

**SÍNTESIS, MODIFICACIÓN Y CARACTERIZACIÓN DE MOFs DE ZIRCONIO  
PARA LA OBTENCIÓN DE SÓLIDOS ÁCIDOS.**

**ANA MARÍA DÍAZ LASPRILLA  
LAURA ALEJANDRA DÍAZ VACA**

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

**2017**

**SÍNTESIS, MODIFICACIÓN Y CARACTERIZACIÓN DE MOFs DE ZIRCONIO  
PARA LA OBTENCIÓN DE SÓLIDOS ÁCIDOS.**

**ANA MARÍA DÍAZ LASPRILLA  
LAURA ALEJANDRA DÍAZ VACA**

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

**Director**

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

**Codirectores**

**CAROLINA ARDILA SUÁREZ  
Ingeniera Química, MSc**

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

**2017**

## AGRADECIMIENTOS

A la Universidad Industrial de Santander, por la formación integral que nos brindó en el transcurso de nuestros estudios en ingeniería química.

Al Doctor Gustavo Emilio Ramírez Caballero por su confianza y orientación durante la realización de este trabajo de grado y por sus aportes como docente en nuestros estudios académicos.

A nuestra querida Codirectora Carolina Ardila Suárez a quien los agradecimientos nos quedan cortos, por su entrega y compromiso con este proyecto, por su respaldo, confianza y valiosas enseñanzas. Por ser motivo de admiración y ejemplo a seguir.

A los integrantes del Grupo de Investigación en Polímeros, a Jorge, Leidy, Belkys y Katherine por su importante ayuda y agradable compañía.

Al Centro de Investigación en Catálisis, a su director Víctor Baldovino por la colaboración prestada.

A Liseth, Jonathan, Sergio, Camilo, Andrés y Jerffersson, por su constante apoyo y por compartir su valioso conocimiento. A Sergio Gélvez y María por brindarnos un ambiente agradable en nuestro paso por Guatiguará.

Al profesor José A. Henao y al Laboratorio de Difracción de Rayos X por la prestación de sus servicios en pro de la realización de este proyecto.

Al Laboratorio de Microscopía por contribuir con sus servicios en el desarrollo del trabajo de grado.

Al laboratorio SurfLab por los servicios prestados y toda su colaboración.

Al personal de Parque Tecnológico Guatiguará por su amabilidad y actitud servicial. Especialmente a Paolita y Sebastián.

## DEDICATORIA

A Dios que con su amor infinito me da la oportunidad de vivir, por ser mi guía y fortaleza para lograr cada una de mis metas.

A mis padres Armando y Claudia quienes son el motor de mi vida e inspiran cada uno de mis sueños. Gracias por todos los sacrificios y esfuerzos que hacen por mi felicidad, por su todo su amor y apoyo incondicional.

A mi hermana Paula Andrea por acompañarme siempre. Por quien lucho para ser el mejor de los ejemplos.

A Edwar Fabian por su inmenso amor, paciencia y comprensión. Por estar en los días buenos y malos. Por nunca soltar mi mano.

A mis compañeros de carrera con quienes valió la pena luchar por esta meta. A Julio, Oscar y mi compañera de tesis Laura por su amistad incondicional.

A todas las personas que Dios ha puesto en mi camino para llenarme de alegría y motivos para seguir adelante. Especialmente a amigas como Cata y Silvia. Y aquellos a los que el baloncesto me ha permitido conocer.

Ana María

## DEDICATORIA

Dios tu amor y bondad no tienen fin, me permites sonreír ante todos mis logros que son resultados de tu ayuda y compañía. Gracias por brindarme inteligencia y sabiduría.

A mis padres Claudia y Rafael quienes me han apoyado y motivado a lo largo de mi formación académica. Por su esfuerzo, sacrificio y amor incondicional. Gracias por ser el motor de mi vida.

A mis hermanos Rafael, Camilo, Julio Cesar y Juan José por ser mis compañeros de vida, por su cariño, apoyo y comprensión.

A mis abuelos por su cariño, por estar siempre conmigo y por todos sus consejos.

A mi familia por sus oraciones, buenos deseos y compañía.

A todos aquellos amigos que con amabilidad me brindaron su ayuda y compañía durante estos años, en especial a July, Andrea, Camilo y Cindy por ser siempre incondicionales.

A mi compañera de tesis Anita por ser una gran amiga y compañía durante este proceso.

Laura Alejandra

## CONTENIDO

	Pág.
INTRODUCCIÓN.....	17
1. METODOLOGÍA EXPERIMENTAL.....	24
1.1. REVISIÓN BIBLIOGRÁFICA.....	24
1.2. PRUEBAS PRELIMINARES.....	24
1.2.1. Caracterización pruebas preliminares.....	25
1.3. SÍNTESIS DE MOFs DE ZIRCONIO.....	25
1.3.1. Materiales y reactivos.....	25
1.3.2. Diseño experimental.....	25
1.3.3. Caracterización.....	27
1.4.1. Caracterización MOFs de zirconio modificadas.....	29
2. RESULTADOS Y DISCUSIÓN.....	29
2.1. DISEÑO EXPERIMENTAL.....	29
2.2. ANÁLISIS TERMOGRAVIMÉTRICO (TGA).....	31
2.3. PROPIEDADES TEXTURALES.....	33
2.4. ESPECTROSCOPIA INFRARROJA (IR).....	38
2.5. DIFRACCIÓN DE RAYOS X (DRX).....	40
2.6. ESPECTROSCOPIA DE FOTOELECTRONES DE RAYOS X (XPS).....	41
2.7. ADSORCIÓN DE PIRIDINA.....	42
3. DISCUSIÓN FINAL.....	44
4. CONCLUSIONES.....	46
RECOMENDACIONES.....	46
REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	47

BIBLIOGRAFÍA.....57

## LISTA DE TABLAS

	Pág.
<b>Tabla 1.</b> Diseño experimental.....	25
<b>Tabla 2.</b> Parámetros fijos del diseño experimental.....	26
<b>Tabla 3.</b> Pérdidas de peso y área superficial de MOFs sintetizadas con diferentes tipos de modulador. ....	31
<b>Tabla 4.</b> Propiedades texturales de las MOFs de zirconio sintetizadas con ácido acético como modulador.....	33
<b>Tabla 5.</b> Datos cristalográficos de las MOFs y de refinamiento.....	40
<b>Tabla 6.</b> Energías de enlace y concentración de especies de las MOFs. ....	42

## LISTA DE FIGURAS

	Pág.
<b>Figura 1.</b> Representación esquemática del $Zr_6O_8$ de la SBU $Zr_6O_4(OH)_4(OOCR)_{12}$ . .....	18
<b>Figura 2.</b> Representación esquemática de MOFs tras una modificación post-sintética.....	22
<b>Figura 3.</b> Metodología de la investigación.....	20
<b>Figura 4.</b> (a) Curvas de TGA para las MOFs sin PSM. (b) Curvas de TGA para las MOFs con PSM.....	32
<b>Figura 5.</b> Isotherma de adsorción-desorción de $N_2$ de las MOFs. (a) ZrBTC-AA-114.6-108. (b) ZrBTC-AA-83.5-135. (c) ZrBTC-AA-52.4-108. Gráfica de distribución de tamaño de poro y volumen de poro acumulativo de las MOFs. (d) ZrBTC-AA-114.6-108. (e) ZrBTC-AA-83.5-135.....	30
<b>Figura 6.</b> Representación de bloqueo de poro (a) y cavitación (b) en isothermas de adsorción-desorción de $N_2$ . .....	35
<b>Figura 7.</b> Isotherma de adsorción-desorción de $N_2$ de las MOFs. (a) ZrBTC-AA-114.6-108. (b) ZrBTC-AA-114.6-108-S sulfatada. Gráfica de distribución de tamaño poro y	

volumen de poro acumulativo de las MOFs. (c) ZrBTC-AA-114.6-108. (d) ZrBTC-AA-114.6-108-S sulfatada.....	37
<b>Figura 8.</b> (a) Espectros infrarrojos de las MOFs. (b) Espectros infrarrojos de las MOFs modificadas. ....	39
<b>Figura 9.</b> Espectros infrarrojos de la muestra ZrBTC-AA-114.6-108-S con y sin impregnación de piridina. ....	43
<b>Figura 10.</b> Análisis termogravimétrico de la MOF ZrBTC-AA-114.6-108-S. (a) sin impregnación de piridina. (b) con impregnación de piridina. ....	40

## LISTA DE ANEXOS

	Pág.
<b>Anexo A</b> Pruebas preliminares.....	68
<b>Anexo B</b> Condiciones de operación DRX.....	69
<b>Anexo C</b> Resultados diseño experimental.....	70
<b>Anexo D</b> Resultados análisis estadístico ANOVA del diseño experimental.....	72
<b>Anexo E</b> Gráficas propiedades texturales.....	73
<b>Anexo F</b> Tablas resume propiedades texturales.....	74
<b>Anexo G</b> Refinamiento datos difractogramas de rayos X.....	74
<b>Anexo H</b> Gráfica espectros XPS del zirconio 3d.....	76
<b>Anexo I</b> Gráficas caracterización prueba de adsorción de piridina.....	76

## RESUMEN

**TÍTULO:** SÍNTESIS, MODIFICACIÓN Y CARACTERIZACIÓN DE MOFs DE ZIRCONIO PARA LA OBTENCIÓN DE SÓLIDOS ÁCIDOS.<sup>1</sup>

**AUTORES:** ANA MARÍA DÍAZ LASPRILLA, LAURA ALEJANDRA DÍAZ VACA.<sup>2</sup>

**PALABRAS CLAVES:** MOFs, zirconio, síntesis solvotérmica, propiedades texturales, modificación post-sintética, sitios ácidos, acidez Lewis, acidez Bronsted.

**DESCRIPCIÓN:** Las redes metal-orgánicas son una clase de materiales porosos que presentan aspectos atractivos como alta área superficial y capacidad de ajuste de sus propiedades como tamaño de poro, dimensionalidad, forma y entorno químico. Dichas características despiertan interés para su uso potencial en varias aplicaciones, entre estas la catálisis heterogénea. El uso de las MOFs para esta aplicación ha venido creciendo debido a su sobresaliente desempeño como catalizador en varias reacciones. Las MOFs de zirconio tienen un potencial considerable debido a su alta estabilidad térmica y química atribuida a sus altos números de coordinación.

Se realizó la síntesis solvotérmica de MOFs de zirconio usando como precursor metálico oxiclورو de zirconio y como enlazador orgánico ácido trimésico. Se estudió el efecto de la temperatura, tipo y concentración de modulador sobre las propiedades texturales y su relación con los defectos creados en el material. Posteriormente se realizó la modificación post-sintética (PSM) de las MOFs con el objetivo de agregar iones sulfatos, para proporcionar sitios ácidos en la red. Los materiales sintetizados y modificados fueron caracterizados por análisis termogravimétrico (TGA), adsorción-desorción de N<sub>2</sub>, espectroscopía infrarroja (FTIR), difracción de rayos x (DRX) y espectroscopía de fotoelectrones de rayos x (XPS). La presencia de sitios ácidos en la estructura de las MOFs modificadas se corroboró mediante adsorción de piridina como molécula prueba.

---

<sup>1</sup> Proyecto de grado. Modalidad investigación

<sup>2</sup> Facultad de ingenierías físico-químicas. Escuela de Ingeniería Química. Ph.D Gustavo Emilio Ramírez Caballero.

## ABSTRACT

**TITLE:** SYNTHESIS, MODIFICATION AND CHARACTERIZATION OF ZIRCONIUM MOFs FOR THE OBTAINMENT OF ACID SOLIDS.<sup>3</sup>

**AUTHORS:** ANA MARÍA DÍAZ LASPRILLA, LAURA ALEJANDRA DÍAZ VACA.<sup>4</sup>

**KEYWORDS:** MOFs, zirconium, solvothermal synthesis, textural properties, post-synthetic modification, acid sites, Lewis acidity, Bronsted acidity.

**DESCRIPTION:** Metal-organic frameworks are a class of porous materials that present attractive aspects such as high surface area and capacity to adjust their properties such as pore size, dimensionality, shape and chemical environment. These characteristics arouse interest for their potential use in several applications, among them heterogeneous catalysis. The use of MOFs for this application has been growing because of its outstanding performance as a catalyst in several reactions. Zirconium MOFs have considerable potential attributed to their high thermal and chemical stability attributed to their high coordination numbers.

The solvothermal synthesis of zirconium MOFs was performed using as metal precursor zirconium oxychloride and as organic linker trimesic acid. The effect of temperature, type, and concentration of modulator on the textural properties and its relation to the defects created in the material was studied. Subsequently, the post-synthetic modification (PSM) of the MOFs was performed with the objective of adding sulfate ions, to provide acidic sites in the network. The materials synthesized and modified were characterized by thermogravimetric analysis (TGA), adsorption-desorption of N<sub>2</sub>, infrared spectroscopy (FTIR), X-ray diffraction (XRD) and X-ray photoelectron spectroscopy (XPS). The presence of acid sites in the structure of the modified MOFs was corroborated by adsorption of pyridine as a probe molecule.

---

<sup>3</sup> Degree Project. Modality research.

<sup>4</sup> Physics-chemistry Engineering faculty. Chemical Engineering School. Advisor. Ph.D Gustavo Emilio Ramírez Caballero.

## INTRODUCCIÓN

Las redes metal orgánicas (MOFs siglas en inglés de *Metal-organic frameworks*), son una clase reciente de materiales híbridos cristalinos porosos [1]. Las MOFs están constituidas por asociaciones de iones o clústers metálicos que actúan como nodos reticulares y que interaccionan mediante enlaces de coordinación con enlazadores orgánicos di-, tri- o tetradentados tales como los carboxilatos u otros aniones orgánicos como fosfonatos, sulfonatos y compuestos heterocíclicos [2]. Entre los ligandos orgánicos más comunes se encuentran los policarboxilatos aromáticos, capaces de coordinarse a través de sus grupos carboxilatos con los constituyentes metálicos para dar lugar a la formación de estructuras tridimensionales [3]. Para la síntesis de MOFs, como clústers metálicos conocidos también como unidades de construcción secundarias (SBU), se han utilizado casi la totalidad de los metales de transición, además de diferentes cationes como los metales alcalinos, alcalinotérreos, lantánidos y otros metales [2].

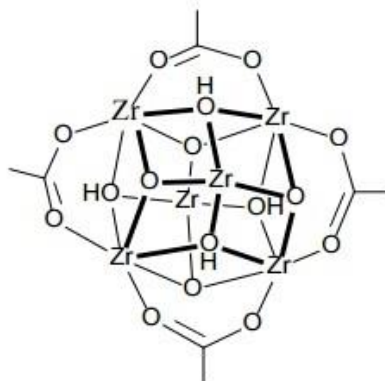
Algunos aspectos atractivos de las MOFs son su alta área superficial y el diseño preciso de su estructura, que se logran por la capacidad de ajuste de sus propiedades como tamaño de poro, dimensionalidad, forma y entorno químico [1]. Dichas características despiertan el interés para su uso potencial en aplicaciones como el almacenamiento y separación de gases [4,5], la recuperación de metales pesados [6], los sensores [7] y la catálisis heterogénea [8-11]. El uso de las MOFs para esta última aplicación ha venido creciendo debido a su sobresaliente desempeño como catalizador en reacciones como: esterificación n-butanol con ácido acético [12], esterificación de ácido oleico y deshidratación 2- butanol [13], además de la hidrogenación de levulinato de etilo a  $\gamma$ -valerolactona [14].

La estabilidad térmica y química de las MOFs se ve afectada por la elección de los iones metálicos, es decir, su naturaleza y capacidad de coordinación para formar las SBU. Por esta razón, el uso de iones metálicos de alta valencia como el zirconio es una opción prometedora [11]. Las redes a partir de zirconio tienen un potencial

considerable ya que éste metal tiene altos números de coordinación, además puede formar fuertes enlaces  $Zr^{IV}-O$  [1,15].

La estructura cristalina que forma el clúster de zirconio consiste en un núcleo octaédrico  $Zr_6O_4(OH)_4$  (con grupos  $\mu_3-O$  y  $\mu_3-OH$  en caras triangulares alternadas), que a su vez se encuentra rodeado de 12 enlazadores, uno por cada arista del octaedro, de tal forma que todos sus vértices están conectados por puentes de ligandos carboxílicos para formar una estructura cúbica centrada en las caras (FCC) [15-18], Ver figura 1. Debido al estado de oxidación del zirconio ( $Zr^{4+}$ ), el clúster metálico presenta elevado número de coordinación  $[Zr_6O_4(OH)_4]^{12+}$ , que le confiere estabilidad térmica (entre 400 y 500 °C), química (en la mayoría de los solventes) y mecánica (alta resistencia al esfuerzo cortante) a las MOF de Zr [19].

**Figura 1.** Representación esquemática del  $Zr_6O_8$  de la SBU  $Zr_6O_4(OH)_4(OOCR)_{12}$ .



Fuente: [15]

La presencia de fuertes interacciones metal-ligando en las MOFs de zirconio posibilita la eliminación de las moléculas de disolvente que pueden encontrarse de dos formas en la red, estar coordinado con el clúster metálico o contenidas en los poros. Esto permite que se libere el espacio al interior del material sin que se presente el colapso de la estructura, lo que le puede proporcionar porosidad permanente [10]. La distribución de poros dada por la formación de cavidades y canales de dimensiones nanométricas puede clasificarse en: Microporos (inferiores a 2 nm), mesoporos (entre 2-50 nm) e incluso macroporos (mayor a 50 nm) [20].

