentración y a temperatura ambiente produjo en la fibra de Fique, la hidrólisis parcial de la celulosa [95]. De esta manera la fuerte interacción con el ácido condujo a la ruptura de algunos enlaces β (1–4) de las zonas amorfas de la celulosa para formar el ion carbonilo intermediario de la etapa de hidrólisis hasta el punto de formación de hidrocélulosa [90]. Por tanto, la formación de hidrocélulosa generó la aparición en el infrarrojo de la banda en cuestión, al estar dotada en su estructura de grupos aldehídos (hemiacetal) [96].

5.4.2 Carboximetilación De Las Fibras De Fique. Los resultados obtenidos para las fibras tras su proceso de modificación celulósica (carboximetilación) se muestran en las Figuras 67 y 68 para las diversas concentraciones de NaOH usadas en la etapa de la basificación.

Figura 67. Espectros FTIR de las fibras de Fique carboximetiladas.

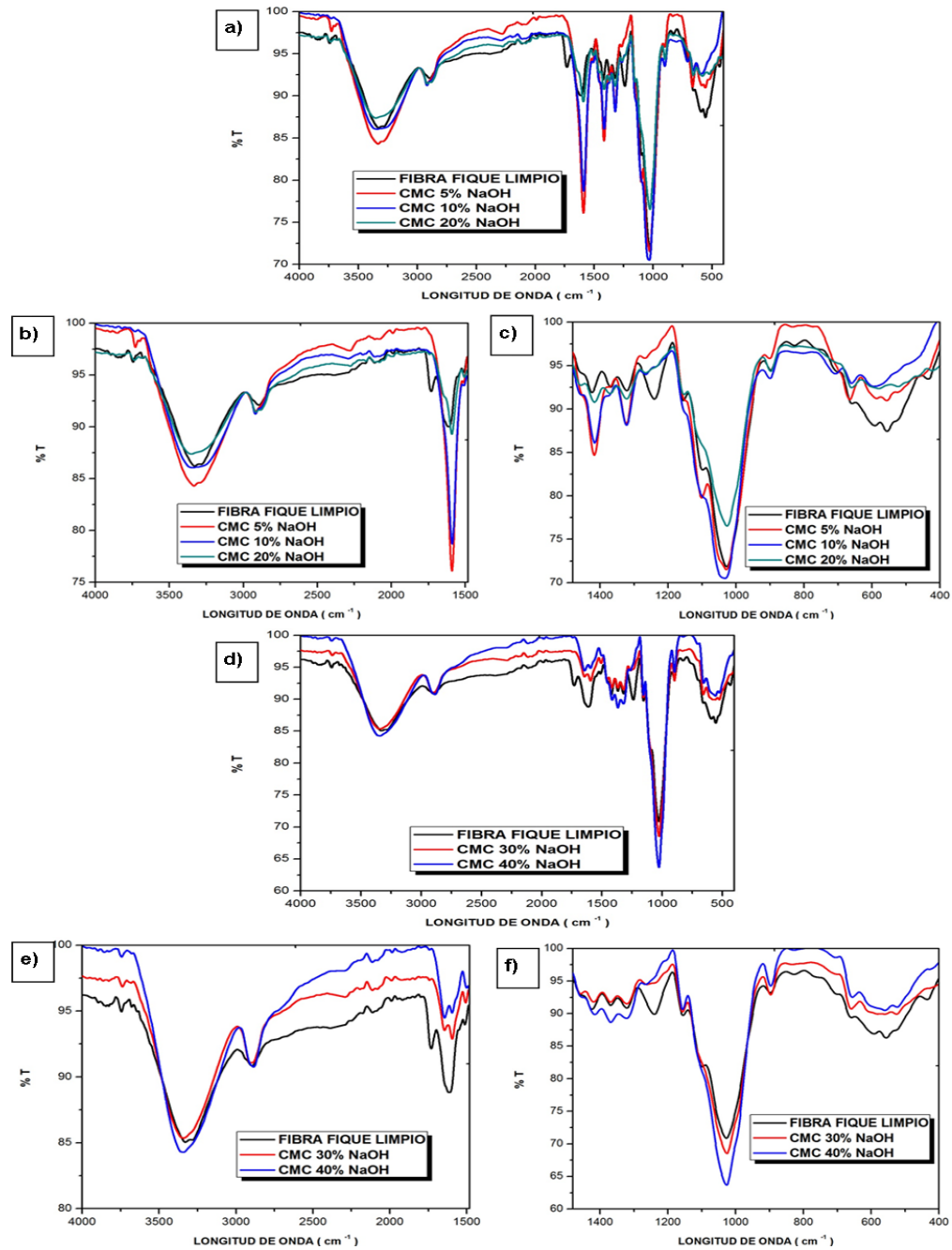
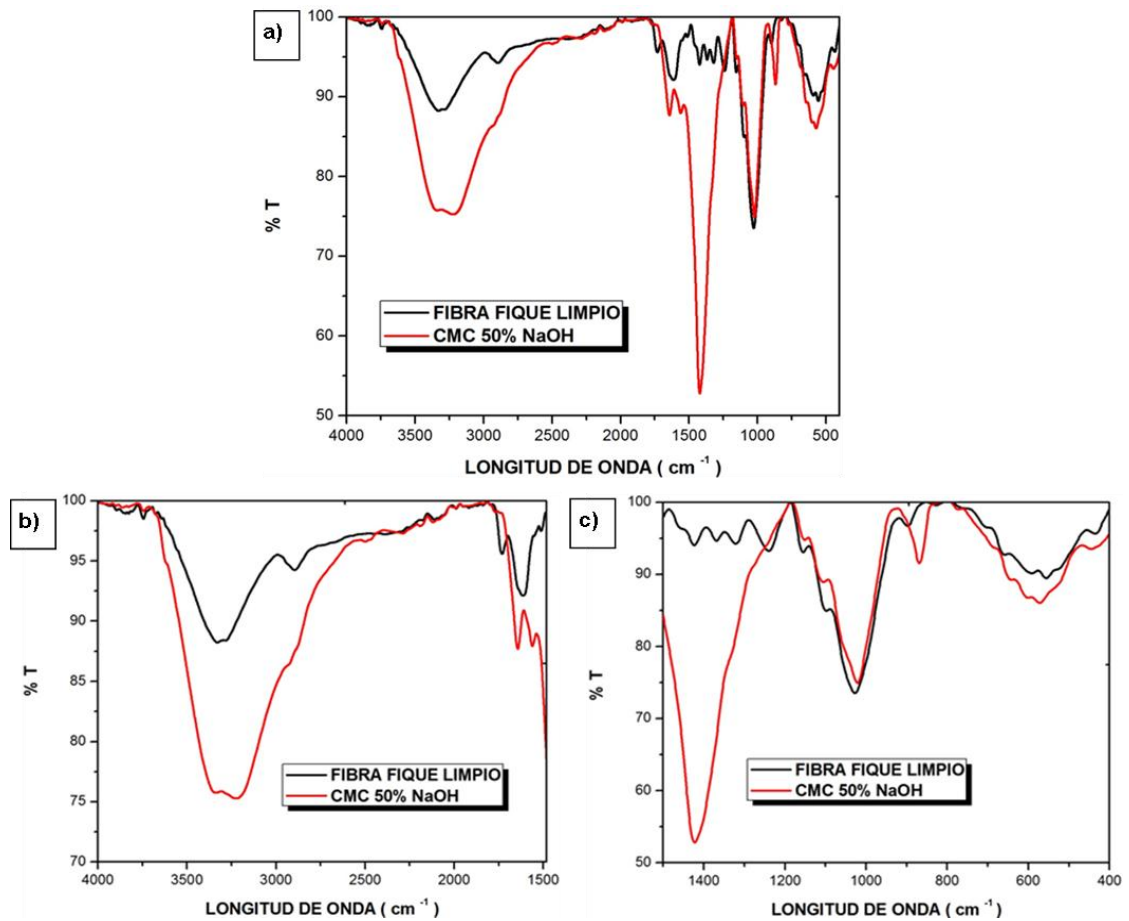


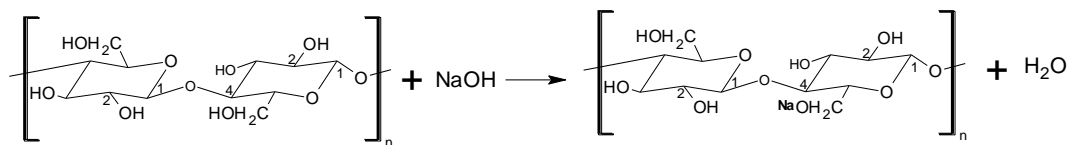
Figura 68. Espectros FTIR de las fibras de Figue sometidas al proceso de carboximetilación al 50% de NaOH-



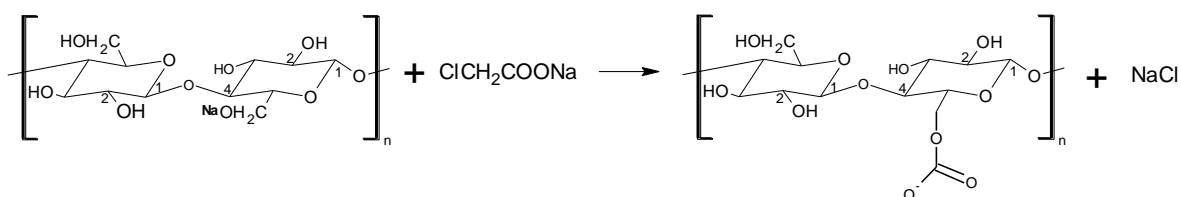
Los espectros FTIR en modo ATR de las Figuras 67 y 68 sugieren que el proceso de carboximetilación ocasiona en las fibras de Figue, como era de esperarse, una modificación en la estructura de la celulosa. De esta manera, con base en estudios reportados en la literatura [69,77], y considerando los resultados obtenidos para estas fibras, se presume que las fibras de Figue fueron carboximetiladas con un bajo grado de sustitución, tal como se propone en la Figura 69.

Figura 69. Formación de celulosa carboximetilada.

BASIFICACIÓN



ETERIFICACIÓN



Los espectros infrarrojos obtenidos sugieren la formación de celulosa carboximetilada tras el proceso de basificación y eterificación, pues se observa la formación de una banda en 1595 cm^{-1} (Figuras 67 *b* y *e*) y en 1562 cm^{-1} (Figura 68 *b*) característica de la vibración antisimétrica de grupos carboxi ionizados como el COO^- [71].

Además, los espectros infrarrojos sugieren que el tratamiento de modificación celulósica usando concentraciones de NaOH de 5- 40% no remueve la lignina en su totalidad, lo cual fue confirmado con la presencia de la banda en 1512 cm^{-1} (Figuras 67 *b* y *e*) característica de los anillos aromáticos presentes en la estructura de la lignina. Sin embargo en los sustratos celulósicos carboximetilados usando NaOH al 50%, esta banda es ausente (Figuras 68 *a* y *b*), por lo que se propone que una mayor cantidad de lignina fue removida de estas fibras durante el proceso de modificación.

De esta manera, estas modificaciones que se presentan en los espectros infrarrojos de las fibras de Fique tras ser sometidas al proceso de carboximetilación explican los cambios de apariencia y color que presentan las fibras sometidas a este tratamiento. En la Figura 70 se observan las fibras de

Fique obtenidas tras el proceso de carboximetilación usando diferentes concentraciones de NaOH. De manera general, las fibras presentan un cambio notable en su coloración con relación a las fibras de partida, pues exhiben una coloración amarilla más oscura e intensa que se hace más evidente para las fibras que fueron sometidas al proceso de carboximetilación empleando mayores concentraciones de NaOH.

Figura 70. Fibras de Fique obtenidas tras el proceso de carboximetilación. Se señala para cada conjunto de fibras la concentración de NaOH empleada durante la etapa de basificación del proceso de carboximetilación.



Fuente: Autor.

5.4.3 Síntesis *In Situ* Del MOF-199 Sobre Fibras De Fique Químicamente Modificadas.

5.4.3.1 Síntesis *In Situ* Sobre Fibras De Fique Sometidas A Tratamiento Alcalino-Ácido. La Figura 71 muestra los biocompuestos de MOF-199 obtenidos tras la síntesis *in situ* sobre las fibras de Fique sometidas al tratamiento alcalino-ácido. Para todas las muestras sintetizadas bajo diferentes concentraciones de NaOH (5-50%) por el método de agitación y el de ultrasonido se observó un cambio en la coloración de las fibras, las cuales exhibieron un color azul turquesa claro característico de los cristales de MOF-199. Las diferencias en la tonalidad de la coloración obtenida fue mínima para la mayoría de los biocompuestos de MOF-199. De esta manera, nuevamente el cambio en la coloración tras la síntesis *in situ* de las fibras de Fique modificadas, puede ser considerado como un indicativo de la presencia de los MOF-199 sobre las fibras.

Figura 71. Biocompuestos de MOF-199 obtenidos tras la síntesis *in situ* sobre fibras de Fique sometidas a tratamiento alcalino-ácido: a) y b) Biocompuestos obtenidos por el método de agitación mecánica. c) y d) Biocompuestos de MOF-199 obtenidos por el método de ultrasonido



Fuente: Autor.

Los espectros infrarrojos de los biocompuestos de MOF-199 se muestran en la Figura 72 y 73, en donde se comparan los espectros FTIR- ATR de las fibras de Fique modificadas usadas como soporte con los espectros de los biocompuestos obtenidos mediante agitación y ultrasonido respectivamente.

Figura 72. Espectros FTIR de los biocompuestos de MOF-199 obtenidos mediante agitación sobre fibras de Fique sometidas a tratamiento alcalino-ácido.

