

REDES ORGANO-METÁLICAS DE ZIRCONIO CON TAMAÑO DE PORO
AJUSTABLE OBTENIDAS A PARTIR DE LA SÍNTESIS ASISTIDA POR
EMULSIFICANTES PARA EL DESARROLLO DE CATALIZADORES ÁCIDOS
HETEROGÉNEOS

DANIELA ROSAS ARDILA

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

2019

REDES ORGANO-METÁLICAS DE ZIRCONIO CON TAMAÑO DE PORO
AJUSTABLE OBTENIDAS A PARTIR DE LA SÍNTESIS ASISTIDA POR
EMULSIFICANTES PARA EL DESARROLLO DE CATALIZADORES ÁCIDOS
HETEROGÉNEOS

DANIELA ROSAS ARDILA

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

Director

GUSTAVO EMILIO RAMÍREZ CABALLERO

Ingeniero Químico, PhD

Codirector

CAROLINA ARDILA SUÁREZ

Ingeniera Química, MSc

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

2019

AGRADECIMIENTOS

A la Universidad Industrial de Santander y la Escuela de Ingeniería Química por contribuir en mi formación académica como futura ingeniera e investigadora.

Al Doctor Gustavo Emilio Ramírez Caballero por la confianza depositada desde el inicio de este proyecto.

A mi codirectora Carolina Ardila Suárez por convertirse en mi mentora y modelo a seguir, por ser una persona excepcional que me permitió explorar y amar la investigación a través del desarrollo de este proyecto.

A los integrantes del Grupo de Investigación en Polímeros y el Centro de Investigación en Catálisis por la colaboración prestada.

Al Laboratorio de Difracción de Rayos X por la prestación de servicios que permitieron desarrollar una parte importante de este proyecto.

Al laboratorio de Microscopía por los servicios, colaboración y amabilidad prestada.

DEDICATORIA

A Dios, por ayudarme a elegir el camino que me permitió desarrollar este proyecto y encontrar nuevas oportunidades para mi vida profesional.

A mi mamá, por su amor y confianza, por darme todas las herramientas tangibles y espirituales para alcanzar este logro. Gracias por todo y, por tanto.

A mi papá y mi hermana, por su apoyo incondicional, porque sé que siempre están ahí sin importar que tan lejos se encuentren.

A los amigos que conocí en estos cinco años, a Camila, Martín, María y Brayan, por darme las mejores experiencias, por las risas y la compañía, por hacer del tiempo en la Universidad uno de los mejores capítulos de mi vida.

A Daní, por escucharme mientras hablaba de MOFs aun sin entenderlo, por su apoyo y compañía en los mejores y más duros momentos.

Daniela

CONTENIDO

Pág.

INTRODUCCIÓN	15
1. METODOLOGÍA EXPERIMENTAL	25
1.1. REVISIÓN BIBLIOGRÁFICA	25
1.2. PRUEBAS PRELIMINARES	25
1.2.1. Determinación de la Concentración Micelar Crítica (CMC)	25
1.3. SÍNTESIS DE MOFs.....	26
1.3.1. Materiales y reactivos	26
1.3.2. Preparación de muestras	26
1.3.3. Síntesis.....	27
1.3.4. Filtración.....	27
1.3.5. Adición de sitios ácidos	27
1.4.1. Propiedades texturales.....	28
1.4.2. Determinación de grupos funcionales	29
1.4.3. Análisis de estabilidad térmica	29
1.4.4. Análisis de estructuras cristalinas.....	29
1.4.5. Cristalografía	29
1.4.6. Análisis de acidez.....	30
1.5. EVALUACIÓN DE LOS MATERIALES	30
1.6. CARACTERIZACIÓN DE PRODUCTOS DE REACCIÓN	31