Las MOFs a base de zirconio más conocidas son la familia UiO (Zr) (UiO = Universidad de Oslo) [1] y el MOF 808 [18, 21]. Las cuales utilizan como precursores metálicos el  $ZrCl_4$  y el  $ZrOCl_2 \cdot 8H_2O$ , respectivamente y como enlazadores orgánicos el ácido tereftálico (BDC) y el ácido trimésico (BTC). Ambas familias de MOFs exhiben altas áreas superficiales y notable estabilidad química en medios acuosos. Sin embargo, es importante tener en cuenta que la sal  $ZrCl_4$  es altamente corrosiva e higroscópica, y al ser expuesta al aire puede conducir a mezclas de  $ZrCl_4$  y  $ZrOCl_2 \cdot 8H_2O$  en relaciones desconocidas, haciendo difícil la reproducibilidad de experimentos y una posible implementación a gran escala. Por esta razón, Ragon et al. [22] sintetizaron el UiO-A 66 usando  $ZrOCl_2 \cdot 8H_2O$  como precursor metálico. Los autores encontraron que el UiO-A 66 de  $ZrOCl_2 \cdot 8H_2O$  comparado con el UiO-A 66 de  $ZrCl_4$  no cambia sus propiedades físico-químicas [18], lo que sugiere la conveniencia del uso de este precursor metálico.

El diseño eficiente de las MOFs presenta como factores clave, además de la estructura de los enlazadores orgánicos y de la selección de los iones metálicos, variables como la temperatura, elección de disolventes y la adición de moduladores. Lo anterior, debido a que tienen un efecto sobre el proceso de cristalización durante la síntesis y, por tanto, sobre las propiedades finales de los materiales [23].

Las MOFs se sintetizan generalmente por método solvotérmico [24], que consiste en la combinación del ligando orgánico y el precursor metálico en un disolvente coordinante (agua, dimetilformamida DMF, tetrahidrofurano THF, etc.), en un autoclave a una determinada temperatura durante un tiempo [15]. Las técnicas alternativas tales como microondas e irradiaciones de ultrasonido son rutas que presentan ventajas como el acortamiento de los tiempos de síntesis [25]. Sin embargo, el uso de estos métodos no permite la precisa sintonización de la forma, tamaño y dimensionalidad del material [26].

En la síntesis del material es común la adición de enlazadores monodentados conocidos como moduladores, que poseen funcionalidades químicas similares a los ligandos orgánicos multidentados [27]. Estos moduladores cumplen dos funciones

importantes en la síntesis de las MOFs de zirconio: (1) Alterar indirectamente los equilibrios ácido-base, con el fin de generar la formación de enlaces de coordinación entre el componente metálico y el enlazador orgánico, así facilitar la formación de los grupos  $Zr_6O_4(OH)_4(OOCR)_{12}$  y por lo tanto el crecimiento de los cristales; (2) Competir con el enlazador orgánico para coordinar con el nodo metálico y agregar ciertas características al material como defectos [28-32]. Como resultado de la adición de estos moduladores, la nucleación y la tasa de crecimiento de cristales se ven afectadas y consecuentemente la cristalinidad y el tamaño final de partícula [23].

Debido a esto se ha estudiado el efecto del uso de moduladores durante la síntesis de las MOFs. Liang et al. [1] reportaron que las MOFs de zirconio y tricarboxilatos exhiben una porosidad sintonizable en relación con la longitud de la cadena del ligando monocarboxilato (ácido fórmico, acético y propiónico) utilizados como moduladores. Los autores encontraron que el área superficial y volumen de poros aumentaron con la disminución de la longitud de cadena del modulador, mientras que el material más estable fue el sintetizado con ácido acético. Por otra parte, Schaate et al. [28] estudiaron la influencia de la adición de moduladores como el ácido benzoico y acético. Los autores encontraron que dichos ácidos controlan la velocidad de nucleación del material y la variación de la cantidad permite el ajuste del tamaño de cristalito del UiO-66. Además, Wu et al. [33] encontraron que con la adición de ácido acético como modulador en la síntesis UiO-66 promueve la formación de defectos y mesoporos de una manera sistemática, produciendo gran aumento tanto en el volumen de poros como en el área superficial. Los autores reportaron que, al aumentar la cantidad de ácido acético utilizado en la síntesis, el volumen de poros se puede ajustar de forma sistemática partiendo de  $0,44 \text{ cm}^3/\text{g}$  (sin adición de ácido acético) hasta un máximo de  $0,65 \text{ cm}^3/\text{g}$  (con adición de ácido acético). Del mismo modo, se observó que aumenta el área específica BET de manera sistemática de  $1000 \text{ m}^2/\text{g}$  (sin adición de ácido acético) hasta  $1620 \text{ m}^2/\text{g}$  (con adición de ácido acético). Esto también se demostró mediante las isotermas

de adsorción de  $N_2$ , indicando que un aumento en la cantidad de ácido acético conduce a la desviación del tipo de isoterma, lo que sugiere el aumento de las cantidades de mesoporos. Autores como Katz et al. [34] presentaron un método reproducible de la síntesis del UiO-66, utilizando como modulador el HCl, el cual induce la disociación de enlazadores del clúster metálico, creando defectos en la red. Por lo tanto, los materiales resultantes presentan áreas superficiales más grandes que las informadas anteriormente para las MOFs a base de zirconio sin adición de HCl.

La inclusión de defectos a través del uso de moduladores, permite la obtención de sitios metálicos insaturados con acidez Lewis como lo reportan Vermoortele et al. [35], quienes utilizaron simultáneamente ácidos trifluoroacético (TFA) y clorhídrico como moduladores de la síntesis del UiO-A 66. Los autores reportaron la síntesis de un material cristalino, con sustitución parcial de los enlazadores orgánicos por el trifluoroacetato.

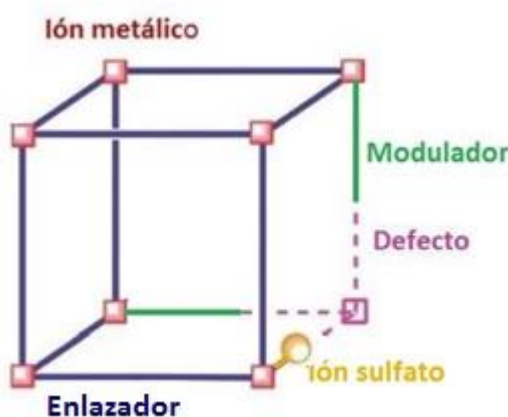
A pesar del uso abundante y frecuente éxito de moduladores ácidos en la síntesis de las MOFs, no son comúnmente reportados análisis de la relación que estos tienen con la creación de defectos. Sin embargo, con el fin de predecir con precisión los comportamientos de modulación para la síntesis de estos materiales, es importante conocer su efecto sobre la formación de defectos y la estabilidad del material con la variación de parámetros como tipo y cantidad de modulador.

Las MOFs se caracterizan por presentar estructuras cristalinas. Sin embargo, se han reportado materiales semicristalinos (que poseen tanto fase cristalina como amorfa) y MOFs amorfas (aMOFs) que representan un pequeño pero creciente número de casos donde las estructuras carecen de ordenamiento periódico de largo alcance. Esta clase de materiales han despertado el interés científico debido al acoplamiento entre la versatilidad química de las MOFs y las atractivas propiedades mecánicas, ópticas y electrónicas propias del estado amorfo. Las aMOFs tienen aplicaciones en múltiples áreas especialmente en el almacenamiento reversible de gas inducido por la amorfización bajo presión y en la administración de fármacos

[36, 37]. La formación de estos materiales amorfos puede asociarse a la presencia de defectos dentro de la estructura de las MOFs. Sin embargo, la presencia de estos no implica necesariamente amorficidad.

La creación de dichos defectos genera un impacto positivo en la estabilidad, la reactividad [38, 39], la porosidad, [32, 38] y el comportamiento termomecánico [40] de las MOFs. Se ha demostrado que los defectos tienen notable influencia en el UiO-66 para aplicaciones como adsorción de gases [38, 41] y catálisis [42, 43].

**Figura 2.** Representación esquemática de MOFs tras una modificación post-sintética.



Fuente: [3]

En el uso de las MOFs como catalizadores heterogéneos es importante la distribución de poros obtenida con la inclusión de defectos, ya que permite agregar sitios activos dentro del material y favorece la difusión de reactantes y productos a través de los poros. Los sitios activos se presentan en casos donde el nodo metálico tiene posiciones de coordinaciones libres o intercambiables (centros metálicos insaturados) [3]. Estos pueden ser agregados a las MOFs mediante síntesis directa de la red o por procesos de modificación post sintética (PSM) [35, 44, 45], ya sea en el componente metálico [21, 42] o el enlazador orgánico [46, 49]. Cuando se trata de síntesis directa muchas funcionalidades químicas son incompatibles con las condiciones para el diseño de las MOFs. Por lo tanto, la PSM es cada vez más

utilizada como una herramienta poderosa para el anclaje de los grupos funcionales en el interior de las MOFs [46-48].

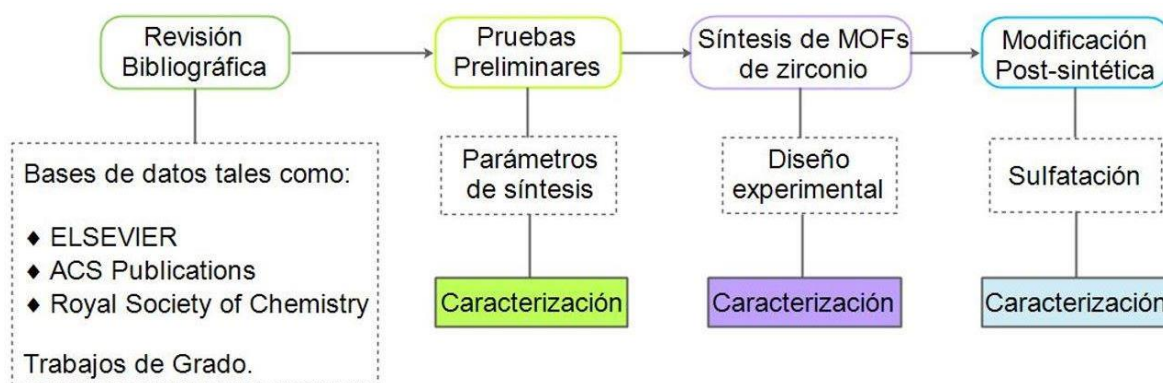
La PSM es particularmente atractiva para la fabricación de MOF funcionalizados con ácidos. La sulfatación consiste en la sustitución del modulador por iones sulfatos en el clúster metálico con el fin de crear sitios ácidos de Bronsted dentro del material. Jiang et al. [21] sulfataron la MOF-808 mediante la inmersión del material a diferentes concentraciones de ácido sulfúrico acuoso, obteniendo resultados de estudios de difracción de rayos X y espectros IR que evidenciaron la presencia de enlaces entre los iones sulfatos y el metal, incorporados en una forma cristalina porosa.

El objetivo de esta investigación es encontrar los parámetros de síntesis adecuados para la adición de sitios activos ácidos en MOFs de zirconio con miras de un posterior uso del material en aplicaciones catalíticas. Esto se llevará a cabo mediante dos estrategias: En primer lugar, se busca encontrar las condiciones de síntesis adecuadas para el diseño de materiales con distribución de poros del orden de micro, meso e incluso macroporos. Mediante un estudio se establecerá el efecto de los parámetros (temperatura, tipo y cantidad de modulador) sobre las propiedades texturales (área superficial, distribución de poro y cristalinidad) para posteriormente correlacionarlas con los defectos que se crean en el material. En segundo lugar, se realizará un proceso de modificación post-sintética para la adición de sitios activos ácidos aprovechando la distribución de poros que se crea por la adición de defectos durante la síntesis modulada de MOFs de zirconio. La PSM consiste en la sulfatación del clúster de zirconio mediante la incrustación de iones sulfatos dentro de las cavidades y canales del material. Los defectos presentes en las MOFs generados durante la síntesis o la PSM, pueden alterar significativamente las propiedades del material, por tanto, entender cómo se forman y se controla, proporciona una herramienta útil para el diseño de catalizadores heterogéneos basados en este tipo de compuestos.

## 1. METODOLOGÍA EXPERIMENTAL.

En este capítulo se describe la metodología empleada en la realización del presente trabajo de investigación. Se incluyen las etapas de revisión bibliográfica, pruebas preliminares, síntesis del material y su posterior modificación. En cada una de las etapas se efectuaron determinadas pruebas de caracterización de los materiales obtenidos.

**Figura 3.** Metodología de la investigación.



### 1.1. REVISIÓN BIBLIOGRÁFICA

Se realizó la consulta y análisis del material bibliográfico correspondiente al tema de investigación en publicaciones, tesis y artículos científicos.

### 1.2. PRUEBAS PRELIMINARES

Se realizaron pruebas preliminares usando como precursor metálico el oxiclورو de zirconio y como enlazador orgánico el ácido trimésico (BTC), escogidos previamente en la revisión bibliográfica. Para la primera síntesis de las MOFs de zirconio se utilizaron las condiciones reportadas por Liang et al [1]. Sin embargo, estos autores emplearon el cloruro de zirconio como precursor. Posteriormente se variaron algunos parámetros como la relación entre precursor metálico y enlazador orgánico (Zr/BTC), tipo de modulador, relación modulador/precursor (Mod/Zr), volumen del solvente y temperatura, según lo reportado por otros autores. Estas variaciones se realizaron con el objetivo encontrar las condiciones adecuadas

(parámetros fijos y variables) para la síntesis del material y así definir el diseño experimental, ver Anexo A.

### 1.2.1. Caracterización pruebas preliminares

Los materiales obtenidos fueron caracterizados mediante análisis termogravimétrico (TGA). La pérdida de peso del material se correlacionó con su capacidad de albergar moléculas, proponiendo esto como medida indirecta de su porosidad [50].

## 1.3. SÍNTESIS DE MOFs DE ZIRCONIO

### 1.3.1. Materiales y reactivos

Las MOFs de zirconio fueron sintetizadas y modificadas con los siguientes reactivos. Oxidloruro de zirconio ( $ZrOCl_2 \cdot 8H_2O$ , pureza 100%), N, N-Dimetilformamida (DMF, pureza 99,8%), ácido trifluoroacético (TFA, pureza 99%), ácido sulfúrico (pureza 95-97%), ácido acético, acetona, metanol y cloroformo (pureza 100%) que fueron obtenidos de Merck Millipore. El ácido trimésico (BTC, pureza 95%) obtenido de Aldrich Chemistry, ácido clorhídrico (HCl, pureza 37%) obtenido de Mallinckrodt y piridina (pureza 100%) obtenida de J.T. Baker.

### 1.3.2. Diseño experimental

Un diseño centrado en las caras fue realizado para el estudio de tres factores: La temperatura, el tipo de modulador y la concentración de modulador. Para los factores numéricos se emplearon dos niveles, bajo y alto y para el factor categórico tres agentes moduladores como se muestra en la Tabla 1. Se realizó duplicado a todos los experimentos.

**Tabla 1.** Diseño experimental

Nombre	Unidades	Bajo	Alto
Temperatura	°C	92	124
[Modulador]	Equivalentes	65	102
Modulador	M[1]	M[2]	M[3]

[1] Ácido acético (AA). [2] Ácido clorhídrico (HCl). [3] Ácido clorhídrico y ácido trifluoroacético (HCl-TFA)

Los parámetros fijos como la relación molar Zr/BTC, el volumen del solvente, la relación entre los moduladores HCl/TFA y el tiempo de síntesis se definieron a partir de las pruebas preliminares según Tabla 2.

**Tabla 2.** Parámetros fijos del diseño experimental

<b>Parámetros</b>	<b>Valor</b>
Zr/BTC [eq]	3
Solvente DMF [mL]	8
HCl/TFA [eq]	2
Tiempo [h]	24

Se seleccionó la temperatura de síntesis como factor del diseño experimental debido a que se ha reportado su notable influencia en la solubilidad de los reactivos, en la cinética de formación de cristales, en las posibilidades de coordinación de los ligandos y por lo tanto en el ajuste de la estructura final de las MOFs [23, 51]. Los niveles de la temperatura de síntesis fueron definidos de acuerdo a lo reportado por Ragon et al. [22]. Se definieron tres tipos de moduladores para el estudio del efecto que estos ejercen sobre la adición de defectos en el material, a partir de los resultados de las pruebas preliminares y según lo reportado por autores como Liang et al. [1], Schaate et al. [28], Katz et al. [34] y Vermoortele et al. [35]. La concentración de modulador se escogió de la misma forma que el tipo de modulador.

Se definieron como variables de respuesta del diseño experimental la pérdida de peso de la MOFs a temperaturas de 100°C y 200°C. Esto como una relación entre la capacidad de los materiales de albergar molécula huésped y su porosidad, criterio utilizado en la caracterización de las pruebas preliminares. Se realizó la medición mediante un analizador termogravimétrico.

#### **1.3.2.1. Síntesis**

La síntesis se realizó en condiciones solvotérmicas utilizando como reactores frascos de vidrio con tapa de rosca de 25 mL (frasco Schott). Inicialmente se pesó la cantidad de oxiclورو de zirconio en el frasco schott y la cantidad de ácido trimésico en un vaso de precipitado, 0,2417 g (0,75 mmol) y 0,0525 g (0,25 mmol)

respectivamente conservando una relación molar 3:1; se adicionaron 4 mL de DMF utilizado como solvente y la cantidad de cada modulador en el frasco schott, posteriormente se adicionó 4 mL de DMF al vaso de precipitado.

Se agitó magnéticamente la solución del frasco schott a 200 rpm durante 15 minutos. A continuación, se adicionó gota a gota la solución que contiene el enlazador orgánico a la solución que contiene el precursor y se agitó nuevamente a 250 rpm durante 10 minutos. Después el reactor se llevó a un baño de ultrasonido durante 20 minutos y se ingresó al horno a la temperatura propuesta en el diseño experimental por 24 horas.

#### **1.3.2.2. Filtración**

Transcurrido el tiempo de síntesis se filtró el material resultante, de aspecto gelatinoso y de color blanco, utilizando una bomba de vacío, un embudo Büchner y papel filtro franja azul. Primero se vertió el contenido del reactor sobre el papel filtro y posteriormente se realizó un lavado del material, una vez con DMF, dos veces con metanol y dos veces con acetona.