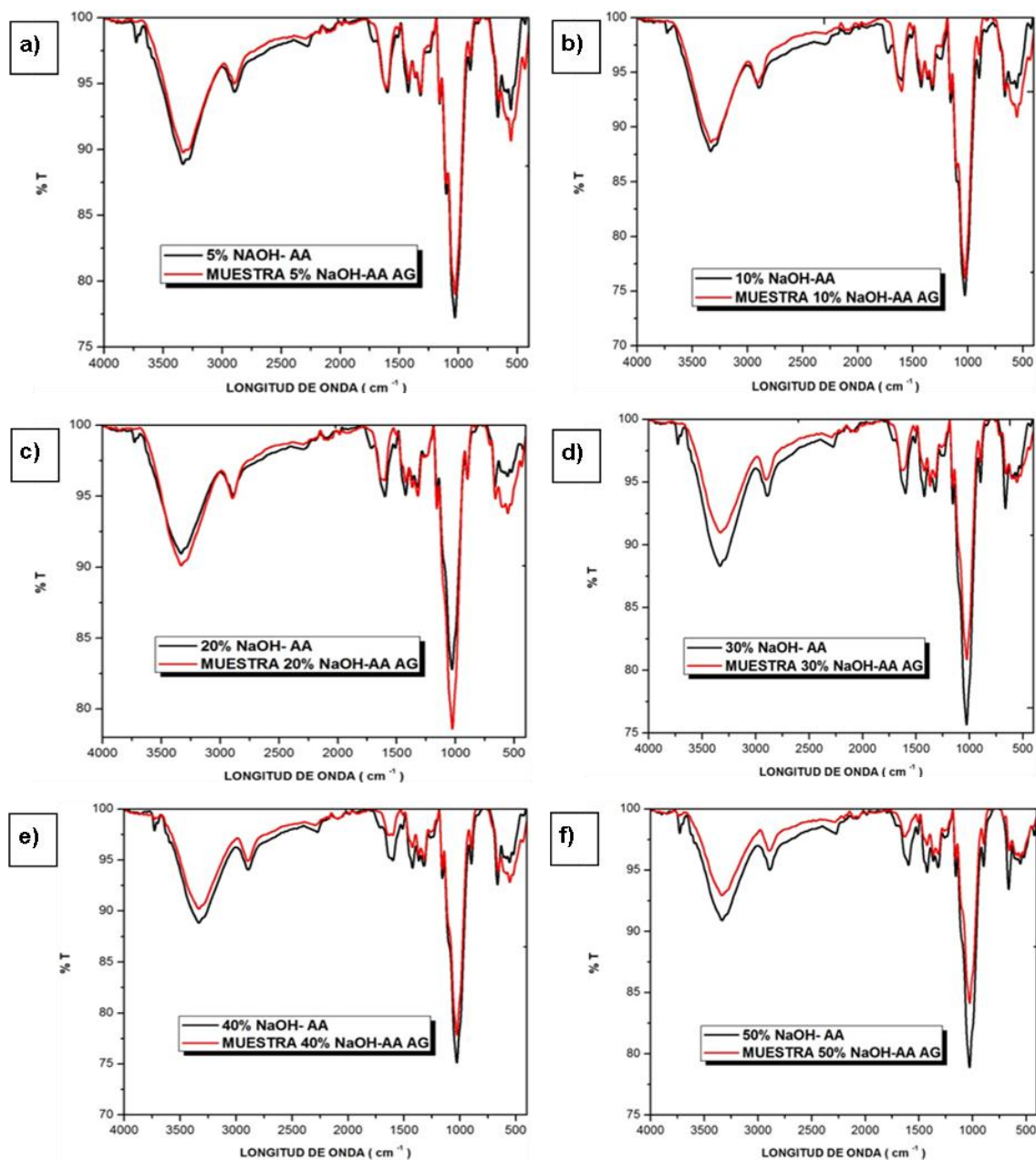
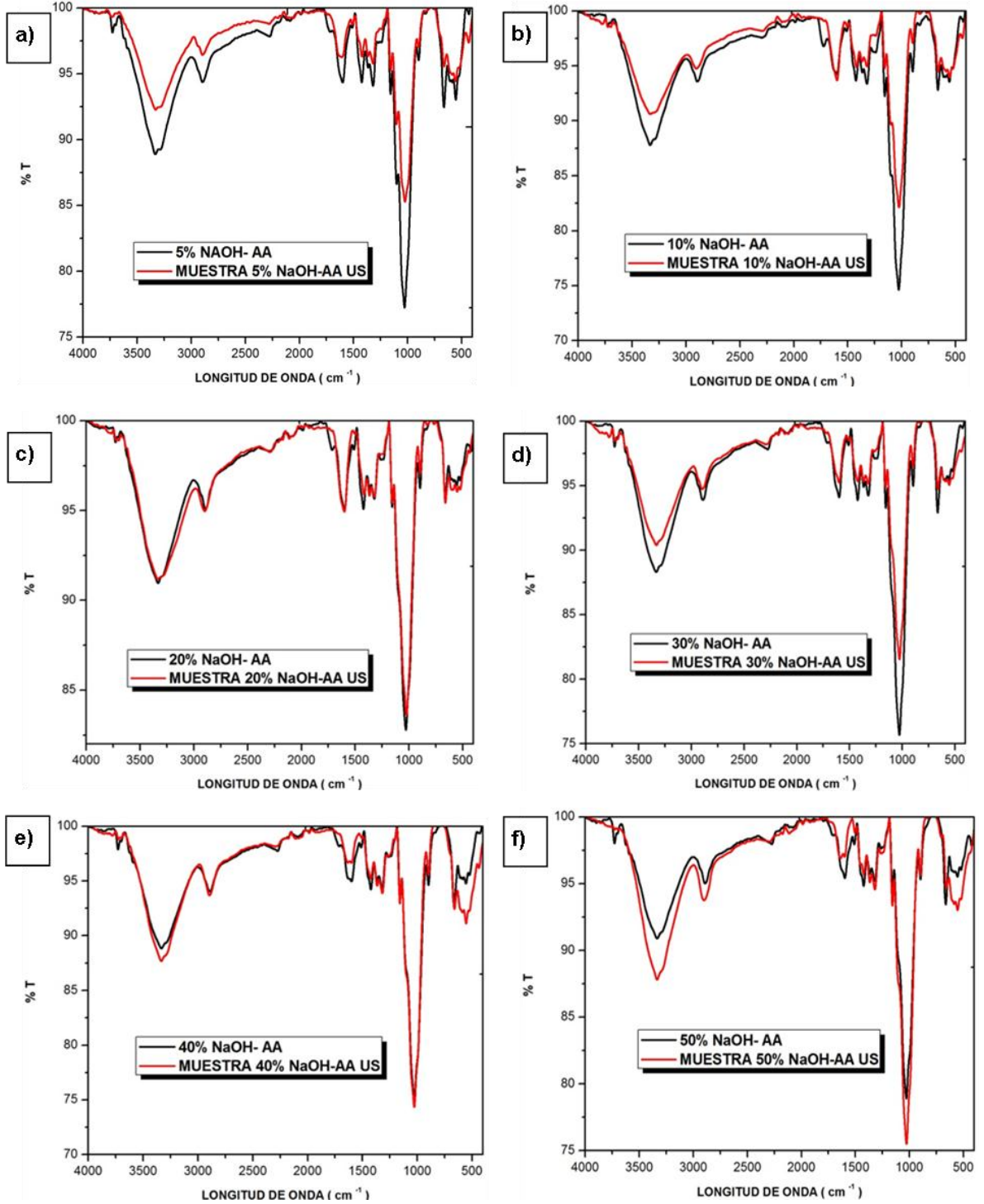


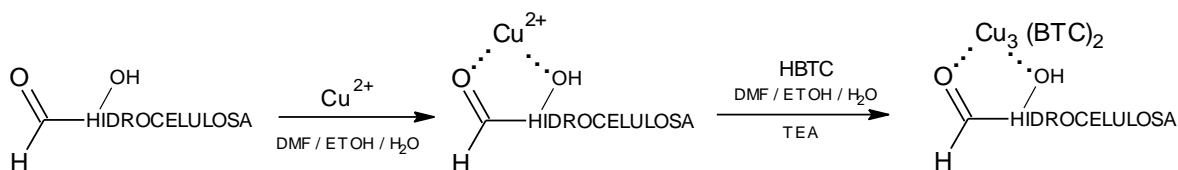
Figura 73. Espectros FTIR de los biocompuestos de MOF-199 obtenidos mediante ultrasonido sobre fibras de Figue sometidas a tratamiento alcalino-ácido.



En los espectros infrarrojos de las Figuras 72 y 73 se aprecian cambios en las intensidades de algunas bandas además de una diferencia significativa entre los espectros de las fibras de Fique usadas como soportes y sus biocompuestos de MOF-199. Esta diferencia principal está relacionada con la ausencia de la banda en 1735 cm^{-1} cuando tiene lugar la fijación del MOF-199 sobre las fibras (Biocompuesto).

De esta manera, la desaparición de esta banda permite proponer un posible mecanismo para la unión sustrato–MOF en estos biocompuestos. Considerando que la señal a 1735 cm^{-1} corresponde a la formación de grupos aldehído en la estructura fibra como producto del tratamiento alcalino-ácido, probablemente este grupo funcional actúa como centro de anclaje de los iones metálicos, permitiendo así la unión entre el sustrato celulósico y el MOF-199 sin llegar a formar enlace químico, como se muestra en la Figura 74.

Figura 74. Posible mecanismo de fijación del MOF-199 sobre fibras de Fique sometidas a tratamiento alcalino-ácido.

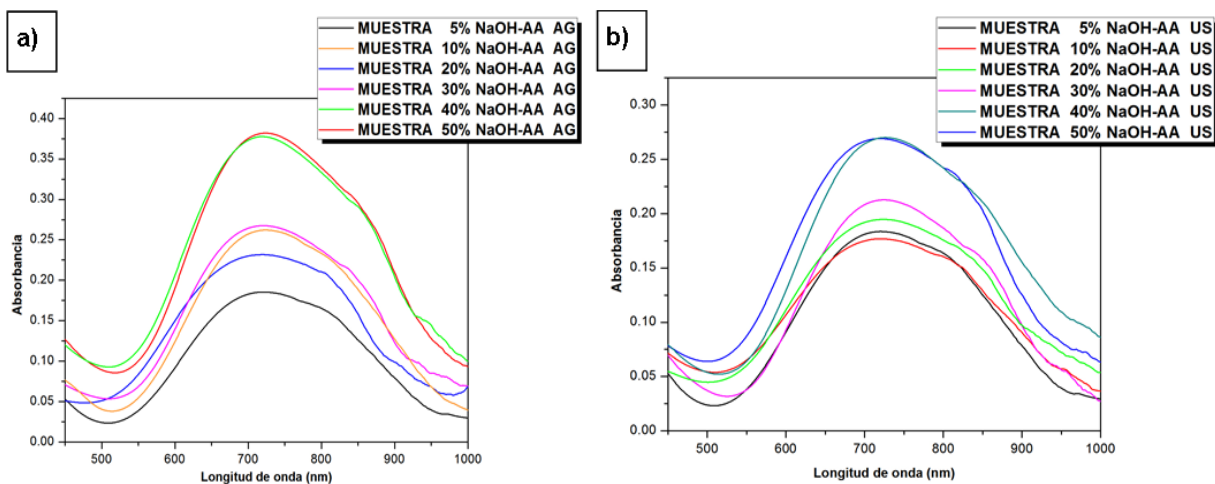


De esta manera la interacción electrostática entre el ion Cu^{2+} con el átomo de oxígeno del grupo carbonilo provoca posiblemente la desaparición de esta banda en los espectros de los biocompuestos al afectar su ambiente electroestático y por tanto sus modos vibracionales característicos.

Nuevamente se observa que independientemente del método de síntesis empleado para la fijación del MOF-199 (Agitación o ultrasonido), los biocompuestos de MOF-199 presentan comportamientos altamente similares en el infrarrojo para ambas metodologías.

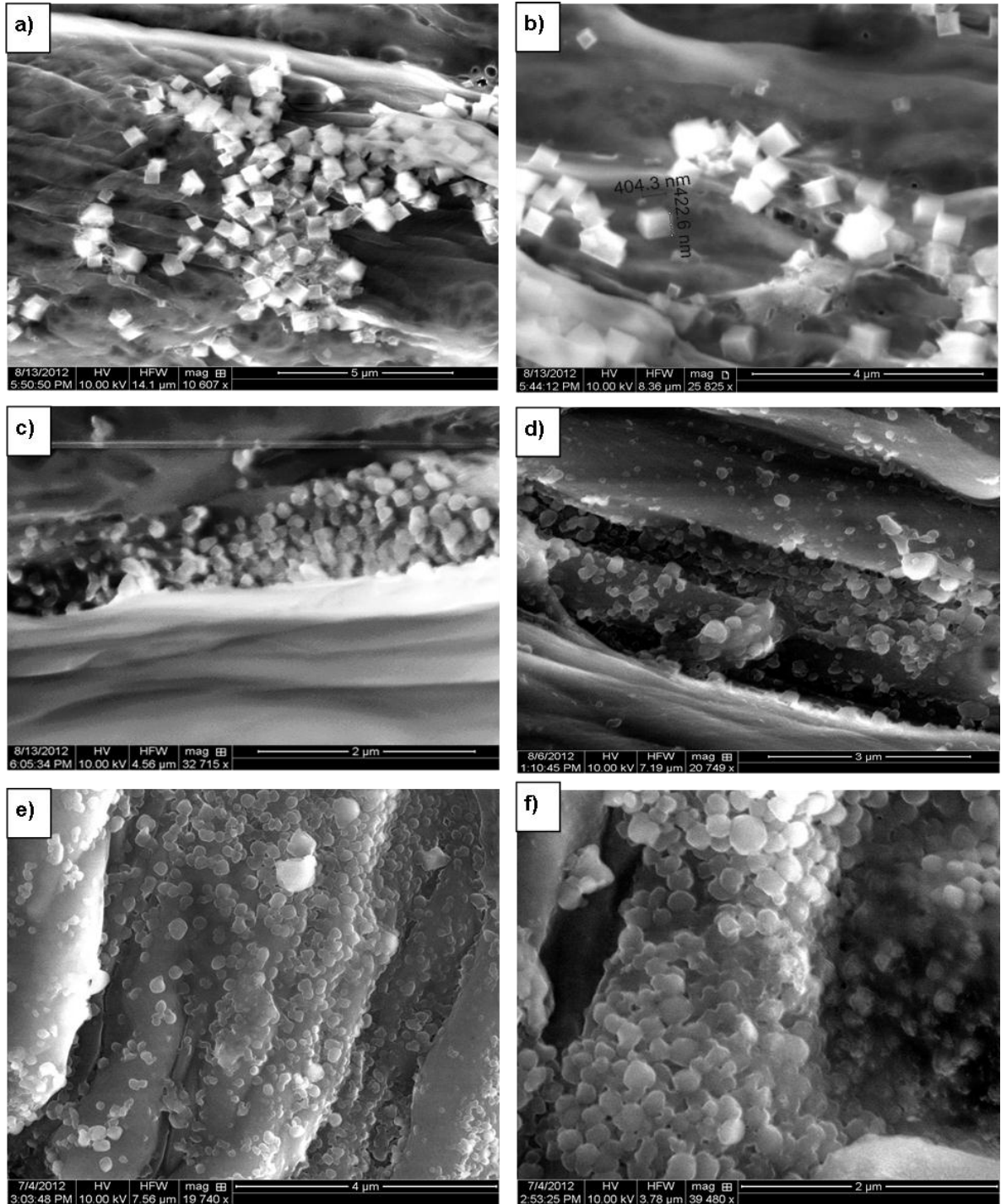
Los biocompósitos de MOF-199 obtenidos mediante agitación y ultrasonido fueron analizados mediante espectroscopia de reflectancia difusa UV-Vis tomando como muestra de referencia las fibras de Fique usadas como soportes. Para todas las muestras analizadas se observó una banda ancha a aproximadamente 720 nm tal como se muestra en las Figuras 75 a y b. Esta señal obtenida es característica del MOF-199 y por tanto confirma la presencia de este MOF en las fibras de Fique. Tal como se observó en los espectros de DRS UV-Vis de los biocompósitos de MOF-199 sintetizados sobre fibras de Fique sometidas sólo a tratamiento alcalino, para estos biocompósitos obtenidos con fibras sometidas a tratamiento alcalino-ácido, tampoco se aprecian diferencias significativas entre los espectros de las muestras obtenidas mediante agitación con los de las muestras sintetizadas por ultrasonido.