1.6.1. Cromatografía de gases	31
2. ANÁLISIS DE RESULTADOS.....	32
2.1. CONCENTRACIÓN MICELAR CRÍTICA (CMC)	32
2.2. PROPIEDADES TEXTURALES DE LAS MUESTRAS SINTETIZADAS	33
2.3. RELACIÓN DEL TAMAÑO DE PORO CON EL TAMAÑO DE MICELA	38
2.4. PROPIEDADES TEXTURALES DE MUESTRAS SULFATADAS	39
2.5. IDENTIFICACIÓN DE GRUPOS FUNCIONALES	41
2.6. ANÁLISIS DE ESTABILIDAD TÉRMICA	44
2.7. ANÁLISIS DE ESTRUCTURAS CRISTALINAS	47
2.8. CRISTALOGRAFÍA	47
2.9. ANÁLISIS DE ACIDEZ	49
2.10. EVALUACIÓN DE LOS MATERIALES	50
3. DISCUSIÓN FINAL.....	52
4. CONCLUSIONES	54
5. RECOMENDACIONES.....	55
6. RECONOCIMIENTOS	55
BIBLIOGRAFÍA	56

LISTA DE FIGURAS

	Pág.
Figura 1. Representación de las moléculas de surfactantes usadas durante la síntesis. (a) CTAB. (b) SDS. (c) P123.....	21
Figura 2. Reacción de esterificación de glicerol con ácido acético en fase líquida.....	24
Figura 3. Metodología de investigación.....	25
Figura 4. Isotermas de Adsorción-Desorción con Ar de las MOFs. (a) ZrBTCP. (b) ZrBTCPCTAB1. (c) ZrBTCPSDS1. (d) ZrBTCPPLU1.....	35
Figura 5. (a) Distribución de tamaño de poro de las MOFs sintetizadas con CTAB y con tratamiento post-sintético. (b) Representación de la obstrucción de poros.....	41
Figura 6. Espectros infrarrojos de las MOFs y surfactantes.....	43
Figura 7. Espectros infrarrojos de las MOFs sulfatadas.....	44
Figura 8. Análisis termogravimétricos de las MOFs según el tipo de surfactante usado durante la síntesis. (a) Sin surfactante. (b) CTAB. (c) SDS. (d) P123.....	46
Figura 9. Imágenes SEM (a) ZrBTCPSDS1 (b) ZrBTCPCTAB1 (c) ZrBTCPCTAB1-S.....	47
Figura 10. Espectros infrarrojos de las MOFs antes y después de la impregnación de piridina ZrBTCPCTAB1 – ZrBTCPCTAB1-S.....	49
Figura 11. Porcentaje de conversión de glicerol. (a) Muestras sin modificación post-sintética. (b) Muestras con modificación post-sintética.....	50

LISTA DE TABLAS

	Pág.
Tabla 1. Características de los surfactantes usados en cada síntesis.....	28
Tabla 2. Valores de CMC calculados y reportados por literatura.....	33
Tabla 3. Propiedades texturales de las MOFs sintetizadas.....	37
Tabla 4. Forma y cantidad de micelas según el tamaño de poro característico.....	38
Tabla 5. Datos cristalográficos de las MOFs.....	48
Tabla 6. Conversión de glicerol y selectividad de productos al final de la reacción...	51

LISTA DE ANEXOS

	Pág.
ANEXO A. Protocolo de sulfatación.....	67
ANEXO B. Métodos para la medición de propiedades texturales.....	68
ANEXO C. Especificaciones del proceso de Difracción de Rayos X.....	69
ANEXO D. Protocolo de adición de piridina.....	70
ANEXO E. Especificaciones del proceso de Cromatografía de gases.....	71
ANEXO F. Especificaciones de CMC para cada surfactante.....	72
ANEXO G. Isotermas de adsorción-desorción con Ar de las MOFs.....	75
ANEXO H. Criterios usado para los diferentes métodos de medición de área superficial.....	76
ANEXO I. Distribución de tamaño de poro y volumen de poro acumulado de las MOFs.....	79
ANEXO J. Propiedades texturales de las MOFs.....	81
ANEXO K. Propiedades texturales de las MOFs sulfatadas.....	82
ANEXO L. Isotermas de adsorción-desorción con Ar de las MOFs sulfatadas.....	83
ANEXO M. Distribución de tamaño de poro de las MOFs sintetizadas con P123 y sin surfactante.....	84
ANEXO N. Propiedades texturales de las réplicas de MOFs	85
ANEXO O. Espectros infrarrojos de las MOFs según el tipo de surfactante usado durante la síntesis.....	86
ANEXO P. Análisis de los espectros infrarrojos de cada surfactante.....	87