#### **1.3.2.3. Secado**

El material en el papel filtro se introdujo al horno para secarlo por dos horas a una temperatura de 80 °C. Finalmente el material fue retirado del papel filtro y almacenado.

### **1.3.3. Caracterización**

#### **1.3.3.1. Análisis termogravimétrico (TGA)**

Un analizador termogravimétrico TA2050 fue utilizado para el estudio de algunas propiedades texturales y térmicas del material. En este se midió la pérdida de peso del material en función de la temperatura. Las condiciones de operación empleadas fueron flujo de nitrógeno de 15 mL/min, temperatura inicial de 25°C y una rampa de calentamiento de 5°C/min hasta una temperatura final de 700°C.

#### **1.3.3.2. Isotermas de adsorción-desorción de N<sub>2</sub>**

El análisis de las propiedades texturales, área superficial y porosidad, se realizaron mediante pruebas de fisisorción de gases en un equipo 3FLEX de Micromeritics en el cual se obtuvo las isotermas de adsorción-desorción de N<sub>2</sub> a 77K y curvas de distribución de poros.

El área superficial aparente se determinó mediante el modelo BET y la distribución de poros, diámetro y volumen de poro mediante un modelo DFT. Antes de las mediciones, los materiales se desgasificaron a una temperatura de 110°C bajo vacío durante 12 horas.

#### **1.3.3.3. Espectroscopia infrarroja (IR)**

Se empleó un equipo de espectrometría IR de Transformada de Fourier modelo TENSOR 27 BRUKER, para obtener información estructural de las MOFs e identificar los grupos funcionales presentes.

#### **1.3.3.4. Difracción de rayos X (DRX)**

El estudio de las fases presentes en la estructura del material se realizó mediante un difractómetro de polvo marca BRUKER modelo D8 ADVANCE con Geometría DaVinci. Condiciones de medición ver Anexo B.

#### **1.3.3.5. Espectroscopia de fotoelectrones de rayos (XPS)**

Con el objetivo de determinar la composición elemental y el estado de oxidación de los elementos presentes en la superficie del material se utilizó la plataforma XPS/ISS/UPS construida por SPECS® (Alemania) equipada con un analizador de energía PHOIBOS 150 2D-DLD. Para las mediciones, se utilizó una fuente de Rayos-X monocromática Al K $\alpha$  (FOCUS 500) con un FWHM= 0.5 eV para el pico Ag 3d 5/2. La compensación de la carga superficial se controló a través de un Flood Gun (Dispositivo FG 15/40- PS FG 500) y se verificó mediante la comparación del espectro C 1s tomados al inicio y final. El análisis de datos fue realizado en el programa Casa XPS, la escala de la energía de enlace de los espectros fue correlacionada, tomando como referencia el pico C 1s a 284.8 eV.

## **1.4. MODIFICACIÓN POST- SINTÉTICA**

Después de realizado el diseño experimental se seleccionaron las MOFs de zirconio que se modificaron post sintéticamente. Esta selección se realizó de acuerdo a los resultados de la medida indirecta de porosidad proporcionada por el análisis termogravimétrico TGA y de las propiedades texturales, área superficial y distribución de poros, medidas en 3FLEX Micromeritics.

Se siguió lo planteado por Jiang et al [62], que consistió en el tratamiento de la MOF con ácido sulfúrico a una concentración de 0,05 M un posterior intercambio de solventes y finalmente un periodo de desgasificación. Esta PSM es denominada sulfatación y se realiza al componente metálico a cuyas SBU se añaden los grupos sulfatos dando origen a sitios activos Bronsted [22].

### **1.4.1. Caracterización MOFs de zirconio modificadas**

Las MOFs de zirconio sulfatadas se caracterizaron mediante las mismas técnicas que las MOFs no modificadas. Para el estudio de las propiedades ácidas de los materiales, se realizó adsorción de moléculas prueba como caracterización.

#### **1.4.1.1. Adsorción de piridina**

Se realizó la impregnación del material con piridina y posteriormente se utilizó los análisis IR y TGA para la determinación de la acidez Lewis y Bronsted siguiendo el procedimiento reportado por autores como Breen [54-55] y Reddy et al. [53].

Se utilizó dos reactores de acero inoxidable de 5 mL, en cada uno se agregó 0,05 g de la MOF a caracterizar. A uno de ellos se adicionó 0,1 mL de piridina, se sellaron y se montaron sobre una plancha de calentamiento a 120 °C durante 24 horas. Transcurrido este tiempo se abrieron los reactores y se dejaron durante 20 minutos más sobre la plancha de calentamiento con el fin de retirar la piridina fisisorbida, finalmente se retiraron y almacenaron las muestras.

## **2. RESULTADOS Y DISCUSIÓN**

### **2.1. DISEÑO EXPERIMENTAL**

Los resultados del diseño experimental centrado en las caras se calcularon utilizando el software Design Expert 10. Se estableció una nomenclatura para

nombrar los experimentos, así: Zr-BTC-modulador-[modulador]-Temperatura. Por ejemplo, la muestra de Zr-BTC que se sintetizó con ácido acético (AA) a una concentración 114.6 equivalentes y una temperatura 108 °C, se denominó ZrBTC-AA-114.6-108. Mediante un análisis estadístico ANOVA, se estimaron los efectos de los tres factores propuestos sobre las dos respuestas escogidas: pérdida de peso a 100 °C y 200 °C. Las cuales se seleccionaron debido a que autores como Howarth et al. [50] reportaron que las propiedades texturales de las MOFs pueden ser correlacionadas con el análisis termogravimétrico. La pérdida de peso a 100 °C corresponde a la volatilización de agua y gases adsorbidos mientras que la pérdida a 200 °C se atribuye a la remoción del disolvente atrapado en los poros. Por lo tanto, estas pérdidas fueron escogidas como una medida indirecta de la porosidad del material, ver Anexo C resultados diseño experimental.

Se encontró que para las dos respuestas el modelo es significativo dado que los valores de la probabilidad son menores al nivel de significancia especificado del 5% (ver Anexo D resultados análisis estadístico ANOVA). De los factores propuestos, el tipo y concentración de modulador fueron significativos, esto corroborando lo reportado por autores como Liang et al. [1], Schaate et al. [28], Wu et al. [33], Vermoortele et al. [35] y otros, quienes señalaron el efecto de estos sobre las propiedades texturales del material. Por otra parte, la temperatura no se presenta como un factor significativo, debido a que las pérdidas de peso y la porosidad relacionada con estas no se ven afectadas en el rango estipulado en el diseño.

Se encontró que el modulador que generó mayores pérdidas de peso en las MOFs fue el ácido acético, con una diferencia notable frente a los otros moduladores utilizados. Esto puede atribuirse a que el uso de este modulador en la síntesis genera la formación de mesoporos y defectos [33], lo que da lugar al aumento del volumen de poros y área superficial. También, es posible que la adición de diferentes concentraciones de modulador influye en la cantidad de defectos que se forman y por ende en las pérdidas de peso. Con el fin de verificar estos resultados se realizaron pruebas de caracterización de adsorción-desorción de N<sub>2</sub>, para

relacionar las pérdidas de peso del material para los diferentes moduladores con las propiedades texturales tales como la porosidad y área superficial (Ver Tabla 3 y Anexo E).

**Tabla 3.** Pérdidas de peso y área superficial de MOFs sintetizadas con diferentes tipos de modulador.

<b>Muestras</b>	<b>Pérdida de peso a 100°C (%)</b>	<b>Pérdida de peso a 200°C (%)</b>	<b>Área superficial BET aparente (m<sup>2</sup>/g)</b>
ZrBTC-AA-114.6-108	24,6	30	998
ZrBTC-AA-65-124	20	34	576
ZrBTC-HCl/TFA-65-92	10,2	23	342
ZrBTC-HCl-83.5-108	11,93	19,2	107

Se confirmó que las MOFs sintetizadas con ácido acético como modulador a diferentes concentraciones fueron las que arrojaron mayores áreas superficiales y por esta razón estos materiales fueron los escogidos para el desarrollo de la metodología de investigación.

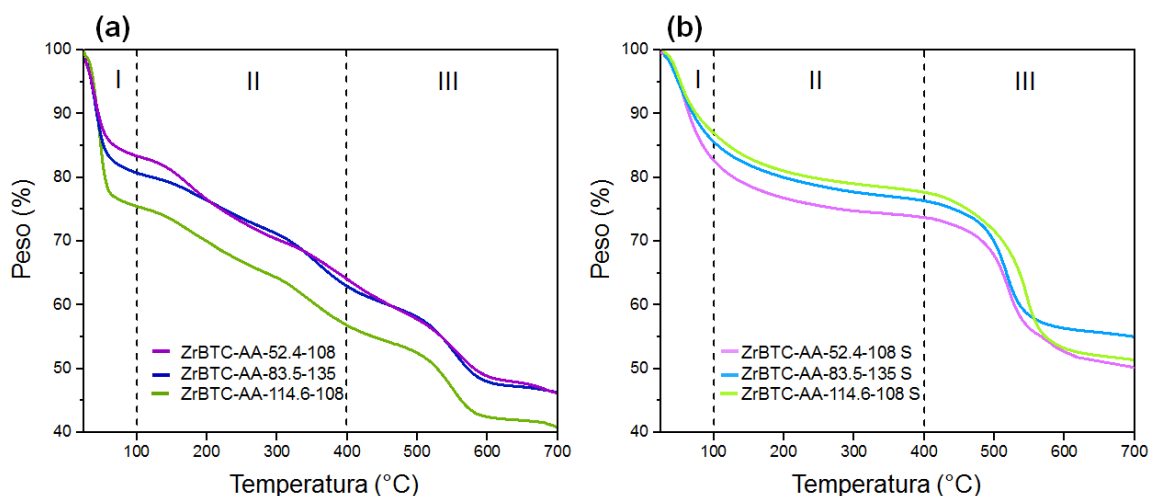
## **2.2. ANÁLISIS TERMOGRAVIMÉTRICO (TGA)**

Los resultados del análisis termogravimétrico para las MOFs sintetizadas con ácido acético y para las respectivas muestras sulfatadas se exhiben en la Figura 4 la cual se observan tres pérdidas de peso definidas para los distintos materiales.

De acuerdo con estudios anteriores, la primera pérdida en el rango de temperatura de 25 a 100 °C (Ver Figura 4, zonas I) corresponde a la volatilización de adsorbatos, es decir, a la desorción de gases absorbidos en los espacios de los poros [50]. En los materiales sin modificación, se evidenció una disminución del porcentaje de peso perdido en esta zona cuando la concentración de ácido acético (modulador) disminuyó. Caso contrario ocurrió para las MOFs sulfatadas, en las cuales se evidenciaron mayores pérdidas para muestras con menor concentración de ácido acético. Este comportamiento puede atribuirse al reemplazo de los iones acetatos por los iones sulfatos en los materiales modificados. La mayor pérdida de peso para los no modificados corresponde al material sintetizado con 114,6 equivalentes de

modulador a temperatura de 108°C y para las muestras sulfatadas al material con 52,4 equivalentes de modulador a igual temperatura.

**Figura 4.** (a) Curvas de TGA para las MOFs sin PSM. (b) Curvas de TGA para las MOFs con PSM.



La siguiente pérdida de peso se debe a la eliminación de ligandos monocarboxilatos y moléculas de DMF utilizado como solvente y a la dehidroxilación del clúster de zirconio. Esta se presenta en el rango de temperatura de 100 a 400 °C (Ver Figura 4, zonas II) [32]. Se evidencian notables diferencias entre los materiales sin sulfatar y los modificados. En los primeros, esta zona presenta grandes pérdidas de peso del material con el aumento de la temperatura. Mientras que para los segundos, se exhiben pequeñas pérdidas de peso. Lo anterior está asociado a la introducción de iones sulfatos, los cuales le proporcionan estabilidad térmica a los materiales debido a la formación de enlaces fuertes entre los centros metálicos y el ion sulfato [57].

En la zona III se presenta finalmente la descomposición de la MOF en el rango de temperatura de 400-550 °C. La cual implica la combustión completa de los enlazadores BTC, hasta la degradación final en la cual se obtiene residuales de óxidos de zirconio (550-700°C). Según lo reportado por Shearer et al. [32] La magnitud de la pérdida de peso de la descomposición está correlacionada con la

presencia de defectos en la MOF. Dado que esta pérdida implica la eliminación de enlazadores, la magnitud se reduce cuando están presentes defectos.

Los resultados obtenidos muestran que los porcentajes de pérdida de peso en el rango de temperatura que involucra la descomposición de la MOFs (400-550°C) para las muestras ZrBTC-AA-52,4-108, ZrBTC-AA-83,5-135 y ZrBTC-AA-114,6-108 son 10,8, 10 y 9,9% respectivamente. Siendo esta última, de acuerdo a lo anteriormente mencionado, la que presenta mayores defectos de enlazador. De igual forma los materiales siguen la tendencia que reportaron los autores para sus MOFs, donde un aumento en la concentración de modulador produjo un aumento de dichos defectos [32].

### 2.3. PROPIEDADES TEXTURALES

Las isotermas de adsorción-desorción de N<sub>2</sub> para las MOFs de zirconio sintetizadas con ácido acético como modulador, se caracterizan por ser una combinación de tipo I y IV, que son particulares de los materiales micro y mesoporosos, respectivamente [54]. En estas isotermas aparece un lazo de histéresis que se debe a que el proceso de llenado de los mesoporos está gobernado por el fenómeno de condensación capilar y las propiedades percolativas del sólido. Por tanto, la histéresis proporciona información relacionada con la distribución, forma y conectividad de los mesoporos [20,55].

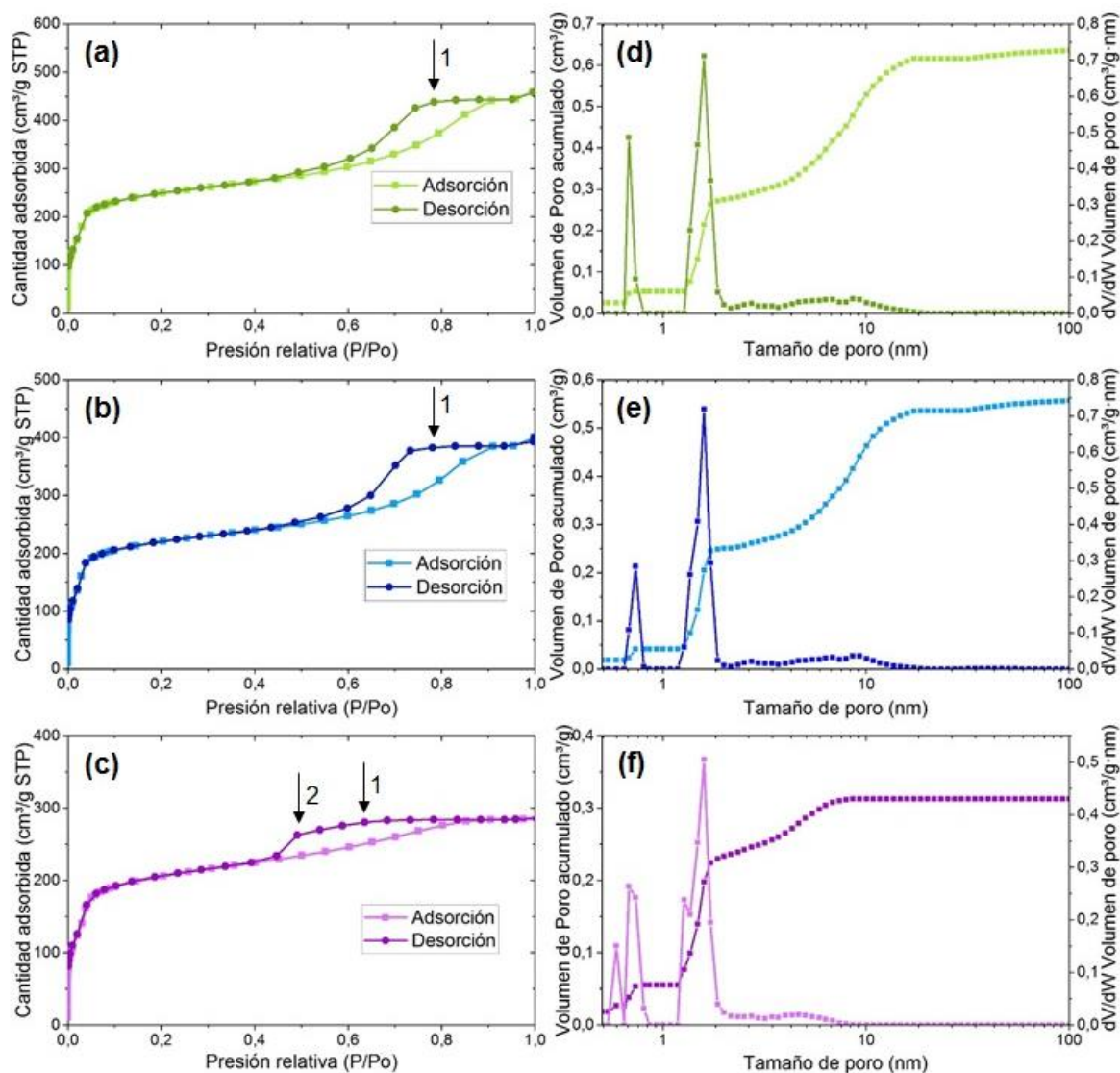
**Tabla 4.** Propiedades texturales de las MOFs de zirconio sintetizadas con ácido acético como modulador.