Figura 75. Espectros de reflectancia difusa UV-Vis de los biocompósitos sintetizados sobre fibras de Fique con tratamiento alcalino-ácido mediante: a) Agitación, b) Ultrasonido.



La Figura 76 muestra las micrografías de algunos de los biocompósitos de MOF-199 obtenidos mediante agitación y ultrasonido sobre fibras de Fique sometidas a tratamiento alcalino-ácido.

Figura 76. Imágenes SEM de los biocompuestos de MOF-199 obtenidos mediante agitación y ultrasonido sobre fibras de Figue tratadas sometidas a tratamiento alcalino-ácido.

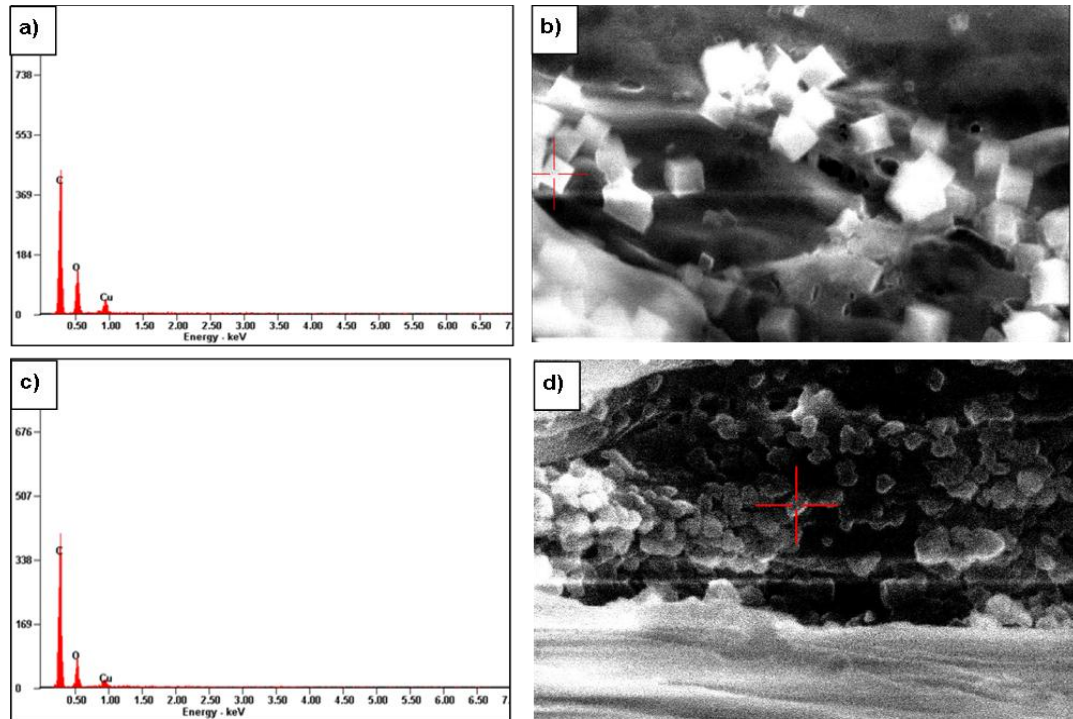


En las Figuras 76 *a* y *b* se observan los cristales de MOF-199 depositados mediante la síntesis por agitación sobre fibras de Fique sometidas a tratamiento alcalino-ácido con NaOH al 5%. En estas imágenes es posible apreciar claramente que los cristales de MOF-199 presentan formas cúbicas-octaédricas definidas con longitudes de arista entre 404 y 422 nm. La Figura 76 *c* corresponde a la imagen SEM del biocompósito obtenido por agitación sobre fibras de Fique tratadas con álcali (NaOH al 10%)-ácido. En esta micrografía se observan nuevamente cristales de MOF-199 con formas octaédricas y una distribución de tamaños uniforme. La Figura 76 *d* muestra cristales de MOF-199 depositados entre las microfibrillas y cavidades de la fibra para un biocompósito obtenido mediante ultrasonido sobre fibras con tratamiento alcalino-ácido al 5% de NaOH. Aunque estos cristales presentan una morfología menos definida en comparación con los cristales de MOF-199 de la imagen *c*, la distribución de los tamaños es uniforme. Finalmente, las Figuras 76 *e* y *f* corresponden a las micrografías de la muestra obtenida a través de la síntesis *in situ* por ultrasonido sobre fibras de Fique tratadas con NaOH al 50% y posteriormente con ácido acético. En estas imágenes se aprecia una alta deposición de cristales de MOF-199, los cuales no presentan estructuras octaédricas definidas pero sí una distribución de tamaños, a lo largo de la superficie celulósica, altamente uniforme. Asimismo, se observa que debido a la alta cantidad de cristales de MOF-199 depositados, se presentan zonas con aglomeraciones de los mismos que dan lugar a la formación de capas discontinuas de este MOF.

Nuevamente los análisis por espectroscopia de energía dispersiva de rayos X confirmaron la presencia de cobre, carbono y oxígeno en la composición elemental de los cristales de MOF-199 depositados mediante agitación y ultrasonido. La Figura 77 *a* muestra el espectro EDS obtenidos para la muestra obtenida en fibras tratadas con álcali (5% NaOH)-ácido por agitación y la Figura 77 *c* para el

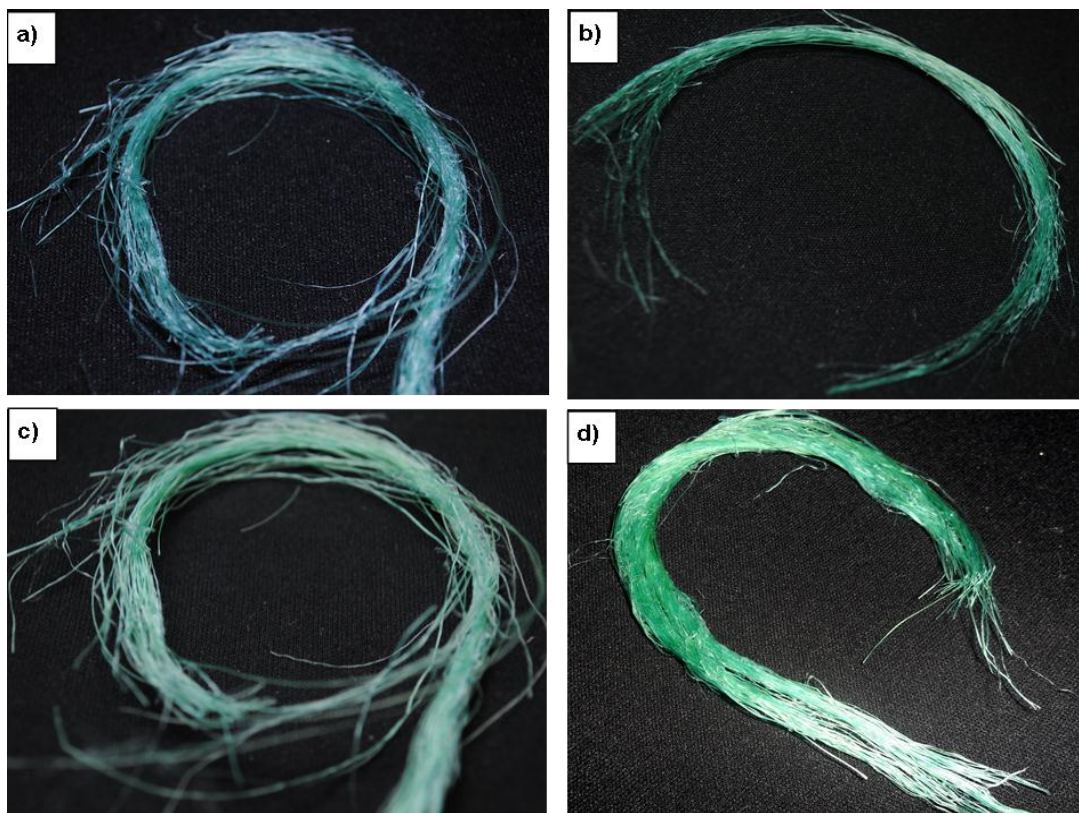
biocompósito de MOF-199 sobre fibras tratadas con 50% NaOH-ácido por ultrasonido.

Figura 77. Espectros EDS de biocompósitos de MOF-199 obtenidos por a) Agitación, c) Ultrasonido. b) y d) Imágenes SEM de los cristales de MOF-199 en los que se tomaron los espectros EDS.



5.4.3.2 Síntesis *In Situ* Del MOF-199 Sobre Fibras De Fique sometidas al proceso de carboximetilación. En la Figura 78 se observan las muestras obtenidas tras la síntesis *in situ* del MOF-199 sobre las fibras de Fique sometidas al tratamiento carboximetilación. Los biocompósitos de MOF-199 obtenidos con estas fibras presentan una coloración azul turquesa (propia de los cristales de MOF-199) más intensa y uniforme que la obtenida para las muestras anteriormente sintetizadas usando como soporte fibras de Fique limpias y fibras sometidas a tratamiento tanto alcalino como alcalino-ácido.

Figura 78. Biocompósitos de MOF-199 obtenidos tras la síntesis *in situ* sobre fibras de Fique sometidas al proceso de carboximetilación: a) y b) Biocompósitos obtenidos por el método de agitación mecánica. c) y d) Biocompósitos de MOF-199 obtenidos por el método de ultrasonido

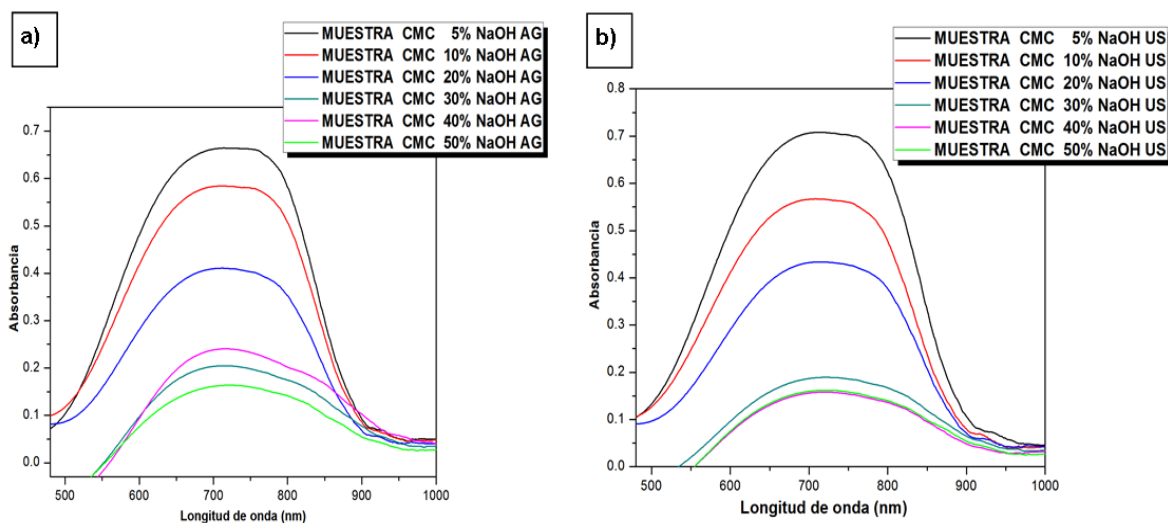


Fuente: Autor.