ANEXO Q. Refinamiento de datos de DRX para las MOFs.....	88
ANEXO R. Espectros infrarrojos de las MOFs antes y después de la impregnación de piridina.....	91
ANEXO S. Porcentaje de selectividad de los productos de esterificación de glicerol con ácido acético en fase líquida utilizando diferentes MOFs sin modificación post-sintética como catalizadores.....	92

RESUMEN

TÍTULO: REDES ORGANO-METÁLICAS DE ZIRCONIO CON TAMAÑO DE PORO AJUSTABLE OBTENIDAS A PARTIR DE LA SÍNTESIS ASISTIDA POR EMULSIFICANTES PARA EL DESARROLLO DE CATALIZADORES ÁCIDOS HETEROGÉNEOS.*

AUTOR: DANIELA ROSAS ARDILA.**

PALABRAS CLAVE: MOFs de zirconio, actividad catalítica, propiedades texturales, surfactantes, modificación post-sintética.

DESCRIPCIÓN

Las redes metal orgánicas (MOFs) son estructuras cristalinas formadas a partir de iones metálicos y ligandos orgánicos. Estos materiales presentan alta estabilidad térmica, diversidad de tamaño de poro y prominente área superficial. Sin embargo, una de sus desventajas radica en el tamaño microporoso, dado que no permite la inclusión de moléculas grandes, dificultando su aplicación en catálisis. Por lo cual, se sugiere el uso de surfactantes que permitan reorganizar la estructura porosa sin alterar sus propiedades. Asimismo, para mejorar la actividad catalítica se desarrolla un tratamiento post-sintético para adicionar sitios ácidos en la superficie. El objetivo del presente trabajo es estudiar el efecto en las propiedades de MOFs de zirconio al adicionar surfactantes de naturaleza catiónica (CTAB), aniónica (SDS) y sin carga iónica (P123) a diferentes concentraciones.

Se realizó la síntesis solvotérmica, usando tetracloruro de zirconio como precursor, ácido trimésico como ligando orgánico, ácido propiónico como modulador, DMF como solvente y el respectivo surfactante. Adicionalmente, se desarrolló una modificación post-sintética de algunas muestras. La concentración micelar crítica, propiedades texturales y térmicas, identificación de grupos funcionales, cristalinidad, y evaluación de sitios ácidos se evaluaron con espectroscopía UV-VIS, isothermas de adsorción-desorción de Argón, TGA, espectroscopía IR, DRX, SEM y adsorción de piridina, respectivamente. Los resultados se compararon con la MOF-808 libre de surfactante. La actividad catalítica se estudió en la reacción de esterificación de glicerol usando cromatografía de gases. De esta manera, se comprueba que la adición de surfactantes permite mejorar las propiedades de las MOFs convirtiéndolas en materiales prometedores para catálisis.

* Trabajo de grado

** Facultad de Ingenierías Físico-químicas. Escuela de Ingeniería Química. PhD. Gustavo Emilio Ramírez Caballero.

ABSTRACT

TITLE: ZIRCONIUM-BASED METAL-ORGANIC FRAMEWORKS WITH ADJUSTABLE PORE SIZE OBTAINED FROM THE ASSISTED SYNTHESIS BY SURFACTANTS FOR THE DEVELOPMENT OF HETEROGENEOUS ACID CATALYSTS.*

AUTHOR: DANIELA ROSAS ARDILA.**

KEYWORDS: Zirconium-based MOFs, MOF-808, Surfactants, hierarchical MOFs, acidic sites, esterification reaction.