MUESTRA	A <sub>BET</sub> <sup>1</sup> (m <sup>2</sup> /g)	A <sub>micro</sub> <sup>2</sup> (m <sup>2</sup> /g)	A <sub>ext</sub> <sup>3</sup> (m <sup>2</sup> /g)	V <sub>T</sub> <sup>4</sup> (cm <sup>3</sup> /g)	V <sub>micro</sub> <sup>5</sup> (cm <sup>3</sup> /g)	V <sub>meso</sub> <sup>6</sup> (cm <sup>3</sup> /g)
ZrBTC-AA-114.6-108	998	606	392	0,64	0,28	0,35
ZrBTC-AA-83.5-135	871	546	325	0,56	0,25	0,3
ZrBTC-AA-52.4-108	846	533	313	0,32	0,23	0,09
ZrBTC-AA-114.6-108-S	354	254	100	0,2	0,1	0,1

1. Es el área superficie aparente. 2. Es el área de la superficie microporosa calculada a partir de la isoterma de adsorción desorción de N<sub>2</sub>. 3. Es el area superficial de mesoporos y macroporos, se calcula restando el A<sub>micro</sub> de la A<sub>BET</sub>. 4,5,6. Son el volumen total de poros, el volumen microporoso y mesoporoso, respectivamente. Se calcula a partir del del volumen de poro acumulado DFT de adsorción.

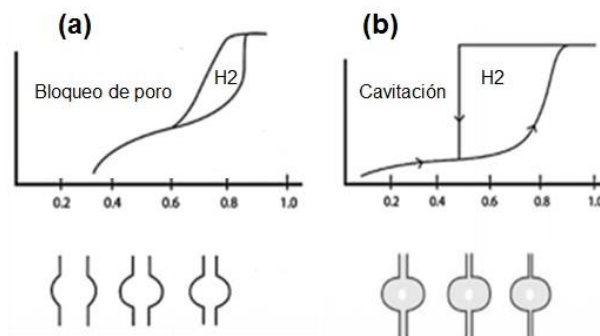
Los materiales mostraron diferencias en su área superficial BET aparente y el volumen de poro. Las propiedades texturales se detallan en la Tabla 4 para los mejores resultados obtenidos y una descripción detallada de todos los resultados se muestran en el Anexo F.

**Figura 5.** Isotherma de adsorción-desorción de N<sub>2</sub> de las MOFs. (a) ZrBTC-AA-114.6-108. (b) ZrBTC-AA-83.5-135. (c) ZrBTC-AA-52.4-108. Gráfica de distribución de tamaño de poro y volumen de poro acumulativo de las MOFs. (d) ZrBTC-AA-114.6-108. (e) ZrBTC-AA-83.5-135.



Los materiales ZrBTC-AA-114.6-108, ZrBTC-AA-83.5-135 y ZrBTC-AA-52.4-108 exhibieron isothermas con una histéresis de tipo H2 (ver Figura 5a, 5b y 5c respectivamente) que está relacionada con sólidos mesoporosos desordenados con cavidades interconectadas por caminos estrechos [20]. Las MOF de zirconio presentaron diferencias en los mecanismos de evaporación de los mesoporos en el proceso de desorción. Para los tres materiales se evidenció una primera etapa que consiste en una disminución inicial en la curvatura de la histéresis (ver flecha 1) que sugiere una superposición de la evaporación de los poros bloqueados debido a las conexiones estrechas entre ellos, generando así el efecto de bloqueo de poros. Sin embargo, el material ZrBTC-AA-52.4-108 presenta una segunda etapa (ver flecha 2) atribuida posiblemente a cavitación dentro de los poros que se encuentran altamente bloqueados. Este fenómeno se evidencia con una disminución abrupta de la rama de desorción de la isoterma ocurrida a una presión relativa de  $P/P_0 = 0,44$ , la cual se encuentra dentro del intervalo de presiones críticas reportadas ( $0,42 < P/P_0 < 0,5$ ) en las que presenta cavitación en este tipo de isothermas de adsorción-desorción de  $N_2$  a 77 K [20].

**Figura 6.** Representación de bloqueo de poro (a) y cavitación (b) en isothermas de adsorción-desorción de  $N_2$ .



Fuente: [56]

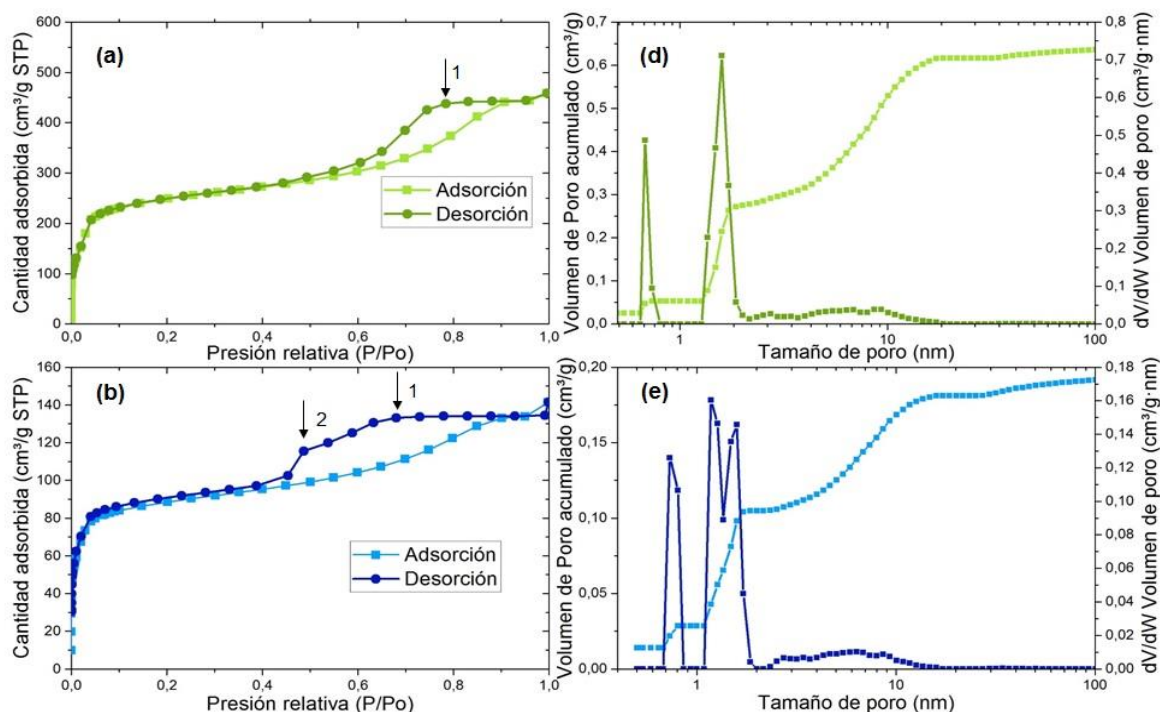
La morfología de los mesoporos se puede correlacionar con la forma del lazo de histéresis de la isoterma. Las MOFs donde solo se evidencia el efecto de bloqueo de poro, tienen como característica que sus poros están interconectados por

canales anchos pero de menor tamaño que los poros (Ver Figura 6a), mientras que el material que presenta cavitación posee como característica que sus poros están conectados por canales estrechos, conocidos comúnmente como cuellos de botella debido a la forma que toman (Ver Figura 6b) [56]. Por esto, cuando un material presenta cavitación indica que no hay buena conexión de su distribución de poros y por tanto es más complejo el acceso a estos.

La isoterma de adsorción-desorción  $N_2$  para el ZrBTC-AA-114.6-108 se muestra en la Figura 5a, este material fue el que exhibió mayor área superficial BET aparente con un valor de  $998 \text{ m}^2/\text{g}$ , el volumen total de poros fue de  $0,64 \text{ cm}^3/\text{g}$ , del cual el 57% corresponde a la presencia de mesoporos. El ZrBTC-AA-83.5-135 mostró un área superficial BET aparente  $871 \text{ m}^2/\text{g}$  (ver Figura 5b), en este caso el volumen de poros fue de  $0,56 \text{ cm}^3/\text{g}$  y el 56% corresponde a volumen mesoporoso. Por otra parte, el material ZrBTC-AA-52.4-108 mostró un área de superficie BET aparente de  $846 \text{ m}^2/\text{g}$  (ver Figura 5c), con un volumen total de poros de  $0,32 \text{ cm}^3/\text{g}$  y con un 28% de volumen mesoporoso. Estos materiales exhibieron una estructura de poros que van desde presencia de ultramicro, micro, meso y hasta macroporos. Además, cabe destacar que presenta un volumen significativo de meso y macroporos, propiedad que los hacen promisorios para aplicaciones en catálisis heterogénea, ya que la difusión de los reactivos y productos se facilitaría a través de las cavidades porosas de la estructura del catalizador.

Se observó además, que los materiales presentan las mismas distribuciones de poros (ver Figura 5d, 5e y 5f), debido a la capacidad que tiene el ácido acético de sintonizar el tamaño de poro. La diferencia que se encontró entre ellos fue el área superficial y el volumen total de poros, que está relacionado con la cantidad de modulador adicionado en la síntesis. Se observa que un aumento en la cantidad de ácido acético sugiere un aumento en el volumen total de poros y por ende un aumento en el área superficial. Por esto el material que exhibió mayor área superficial y volumen de poros, fue el que se sintetizó con una mayor concentración de ácido acético en el rango estudiado del diseño de experimentos.

**Figura 7.** Isoterma de adsorción-desorción de N<sub>2</sub> de las MOFs. (a) ZrBTC-AA-114.6-108. (b) ZrBTC-AA-114.6-108-S sulfatada. Gráfica de distribución de tamaño poro y volumen de poro acumulativo de las MOFs. (c) ZrBTC-AA-114.6-108. (d) ZrBTC-AA-114.6-108-S sulfatada.



Después de la PSM de la MOF ZrBTC-AA-114.6-108, se hizo un análisis de sus propiedades texturales. Los resultados encontrados en las mediciones de las isothermas de adsorción-desorción de N<sub>2</sub>, mostraron que el área superficial y volumen de poros disminuyeron con la adición de los iones sulfatos a la estructura del material. El área superficial BET aparente pasó de 998 m<sup>2</sup>/g a 354 m<sup>2</sup>/g y el volumen de poros de 0,64 cm<sup>3</sup>/g a 0,2 cm<sup>3</sup>/g. El material sulfatado también presentó una combinación de una isoterma tipo I y IV, donde se evidenció una histéresis tipo H2 con un mecanismo de evaporación de los mesoporos que presenta dos etapas, bloqueo de poros (Ver b, flecha 1) y cavitación (Ver Figura 7b, flecha 2), a diferencia de la MOF sin PSM que solo presento bloqueo de poros (ver Figura 7a, flecha 1). También se observó que los dos materiales presentan la misma distribución de poros (Ver Figura 7d, 7e), con la diferencia de una disminución del volumen microporoso y mesoporoso de 0,18 cm<sup>3</sup>/g y 0,25 cm<sup>3</sup>/g, respectivamente. Se

demonstró que los iones sulfatos se encuentran incrustados en las cavidades y canales del material a lo largo de la distribución de poros y corroborando así, que estos fueron los que ocasionaron la cavitación en los mesoporos. La MOF de zirconio modificada mostró que pese a la disminución del área superficial BET aparente, se sigue conservando la distribución de poros, luego de adición de los sitios activos (sulfatos) al material.

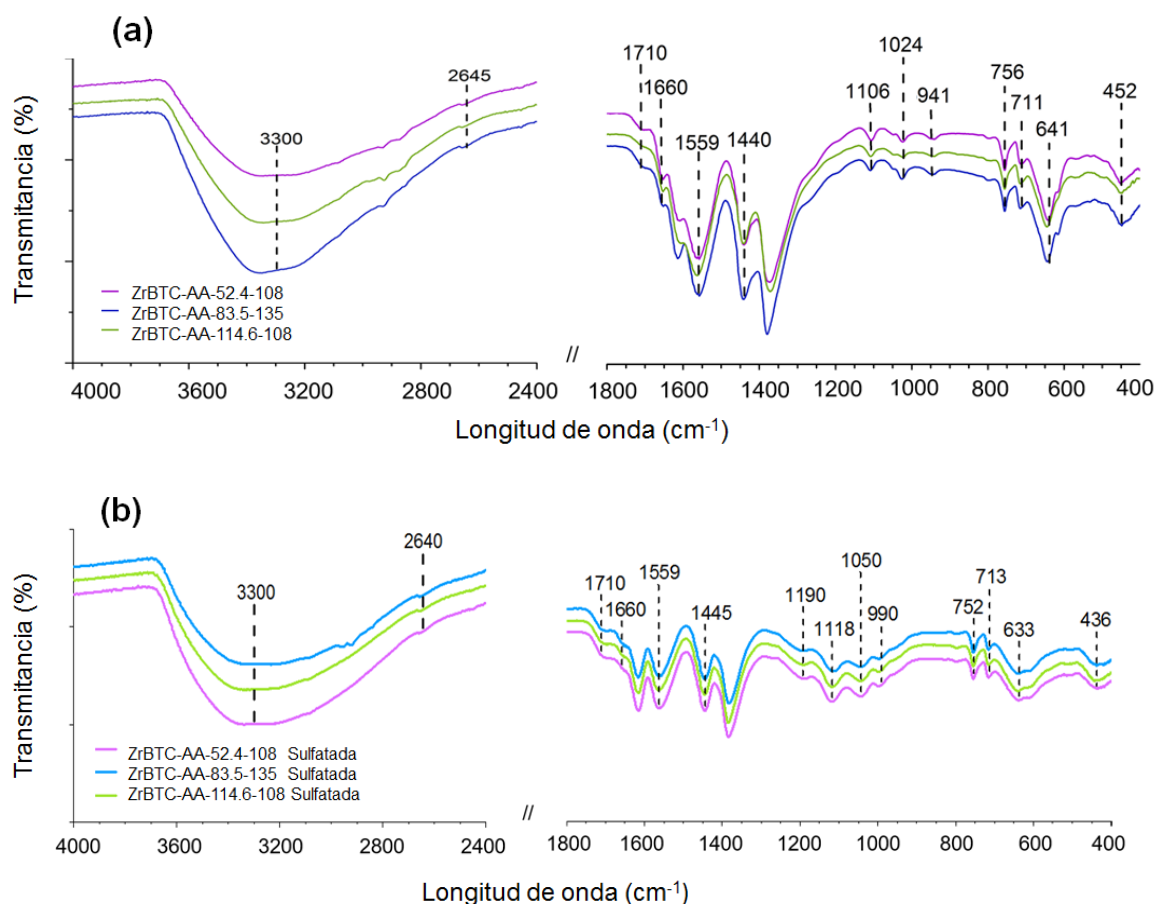
#### **2.4. ESPECTROSCOPIA INFRARROJA (IR)**

Las MOFs de zirconio sintetizadas que presentaron mejores propiedades texturales, así como las modificadas post sintéticamente, se caracterizaron a través de espectroscopía infrarroja.

El espectro infrarrojo de los materiales sintetizados y modificados (ver Figura 8a y 8b, respectivamente) exhiben una banda ancha alrededor de  $3300\text{ cm}^{-1}$  indicando perturbaciones de los enlaces H observadas generalmente para los grupos OH de los ácidos carboxílicos. Esta banda cuyo ensanchamiento puede estar asociado a interacciones con agua fijada por adsorción, generalmente está acompañada de otras que se muestran alrededor de  $2640$  y  $2540\text{ cm}^{-1}$ , las cuales son características de fuertes puentes de hidrógeno entre grupos de ácidos carboxílicos [56].

Una leve banda a una longitud de onda de  $1710\text{ cm}^{-1}$  es reportada como un grupo carboxílico libre, para estas MOFs atribuidos a acetatos ácidos libres provenientes del modulador utilizado [1]. Tras la activación de los materiales, estos acetatos libres pueden ser removidos de la estructura dando lugar a sitios metálicos insaturados con acidez Lewis [35]. Se muestra un pico a  $1660\text{ cm}^{-1}$  que indica la presencia de acetatos coordinados tanto para las muestras sin y con PSM. En este último tipo de muestras, hay un intercambio de iones acetatos con los sulfatos introducidos durante la modificación, lo cual se evidencia con la disminución de la intensidad del pico de los acetatos coordinados y la aparición de nuevas bandas entre  $800$  y  $1500\text{ cm}^{-1}$  que no se observaron en los espectros de las MOF sin modificación y son asignados a grupos sulfato (S=O) [21].

**Figura 8.** (a) Espectros infrarrojos de las MOFs. (b) Espectros infrarrojos de las MOFs modificadas.



Las bandas alrededor de  $1600$  y  $1440\text{ cm}^{-1}$  son también características de las MOFs con ligandos carboxilatos y se atribuyen a los grupos  $-\text{COO}$  unidos a los centros metálicos [56]. Picos cercanos a  $1360\text{ cm}^{-1}$  son particulares de un enlace C-C del anillo bencénico del ácido trimésico utilizado como enlazador orgánico y un pico débil alrededor de  $1420\text{-}1480\text{ cm}^{-1}$  corresponde al C=C del mismo. En la región  $750$  a  $655\text{ cm}^{-1}$  las bandas son asignadas a los enlaces Zr-O presentes en la red metalorgánica, considerados como uno de los más estables para la construcción de MOFs [1,57]. En torno a  $556\text{ cm}^{-1}$  también puede corresponder al estiramiento asimétrico del enlace Zr-(OC). En la longitud de onda de  $450\text{ cm}^{-1}$  se asocia el enlace Zr- $\mu_3$ -OH de flexión y a  $640\text{ cm}^{-1}$  la vibración propia del clúster hexanuclear [58].

## 2.5. DIFRACCIÓN DE RAYOS X (DRX)

Los patrones de difracción de rayos X de las MOFs ZrBTC-AA-114.6-108, ZrBTC-AA-83.5-135 y ZrBTC-AA-52.4-108 mostraron un conjunto de reflexiones de una fase cristalina cúbica, confirmando la adecuada síntesis de las MOF de zirconio BTC comparadas con estudios hechos anteriormente [18]. El análisis de los datos de difracción de rayos X de polvos demostró que los tres materiales sintetizados cristalizaron en el grupo espacial cúbico Fd-3m, confirmando la estructura de las MOFs que ya habían sido reportada por Furukawa et al [18], para el mismo precursor de zirconio y enlazador orgánico, pero con la diferencia de que el modulador había sido ácido fórmico. Las estructuras se refinaron utilizando el método Le Bail en el software FULLPROF.