Los análisis por reflectancia difusa UV-Vis realizados a los biocompósitos obtenidos por agitación y ultrasonido sobre fibras de Fique sometidas al proceso de carboximetilación se muestran en las Figuras 79 a y b. Para todos los espectros se observa una banda ancha a aproximadamente 720 nm, lo cual confirma la presencia del MOF-199 sobre las fibras de Fique. Para estas muestras se observa que a medida que las fibras son expuestas a un tratamiento de basificación más intenso durante el proceso de carboximetilación, la absorbancia de la señal a ~720 nm decrece progresivamente. De esta manera, los

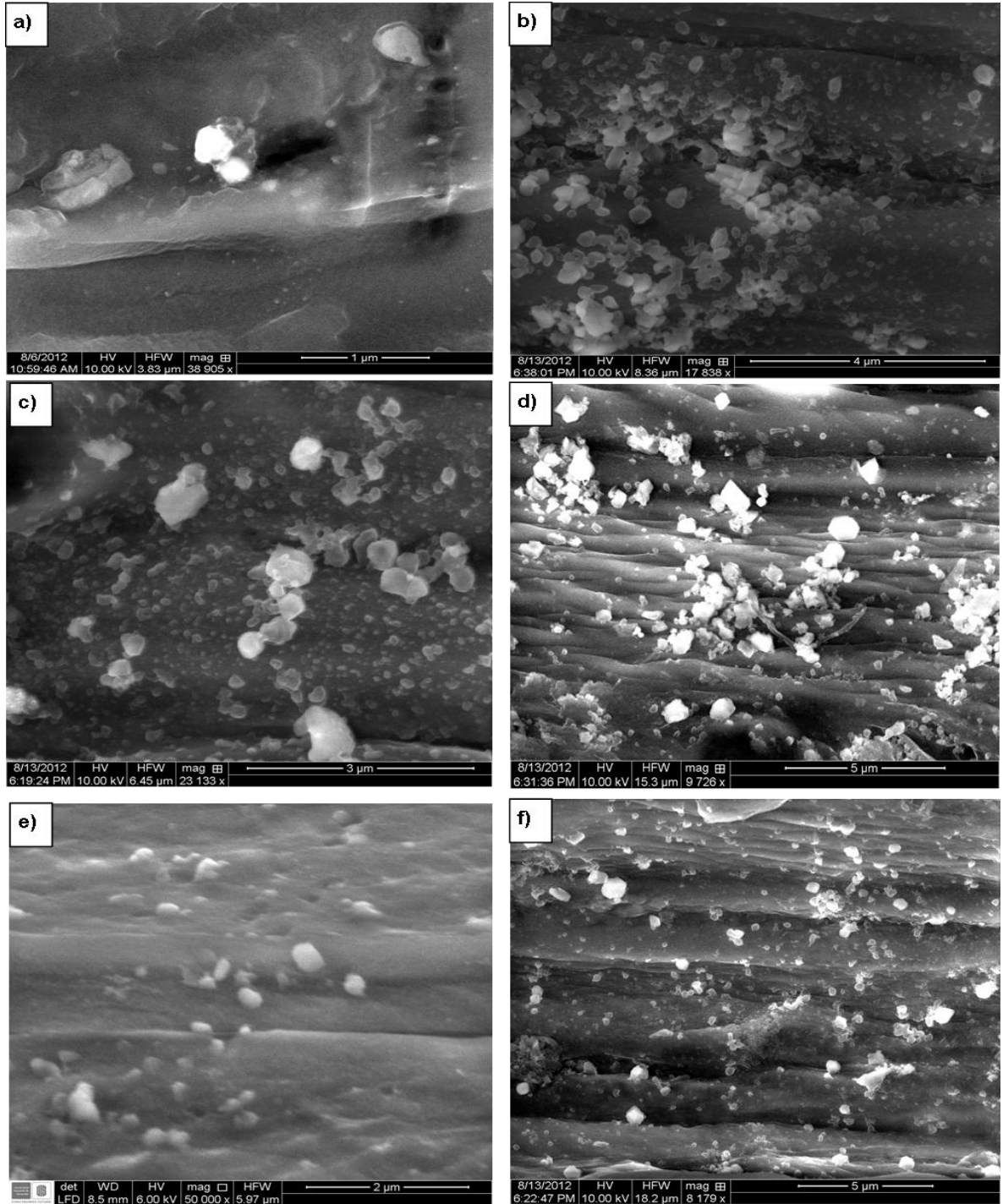
biocompuestos de MOF-199 obtenidos sobre fibras tratadas con NaOH al 5% presentan la señal de mayor absorbancia para las dos metodologías (Agitación y ultrasonido), lo cual puede estar igualmente relacionado con una mayor deposición de MOF-199 sobre la superficie celulósica.

Figura 79. Espectros de reflectancia difusa UV-Vis de los biocompuestos sintetizados sobre fibras de Fique carboximetiladas: a) Agitación, b) Ultrasonido.



La Figura 80 muestra las micrografías obtenidas para algunos de los biocompuestos de MOF-199 sintetizados mediante agitación y ultrasonido sobre fibras de Fique carboximetiladas a diferentes concentraciones de NaOH. La Figura 80 a corresponde a la imagen SEM del biocompuesto obtenido por agitación sobre fibras tratadas con el proceso de carboximetilación a una concentración de NaOH del 5%. En la micrografía se aprecia que no hay deposición de cristales discretos de MOF-199, ya que se observa una especie de capa que recubre la superficie de la fibra. De esta manera, se sugiere que para esta muestra la deposición del MOF-199 se dio en forma de un recubrimiento continuo no cristalino, responsable de la intensa coloración azul turquesa que presenta el biocompuesto obtenido.

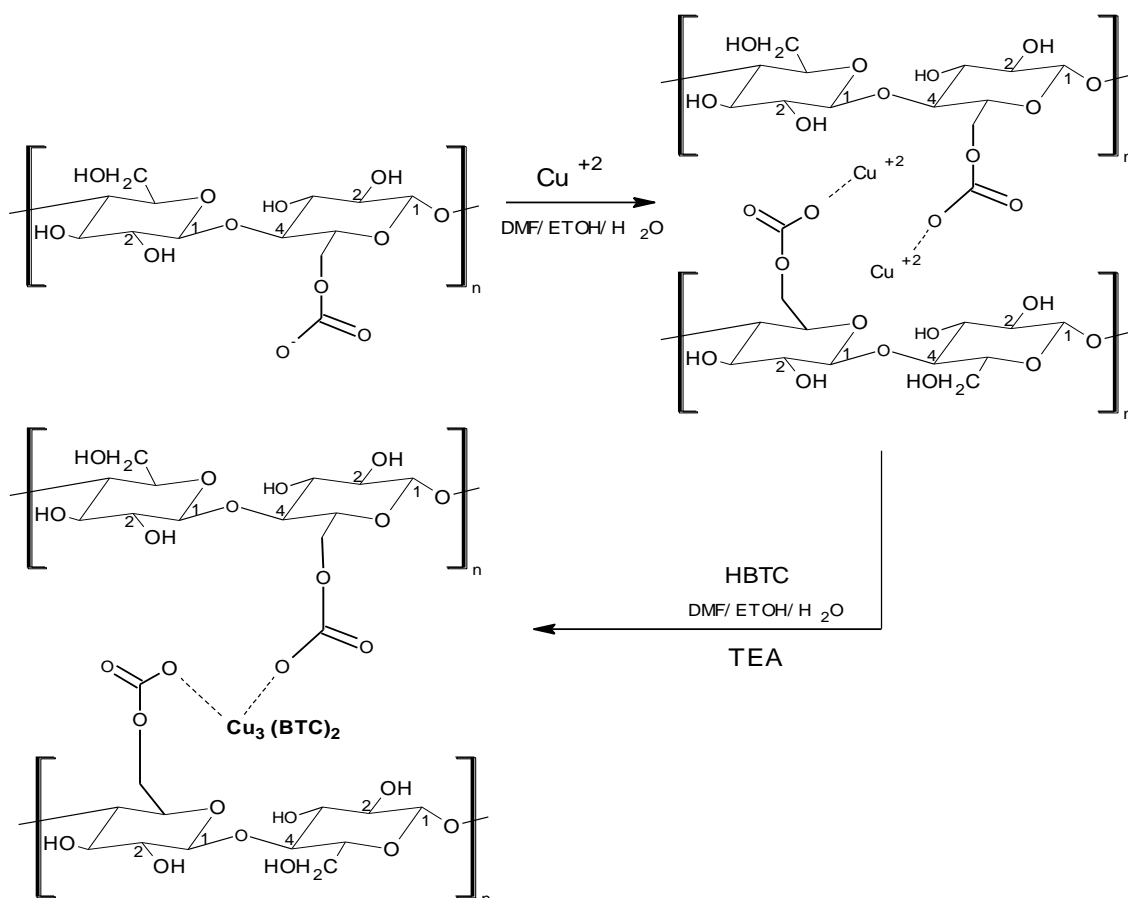
Figura 80. Imágenes SEM de los biocompuestos de MOF-199 obtenidos mediante agitación y ultrasonido sobre fibras de Figue sometidas al proceso de carboximetilación.



La Figura 80 *b* corresponde al biocompósito obtenido por agitación sobre fibras carboximetiladas al 20% de NaOH. Para esta muestra se observa la aglomeración de los cristales de MOF-199 depositados sobre las cavidades de la fibra de Fique. Asimismo se aprecia que los cristales obtenidos presentan una estructura irregular y una distribución de tamaños no tan uniforme. Por otro lado, las Figuras 80 *c* y *d* corresponden a los biocompósitos obtenidos sobre fibras de fique carboximetiladas al 30% de NaOH por ultrasonido y agitación respectivamente. Para ambas micrografías se observa una mayor dispersión de los MOF-199 depositados, los cuales presentan formas menos irregulares y más definidas. Sin embargo, la distribución de tamaños de los cristales de MOF-199 fijados aun es amplia. Finalmente, las Figuras 80 *e* y *f* corresponden a las micrografías de los biocompósitos sintetizados usando como soportes fibras de Fique carboximetiladas al 50% de NaOH por ultrasonido y agitación respectivamente. En ambas imágenes SEM se observa que los cristales de MOF-199 se hallan ampliamente dispersos a lo largo de la superficie celulósica. Adicionalmente, se puede apreciar que estos cristales de MOF-199 presentan formas cúbicas-octaédricas más definidas con relación a las imágenes previamente analizadas.

De esta manera, con base en los anteriores resultados que confirman la fijación del MOF-199 sobre las diferentes fibras de Fique sometidas al proceso de carboximetilación, se propone en la Figura 81 un posible mecanismo para la fijación del MOF-199 y por ende para la obtención de los biocompósitos.

Figura 81. Mecanismo para la fijación del MOF-199 sobre las fibras de Figue carboximetiladas.



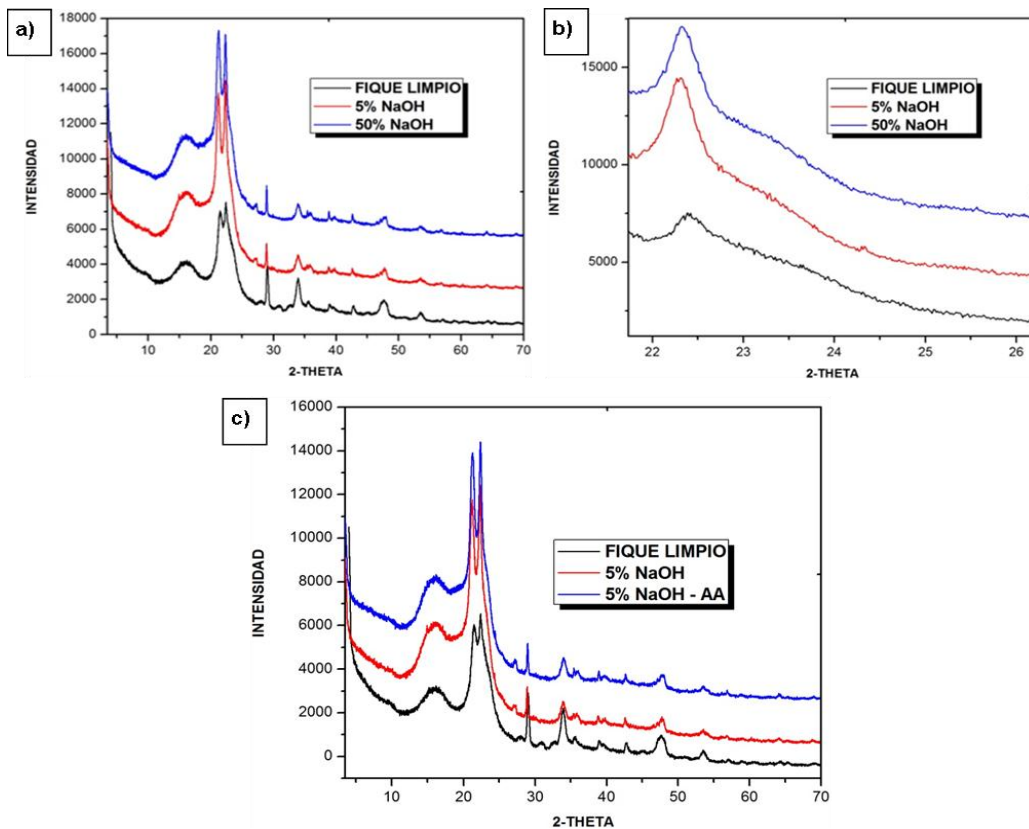
Con base en la Figura 81 es posible establecer que los sustratos celulósicos carboxilados al estar provistos de grupos carboxilo desprotonados permiten la estabilización e impregnación de los iones Cu^{2+} cuando las fibras son inmersas en la solución de acetato de cobre como paso inicial del proceso de síntesis. De esta manera, una cantidad significativa de iones Cu^{2+} son incorporados a las fibras de Figue probablemente mediante interacciones electrostáticas, ya que los átomos de oxígeno del grupo polar carboxílico unido a la fibra son ricos en electrones e interactúan fácilmente con cationes de metales de transición electropositivos como el Cu^{2+} [68]. Por consiguiente la adición posterior de la solución del ligando HBTC y de la base (triethylamina) permite el inicio de la formación y ensamblaje del MOF-

199 sobre las fibras de Fique mediante enlaces de coordinación entre el grupo COO^- de la superficie de las fibras y los iones Cu^{2+} [68].