DESCRIPTION

Metal-Organic Frameworks (MOFs) are crystalline structures formed by metallic clusters and organic linkers. Zirconium-based MOFs are attractive because of its thermal stability, different pore sizes and high surface area. Despite these properties, the microporous size distributions are one of the main disadvantages of these materials, since it does not allow the inclusion of bigger molecules hindering the catalytic action. Therefore, the investigations suggest that the use of surfactants allow reorganizing the porous structure to array different hierarchical pore size distributions, improving the textural properties of synthesized materials. Also, it is possible to perform a post-synthetic treatment in order to increase acidic sites through the surface.

This research aimed to study the effect on the properties of MOF-808 by the addition of surfactants. Three different surfactants were evaluated using different surfactant: organic ligand ratios: CTAB (cationic), SDS (anionic) and P123 copolymer (non-ionic). The solvothermal synthesis employed Zirconium(IV) chloride as the precursor, Trimesic acid as the organic ligand, Propionic acid as the modulator, DMF as the solvent, and the respective surfactant. The critical micelle concentration, textural properties, identification of functional groups, crystallization, thermal stability, and acidic sites were evaluated with UV-VIS spectroscopy, Argon adsorption-desorption isotherms, IR spectroscopy, DRX, TGA, and pyridine adsorption, respectively. The results were compared with the surfactant-free MOF-808. Finally, the catalytic activity was studied in a liquid-phase esterification reaction by using gas chromatography. The addition of surfactants allows improving the catalytic activity of the MOFs converting them into promising materials for catalysis applications.

* Bachelor Thesis

** Facultad de Ingenierías Físico-químicas. Escuela de Ingeniería Química. PhD. Gustavo Emilio Ramírez Caballero.

INTRODUCCIÓN

Las Redes Metal Orgánicas (MOFs por sus siglas en inglés) o Polímeros de Coordinación (CPs) son compuestos cristalinos formados por iones metálicos y ligandos orgánicos conectados por enlaces covalentes coordinados¹. Entre las principales ventajas de las MOFs se encuentra su alta área superficial y variedad de tamaño de poro, de tipo micro (<2 nm), meso (2 – 50 nm) o macroporoso (>50 nm). Además, presentan características topológicas que les permiten ajustarse a diferentes aplicaciones como catálisis², desarrollo de fármacos³, almacenamiento de gases⁴, procesos de descontaminación⁵, entre otras⁶.

¹ SONG, Lifang, et al. Mesoporous metal-organic frameworks: Design and applications. [Base de datos en línea]. 2012. *Energy Environ. Sci.*, 5(6), pp. 7508–7520. (Recuperado el 3 diciembre de 2018) DOI: 10.1039/c2ee03517k.

² DERIA, Pravas, et al. Framework-Topology-Dependent Catalytic Activity of Zirconium-Based (Porphinato)zinc(II) MOFs. [Base de datos en línea]. 2016. *J. Am. Chem. Soc.*, 138(43), pp. 14449–14457. (Recuperado el 3 diciembre de 2018) DOI: 10.1021/jacs.6b09113.

³ FILIPPOUSI, Maria, et al. Biocompatible Zr-based nanoscale MOFs coated with modified poly(ϵ -caprolactone) as anticancer drug carriers. [Base de datos en línea]. 2016. *Int. J. Pharm.*, 509(1-2), pp. 208–218. (Recuperado el 3 diciembre de 2018) DOI: 10.1016/j.ijpharm.2016.05.048.

⁴ LIANG, Cong Cong, et al. Engineering of Pore Geometry for Ultrahigh Capacity Methane Storage in Mesoporous Metal-Organic Frameworks. [Base de datos en línea]. 2017. *J. Am. Chem. Soc.*, 139(38), pp. 13300–13303. (Recuperado el 3 diciembre de 2018) DOI: 10.1021/jacs.7b08347.

⁵ DHAKA, Sarita, et al. Metal–organic frameworks (MOFs) for the removal of emerging contaminants from aquatic environments. [Base de datos en línea]. 2019. *Coord. Chem. Rev.*, 380, pp. 330–352. (Recuperado el 7 marzo de 2019) DOI: 10.1016/j.ccr.2018.10.003.

⁶ KIRCHON, Angelo, et al. From fundamentals to applications: a toolbox for robust and multifunctional MOF materials. [Base de datos en línea]. 2018. *Chem. Soc. Rev.*, 47(23), pp. 8611–8638. (Recuperado el 7 de marzo de 2019) DOI: 10.1039/c8cs00688a.