**Tabla 5.** Datos cristalográficos de las MOFs y de refinamiento.

	ZrBTC-AA-114.6 - 108	ZrBTC-AA-83.5 - 135	ZrBTC-AA-52.4 - 108
Sistema cristalino	Cúbico	Cúbico	Cúbico
Grupo espacial	Fd-3m	Fd-3m	Fd-3m
<b>a</b> (Å)	35.21012	35.08102	35,04677
<b>b</b> (Å)	35.21012	35.08102	35,04677
<b>c</b> (Å)	35.21012	35.08102	35,04677
$\alpha$ (°)	90	90	90
$\beta$ (°)	90	90	90
$\Psi$ (°)	90	90	90
Volumen (Å <sup>3</sup> )	43651.824	43173.426	43047,117
Chi2	1,12	1,11	1,09
% Aprox Cristalinidad	78,6	72,3	61,7

Se observó la presencia de dos fases en los materiales, una cristalina y otra amorfa, esta última puede atribuirse a la creación de defectos durante la síntesis [33]. Se

calculó un porcentaje aproximado de la cristalinidad y amorficidad de los materiales utilizando el software EVA DIFFRAC. Como resultados, se obtuvo que el material con mayor porcentaje de cristalinidad fue el ZrBTC-AA-114.6-108 con 78,6 %, seguido del ZrBTC-AA-83.5-135 con 72,3% y por último el ZrBTC-AA-52.4-108 con 61,7 %. La cristalinidad en los materiales aumento con la adición de mayores cantidades de modulador. Los datos cristalográficos del material y de refinamiento se muestran en la Tabla 5. También se hizo el estudio cristalográfico de las MOFs después de la PSM. Se encontró que la cristalinidad disminuyó significativamente con la adición de los iones sulfatos a la estructura. Ver Anexo G, refinamiento de datos DRX.

## **2.6. ESPECTROSCOPIA DE FOTOELECTRONES DE RAYOS X (XPS)**

Las energías de enlace y la concentración de especies de la muestra ZrBTC-AA-114.6-108 antes y después de la sulfatación, se muestran en la Tabla 6. La nueva energía de enlace alrededor de 175 y 163 eV después de la sulfatación es asignada al S 2p, confirmando así que los grupos sulfato efectivamente coordinaron con el clúster de zirconio. El decrecimiento de la energía de enlace del O 1s de 532,65 a 531,1 eV después de la sulfatación, puede estar relacionado con el aumento de la densidad electrónica alrededor de los átomos de oxígeno. Esto implicaría que los sulfatos son introducidos al MOF como donante de electrones mediante la formación de puentes Zr-oxo-S. [59]. Además, el espectro XPS del Zr 3d antes y después de la sulfatación se muestra en Anexo H. Antes de la sulfatación, dos contribuciones al doblete Zr 3d 3/2 y 5/2 se encuentran localizados a 185,99-183,59 y 184,2-182,23 eV. Lo anterior está relacionado con la posible presencia de dos componentes Zr<sup>IV</sup>. El componente de más baja energía de enlace podría estar relacionado con los zirconios enlazados al oxo clúster, [60] mientras que los de mayor energía podrían atribuirse a Zr enlazados a carboxilatos (ligando orgánico o modulador). Por otro lado, en la muestra sulfatada se observa que el pico Zr 3d se vuelve más ancho y complejo. En este caso, tres contribuciones diferentes al doblete Zr 3d 3/2 y Zr 5/2 se encuentran localizados a 185,73-183,33, 183,84-181,44 y 182,4-180 eV. La

tercera contribución podría estar relacionada con especies Zr<sup>IV</sup> coordinadas con el grupo sulfato [61].

**Tabla 6.** Energías de enlace y concentración de especies de las MOFs.

Muestra		C 1s	O 1s	Zr 3d	Cl 2p	N 1s	S 2p
ZrBTC-AA-114.6-108	mol%	50,92	31,79	15,02	1,55	0,72	-
	Energía de enlace (eV)	284,8	532,65	182,55	210,85	400,8	-
ZrBTC-AA-114.6-108-S	mol%	39,8	41,74	11,33	0,04	1,39	5,71
	Energía de enlace (eV)	284,8	531,1	182,6	198,4	402,6	168,85

## 2.7. ADSORCIÓN DE PIRIDINA

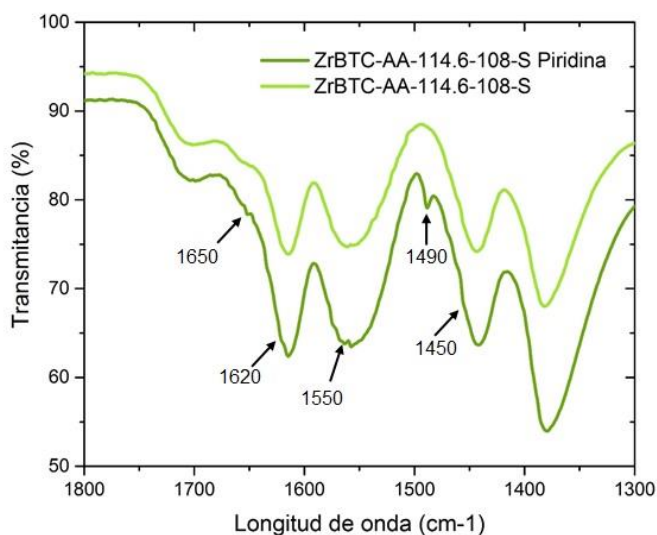
La presencia y naturaleza de sitios ácidos en las MOFs ZrBTC-AA-114.6-108-S, ZrBTC-AA-83.5-135-S y ZrBTC-AA-52.4-108-S modificadas post-sintéticamente, se determinó usando la adsorción de piridina como molécula prueba y su caracterización por espectroscopía infrarroja y análisis termogravimétrico.

En la Figura 9 se muestran los espectros IR en la región de 1300 a 1800 cm<sup>-1</sup> de la MOF ZrBTC-AA-114.6-108-S con y sin impregnación de piridina. Se evidencia que, a pesar del solapamiento existente entre bandas de piridina adsorbida y bandas características de las MOFs como grupos carboxilatos y anillos bencénicos del enlazador orgánico [62], la muestra impregnada con piridina exhibe mayor intensidad en estos picos además, de la aparición de pequeños hombros en estas bandas características. Lo que sugiere una contribución de las bandas de adsorción de piridina de los sitios ácidos en los picos característicos de las MOFs.

Se asignan bandas típicas de adsorción de piridina en sitios ácidos Lewis en 1450, 1490 y 1620 cm<sup>-1</sup>, los cuales están relacionados con los clústeres metálicos insaturados. Las longitudes de onda de 1550 y 1650 cm<sup>-1</sup> representan las moléculas de piridina que interactuaron en los sitios ácidos Bronsted adicionados durante la

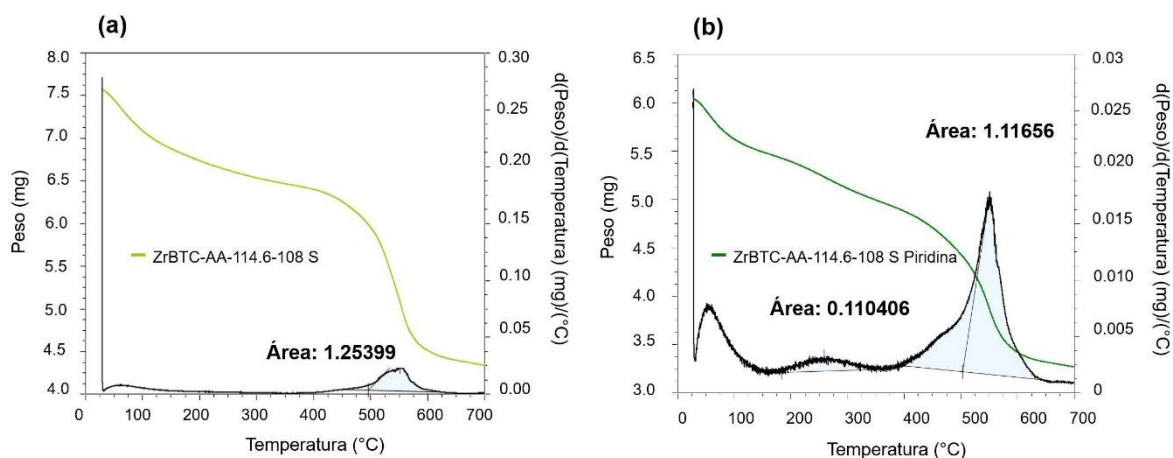
sulfatación [63, 64]. Además, el pico prominente en  $1490\text{ cm}^{-1}$  se atribuye tanto a sitios Lewis como Bronsted según lo reportado por autores como Reddy et al. [63].

**Figura 9.** Espectros infrarrojos de la muestra ZrBTC-AA-114.6-108-S con y sin impregnación de piridina.



Los resultados de caracterización por IR están en concordancia con el análisis termogravimétrico realizado a las muestras. La derivada del peso con respecto a la temperatura en los termogramas (DTG) de desorción de piridina puede usarse para la determinación del tipo de sitios ácidos en el material. Se evidencia que la MOF ZrBTC-AA-114.6-108-S con impregnación de piridina (ver Figura 10b) presenta tres máximos en la curva de la derivada comparada con la muestra sin impregnación que solo presenta el primer pico (ver Figura 10a). El primer máximo, ubicado por debajo de los  $200\text{ }^{\circ}\text{C}$  corresponde a la desorción de piridina fisisorbida en sitios ácidos débiles. El siguiente, se atribuye a acidez media y se encuentra ubicado en un intervalo amplio entre  $200$  a  $340\text{ }^{\circ}\text{C}$  aproximadamente. Por último, se muestra un intervalo entre  $400$  a  $620\text{ }^{\circ}\text{C}$  que corresponde a la desorción de piridina de sitios ácidos fuertes [64-66].

**Figura 10.** Análisis termogravimétrico de la MOF ZrBTC-AA-114.6-108-S. (a) sin impregnación de piridina. (b) con impregnación de piridina.



Con el análisis de resultados de las dos técnicas utilizadas se logró constatar la presencia de sitios ácidos Lewis y Bronsted en las MOFs modificadas. Ver Anexo I, gráficas para las muestras ZrBTC-AA-83.5-135-S y ZrBTC-AA-52.4-108-S.

### 3. DISCUSIÓN FINAL

El análisis de las técnicas de caracterización realizadas para las MOFs sintetizadas con ácido acético como modulador y modificadas mediante sulfatación del clúster metálico, permite correlacionar varios aspectos del material. En primer lugar, se evidenció mediante el análisis termogravimétrico, que un aumento en la pérdida de peso inicial del material a 200 °C refleja un aumento en las propiedades texturales (área superficial y volumen de poros). La pérdida de peso en la zona de descomposición del material (400 a 550 °C aproximadamente), está relacionada con los defectos de falta de enlazadores, donde la disminución de esta pérdida sugiere un aumento de la concentración de dichos defectos, los cuales son de gran importancia para la creación de sitios metálicos insaturados, que aportan al material acidez Lewis. De este modo se evidencia que, un aumento en la concentración de defectos, producida por el aumento de la concentración de modulador utilizado en la síntesis, conlleva a mejores propiedades texturales. Lo anterior es de importancia significativa para el anclaje de grupos sulfatos y la adición de sitios ácidos mediante

la modificación post-sintética. Esta última se corroboró mediante técnicas como: Espectroscopía infrarroja, donde se observó la aparición de los picos característicos de los grupos sulfatos y espectroscopía de fotoelectrones de rayos X, que permitió la cuantificación de azufre en la superficie del material. Las MOFs sulfatadas presentan una reducción en el área superficial, esto debido al anclaje de los grupos sulfatos a lo largo de la distribución de poros. De igual forma, la cristalinidad del material disminuyó con la sulfatación. La caracterización de los sitios ácidos adicionados al material durante la modificación post-sintética muestran la presencia de sitios ácidos Lewis y Bronsted en la estructura de las MOFs.

#### **4. CONCLUSIONES**

El ácido acético se presenta como el modulador con el cual se obtuvieron las mejores propiedades texturales. La muestra ZrBTC-AA-114.6-108 exhibió un área superficial de 998 m<sup>2</sup>/g, volumen de poros de 0,64 cm<sup>3</sup>/g y una distribución de poros que va desde ultramicro hasta mesoporos, con el 57% de volumen mesoporoso.

Se encontró que la estructura de las MOFs de zirconio presentan dos fases: Una cristalina con un sistema cristalino cúbico y un grupo espacial Fd-3m y otra amorfa. La fase cristalina se reduce luego de la modificación post-sintética del material.

La modificación post-sintética de las MOFs se llevó a cabo exitosamente, esto se demostró mediante caracterización por espectroscopía infrarroja, donde se observó la aparición de los picos característicos de los grupos sulfatos y espectroscopía de fotoelectrones de rayos X, que evidenció la presencia de azufre S<sup>VI</sup> en la superficie del material.

La presencia de sitios ácidos Lewis y Bronsted en la estructura de las MOFs modificadas post-sintéticamente se corroboró mediante adsorción de piridina como molécula prueba.

Las características de las MOFs de zirconio sintetizadas y modificadas hacen a estos materiales promisorios para aplicaciones de catálisis heterogénea.

#### **RECOMENDACIONES**

Evaluar las MOFs de zirconio sintetizadas con ácido acético como catalizadores heterogéneos en reacciones ácidas.

Probar la adición de otros moduladores con estructura similar a la del ácido acético, como el ácido fórmico y propiónico con el fin de estudiar su efecto en propiedades como el área superficial, volumen de poros y sintonización de poros.

Utilizar un segundo enlazador orgánico para analizar su efecto en las propiedades texturales del material.

## REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. LIANG, Weibin, et al. Tuning pore size in a zirconium-tricarboxylate metal organic framework. En: CrystEngComm. (Junio, 2014). Vol. 16, No. 29, p. 6530-6533.
2. EVIC, Thomas y SERRE, Christian. Porous metal organic frameworks: From synthesis to applications: En: Ordered Porous Solids. 2009: p. 77-99.
3. GARCÍA GIL, Cristina. Estudio de la actividad catalítica de materiales híbridos metal-orgánico tipo UiO-66 en reacciones de interés para la industria de la química fina. Valencia, 2016. Trabajo de grado (Ingeniera química). Universidad Politécnica de Valencia. Departamento de química. Disponible en el catálogo en línea de la Biblioteca de la universidad Politécnica de Valencia: < <http://hdl.handle.net/10251/67668> >.
4. MILLWARD, Andrew y YAGHI, Omar. Metal-organic frameworks with exceptionally high capacity for storage of carbon dioxide at room temperature. En: Journal of the American Chemical Society. (Diciembre, 2005). Vol 127. No. 51, p.17998-17999.
5. BRITT, David, et al. Highly efficient separation of carbon dioxide by a metal-organic framework replete with open metal sites. En: Proceedings of the National Academy of Sciences. (Septiembre, 2009). Vol 106. No. 49, p. 20637-20640.
6. WANG, Chan, et al. Multifunctional mesoporous material for detection, adsorption and removal of Hg<sup>2+</sup> in aqueous solution. En: Journal of Materials Chemistry. (Marzo, 2010). Vol 20. No. 22. p. 4635-4641.

7. JIANG, Hai-Long, et al. Pore surface engineering with controlled loadings of functional groups via click chemistry in highly stable metal–organic frameworks. En: Journal of the American Chemical Society. (Agosto, 2012). Vol 134. No. 36, p. 14690–14693.
8. GASCÓN, Jorge, et al. Metal organic framework catalysis: Quo vadis?. En: ACS Catalysis. (2014). Vol 4. No. 2, p. 361-378.
9. WU, Chuan-De, et al. A homochiral porous metal–organic framework for highly enantioselective heterogeneous asymmetric catalysis. En: Journal of the American Chemical Society. (Junio, 2005). Vol 127. No. 25, p. 8940–8941.
10. CORMA, Avelino; GARCÍA, Hermenegildo y LLABRÉS I XAMENA, Francesc. Engineering metal organic frameworks for heterogeneous catalysis. En: Chemical Reviews. (Abril, 2010). Vol 110. No. 8, p. 4606-4655.
11. CIRUJANO, Francisco; CORMA, Avelino y LLABRÉS I XAMENA, Francesc. Zirconium-containing metal organic frameworks as solid acid catalysts for the esterification of free fatty acids: Synthesis of biodiesel and other compounds of interest. En: Catalysis Today. (Noviembre 2015). Vol 257. Part 2, p. 213-220.
12. NGUYEN, Huong, et al. Vanadium-node-functionalized UiO-66: A thermally stable MOF-Supported catalyst for the gas-phase oxidative dehydrogenation of cyclohexene. En: ACS Catalysis. (Junio, 2014). Vol 4. No. 8, p. 2496-2500.
13. VALEKAR, Anil, et al. Catalytic transfer hydrogenation of ethyl levulinate to  $\gamma$ -valerolactone over zirconium-based metal-organic frameworks anil. En: Green Chemistry. (Junio, 2016). Vol 18. No. 16, p. 4542-455210.

14. HU, Zhigang, et al. Modulator effects on the water-based synthesis of Zr/Hf metal–organic frameworks: Quantitative relationship studies between modulator, synthetic condition and performance. En: Crystal Growth & Design. (Marzo, 2016). Vol 16. No. 4, p. 2295-2301.
15. CIRUJANO, Francisco. Desarrollo de materiales metal-orgánicos (MOFs) como catalizadores heterogéneos para reacciones en una o varias etapas. Valencia, 2016. Trabajo de grado (Doctor en ingeniería química). Universidad Politécnica De Valencia. Instituto Universitario Mixto de Tecnología Química (UPV-CSIC). Disponible en el catálogo en línea de la Biblioteca de la universidad Politécnica de Valencia: <<http://hdl.handle.net/10251/64071>>
16. ARTNER, Christine; CZAKLER, Matthias y SCHUBERT, Ulrich. New zirconium and zirconium–titanium oxo cluster types by expansion or metal substitution of the octahedral  $Zr_6O_8$  structural motif. En: Inorganica Chimica Acta. (Junio, 2015). Vol 432, p. 208-212.
17. GUILLERM, Vicente, et al. A zirconium methacrylate oxocluster as precursor for the low-temperature synthesis of porous zirconium(IV) dicarboxylates. En: Chemical Communications. (Diciembre, 2010). Vol 46. No. 5, p. 767-9.
18. FURUKAWA, Hiroyasu, et al. Water adsorption in porous metal-organic frameworks and related materials. En: Journal of the American Chemical Society. (Marzo, 2014). Vol 136. No. 11, p. 4369-4381.
19. CLIFFE, Matthew, et al. Correlated defect nanoregions in a metal–organic framework. En: Nature Communications. (Junio, 2014). Vol 5.