5.5 CARACTERIZACIÓN DE LOS BIOCÓMPÓSITOS DE MOF-199 MEDIANTE DIFRACCIÓN DE RAYOS X.

Las Figuras 82 a y b muestran los difractogramas obtenidos para las fibras de Fique antes y después del tratamiento alcalino. Como se puede observar en estos patrones de difracción, la fibra de Fique presenta una banda característica a aproximadamente un valor de 2θ de 22.3° , el cual corresponde a la celulosa cristalina tipo I [12,13].

Figura 82. Difractogramas de las fibras de Fique antes y después: a) y b) Del tratamiento alcalino, c) Del tratamiento alcalino-ácido.

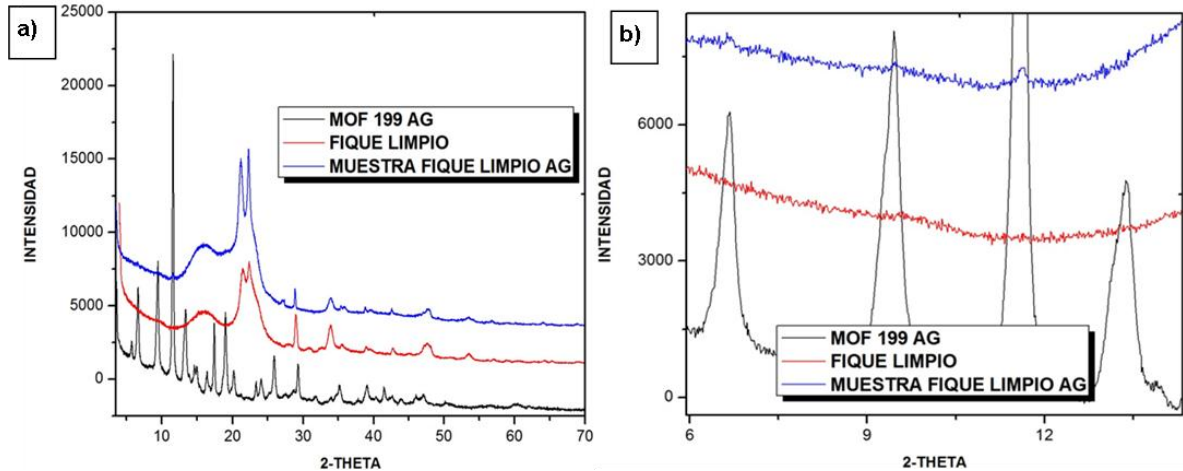


Los difractogramas obtenidos para las fibras de Fique tratadas confirman que el tratamiento alcalino permite la remoción parcial de los compuestos no celulósicos amorfos presentes en la fibra, lo cual se ve reflejado en la obtención de picos más agudos y definidos para los patrones de difracción de las fibras tratadas. De esta manera, el tratamiento alcalino permite aumentar la concentración y exposición de la celulosa de la fibra, aumentando su cristalinidad. Por último, la Figura 82 c muestra la comparación adicional entre el patrón de difracción de las fibras de Fique sometidas sólo a tratamiento alcalino (al 5% de NaOH) con las fibras sometidas a tratamiento alcalino-ácido. Como se aprecia en dicho difractograma, no se observan diferencias significativas entre los patrones de difracción, lo cual sugiere que el posterior tratamiento ácido de la fibra no afecta considerablemente la cristalinidad de la misma.

Los análisis por difracción de rayos X de los biocompósitos obtenidos mediante agitación y ultrasonido usando como soportes los diferentes tipos de fibras de Fique, constituyen una evidencia adicional de la presencia del MOF-199 en la fibra.

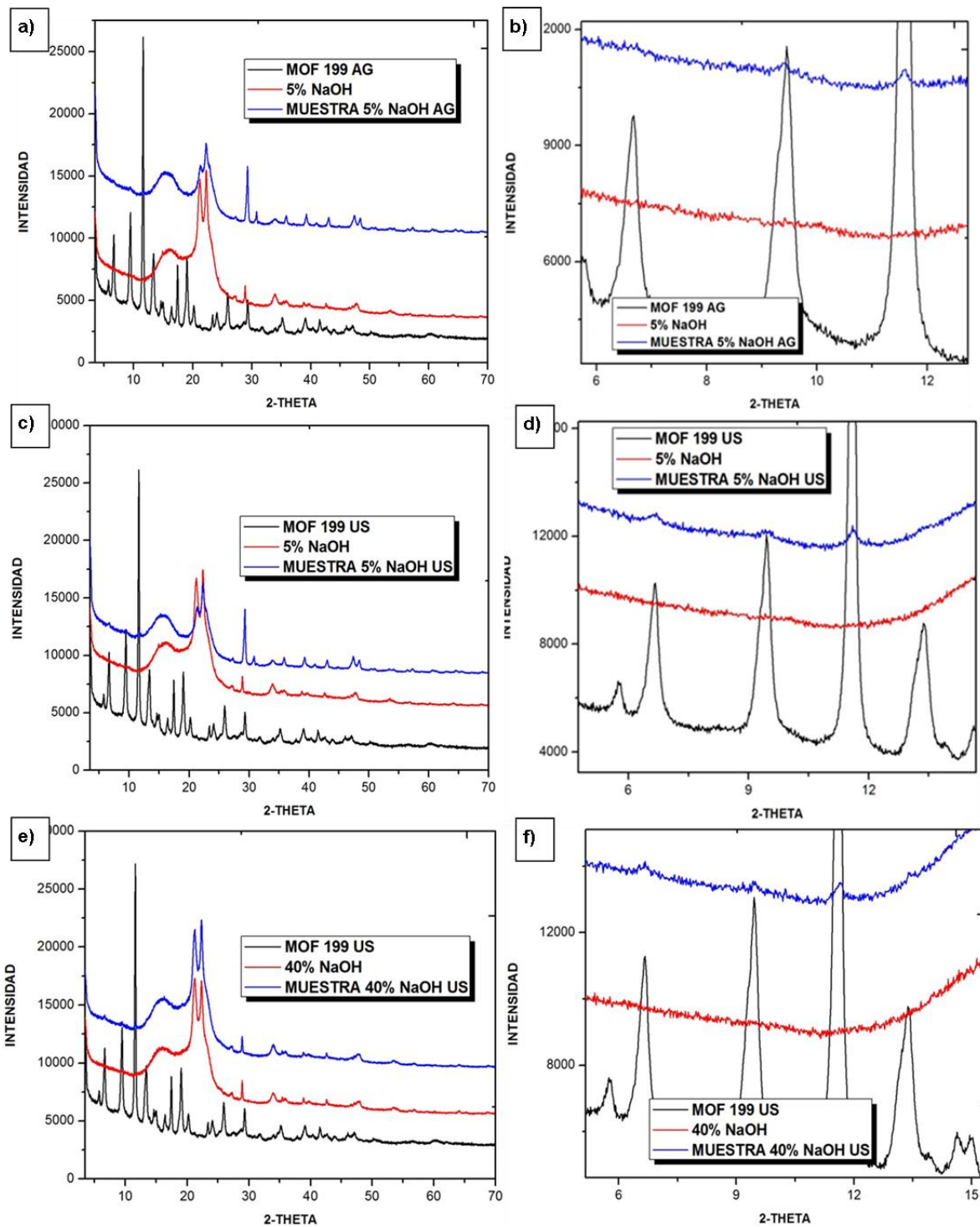
En la Figura 83 a se observa el difractograma del biocompósito sintetizado usando fibras de Fique limpias. En este espectro se observan claramente a valores bajos de 2θ (entre 6° - 13°) algunos de los picos característicos más intensos del MOF-199, que no son cubiertos por las señales amplias e intensas de la celulosa. La Figura 83 b corresponde a una ampliación del difractograma de la imagen a que muestra más claramente la aparición de las señales propias del MOF-199 en el patrón de difracción del biocompósito.

Figura 83. a) Patrón de difracción del biocompuesto sintetizado mediante agitación sobre fibras de Fique limpias comparado con los patrones de difracción del MOF-199 AG y de las fibras de Fique, b) Ampliación de la imagen a.



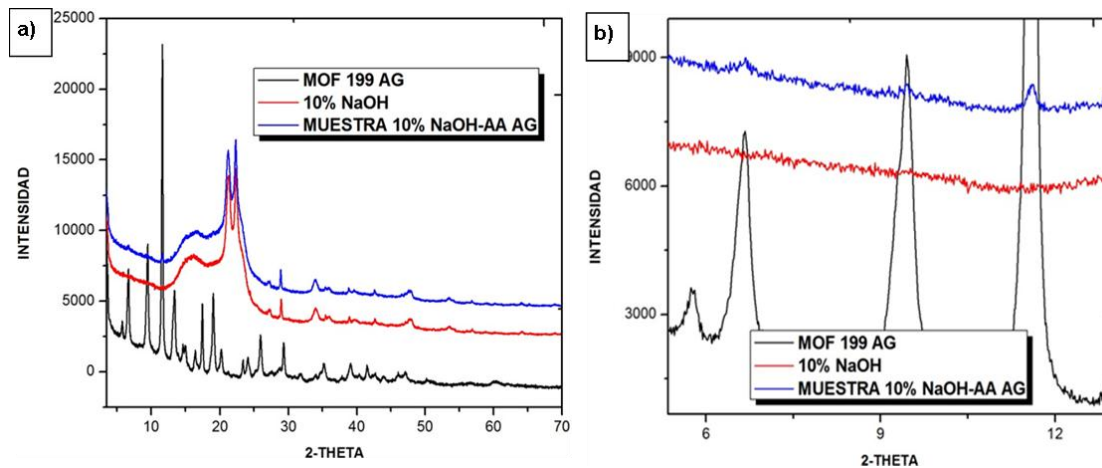
La Figura 84 muestra los difractogramas obtenidos para diferentes biocompuestos obtenidos mediante agitación y ultrasonido sobre fibras de Fique sometidas a tratamiento alcalino. En la Figura 84 a se observa que en el patrón de difracción de la muestra obtenida por agitación sobre fibras tratadas con NaOH al 5%, se presentan unas señales de baja intensidad a valores bajos de 2θ . En la Figura 84 b se aprecia más claramente que dichas señales se superponen con los picos más intensos del patrón de difracción del MOF-199. Este mismo comportamiento se presenta para la muestra obtenida mediante ultrasonido usando como sustrato fibras de Fique tratadas con NaOH al 5% (Figura 84 c). La Figura 84 d corresponde a una ampliación de la imagen c en donde se observa más claramente la superposición de algunas de las señales del patrón de difracción del MOF-199 con las bandas que presenta el patrón del biocompuesto para los mismos valores de 2θ . Finalmente las Figuras 84 e y f corresponden al patrón de difracción de una muestra obtenida por ultrasonido sobre fibras de Fique tratadas al 40% de NaOH. Nuevamente se observa en el difractograma del biocompuesto la aparición de los picos característicos del MOF-199 a bajos valores de 2θ que confirman la presencia del MOF en la fibra.

Figura 84. Patrón de difracción del MOF-199 comparado con el difractograma del biocompósito obtenido por: a) Agitación, c) y e) Ultrasonido. Las imágenes b, d y f son ampliaciones de los respectivos difractogramas de la izquierda.



La Figura 85 muestra el patrón de difracción para el biocompósito de MOF-199 obtenido mediante agitación sobre fibras de Fique tratadas con ácido después de su tratamiento alcalino con NaOH al 10%. Tal como se observó en las muestras obtenidas sobre fibras de Fique limpias y fibras sometidas sólo a tratamiento alcalino, en el difractograma de este biocompósito también se aprecian las señales a valores bajos de 2θ que son características del MOF-199 y que confirman por tanto su presencia en la fibra.

Figura 85. a) Patrón de difracción del MOF-199 comparado con el difractograma del biocompósito obtenido por agitación sobre fibras sometidas a tratamiento alcalino (al 10% NaOH)-ácido, b) Ampliación de la imagen a.

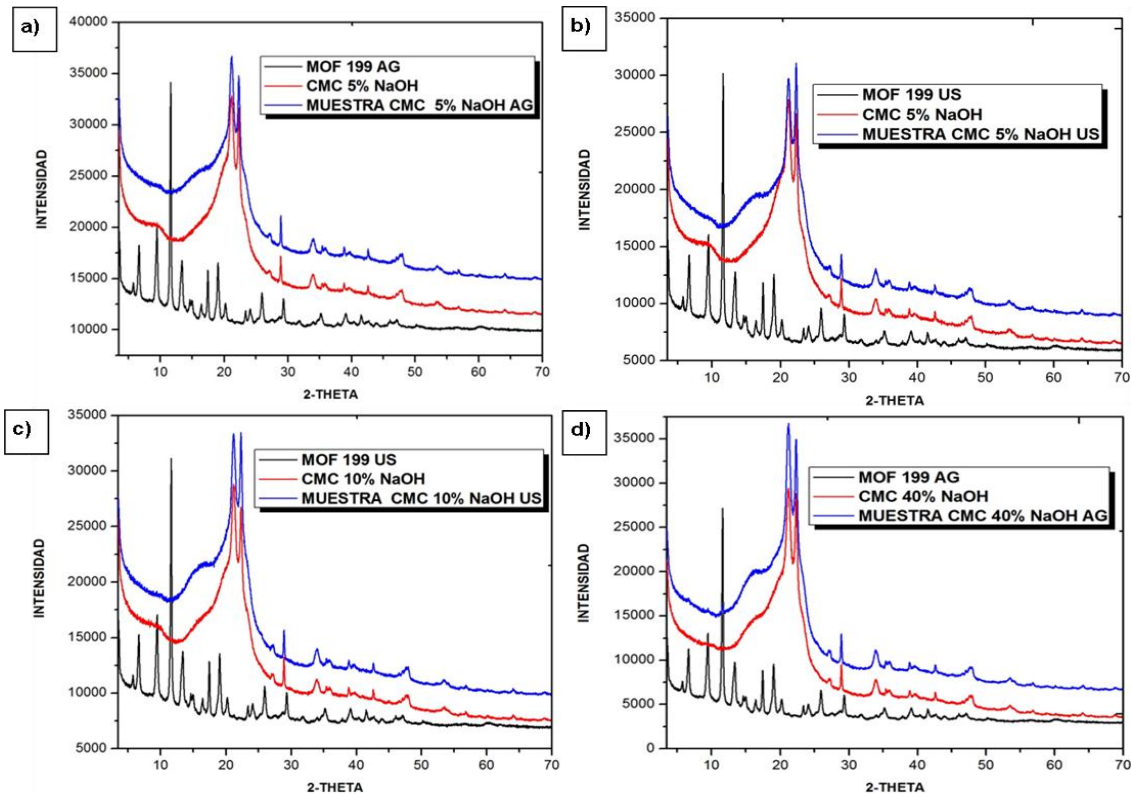


La Figura 86 muestra los patrones de difracción obtenidos para los biocompósitos de MOF-199 sintetizados sobre fibras de Fique sometidas al proceso de carboximetilación. En las Figuras 86 a y b se observan los difractogramas para las muestras sintetizadas sobre fibras de Fique tratadas con NaOH al 5% durante el proceso de carboximetilación mediante agitación y ultrasonido respectivamente, mientras que la Figura 86 c corresponde al patrón de difracción del biocompósito obtenido por ultrasonido sobre fibras de Fique carboximetiladas al 10% de NaOH. Es posible apreciar que en los difractogramas de los tres biocompósitos anteriormente mencionados no se observan las señales características del MOF-

199 a valores bajos de 2θ . Asimismo, tampoco se observa la aparición de señales adicionales, que puedan sugerir la presencia de otros componentes.