20. THOMMES, Matthias, et al. Physisorption of gases, with special reference to the evaluation of surface area and pore size distribution (IUPAC Technical Report). En: Pure and Applied Chemistry. (Octubre, 2015). Vol 87. No. 9-10, p. 1051-1069.
21. JIANG, Juncong, et al. Superacidity in sulfated metal-organic framework-808. En: Chemical Society Reviews. (Agosto, 2014). Vol 136. No. 37, p. 12844-12847.
22. RAGON, Florence, et al. In situ energy-dispersive X-ray diffraction for the synthesis optimization and scale-up of the porous zirconium terephthalate UiO-66. En: Inorganic Chemistry. (Febrero, 2014). Vol 53. No. 5, p. 2491-2500.
23. SEOANE, Beatriz, et al. Multi-scale crystal engineering of metal organic frameworks. En: Coordination Chemistry Reviews. (Enero, 2016). Vol 307. Part 2, p. 147-187.
24. TRANCHEMONTAGNE, David; HUNT, Joseph y YAGHI, Omar. Room temperature synthesis of metal-organic frameworks: MOF-5, MOF-74, MOF-177, MOF-199, and IRMOF-0. En: Tetrahedron. (Septiembre, 2008). Vol 64. No. 36, p. 8553-8557.
25. KHAN, Nazmul y JHUNG, Sung. Synthesis of metal-organic frameworks (MOFs) with microwave or ultrasound: Rapid reaction, phase-selectivity, and size reduction. En: Coordination Chemistry Reviews. (Febrero, 2015). Vol 285, p. 11-23.
26. KLINOWSKI, Jacek, et al. Microwave-assisted synthesis of metal-organic frameworks. En: Dalton Transactions. (2011). Vol 40. No. 2, p. 321-330.

27. KELLY, Niamhet, et al. Acid directed in situ oxidation and decarboxylation of 4,4',6,6'-tetra-methyl-2,2'-bipyridine: Synthesis and structural characterisation of 4,4',6-tri-carboxy-2,2'-bipyridine and its copper(II) coordination polymer. En: Inorganica Chimica Acta. (Julio, 2013). Vol 403, p. 102-109.
28. SCHAATE, Andreas, et al. Modulated synthesis of Zr-based metal-organic frameworks: From nano to single crystals. En: Chemistry A European Journal. (Junio, 2011). Vol 17. No. 24, p. 6643-6651.
29. HU, Zhigang, et al. A modulated hydrothermal (MHT) approach for the facile synthesis of UiO-66- type MOFs. En: Inorganic Chemistry. (Mayo, 2015). Vol 54. No. 10, p. 4862-4868.
30. BUEKEN, Bart, et al. A zirconium squarate metal-organic framework with modulator-dependent molecular sieving properties. En: Chemical Communications. (Julio, 2014). Vol 50. No. 70, p. 10055-10058.
31. VANDICHEL, Matthias, et al. Active site engineering in UiO-66 type metal-organic frameworks by intentional creation of defects: A theoretical rationalization. En: CrystEngComm. (Septiembre, 2015). Vol 17. No. 2, p. 395-406.
32. SHEARER, Greig, et al. Defect engineering: Tuning the porosity and composition of the metal-organic framework UiO-66. En: Chemistry of Materials. (Mayo, 2016). Vol 28. No. 11, p. 3749-3761.
33. WU, Hui, et al. Unusual and highly tunable missing-linker defects in zirconium metal-organic framework UiO-66 and their important effects on gas adsorption. En: Journal of the American Chemical Society. (Junio, 2013). Vol 135. No. 28, p. 10525-10532.

34. KATZ, Michael, et al. A facile synthesis of UiO-66, UiO-67 and their derivatives. En: Chemical Communications. (Septiembre, 2013). Vol 49. No. 82, p. 9449-9451.
35. VERMOORTELE, Frederik, et al. Synthesis modulation as a tool to increase the catalytic activity of metal-organic frameworks: The unique case of UiO-66(Zr). En: Journal of the American Chemical Society. (Julio, 2013). Vol 135. No. 31, p. 11465-11468.
36. BENNETT, Thomas. Amorphous metal-organic frameworks: Structure, properties and application. En: Acta Crystallographica Section A: Foundations and Advances. (Septiembre, 2014). Vol A70. Part 5, p. 417-519.
37. BENNETT, Thomas y CHEETHAM, Anthony. Amorphous metal-organic frameworks. En: Accounts of Chemical Research. (Abril, 2014). Vol 47. No. 5, p. 1555-1562.
38. SHEARER, Greig, et al. Tuned to perfection: Ironing out the defects in metal-organic framework UiO-66. En: Chemistry of Materials. (Junio, 2014). Vol 26. No. 14, p. 4068-4071.
39. GUTOV, Oleksii, et al. Metal-organic framework (MOF) Defects under control: Insights into the missing linker sites and their implication in the reactivity of zirconium-based frameworks. En: Inorganic Chemistry. (Agosto, 2015). Vol 54. No. 17, p. 8396-8400.

40. CLIFFE, Matthew, et al. Defect-dependent colossal negative thermal expansion in UiO- 66(Hf) metal-organic framework. En: Physical Chemistry Chemical Physics. (Abril, 2015). Vol 17. No. 17, p. 11586-11592.
41. GHOSH, Pritha; COLÓN, Yamil Y SNURR, Randall. Water adsorption in UiO-66: The importance of defects. En: Chemical Communications. (Agosto, 2014). Vol 50. No. 77, p. 11329-11331.
42. CALLEJA, German, et al. Copper-based MOF-74 material as effective acid catalyst in friedel–crafts acylation of anisole. En: Catalysis Today. (Mayo, 2014). Vol 227. p. 130-137.
43. CIRUJANO, Francisco; CORMA, Avelino y LLABRÉS I XAMENA, Francesc. Conversion of levulinic acid into chemicals: Synthesis of biomass derived levulinate esters over Zr-containing MOFs. En: Chemical Engineering Science. (Marzo, 2015). Vol 124, p. 52-60.
44. NGUYEN, Huong, et al. Vanadium-node-functionalized UiO-66: A Thermally stable MOF-Supported catalyst for the gas-phase oxidative dehydrogenation of cyclohexene. En: ACS Catalysis. (Junio, 2014). Vol 4. No. 8, p. 2496-2500.
45. WANG, Zhenqiang y COHEN, Seth. Postsynthetic covalent modification of a neutral metal–organic framework. En: Journal of the American Chemical Society. (Septiembre, 2007). Vol 129. No. 41, p. 12368–12369.
46. HASAN, Zubair; JUN, Jon-Won Y JHUNG, Sung. Sulfonic acid-functionalized MIL-101(Cr): An efficient catalyst for esterification of oleic acid and vapor-phase dehydration of butanol. En: Chemical Engineering Journal. (Octubre, 2015). Vol 278, p. 265-271.

47. CHEN, Jinzhu, et al. Conversion of fructose into 5-hydroxymethylfurfural catalyzed by recyclable sulfonic acid-functionalized metal-organic frameworks. En: Green Chemistry. (Enero, 2014). Vol 16. No. 5, p. 2490-2499.
48. BO, Gui, et al. Pore surface engineering in a zirconium metal–organic framework via thiol-ene reaction. En: Journal of Solid State Chemistry. (Marzo, 2015), Vol 223, p. 79-83.
49. JUAN-ALCAÑIZ, Jana, et al. Towards acid MOFs – catalytic performance of sulfonic acid functionalized architectures. En: Catalysis Science & Technology. (Junio, 2013). Vol 3. No. 9, p. 2311.
50. HOWARTH, Ashlee, et al. Best practices for the synthesis, activation, and characterization of metal–organic frameworks. En: Chemistry of Materials. (Septiembre, 2016). Article ASAP.
51. SUN, Yin-Xia y SUN, Wei-Yin. Influence of temperature on metal-organic frameworks. En: Chinese Chemical Letters. (Junio, 2014). Vol 25. No. 6, p. 823-828.
52. KATADA, Naonobu, et al. Superacidity and catalytic activity of sulfated zirconia. En: The Journal of Physical Chemistry B. (Octubre, 2000). Vol 104. No. 44, p. 10321-10328.
53. CAO, Yu, et al. Facile Fabricating hierarchically porous metal–organic frameworks via a template-free strategy. En: Crystal Growth & Design, (Diciembre, 2016). Vol 16. No. 1, p. 504-510.

54. MACHIN, Way y MURDEY, R. Characterization of porous solids IV. Cambridge. Royal Society of Chemistry. 1997. No. 213, p. 122. ISBN: 0854047824.
55. SHIELDS, Joan; THOMAS, Martin y THOMMES, Matthias. Characterization of porous solids and powders: surface area, pore size and density. New York. Springer Science & Business Media B.V. 2004. Vol 16, p. 1-57. ISBN: 978-1-4020-2303-3.
56. RAGON, Florence, et al. Acid-functionalized UiO-66(Zr) MOFs and their evolution after intra-framework cross-linking: Structural features and sorption properties. En: Journal of Materials Chemistry A. (2015). Vol 3. No. 7, p. 3294-3309.
57. PANGA, Shilong, et al. Immobilization of laccase via adsorption onto bimodal mesoporous Zr-MOF. En: Process Biochemistry. (Febrero, 2016). Vol 51. No. 2, p. 229–239.
58. VAN DE VOORDE, Ben, et al. Improving the mechanical stability of zirconium based metal–organic frameworks by incorporation of acidic modulators. En: Journal of Materials Chemistry A. (2015) Vol 3. No. 4, p. 1737-1742.
59. WANG, Aoning, et al. Titanium incorporated with UiO-66(Zr)-type Metal–Organic Framework (MOF) for photocatalytic application. En: RSC Advances. (2016). Vol 6. No. 5, p. 3671-3679.
60. HE, Junyong, et al. Performance of a novel-ly-defined zirconium metal-organic frameworks adsorption membrane in fluoride removal. En: Journal of Colloid and Interface Science. (2016). Vol 484, p. 162-172.

61. ARDIZZONE, S., et al. Zr<sub>IV</sub>/ surface chemical state and acid features of sulphated-zirconia samples. En: Applied Surface Science. (1998). Vol 136, p. 213–220.
62. JIANG, Juncong y YAGHI, Omar. Bronsted acidity in metal-organic frameworks. En: Chemical Reviews. (Junio, 2015). Vol 115. No. 14, p. 6966-6697.
63. REDDY, Ravindra, et al. Brønsted and Lewis acidity of modified montmorillonite clay catalysts determined by FT-IR spectroscopy. En: Catalysis Today. (Marzo, 2009). Vol 141. Temas 1-2, p. 157-160.
64. CAGLAR, Bulent, et al. Characterization of AlFe-pillared Unye bentonite: A study of the surface acidity and catalytic property. En: Journal of Molecular Structure. (Junio, 2015). Vol 1089, p. 59-65.
65. BREEN, C. Thermogravimetric study of the desorption of cyclohexylamine and pyridine from an acid-treated wyoming bentonite. En: Clay Minerals. (Diciembre, 1991). Vol 26. No. 4, p. 473-486.
66. BREEN, C. Thermogravimetric and infrared study of the desorption of butylamine, cyclohexylamine and pyridine from Ni and Co exchanged montmorillonite. En: Clay Minerals. (Diciembre, 1991). Vol 26. No. 4, p. 487-496.

## BIBLIOGRAFÍA

ARDIZZONE, S., et al. Zr\_IV/ surface chemical state and acid features of sulphated-zirconia samples. En: Applied Surface Science. (1998). Vol 136, p. 213–220.

ARTNER, Christine; CZAKLER, Matthias y SCHUBERT, Ulrich. New zirconium and zirconium–titanium oxo cluster types by expansion or metal substitution of the octahedral Zr<sub>6</sub>O<sub>8</sub> structural motif. En: Inorganica Chimica Acta. (Junio, 2015). Vol 432, p. 208-212.

BENNETT, Thomas y CHEETHAM, Anthony. Amorphous metal–organic frameworks. En: Accounts of Chemical Research. (Abril, 2014). Vol 47. No. 5, p. 1555-1562.

BENNETT, Thomas. Amorphous metal-organic frameworks: Structure, properties and application. En: Acta Crystallographica Section A: Foundations and Advances. (Septiembre, 2014). Vol A70. Part 5, p. 417-519.

BO, Gui, et al. Pore surface engineering in a zirconium metal–organic framework via thiol-ene reaction. En: Journal of Solid State Chemistry. (Marzo, 2015), Vol 223, p. 79-83.

BREEN, C. Thermogravimetric and infrared study of the desorption of butylamine, cyclohexylamine and pyridine from Ni and Co exchanged montmorillonite. En: Clay Minerals. (Diciembre, 1991). Vol 26. No. 4, p. 487-496.

BREEN, C. Thermogravimetric study of the desorption of cyclohexylamine and pyridine from an acid-treated wyoming bentonite. En: Clay Minerals. (Diciembre, 1991). Vol 26. No. 4, p. 473-486.

BRITT, David, et al. Highly efficient separation of carbon dioxide by a metal-organic framework replete with open metal sites. En: Proceedings of the National Academy of Sciences. (Septiembre, 2009). Vol 106. No. 49, p. 20637–20640.

BUEKEN, Bart, et al. A zirconium squarate metal-organic framework with modulator-dependent molecular sieving properties. En: Chemical Communications. (Julio, 2014). Vol 50. No. 70, p. 10055-10058.

CAGLAR, Bulent, et al. Characterization of AlFe-pillared Unye bentonite: A study of the surface acidity and catalytic property. En: Journal of Molecular Structure. (Junio, 2015). Vol 1089, p. 59-65.

CALLEJA, German, et al. Copper-based MOF-74 material as effective acid catalyst in friedel–crafts acylation of anisole. En: Catalysis Today. (Mayo, 2014). Vol 227. p. 130-137.

CAO, Yu, et al. Facile Fabricating hierarchically porous metal–organic frameworks via a template-free strategy. En: Crystal Growth & Design, (Diciembre, 2016). Vol 16. No. 1, p. 504-510.

CHEN, Jinzhu, et al. Conversion of fructose into 5-hydroxymethylfurfural catalyzed by recyclable sulfonic acid-functionalized metal-organic frameworks. En: Green Chemistry. (Enero, 2014). Vol 16. No. 5, p. 2490-2499.

CIRUJANO, Francisco. Desarrollo de materiales metal-orgánicos (MOFs) como catalizadores heterogéneos para reacciones en una o varias etapas. Valencia, 2016. Trabajo de grado (Doctor en ingeniería química). Universidad Politécnica De Valencia. Instituto Universitario Mixto de Tecnología Química (UPV-CSIC). Disponible en el catálogo en línea de la Biblioteca de la universidad Politécnica de Valencia: <<http://hdl.handle.net/10251/64071>>

CIRUJANO, Francisco; CORMA, Avelino y LLABRÉS I XAMENA, Francesc. Zirconium-containing metal organic frameworks as solid acid catalysts for the esterification of free fatty acids: Synthesis of biodiesel and other compounds of interest. En: Catalysis Today. (Noviembre 2015). Vol 257. Part 2, p. 213-220.

CIRUJANO, Francisco; CORMA, Avelino y LLABRÉS I XAMENA, Francesc. Conversion of levulinic acid into chemicals: Synthesis of biomass derived levulinate esters over Zr-containing MOFs. En: Chemical Engineering Science. (Marzo, 2015). Vol 124, p. 52-60.

CLIFFE, Matthew, et al. Correlated defect nanoregions in a metal–organic framework. En: Nature Communications. (Junio, 2014). Vol 5.

CLIFFE, Matthew, et al. Defect-dependent colossal negative thermal expansion in UiO- 66(Hf) metal-organic framework. En: Physical Chemistry Chemical Physics. (Abril, 2015). Vol 17. No. 17, p. 11586-11592.

CORMA, Avelino; GARCÍA, Hermenegildo y LLABRÉS I XAMENA, Francesc. Engineering metal organic frameworks for heterogeneous catalysis. En: Chemical Reviews. (Abril, 2010). Vol 110. No. 8, p. 4606-4655.

EVIC, Thomas y SERRE, Christian. Porous metal organic frameworks: From synthesis to applications: En: Ordered Porous Solids. 2009: p. 77-99.

FURUKAWA, Hiroyasu, et al. Water adsorption in porous metal-organic frameworks and related materials. En: Journal of the American Chemical Society. (Marzo, 2014). Vol 136. No. 11, p. 4369-4381.

GARCÍA GIL, Cristina. Estudio de la actividad catalítica de materiales híbridos metal-orgánico tipo UiO-66 en reacciones de interés para la industria de la química fina. Valencia, 2016. Trabajo de grado (Ingeniera química). Universidad Politécnica de Valencia. Departamento de química. Disponible en el catálogo en línea de la Biblioteca de la universidad Politécnica de Valencia: < <http://hdl.handle.net/10251/67668> >.

GASCÓN, Jorge, et al. Metal organic framework catalysis: Quo vadis?. En: ACS Catalysis. (2014). Vol 4. No. 2, p. 361-378.

GHOSH, Pritha; COLÓN, Yamil Y SNURR, Randall. Water adsorption in UiO-66: The importance of defects. En: Chemical Communications. (Agosto, 2014). Vol 50. No. 77, p. 11329-11331.

GUILLERM, Vicente, et al. A zirconium methacrylate oxocluster as precursor for the low-temperature synthesis of porous zirconium(IV) dicarboxylates. En: Chemical Communications. (Diciembre, 2010). Vol 46. No. 5, p. 767-9.

GUTOV, Oleksii, et al. Metal–organic framework (MOF) Defects under control: Insights into the missing linker sites and their implication in the reactivity of zirconium-based frameworks. En: Inorganic Chemistry. (Agosto, 2015). Vol 54. No. 17, p. 8396-8400.

HASAN, Zubair; JUN, Jon-Won Y JHUNG, Sung. Sulfonic acid-functionalized MIL-101(Cr): An efficient catalyst for esterification of oleic acid and vapor-phase dehydration of butanol. En: Chemical Engineering Journal. (Octubre, 2015). Vol 278, p. 265-271.

HE, Junyong, et al. Performance of a novel-ly-defined zirconium metal-organic frameworks adsorption membrane in fluoride removal. En: Journal of Colloid and Interface Science. (2016). Vol 484, p. 162-172.

HOWARTH, Ashlee, et al. Best practices for the synthesis, activation, and characterization of metal–organic frameworks. En: Chemistry of Materials. (Septiembre, 2016). Article ASAP.

HU, Zhigang, et al. A modulated hydrothermal (MHT) approach for the facile synthesis of UiO-66- type MOFs. En: Inorganic Chemistry. (Mayo, 2015). Vol 54. No. 10, p. 4862–4868.

HU, Zhigang, et al. Modulator effects on the water-based synthesis of Zr/Hf metal–organic frameworks: Quantitative relationship studies between modulator, synthetic condition and performance. En: Crystal Growth & Design. (Marzo, 2016). Vol 16. No. 4, p. 2295-2301.

JIANG, Hai-Long, et al. Pore surface engineering with controlled loadings of functional groups via click chemistry in highly stable metal–organic frameworks. En: Journal of the American Chemical Society. (Agosto, 2012). Vol 134. No. 36, p. 14690–14693.

JIANG, Juncong y YAGHI, Omar. Bronsted acidity in metal-organic frameworks. En: Chemical Reviews. (Junio, 2015). Vol 115. No. 14, p. 6966-6697.

JIANG, Juncong, et al. Superacidity in sulfated metal-organic framework-808. En: Chemical Society Reviews. (Agosto, 2014). Vol 136. No. 37, p. 12844-12847.

JUAN-ALCAÑIZ, Jana, et al. Towards acid MOFs – catalytic performance of sulfonic acid functionalized architectures. En: Catalysis Science & Technology. (Junio, 2013). Vol 3. No. 9, p. 2311.

KATADA, Naonobu, et al. Superacidity and catalytic activity of sulfated zirconia. En: The Journal of Physical Chemistry B. (Octubre, 2000). Vol 104. No. 44, p. 10321-10328.

KATZ, Michael, et al. A facile synthesis of UiO-66, UiO-67 and their derivatives. En: Chemical Communications. (Septiembre, 2013). Vol 49. No. 82, p. 9449-9451.

KELLY, Niamhet, et al. Acid directed in situ oxidation and decarboxylation of 4,4',6,6'-tetra-methyl-2,2'-bipyridine: Synthesis and structural characterisation of 4,4',6-tri-carboxy-2,2'-bipyridine and its copper(II) coordination polymer. En: Inorganica Chimica Acta. (Julio, 2013). Vol 403, p. 102-109.

KHAN, Nazmul y JHUNG, Sung. Synthesis of metal-organic frameworks (MOFs) with microwave or ultrasound: Rapid reaction, phase-selectivity, and size reduction. En: Coordination Chemistry Reviews. (Febrero, 2015). Vol 285, p. 11-23.

KLINOWSKI, Jacek, et al. Microwave-assisted synthesis of metal-organic frameworks. En: Dalton Transactions. (2011). Vol 40. No. 2, p. 321-330.

LIANG, Weibin, et al. Tuning pore size in a zirconium-tricarboxylate metal organic framework. En: CrystEngComm. (Junio, 2014). Vol. 16, No. 29, p. 6530-6533.

MACHIN, Way y MURDEY, R. Characterization of porous solids IV. Cambridge. Royal Society of Chemistry. 1997. No. 213, p. 122. ISBN: 0854047824.

MILLWARD, Andrew y YAGHI, Omar. Metal-organic frameworks with exceptionally high capacity for storage of carbon dioxide at room temperature. En: Journal of the American Chemical Society. (Diciembre, 2005). Vol 127. No. 51, p.17998-17999.

NGUYEN, Huong, et al. Vanadium-node-functionalized UiO-66: A thermally stable MOF-Supported catalyst for the gas-phase oxidative dehydrogenation of cyclohexene. En: ACS Catalysis. (Junio, 2014). Vol 4. No. 8, p. 2496-2500.

PANGA, Shilong, et al. Immobilization of laccase via adsorption onto bimodal mesoporous Zr-MOF. En: Process Biochemistry. (Febrero, 2016). Vol 51. No. 2, p. 229–239.

RAGON, Florence, et al. Acid-functionalized UiO-66(Zr) MOFs and their evolution after intra-framework cross-linking: Structural features and sorption properties. En: Journal of Materials Chemistry A. (2015). Vol 3. No. 7, p. 3294-3309.

RAGON, Florence, et al. In situ energy-dispersive X-ray diffraction for the synthesis optimization and scale-up of the porous zirconium terephthalate UiO-66. En: Inorganic Chemistry. (Febrero, 2014). Vol 53. No. 5, p. 2491-2500.

REDDY, Ravindra, et al. Brønsted and Lewis acidity of modified montmorillonite clay catalysts determined by FT-IR spectroscopy. En: Catalysis Today. (Marzo, 2009). Vol 141. Temas 1-2, p. 157-160.

SCHAATE, Andreas, et al. Modulated synthesis of Zr-based metal–organic frameworks: From nano to single crystals. En: Chemistry A European Journal. (Junio, 2011). Vol 17. No. 24, p. 6643-6651.

SEOANE, Beatriz, et al. Multi-scale crystal engineering of metal organic frameworks. En: Coordination Chemistry Reviews. (Enero, 2016). Vol 307. Part 2, p. 147-187.

SHEARER, Greig, et al. Defect engineering: Tuning the porosity and composition of the metal-organic framework UiO-66. En: Chemistry of Materials. (Mayo, 2016). Vol 28. No. 11, p. 3749-3761.

SHEARER, Greig, et al. Tuned to perfection: Ironing out the defects in metal–organic framework UiO-66. En: Chemistry of Materials. (Junio, 2014). Vol 26. No. 14, p. 4068-4071.

SHIELDS, Joan; THOMAS, Martin y THOMMES, Matthias. Characterization of porous solids and powders: surface area, pore size and density. New York. Springer Science & Business Media B.V. 2004. Vol 16, p. 1-57. ISBN: 978-1-4020-2303-3.

SUN, Yin-Xia y SUN, Wei-Yin. Influence of temperature on metal-organic frameworks. En: Chinese Chemical Letters. (Junio, 2014). Vol 25. No. 6, p. 823-828.

THOMMES, Matthias, et al. Physisorption of gases, with special reference to the evaluation of surface area and pore size distribution (IUPAC Technical Report). En: Pure and Applied Chemistry. (Octubre, 2015). Vol 87. No. 9-10, p. 1051-1069.

TRANCHEMONTAGNE, David; HUNT, Joseph y YAGHI, Omar. Room temperature synthesis of metal-organic frameworks: MOF-5, MOF-74, MOF-177, MOF-199, and IRMOF-0. En: Tetrahedron. (Septiembre, 2008). Vol 64. No. 36, p. 8553-8557.

VALEKAR, Anil, et al. Catalytic transfer hydrogenation of ethyl levulinate to  $\gamma$ -valerolactone over zirconium-based metal-organic frameworks anil. En: Green Chemistry. (Junio, 2016). Vol 18. No. 16, p. 4542-455210.

VAN DE VOORDE, Ben, et al. Improving the mechanical stability of zirconium based metal–organic frameworks by incorporation of acidic modulators. En: Journal of Materials Chemistry A. (2015) Vol 3. No. 4, p. 1737-1742.

VANDICHEL, Matthias, et al. Active site engineering in UiO-66 type metal-organic frameworks by intentional creation of defects: A theoretical rationalization. En: CrystEngComm. (Septiembre, 2015). Vol 17. No. 2, p. 395-406.

VERMOORTELE, Frederik, et al. Synthesis modulation as a tool to increase the catalytic activity of metal-organic frameworks: The unique case of UiO-66(Zr). En: Journal of the American Chemical Society. (Julio, 2013). Vol 135. No. 31, p. 11465-11468.

WANG, Aoning, et al. Titanium incorporated with UiO-66(Zr)-type Metal–Organic Framework (MOF) for photocatalytic application. En: RSC Advances. (2016). Vol 6. No. 5, p. 3671-3679.

WANG, Chan, et al. Multifunctional mesoporous material for detection, adsorption and removal of Hg<sup>2+</sup> in aqueous solution. En: Journal of Materials Chemistry. (Marzo, 2010). Vol 20. No. 22. p. 4635-4641.

WANG, Zhenqiang y COHEN, Seth. Postsynthetic covalent modification of a neutral metal–organic framework. En: Journal of the American Chemical Society. (Septiembre, 2007). Vol 129. No. 41, p. 12368–12369.

WU, Chuan-De, et al. A homochiral porous metal–organic framework for highly enantioselective heterogeneous asymmetric catalysis. En: Journal of the American Chemical Society. (Junio, 2005). Vol 127. No. 25, p. 8940–8941.

WU, Hui, et al. Unusual and highly tunable missing-linker defects in zirconium metal-organic framework UiO-66 and their important effects on gas adsorption. En: Journal of the American Chemical Society. (Junio, 2013). Vol 135. No. 28, p. 10525-10532.

## ANEXO A.

**Pruebas Preliminares:** Variables de síntesis realizadas y resultados de pruebas de caracterización a través de TGA.

**Tabla A.** Pruebas preliminares

No	Zr/BTC [eq]	M*	Zr/M* [eq]	DMF [mL]	Tiempo [h]	Temperatura [°C]	PP* a 100°C [%]	PP* a 200°C [%]
1	2,5	HCl	100	8	24	120	23	
2	3	HCl	100	8	24	120	-	
3	2,5	HCl	100	8	24	120	-	
4	1	HCl	100	8	24	120	18	
5	2,5	HCl	50	10	24	120	11	
6	3	HCl	50	10	24	120	-	
7	2,5	HCl	50	10	24	120	-	
8	1	HCl	50	10	24	120	15	
9	3	HCl	100	10	24	120	-	
10	3	HCl	25	10	24	120	15	
11	3	HCl	150	10	24	120	-	
12	3	HCl	125	10	24	120	-	
13	3	HCl	150	15	24	120	4	
14	3	TFA	35	10	24	120	-	
15	3	TFA	25	10	24	120	16	
16	3	HCl/ TFA	27,4/ 13,33	10	24	120	12	
17	3	HCl/ TFA	9,7/ 6,66	10	24	120	22	
18	3	HCl	100	8	24	120	22	
19	3	HCl	100	8	24	120	19	
20	3	HCl	50	8	24	120	28	
21	3	HCl	80	8	24	120	16	
22	3	HCl	50	8	24	120	9	
23	3	HCl/ TFA	27,4/ 13,33	8	24	120	10	
24	3	HCl	80	8	24	120	10	
25	3	HCl	80	8	24	120	9	
26	3	HCl	50	8	24	120	-	
27	3	HCl/ TFA	27,4/ 13,33	8	24	120	-	
28	3	HCl	80	8	24	120	13	
29	3	HCl	100	8	24	120	20	

30	3	HCl	80	8	24	120	-
31	3	AA	100	8	24	120	15
32	3	HCl/ AA	50/ 50	8	24	120	11
33	3	HCl	108	16	24	120	11
34	3	HCl	108	16	48	120	8
35	3	HCl/ AA	20/ 50	8	24	120	11
36	3	HCl/ AA	20/ 100	8	24	120	10
37	3	HCl/ AF	20/ 50	8	24	120	
38	3	HCl/ AF	20/ 100	8	24	120	-
39	3	HCl/ TFA	20/ 50	8	24	120	-
40	3	HCl/ TFA	20/ 100	8	24	120	

**M\*: Modulador**

Ácido acético (AA)

Ácido clorhídrico (HCl)

Ácido trifluoroacético. (TFA)

Ácido fórmico (AF)

**PP\*: Pérdida de peso**

## ANEXO B

**Tabla B.** Condiciones de medición de difracción de rayos X (DRX)

Condición	Valor
Voltaje	40(kV)
Corriente	40(mA)
Rendija de divergencia	0.6mm
Rendijas Soller primario	2.5°
Muestreo	0.02035°2theta
Rango de medición	3.5-70° 2 theta
Radiación	CuK $\alpha$
Filtro	Níquel
Uso de anti-dispersor de aire	Si
Detector	Lineal LynxEye
Tipo de barrido	A pasos
Tiempo de muestreo	0.6 segundos

## ANEXO C

**Diseño experimental:** El diseño compuesto central empleado está conformado por 12 puntos no centrales y 5 puntos centrales para un total de 17 corridas. Adicionalmente 2 réplicas a los puntos factoriales, 1 en los puntos axiales y 5 en los puntos centrales son realizadas para un total de 51 experimentos.

**Tabla C.** Diseño experimental

No	Nombre	Factor 1 T [°C]	Factor 2 [M*] [eq]	Factor 3 M*	PP* a 100°C [%]	PP* a 200°C [%]
1	ZrBTC-AA-83.5-108	124	65	HCl	12	23
2	ZrBTC-HCl-114.6-108	108	83.5	HCl/ TFA	10	18
3	ZrBTC-HCl-TFA-65-92	108	83.5	AA	20	31
4	ZrBTC-HCl-83.5-108	108	83.5	HCl/ TFA	10	20
5	ZrBTC-HCl-65-92	81	83.5	HCl	21	40
6	ZrBTC-AA-83.5-108	108	83.5	HCl	12	20
7	ZrBTC-HCl-TFA-83.5- 108	92	65	HCl/ TFA	17	39
8	ZrBTC-HCl-102-92	124	102	HCl/ TFA	13	23
9	ZrBTC-AA-65-92	108	83.5	HCl	13	21
10	ZrBTC-AA-102-92	92	65	AA	10	21
11	ZrBTC-HCl-102-124	108	83.5	HCl	10	20
12	ZrBTC-AA-83.5-81	92	65	HCl/ TFA	13	26
13	ZrBTC-HCl-TFA-83.5- 135	108	52.4	HCl	13	24
14	ZrBTC-AA-83.5-108	108	114.6	HCl	28	50
15	ZrBTC-HCl-83.5-108	108	83.5	HCl/ TFA	10	20
16	ZrBTC-AA-102-92	92	65	HCl	14	28
17	ZrBTC-HCl-TFA-83.5- 108	124	102	HCl	11	24
18	ZrBTC-HCl-TFA-83.5- 108	108	83.5	HCl/ TFA	12	21

19	ZrBTC-HCl-TFA-83.5-108	108	52.4	HCl/TFA	14	27
20	ZrBTC-HCl-83.5-135	108	83.5	AA	20	32
21	ZrBTC-HCl-83.5-108	108	83.5	HCl/TFA	15	24
22	ZrBTC-AA-65-124	124	102	HCl/TFA	13	24
23	ZrBTC-AA-65-124	108	83.5	AA	24	29
24	ZrBTC-HCl-65-124	92	65	HCl	13	24
25	ZrBTC-HCl-TFA-52.4-108	81	83.5	HCl/TFA	12	20
26	ZrBTC-HCl-83.5-108	108	83.5	HCl	11	20
27	ZrBTC-HCl-TFA-65-92	108	83.5	AA	23	31
28	ZrBTC-HCl-TFA-102-124	108	83.5	HCl	17	23
29	ZrBTC-HCl-102-124	135	83.5	HCl	17	30
30	ZrBTC-HCl-102-92	124	102	HCl	13	26
31	ZrBTC-AA-83.5-108	108	114.6	AA	25	34
32	ZrBTC-AA-114.6-108	92	102	HCl/TFA	17	25
33	ZrBTC-HCl-TFA-102-92	124	102	AA	20	29
34	ZrBTC-HCl-TFA-83.5-81	124	65	HCl/TFA	12	24
35	ZrBTC-HCl-52.4-108	135	83.5	AA	22	40
36	ZrBTC-HCl-TFA-102-124	108	114.6	HCl/TFA	11	24
37	ZrBTC-HCl-TFA-114.6-108	92	102	HCl	20	36
38	ZrBTC-HCl-83.5-108	92	102	AA	20	27
39	ZrBTC-HCl-65-92	124	102	AA	17	24
40	ZrBTC-HCl-TFA-102-92	92	102	HCl/TFA	13	30
41	ZrBTC-AA-83.5-108	108	83.5	AA	18	26
42	ZrBTC-AA-102-124	81	83.5	AA	20	28
43	ZrBTC-HCl-TFA-65-124	92	65	AA	13	22
44	ZrBTC-AA-83.5-135	108	52.4	AA	22	27
45	ZrBTC-HCl-83.5-81	124	65	HCl	15	22
46	ZrBTC-AA-52.4-108	124	65	HCl/TFA	6	17
47	ZrBTC-HCl-TFA-65-124	124	65	AA	17	28
48	ZrBTC-HCl-65-124	92	102	AA	17	27
49	ZrBTC-AA-65-92	92	102	HCl	19	34

50	ZrBTC-HCl-TFA-83.5-108	135	83.5	HCl/TF A	14	24
51	ZrBTC-AA-102-124	124	65	AA	20	34

## ANEXO D

Resultados análisis estadístico ANOVA para el diseño experimental.