Para el biocompósito de MOF-199 obtenido mediante agitación sobre fibras de Fique carboxiladas al 40% de NaOH, es posible observar que el patrón de difracción (Figura 86 d) presenta las señales características del MOF-199 a valores de 2θ inferiores a 13° , lo cual confirma la deposición del MOF-199 sobre las fibras usadas como soporte durante la síntesis.

Figura 86. Patrón de difracción del MOF-199 comparado con el difractograma de diferentes biocompósitos obtenidos por agitación y ultrasonido sobre fibras de Fique sometidas al proceso de carboximetilación.



De esta manera, la ausencia de las señales características del MOF-199 en los patrones de difracción de los biocompósitos sintetizados sobre las fibras de Fique que fueron tratadas con bajas concentraciones de NaOH (5-10%) durante el

proceso de carboximetilación, sugiere que para estas muestras la fijación del MOF-199 probablemente no se dio mediante cristales discretos sino a través de la deposición de una capa continua de MOF-199 sin orientación preferencial. De esta manera, es posible que la capa de MOF-199 formada sobre las fibras presente pobres propiedades de difracción por lo cual no fue posible su identificación mediante análisis de rayos X.

Estos resultados están en concordancia con la imagen SEM obtenida para uno de los biocompósitos sintetizados sobre fibras carboxiladas al 5% de NaOH (Ver Figura 80 a) en donde se observa que la deposición del MOF-199 se dio en forma de una capa continua que recubría la superficie celulósica. Adicionalmente, los análisis por reflectancia difusa confirman una alta deposición de material de MOF-199 sobre estas fibras (Ver Figura 79).

De esta manera, con base en los resultados obtenidos por espectroscopia de reflectancia difusa, SEM y difracción de rayos X, es posible considerar que para los biocompósitos obtenidos sobre fibras de Fique tratadas con bajas concentraciones de NaOH durante el proceso de carboximetilación, la deposición de los MOF-199 se da probablemente en forma de capas continuas y de baja cristalinidad que proporcionan la uniforme e intensa coloración azul turquesa a las fibras obtenidas tras la síntesis *in situ*. De este modo, a medida que aumenta la concentración de NaOH durante el tratamiento de las fibras en el proceso de carboximetilación, se favorece la deposición de los MOF-199 en formas de estructuras cristalinas discretas sobre estas fibras, tal como se observa en las micrografías obtenidas para los biocompósitos sintetizados sobre fibras carboximetiladas con NaOH al 20, 30 y 50% (Ver Figuras 80 c, d, e y f). Es importante aclarar que es comportamiento se presenta tanto para los biocompósitos obtenidos mediante agitación como para los sintetizados por ultrasonido.

5.6 CARACTERIZACIÓN DEL POLVO DE MOF-199 OBTENIDO DE LA SÍNTESIS IN SITU SOBRE FIBRAS DE FIQUE.

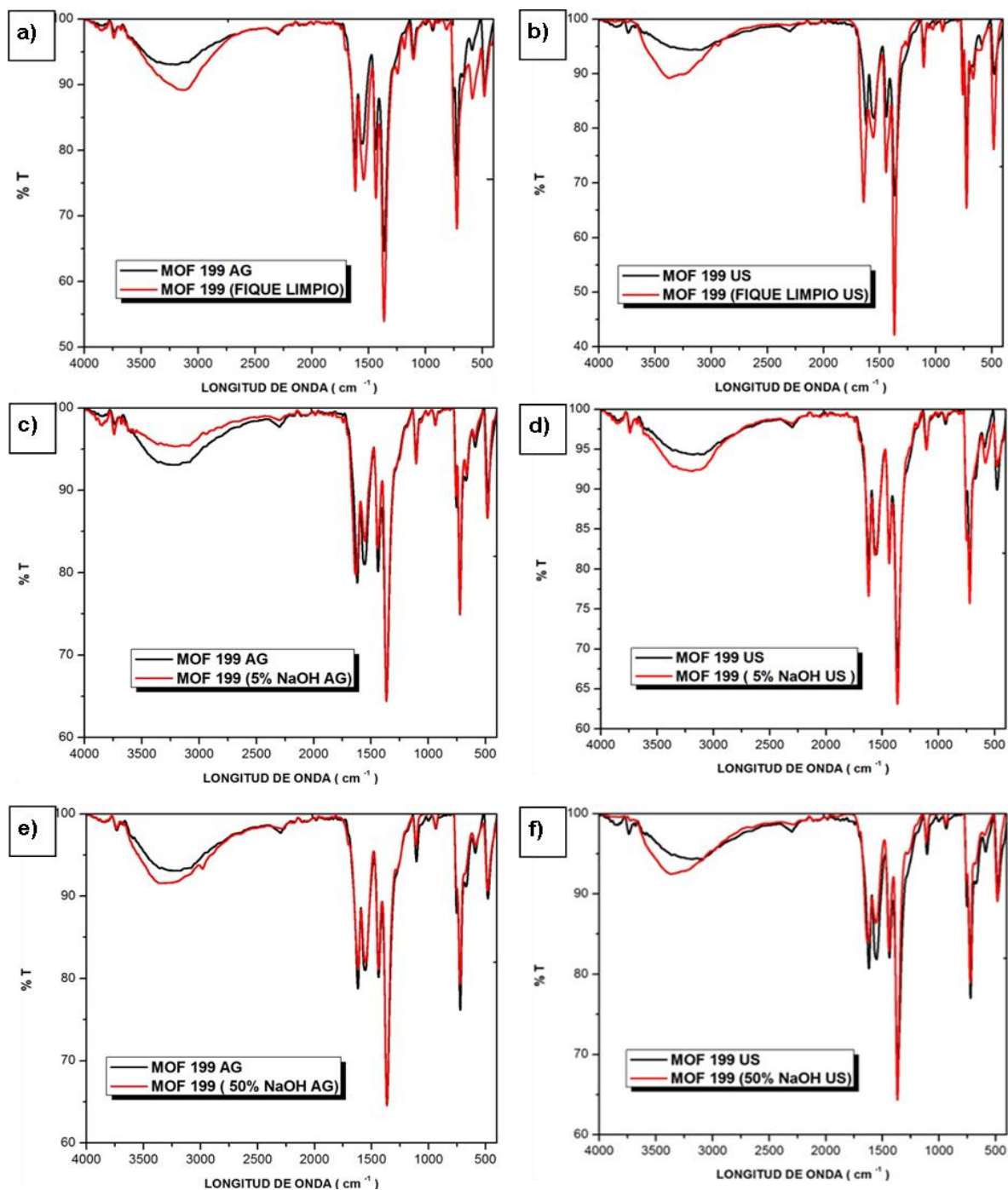
Para todas las metodologías empleadas en la síntesis *in situ* del MOF-199 sobre las fibras de Fique, la solución resultante tras el proceso de síntesis fue reservada y tratada para permitir la obtención del polvo de MOF-199 formado en solución. De esta manera, se llevó a cabo la caracterización de dichos polvos de MOF-199 que fueron formados en los vasos de reacción durante la síntesis *in situ*, con el objetivo de evaluar si la presencia de la fibra de Fique afecta el proceso de formación y ensamble de la estructura del MOF-199.

En la Figura 87 se encuentran los espectros infrarrojos de los polvos de MOF-199 extraídos de la síntesis de los biocompósitos obtenidos mediante agitación sobre fibras de Fique limpias (Figura 87 a) y fibras sometidas a tratamiento alcalino al 5% de NaOH (Figura 87 c) y 50% de NaOH (Figura 87 e). Asimismo, se muestran los espectros infrarrojos de los biocompósitos obtenidos por ultrasonido sobre este mismo tipo de fibras de Fique en las Figuras 87 b, d y f respectivamente.

Para todos los casos, se observa que el espectro infrarrojo del MOF-199 recuperado de la solución tras la síntesis sobre las fibras, coincide completamente con todas las bandas del espectro infrarrojo del MOF-199 que se sintetizó inicialmente sin la presencia de la fibra en el medio de reacción. Este comportamiento se presenta tanto para los MOF-199 obtenidos por agitación como para los sintetizados mediante ultrasonido. Por tanto, con base en estos resultados es posible establecer que la presencia de la fibra en el medio de reacción no altera la formación de la estructura del MOF-199.

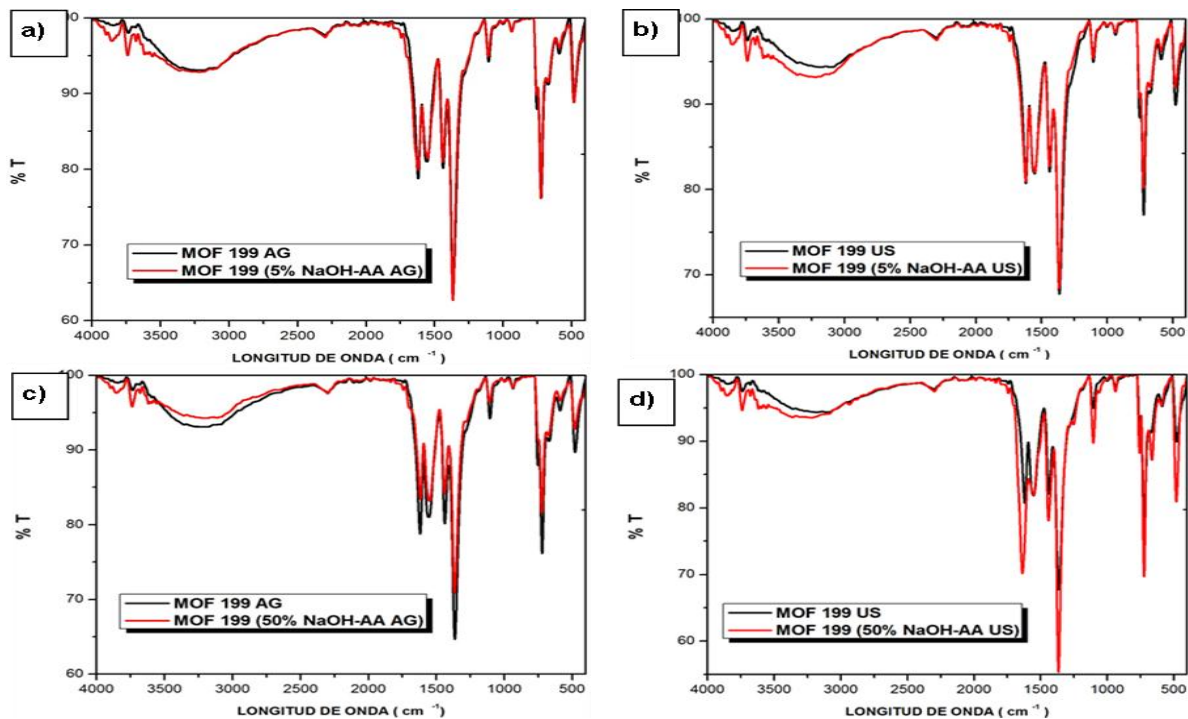
Dado el amplio número de muestras sintetizadas y con el fin de abreviar los resultados, en la Figura 87 sólo se muestran los espectros infrarrojos de los polvos de MOF-199 obtenidos tras la síntesis *in situ* sobre las fibras de Fique sometidas a tratamiento alcalino con la menor (5%) y mayor (50%) concentración de NaOH.

Figura 87. Espectros infrarrojos de los polvos de MOF-199 extraídos de las soluciones resultantes tras la síntesis *in situ* por agitación y ultrasonido sobre diferentes tipos de fibras de Figue comparados con los espectros IR de los MOF-199 sintetizados sin la presencia de la fibra en la solución.



El mismo análisis se llevó a cabo sobre los polvos de MOF-199 extraídos de las soluciones resultantes tras la síntesis *in situ* mediante agitación y ultrasonido sobre fibras de Fique sometidas inicialmente a tratamiento alcalino con concentraciones de NaOH del 5% (Figuras 88 a y b) y 50% (Figuras 88 c y d) y posteriormente tratadas con ácido acético. En todos los casos se observa nuevamente que para las dos metodologías empleadas (Agitación y ultrasonido) el espectro infrarrojo del MOF-199 sintetizado sin la presencia de la fibra en el medio de reacción coincide completamente con las bandas presentadas por el MOF-199 extraído de las soluciones resultantes. Es importante considerar que las pequeñas diferencias observadas en los espectros infrarrojos en la banda a 3325 cm^{-1} pueden atribuirse a las diferencias de humedad entre las muestras de MOF-199 analizadas.