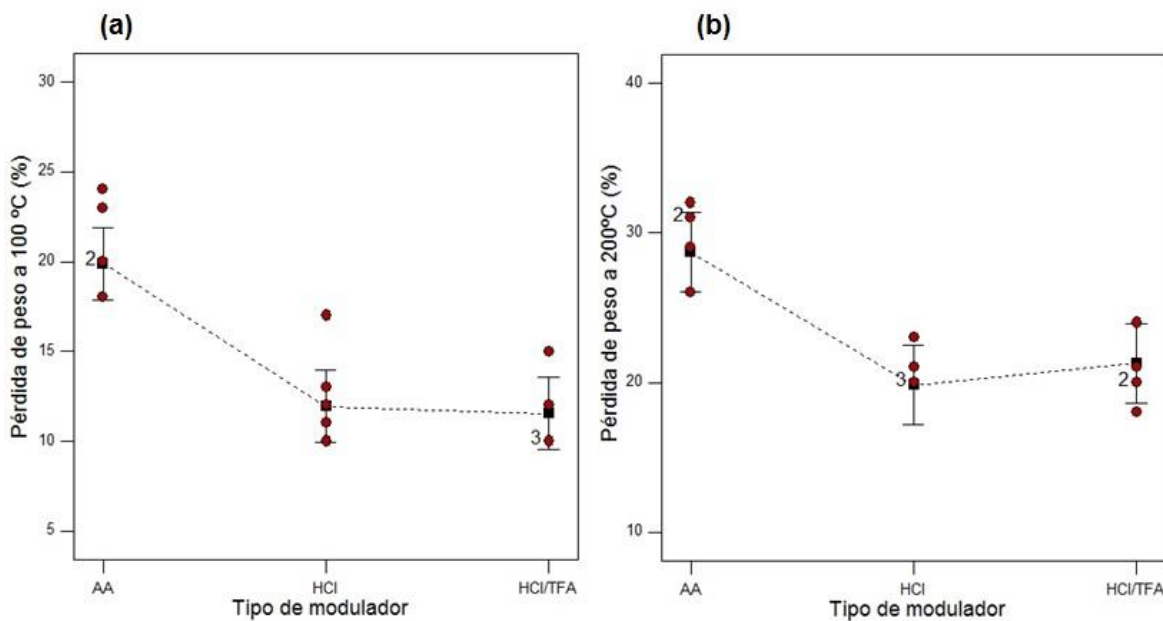
**Tabla D1.** Análisis estadístico ANOVA para la respuesta uno, pérdida de peso en 100 °C.

	Suma de cuadrados	Grados de libertad	Promedio de cuadrados	Valor F	Valor de probabilidad > F
Modelo	745,4	17	43,85	4,18	0,0002
A: Temperatura	7,05	1	7,05	0,67	0,4179
B: Tipo de modulador	400,51	2	200,25	19,10	0,0001
C: Concentración de modulador	77,16	1	77,16	7,36	0,0105
Residual	345,94	33	10,48		
Falta de ajuste	214,04	9	23,78	4,33	0,0019
Error	131,90	24	5,50		
Total	1091,33	50			

**Tabla D2.** Análisis estadístico ANOVA para la respuesta dos, pérdida de peso en 200 °C.

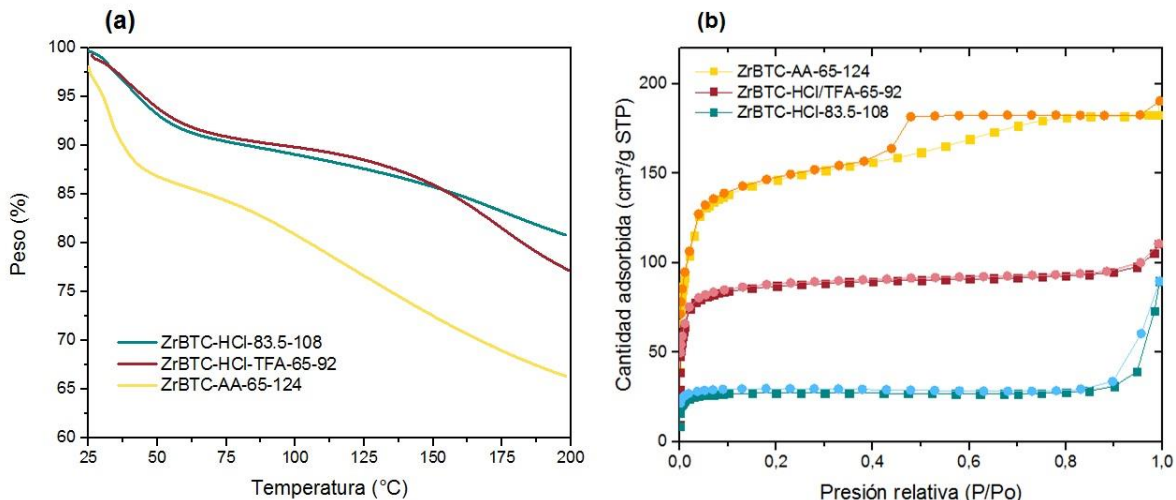
	Suma de cuadrados	Grados de libertad	Promedio de cuadrados	Valor F	Valor de probabilidad > F
Modelo	1483,74	17	87,28	4,76	0,0001
A: Temperatura	23,32	1	23,32	1,27	0,2676
B: Tipo de modulador	218,86	2	109,43	5,97	0,0061
C: Concentración de modulador	124,62	1	124,62	6,79	0,0136
Residual	605,24	33	18,34		
Falta de ajuste	390,94	9	43,44	4,86	0,0009
Error	214,30	24	8,93		
Total	2088,98	50			

**Figura D.** (a) Gráfica del factor tipo de modulador para la respuesta uno. (b) Gráfica del factor tipo de modulador para la respuesta dos.



## ANEXO E

**Figura E.** (a) Análisis termogravimétrico de las MOFs con diferentes moduladores. (b) Isotherma de adsorción-desorción de N<sub>2</sub> de las MOFs con diferentes moduladores



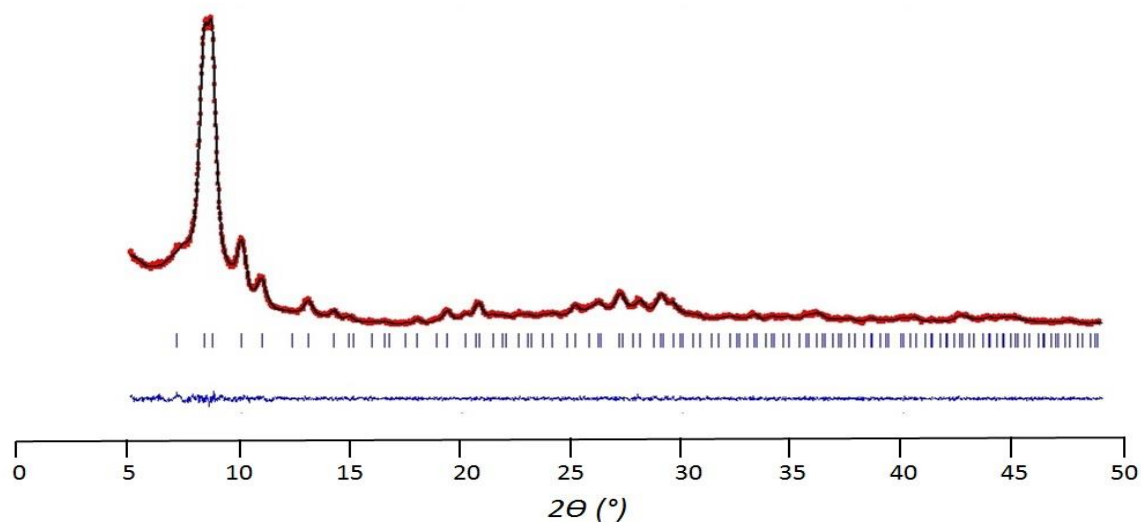
## ANEXO F

**Tabla F.** Propiedades texturales de las MOFs de zirconio sintetizadas con ácido acético como modulador.

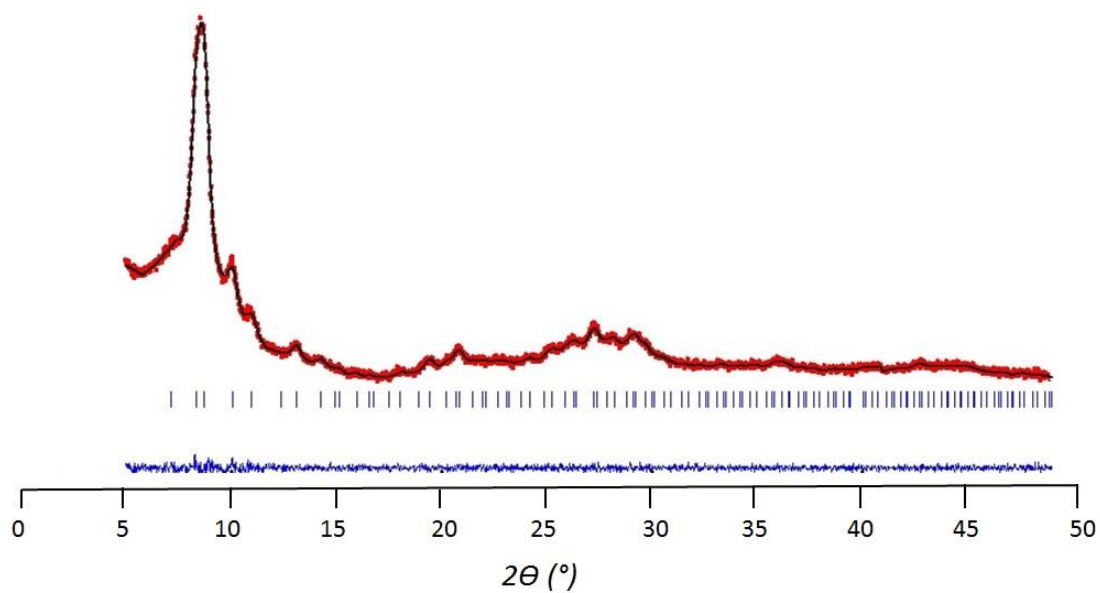
MUESTRA	$A_{BET}^1$ (m <sup>2</sup> /g)	$A_{micro}^2$ (m <sup>2</sup> /g)	$A_{ext}^3$ (m <sup>2</sup> /g)	$V_T^4$ (m <sup>2</sup> /g)	$V_{micro}^5$ (m <sup>2</sup> /g)	$V_{meso}^6$ (m <sup>2</sup> /g)
ZrBTC-AA-114.6-108	998	606	392	0,64	0,28	0,35
ZrBTC-AA-83.5-135	871	546	325	0,56	0,25	0,3
ZrBTC-AA-52.4-108	846	533	313	0,32	0,23	0,09
ZrBTC-AA-83.5-108	618	328	290	0,42	0,17	0,25
ZrBTC-AA-65-92	614	379	235	0,37	0,17	0,2
ZrBTC-AA-65-124	576	398	178	0,30	0,23	0,07
ZrBTC-AA-83.5-81	563	439	124	0,21	0,18	0,03
ZrBTC-AA-102-92	548	331	217	0,31	0,15	0,16
ZrBTC-AA-114.6-108 Sulfatada	354	254	100	0,2	0,1	0,1

## ANEXO G

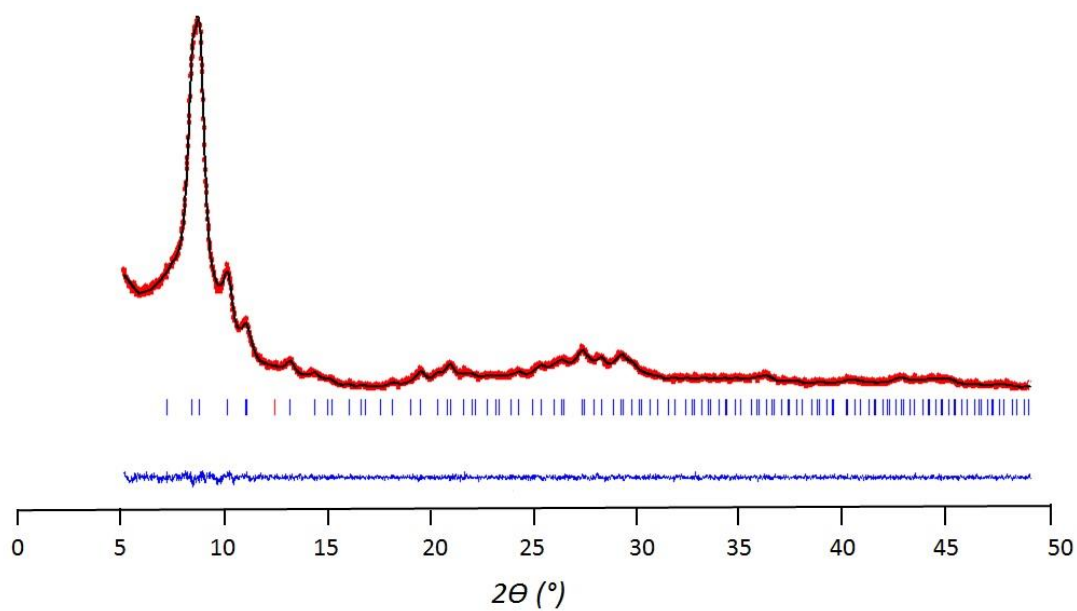
**Figura G1.** Refinamiento de datos de DRX de la MOF ZrBTC-AA-114.6-108 con el método Le Bail en el software FULLPROF.



**Figura G2.** Refinamiento de datos de DRX de la MOF ZrBTC-AA-83.5-135 con el método Le Bail en el software FULLPROF.

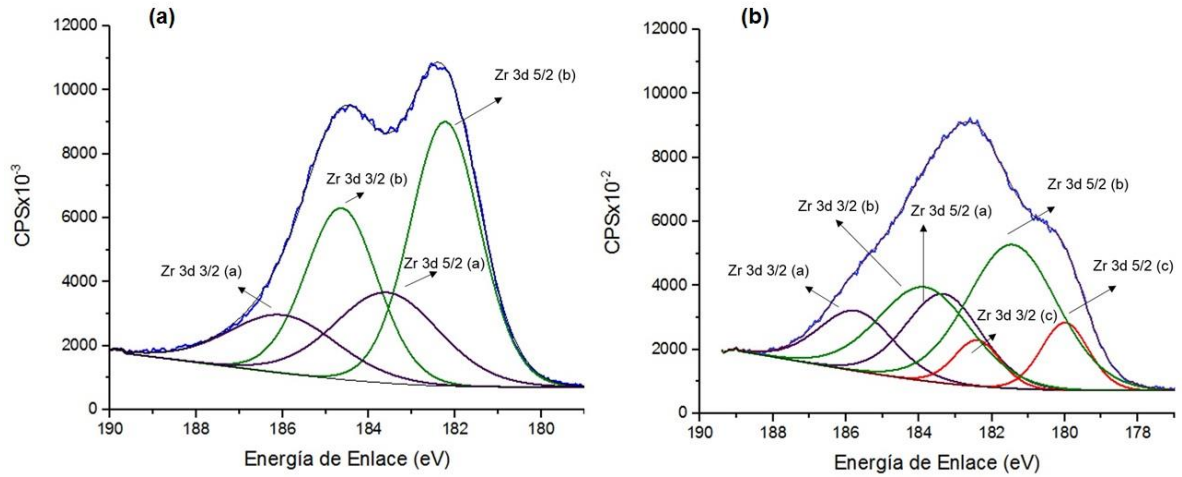


**Figura G3.** Refinamiento de datos de DRX de la MOF ZrBTC-AA-52.4-108 con el método Le Bail en el software FULLPROF.



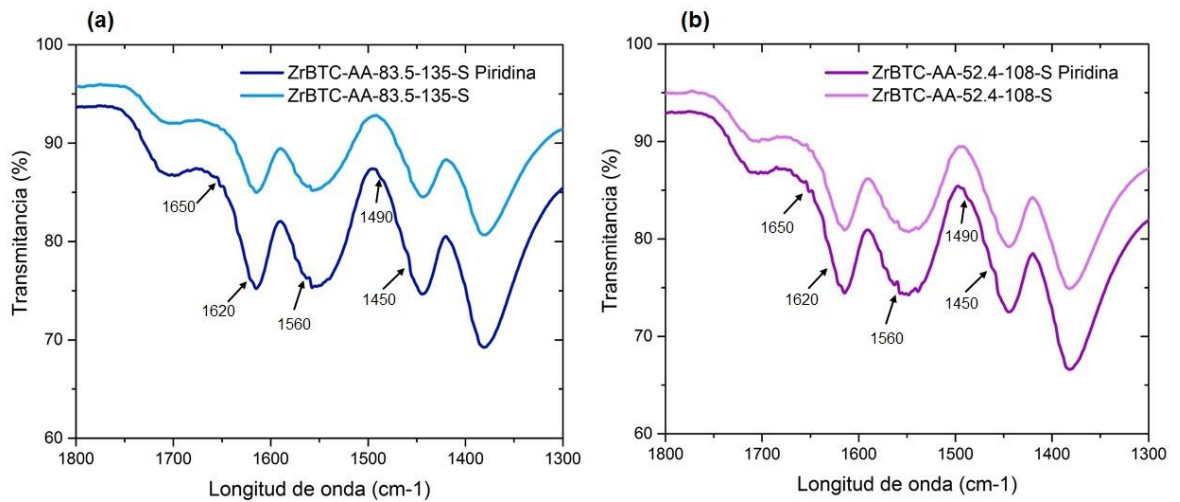
## ANEXO H

**Figura H.** Deconvolución del espectro XPS del Zr 3/2 y 5/2. (a) ZrBTC-AA-114.6-108. (b) ZrBTC-AA-114.6-108-S



## ANEXO I

**Figura I1.** Espectros infrarrojos de las MOFs con y sin impregnación de piridina. (a) ZrBTC-AA-83.5-135-S. (b) ZrBTC-AA-52.4-108-S.



**Figura I2.** Análisis termogravimétrico de la MOF ZrBTC-AA-83.5-135-S. (a) sin impregnación de piridina. (b) con impregnación de piridina. Análisis termogravimétrico de la MOF ZrBTC-AA-52.4-108-S. (a) sin impregnación de piridina. (b) con impregnación de piridina.