Figura 88. Espectros IR de los polvos de MOF-199 extraídos de las soluciones resultantes tras la síntesis *in situ* por agitación y ultrasonido sobre fibras de Fique sometidas a tratamiento alcalino-ácido comparados con los espectros IR de los MOF-199 sintetizados sin la presencia de la fibra en la solución.



6 CONCLUSIONES

Las fibras de Fique actúan como soportes efectivos para la síntesis *in situ* de cristales de MOF-199, ya que la amplia y heterogénea superficie de estas fibras ofrece un alto contenido de átomos de oxígeno que permiten la estabilización y fijación de las estructuras de los MOFs.

El MOF-199 fue sintetizado en solución tanto por agitación como por ultrasonido sin presentarse diferencias significativas en los productos obtenidos.

El tratamiento alcalino de las fibras de Fique permitió la remoción parcial de los componentes amorfos de la fibra, tales como la lignina, hemicelulosa y pectina, permitiendo así una mayor exposición de la celulosa de las fibras.

La producción de sustratos celulósicos carboximetilados fue posible mediante la modificación química realizada sobre la celulosa de las fibras de Fique mediante tratamiento con hidróxido de sodio y cloroacetato de sodio.

Al aumentar la concentración del hidróxido de sodio usado en el tratamiento alcalino se incrementa el grado de sustitución de la celulosa alcalina, lo cual genera un mayor número de iones Cu^{2+} fijados electrostáticamente sobre la fibra, permitiendo así una mayor fijación de cristales de MOF-199.

El uso de diferentes técnicas de análisis instrumental (Espectroscopia UV-Vis de reflectancia difusa, espectroscopia infrarroja con transformada de Fourier, microscopia de barrido de electrones y difracción de rayos X) permitió comprobar la deposición de los cristales de MOF-199 sobre las fibras de Fique.

Según los resultados obtenidos mediante las técnicas de análisis usadas es de vital importancia esclarecer que la formación del MOF 199 tanto en solución como *in situ* se realiza de manera aleatoria, al ser afectada por factores como la velocidad de unión del ligando BTC a los centros metálicos de Cu^{2+} , produciendo mayor o menor entrecruzamiento entre los marcos del MOF.

La espectroscopia de reflectancia difusa UV-Vis para el análisis de los biocompuestos sintetizados permitió comprobar fácilmente la presencia de los cristales de MOF-199 sobre las fibras de Fique usadas como soportes.

Las micrografías SEM obtenidas para los biocompuestos analizados permiten establecer que la síntesis mediante agitación, en la mayoría de los casos permite la formación de cristales con estructuras octaédricas más definidas debido a que los mayores tiempos de reacción que ofrece esta metodología con relación a la síntesis por ultrasonido, permite una mejor fijación de los iones de cobre y por tanto un mejor ensamble del marco del MOF-199.

Resultados parciales de este trabajo fueron presentados en:

1. Fourth Amazon Green Materials- Manaus, Amazonas-Brasil, Octubre- 2012

Título: Synthesis and Characterization of Metal-Organic Framework 199 (MOF-199) Onto Natural Fique Fibers. *Modalidad:* Presentación oral.

7 RECOMENDACIONES

Se recomienda una investigación más detallada sobre la síntesis *in situ* de MOF-199 sobre fibras de Fique que permita identificar todos los parámetros óptimos de síntesis con el fin de obtener una mayor deposición y fijación de cristales de MOF-199 con morfologías más definidas.

Se recomienda estudiar la resistencia mecánica de los biocompuestos sintetizados, con el fin de evaluar los cambios que generan en las fibras de Fique procesos como el tratamiento alcalino, alcalino-ácido y la carboximetilación. Asimismo, con el objetivo de analizar la influencia de los cristales de MOF-199 sobre la superficie de las fibras de Fique.

BIBLIOGRAFÍA

- [1] Kim J.; Yun S.; Ounaies Z.; Discovery of cellulose as a smart material, *Macromolecules*, 2006, Vol. 39, p 4202-4206.
- [2] GUÍA AMBIENTAL DEL SUBSECTOR FIQUERO, Ministerio de Ambiente, Vivienda y Desarrollo Territorial. Ministerio de Agricultura y Desarrollo Rural. Departamento Nacional de Planeación. 2^{da} Ed., 2006, Bogotá D.C. p 5–7.
- [3] R.J. Kuppler *et al.*, Potential applications of Metal-Organic Frameworks. *Coordination Chemistry Reviews*, 2009, Vol. 253, p 3042–3066.
- [4] Rosi N. L.; Eddaoudi M.; Kim J.; O’Keeffeb M.; Yaghi O. M., Advances in the chemistry of metal–organic frameworks, *CrystEngComm*, 2002, Vol. 4, 401–404.
- [5] CADENA AGROINDUSTRIAL DEL FIQUE. Consultado el 08 de febrero de 2011. Disponible *On line* en: http://www.agronet.gov.co/www/docs_agronet/20085191052_CADEFIQUE_2008.pdf.
- [6] Gañán P.; Mondragón I., Surface Modification of Fique Fibers: Effects on Their Physico-Mechanical Properties, *Polymer Composites*, 2002, Vol. 23, No. 3.
- [7] Castro C. I.; Palencia A. L., Evaluación de la influencia de diferentes condiciones de tratamientos superficiales sobre el comportamiento de fibras de Fique, Universidad Pontificia Bolivariana, Colombia, 2006.
- [8] Bledzki A.; Sperber V.E.; Faruk O., Natural and Wood Fiber Reinforcement in Polymers, *Rapra Review Reports*, 2002, Vol.13, Reporte 152.

- [9] Gassan J.; Bledzki A. K., The influence of fiber-surface treatment on the mechanical properties of jute-polypropylene composites, *Composites*, 1997, p 1001-1005.
- [10] Kalia S.; Avérous L.; Njuguna J.; Dufresne A.; Cherian B.; Nassiopoulos E., Natural Fibers, Bio- and Nanocomposites, *International Journal of Polymer Science*, 2011, Volume 2011, p 3-20.
- [11] Gassan J.; Andrzej K., Possibilities for improving the mechanical properties of jute/epoxy composites by alkali treatment of fibers, *Composites Science and Technology*, 1999, Vol. 59, p 1303-1309.
- [12] Williams T.; Hosur M.; Theodore M.; Netravali A.; Rangari V.; Jeelani S., Time Effects on Morphology and Bonding Ability in Mercerized Natural Fibers for Composite Reinforcement, *International Journal of Polymer Science*, 2011.
- [13] Shi J.; Shi S.; Barnes H.; Horstemeyer M.; Wang G., Kenaf Bast Fibers Part II: Inorganic Nanoparticle Impregnation for Polymer Composites, 2011.
- [14] Ray D.; Sarkar B. K.; Das S.; Rana A. K.; Dynamic mechanical and thermal analysis of vinyl ester-resin-matrix composites reinforced with untreated and alkali-treated jute fibres, *Composites Science and Technology*, 2002, 62, 911–917.
- [15] Riquelme S. M.; *Química aplicada a la industria textil*, Tomo II: Blanqueamiento de fibras textiles, tercera edición, 1983, p 10.
- [16] Sreekala M.S., *et al.*, Stress-relaxation behavior in composites based on short oil-palm fibers and phenol formaldehyde resin. *Composites Science and Technology*, 2001, Vol. 61, No. 9, p. 1178

- [17] Sao K. P., A. K. Jain, *Ind. J. Fiber. Tex. Res.*, 1995, Vol. 20, p 185.
- [18] Gascon J.; Aguado S.; Kapteijn F., Manufacture of dense coatings of $\text{Cu}_3(\text{BTC})_2$ (HKUST-1) on α -alumina, *Microporous and Mesoporous Materials*, 2008, Vol.13, p 132–138.
- [19] Kim J.; Cho H. Y.; Ahn W. S., Synthesis and Adsorption/Catalytic Properties of the Metal Organic Framework CuBTC, *Catal Surv Asia*, Vol. 16, 2012, p 106–119.
- [20] Allendorf M. D.; Houk J.T.; Andruszkiewicz L.; Talin A.; Pikarsky J.; Choudhury A.; Gall K. A.; Hesketh P. J., Stress-Induced Chemical Detection Using Flexible Metal-Organic Frameworks, *Journal Of American Chemical Society*, 2008, Vol.130, p 14404–14405.
- [21] Natarajan S.; Mahata P., Inorganic Structures and Nets in Metal–Organic Frameworks (MOF), *Journal of the Indian Institute of Science*, 2008 , Vol. 88, p 179-195.
- [22] Scherb C. C., Controlling the Surface Growth of Metal-Organic Frameworks, *Universidad München Ludwig-Maximilians, Alemania*, 2009.
- [23] Martens J. A.; Jammaer J.; Bajpe S.; Aerts A.; Lorgouilloux Y.; Kirschhock C. E., Simple synthesis recipes of porous materials, *Microporous And Mesoporous Materials*, 2010; Vol.140, p 2–8.
- [24] Han S.; Deng W.; Goddard W., Improved Designs of Metal–Organic Frameworks for Hydrogen Storage, *Angew. Chem*, 2007, Vol. 46, p 6289 –6292.

[25] Qiu S.; Zhu G., Molecular engineering for synthesizing novel structures of metal–organic frameworks with multifunctional properties, *Coordination Chemistry Reviews*, 2009, p 2891–2911.

[26] Rowsell J.; Yaghi O.M, Metal–organic frameworks: a new class of porous materials, *Microporous and Mesoporous Materials*, 2004, Vol. 73, p 3–14.

[27] Kim D.; Junga D. H.; Choib S. B.; Yoonb J. H.; Kimb J.; Choic K.; Choi S., A density functional theory study on the interaction of hydrogen molecules with aromatic linkers in metal-organic frameworks, *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 2008, Vol. 69, p 1428–1431.

[28] Huang Y. Q.; Ding B.; Song H.; Zhao B.; Ren P.; Cheng P.; Wang H.; Liao D.; Yan S, A novel 3D porous metal–organic framework based on trinuclear cadmium clusters as a promising luminescent material exhibiting tunable emissions between UV and visible wavelengths, *The Royal Society of Chemistry*, 2006, p 4906–4908.

[29] Fernandez C.A.; Thallapally P. K.; Liu J.; Peden C. H., Effect of Produced HCl during the Catalysis on Micro- and Mesoporous MOFs, *Crystal Growth & Design*, Vol. 10, 2010, p 4118-4122.

[30] Kuppler R. J.; Timmons D. J.; Fang Q. R.; Li J. R.; . Makal T. A.; Young M. D.; Yuan D.; Zhao D.; Zhuang W.; Zhou H. C., Potential applications of metal-organic frameworks, *Coordination Chemistry Reviews*, 2009, p 3042–3066.

[31] Tranchemontagne D. J.; Mendoza L. C.; O’Keeffe M.; Yaghi O. M., Secondary building units, nets and bonding in the chemistry of metal–organic frameworks, *Chem. Soc. Rev.*, 2009, Vol.38, p 1257–1283.

- [32] Rosi N. L.; Kim J. K.; Eddaoudi M.; Chen B.; O’Keeffe M.; Yaghi O. M., Rod Packings and Metal-Organic Frameworks Constructed from Rod-Shaped Secondary Building Units, American Chemical Society, 2005, Vol. 127, p 1504-1518.
- [33] Friedrichsa O. D.; Foster M. D.; O’Keeffe M.; Proserpio D. M.; Treacy M. M.; Yaghi O. M., What do we know about three-periodic nets?, Journal of Solid State Chemistry, 2005, Vol. 178, p 2533–2554.
- [34] Lin K. S.; Adhikari A. K.; Ku C. N.; Chiang C. L.; Kuo H., Synthesis and characterization of porous HKUST-1 metal organic frameworks for hydrogen storage, International journal of hydrogen energy, 2012; Vol 37; p 3865-3871.
- [35] Dinca M.; Dailly A.; Tsay C.; Long J. R., Expanded Sodalite-Type Metal-Organic Frameworks: Increased Stability and H₂ Adsorption through Ligand-Directed Catenation, Inorganic Chemistry, 2008, Vol 47.
- [36] White, K. A.; Chengelis, D. A.; Gogick, K. A.; Stehman, J.; Rosi, N. L.; Petoud, S. p. Journal of the American Chemical Society 2009, 131, 18069.
- [37] Kuppler, R. J.; Timmons, D. J.; Fang, Q.-R.; Li, J.-R.; Makal, T. A.; Young, M. D.; Yuan, D.; Zhao, D.; Zhuang, W.; Zhou, H.-C. Coordination Chemistry Reviews, 2009, Vol. 253, p 3042.
- [38] A. Kuc, A. Enyashin; G. Seifert, Metal-Organic Frameworks: Structural, Energetic, Electronic, and Mechanical Properties, J. Phys. Chem. B, 2007, Vol. 111, p 8179-8186.
- [39] Zacher D.; hekhah O.; Wöll C.; Fischer R. A., Thin films of metal–organic frameworks, Chem. Soc. Rev., 2009, Vol. 38, p 1418–1429.

[40] Dathe H.; Peringer E.; Roberts V.; Jentys A.; Lercher J. A., Metal organic frameworks based on Cu^{2+} and benzene-1,3,5-tricarboxylate as host for SO_2 trapping agents, *C. R. Chimie*, 2005, Vol. 8, p 753–763.

[41] Watanabe T.; Sholl D. S. Molecular chemisorption on open metal sites in $\text{Cu}_3(\text{BTC})_2$: A spatially periodic density functional theory study, *Journal Of Chemical Physics*, 2010, Vol. 13.

[42] Cheng Y.; Kondo A.; Noguchi H.; Kajiro H.; Urita K.; Ohba T.; Kaneko K.; Kanoh H., Reversible Structural Change of Cu-MOF on Exposure to Water and Its CO_2 Adsorptivity, *Langmuir* 2009, p 4510–4513.

[43] Prestipino C.; Regli L.; Vitillo J. G.; Bonino F.; Damin A.; Lamberti C.; Zecchina A. Solari P.; Kongshaug K. O.; Bordiga S., Local Structure of Framework Cu(II) in HKUST-1 Metallorganic Framework: Spectroscopic Characterization upon Activation and Interaction with Adsorbates, *Chem. Mater*, 2006, Vol. 18, p 1337-1346.

[44] Stock N.; Biswas S.; Synthesis of Metal-Organic Frameworks (MOFs): Routes to Various MOF Topologies, Morphologies, and Composites, *Chem. Rev.* 2012, Vol. 112, p 933–969.

[45] Sudik, A. C.; Millward, A. R.; Ockwig, N. W.; Côté, A. P.; Kim, J.; Yaghi, O. M. *Journal of the American Chemical Society*, 2005, Vol. 127.

[46] Chen B.; Ockwig N. W.; Millward A. R.; Contreras D. S.; Yaghi O. M., High H_2 Adsorption in a Microporous Metal–Organic Framework with Open Metal Sites, *Angew. Chem.*, 2005, Vol. 44, p 4745 –4749.

- [47] Hafizovic J.; Bjørgen M.; Olsbye U.; Dietzel P. C.; Bordiga S.; Prestipino C.; Lamberti C.; Lillerud K. P., The Inconsistency in Adsorption Properties and Powder XRD Data of MOF-5 Is Rationalized by Framework Interpenetration and the Presence of Organic and Inorganic Species in the Nanocavities, *American Chemical Society*, 2007, Vol. 12, p 3612-3620.
- [48] S.Q. Ma, J. Eckert, P.M. Forster, J.W. Yoon, Y.K. Hwang, J.S. Chang, C.D. Collier, J.B. Parise, H.C. Zhou, *J. Am. Chem. Soc.*, 2008.
- [49] Kim D.; Jung D. H.; Choi S., Theoretical Studies on Pillared Covalent Organic Frameworks for a Hydrogen Storage Material, *Journal of the Korean Physical Society*, 2008, Vol. 52, p 1255-1258.
- [50] Petit C.; Burrell J.; Bandoz T. J., The synthesis and characterization of copper-based metal–organic framework/graphite oxide composites, *Carbon*, 2011.
- [51] Czaja A.; Trukhan N.; Müller U., Industrial applications of metal–organic frameworks, *Chem. Soc. Rev.*, 2009, Vol. 38, p 1284–1293.
- [52] Jian-Rong Li; Ryan J. Kuppler; Hong-Cai Zhou, Selective gas adsorption and separation in metal–organic frameworks, *Chem. Soc. Rev.*, 2009, p 1477–1504.
- [53] Cui X. Y.; Gu Z.; Jiang D. Q.; Li Y.; Wang H. F.; Yan X. P., In Situ Hydrothermal Growth of Metal-Organic Framework 199 Films on Stainless Steel Fibers for Solid-Phase Microextraction of Gaseous Benzene Homologues, *Analytical Chemistry*, 2009, Vol. 81, p 9771–9777.
- [54] Xie J.; Yan N.; Qu Z.; Yang S., Synthesis, characterization and experimental investigation of Cu-BTC as CO₂ adsorbent from flue gas, *Journal of Environmental Sciences* 2012, p 640–644.

- [55] Chen B., *et al.*, A Triply Interpenetrated Microporous Metal-Organic Framework for Selective Sorption of Gas Molecules, *Inorganic Chemistry*, 2007, Vol. 46, No. 21.
- [56] Seung Jae Yang, *et al.*, Concentration-Driven Evolution of Crystal Structure, Pore Characteristics, and Hydrogen Storage Capacity of Metal Organic Framework-5: Experimental and Computational Studies, *Chem. Mater*, 2010, p 6138–6145.
- [57] Llabrés i Xamena F.X.; Casanova O.; Galiasso R.; Garcia H.; Corma A., Metal organic frameworks (MOFs) as catalysts: A combination of Cu²⁺ and Co²⁺ MOFs as an efficient catalyst for tetralin oxidation, *Journal of Catalysis*, 2008, p 220–227.
- [58] Kitagawa S.; Kitaura r.; Noro S., Functional Porous Coordination Polymers, *Angewandte Chemie International*, 2004, Vol. 34, p 2334–2375.
- [59] D. Sun, S. Ma, Y. Ke, D. J. Collins, H.-C. Zhou, “An Interweaving MOF with High Hydrogen Uptake”, *J. Am. Chem. Soc.*, 2006, p 3896- 3897.
- [60] Rowsell J. L.; Yaghi O.M, Metal–organic frameworks: a new class of porous materials, *Microporous and Mesoporous Materials*, 2004, p 3–14.
- [61] Jeong N. C.; Samanta B.; Lee C. Y.; Farha O. K.; Hupp J. T., Coordination-Chemistry Control of Proton Conductivity in the Iconic Metal–Organic Framework Material HKUST-1, *Journal of the American Chemical Society*, 2012, p 51–54
- [62] Nan J.; Dong X.; Wang W.; Jin W.; Xu N., Step-by-Step Seeding Procedure for Preparing HKUST-1 Membrane on Porous γ -Alumina Support, *Langmuir*, 2011, p 4309–4312.

- [63] Biemmi E.; Christian S.; Stock N.; Bein T., High-throughput screening of synthesis parameters in the formation of the metal-organic frameworks MOF-5 and HKUST-1, *Microporous And Mesoporous Materials*, 2008; p 111–117.
- [64] Li Z. Q.; Qiu L. G.; Xu T.; Wu Y.; Wang W.; Wu Z. Y.; Jiang X., Ultrasonic synthesis of the microporous metal–organic framework $\text{Cu}_3(\text{BTC})_2$ at ambient temperature and pressure: An efficient and environmentally friendly method, *Materials Letters*, 2008, p 78–80.
- [65] Khan N. A.; Jhung S. H., Facile Syntheses of Metal-organic Framework $\text{Cu}_3(\text{BTC})_2(\text{H}_2\text{O})_3$ under Ultrasound, *Bull. Korean Chem*, 2009; Vol. 30; No. 12.
- [66] Hartmann M.; Kunz S.; Himsl S.; Tangermann O., Adsorptive Separation of Isobutene and Isobutane on $\text{Cu}_3(\text{BTC})_2$, *Langmuir*, Vol. 24, 2008.
- [67] Vitillo J. G., Regli L., Chavan S., Ricchiardi G., Spoto G., Dietzel P. D., Bordiga S., Zecchina A., Role of Exposed Metal Sites in Hydrogen Storage in MOFs, *American Chemical Society*, 2008; Vol 130, p 8386–8396.
- [68] Abbasi A. R.; Akhbari K.; Morsali A., Dense coating of surface mounted CuBTC Metal–Organic Framework nanostructures on silk fibers, prepared by layer-by-layer method under ultrasound irradiation with antibacterial activity, *Ultrasonics Sonochemistry*, 2012, p 846–852.
- [69] Heinze T., *Carboxymethyl Ethers Of Cellulose And Starch*, 2005, *Carbohydrate Polymers*, Vol 23.
- [70] Heydarzadeh H.D., Najafpour G.D., Nazari-Moghaddam A. A., Catalyst-Free Conversion of Alkali Cellulose to Fine Carboxymethyl Cellulose at Mild Conditions, *World Applied Sciences Journal*, 2009, Vol. 6, p 564-569.

[71] Kutsenko L. I.; Bochek A. M.; Vlasova E. N.; Volchek B. Z., Synthesis of Carboxymethyl Cellulose Based on Short Fibers and Lignified Part of Flax Pedicels (Boon), Russian Journal of Applied Chemistry, 2005; Vol. 78, p 2014-2018.

[72] Olaru, N., L. Olaru, A. Stoleriu and D. Timpu, 1998. Carboxymethyl cellulose synthesis in organic media containing ethanol and/or acetone. J. Applied Polymer Sci., p 481-486.

[73] Xiaojia, H., W. Shaozu, F. Dongkang and N. Jinren, 2009. Preparation of sodium carboxymethyl cellulose from paper sludge. J. Chem. Technol. Biotechnol., Vol. 84, p 427-434.

[74] Dolz, M., J. Jiménez, M.J. Hernández, J. Delegido and A. Casanovas, 2007. Flow and thixotropy of non-contaminating oil drilling fluids formulated with bentonite and sodium carboxymethyl cellulose. J. Petroleum Sci. Eng., p 294-302.

[75] Fijan, R., M. Basile, S.S. Turk, Z.M. Agar, M. Zigon and R. Lapasin, 2009. A study of rheological and molecular weight properties of recycled polysaccharides used as thickeners in textile printing. Carbohydrate Polymers, p 8-16.

[76] Pinto M. S.; Sierra C. A.; Hinestroza J. P., In situ synthesis of a Cu-BTC metal–organic framework (MOF-199) onto cellulosic fibrous substrates: cotton, Nature Cellulose, 2012.

[77] Togrul H.T., Arslan N., Production of carboxymethyl cellulose from sugar beet pulp cellulose and rheological behaviour of carboxymethyl cellulose, Carbohydrate Polymers, 2003, Vol. 54, p 73–82.

[78] Hum V., Testing the moisture absorption and impact strength of Agave Americana HDPE composites, made with and without an extruder, 2006.

[79] Rubinson, J., Rubinson, N., *Análisis Instrumental*, Prentice Hall, Madrid, 2000, p 681.

[80] John J. Bozzola; Lonnie Dee Russell, *Electron microscopy: principles and techniques for biologists*. Jones and Bartlett Publishers, Inc., Second Edition, United States of America, 1999.

[81] Treacy M.M., Higgins J.B., *Collection of simulated XRD powder patterns for zeolites*, Library Of Congress Cataloging in Publication Data, 5a ed, UK, 2001, p 17.

[82] Yvain Nicolet, *et al.*, Crystallographic and FTIR Spectroscopic Evidence of Changes in Fe Coordination Upon Reduction of the Active Site of the Fe-Only Hydrogenase from *Desulfovibrio desulfuricans*, *J. Am. Chem. Soc.*, 2001, Vol. 123, p 1596–1601.

[83] Yaghi O. M., *et al.*, *Hydrogen Storage in Microporous Metal-Organic Frameworks*, Science, 2003.

[84] Yaghi O. M, M. Eddaoudi, H. Li, J. Kim and N. Rosi, Patent, WO 2002/088148, 2002.

[85] Andrew R. Millward; Omar M. Yaghi, *Metal-Organic Frameworks with Exceptionally High Capacity for Storage of Carbon Dioxide at Room Temperature*, *J. Am. Chem. Soc.*, 2005, p 17998-17999.

[86] Quan H., *et al.*, *A novel 3D porous metal–organic framework based on trinuclear cadmium clusters as a promising luminescent material exhibiting tunable emissions between UV and visible wavelengths*, *Chem. Commun.*, 2006, p 4906–4908.

[87] Stefan K. Henninger; Hesham A. Habib; Christoph Janiak, MOFs as Adsorbents for Low Temperature Heating and Cooling Applications, *J. Am. Chem. Soc.*, 2009, Vol. 131, p 2776–2777.

[88] Raj G.; Balnois E.; Baley C.; Grohens Y., Role of Polysaccharides on Mechanical and Adhesion Properties of Flax Fibers in Flax/PLA Biocomposites, *International Journal of Polymer Science*, 2011.

[89] Hinestroza J.P; Dong, H., Metal Nanoparticles on Natural Cellulose Fibers: Electrostatic Assembly and In Situ Synthesis. *Applied Materials and Interfaces.*, 2009, p 797-803.

[90] Castellanos L.J., Combariza M.Y., Blanco C., Modificación Superficial De Fibras De Fique Con Nanopartículas De Oro, Escuela de Química, Universidad Industrial de Santander, Bucaramanga, Colombia.

[91] Hinestroza Juan P. Can nanotechnology be fashionable? Cotton gets a makeover, turning it from an old-fashioned material into a fabric for the future. *Materials today*, 2007, Vol. 10.

[92] Osama S, Hui W, Stefan K, Frank S, Michael P, Metin T, Christian S, Florian E, Denise Z, Roland A. Fischer, Christof W; Step-by-Step Route for the Synthesis of Metal-Organic Frameworks; *JACS*; 2007, p 15118–15119.

[93] Tranchemontagne D.; Hunt J. R., Yaghi O. M.; Room temperature synthesis of metal-organic frameworks: MOF-5, MOF-74, MOF-177, MOF-199, and IRMOF-0, *Tetrahedron*, Vol. 2008, p 8553–8557.

[94] McLaren R.G; K. C. Cameron., *Soil Science. An introduction to the properties and management of N. Z. soil.* Ed Oxford University Press., 1994, Cap. 12

[95] Oliva J. M.; Efecto De Los Productos De Degradación Originados En La Explosión Por Vapor De Biomasa De Chopo Sobre *Kluyveromyces Marxianus*; Madrid; 2003.

[96] Albert R. Martin.; Smith L.; Roy L. Whistler R. L.; Harris m.; Estimation Of Aldehyde Groups In Hydrocellulose From Cotton; National Bureau of Standards, 1941, Vol. 27.

ANEXO A: REACTIVOS Y EQUIPOS

Tabla 1. Reactivos usados durante la investigación

REACTIVO	PUREZA [%]	FUENTE
$\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$	99.9	Merck
Ácido trimésico	99,9	Merck
Etanol	96.0	Merck
Metanol	99.0	Merck
Dimetilformamida	99.9	Merck
Hidróxido de Sodio	99.9	Carlo Erba
Ácido Acético Glacial	100	Merck

Tabla 2. Equipos de laboratorio usados durante la investigación

EQUIPO	MARCA	FUENTE
Baño de ultrasonido (40 kHz, 130 W)	Bransonics	UIS
Generador de Ultrasonido de alta intensidad	Autotune Series	UIS
Espectrofotómetro UV-Vis con aditamento de reflectancia difusa	Shimadzu modelo 2401 PC	UIS
Espectrofotómetro IR con aditamento de reflectancia total atenuada	Bruker modelo Tensor 27	UIS
Microscopio electrónico de barrido de electrones	Quanta FEG 650 (FEI)	UIS
Difractómetro de polvo con geometría DaVinci	Bruker modelo D8 Advance	UIS