La estabilidad de los enlaces coordinados en las redes organo-metálicas está determinada por el estado de oxidación, el radio iónico del metal, la geometría de los enlaces y la naturaleza hidrófoba de los poros⁷. Por lo anterior, se prefiere utilizar iones metálicos con un alto número de oxidación. La MOF-808 está conformada por iones de zirconio y ligandos carboxilatos de ácido trimésico. Esta estructura reporta un estado de oxidación IV y alta densidad de carga eléctrica⁸. Además, en investigaciones desarrolladas por el Grupo de Investigación en Polímeros (GIP) y el Centro de Investigación en Catálisis (CICAT) de la Universidad Industrial de Santander (UIS) se ha encontrado que, este tipo de MOFs presentan alta estabilidad química, hidrotérmica y mecánica^{9,10}.

La síntesis de MOFs se lleva a cabo principalmente por método solvotérmico, donde se mezcla el clúster metálico con el ligando orgánico en un solvente orgánico. El solvente favorece la dispersión de moléculas y ayuda a la desprotonación del ligando, lo que permite el proceso de nucleación y posterior autoensamblaje. La N, N-dimetilformamida (DMF) es un solvente orgánico polar

⁷ KALMUTZKI, Marcus J.; HANIKEL, Nikita y YAGHI, Omar M. Secondary building units as the turning point in the development of the reticular chemistry of MOFs. [Base de datos en línea]. 2018. Sci. Adv., 4(10). (Recuperado el 7 de marzo de 2019) DOI: 10.1126/sciadv.aat9180.

⁸ BAI, Yan, et al. Zr-based metal-organic frameworks: Design, synthesis, structure, and applications. [Base de datos en línea]. 2016. Chem. Soc. Rev., 45(8), pp. 2327–2367. (Recuperado el 3 diciembre de 2018) DOI: 10.1039/c5cs00837a.

⁹ ARDILA-SUÁREZ, Carolina, et al. An analysis of the effect of zirconium precursors of MOF-808 on its thermal stability, and structural and surface properties. [Base de datos en línea]. 2019. CrystEngComm, 21(9), pp. 1407–1415. (Recuperado el 7 de marzo de 2019) DOI: 10.1039/c8ce01722k.

¹⁰ ARDILA-SUÁREZ, Carolina, et al. Synthesis, Characterization, and Post-Synthetic Modification of a Micro/Mesoporous Zirconium-Tricarboxylate Metal-Organic Framework: Towards the Addition of Acid Active Sites. [Base de datos en línea]. 2019. CrystEngComm, Accepted Manuscripts. (Recuperado el 7 de marzo de 2019) DOI: 10.1039/C9CE00218A.

muy utilizado debido a que incrementa la solubilidad de los reactivos y no permite la formación de puentes de hidrógeno, asistiendo a la generación de estructuras más definidas¹¹.

Las MOFs de zirconio son estructuras microporosas de alta área superficial. Sin embargo, esto podría considerarse como una desventaja para aplicaciones en catálisis. Por lo tanto, durante la síntesis se utilizan moduladores, los cuales son compuestos orgánicos que compiten con las moléculas del ligando para unirse a los iones metálicos generando defectos dentro de la estructura cristalina, lo que favorece la formación de mayores tamaños de poro¹².

Los moduladores permiten la formación de espacios mesoporosos dentro de los cristales. Los ácidos propiónico, fórmico y acético son utilizados frecuentemente como moduladores monodentados debido a que generan defectos dentro la estructura sin afectar considerablemente la cristalinidad del material. Para esta investigación se utilizó el ácido propiónico como agente modulador, debido a que genera tamaños de mesoporos propicios para la reacción de esterificación de glicerol con ácido acético, en la cual se quiere estudiar la actividad catalítica de las MOFs¹³. Además del ácido propiónico, se ha optado por incluir durante la síntesis

¹¹ SEOANE, Beatriz ,et al. Multi-scale crystal engineering of metal organic frameworks. [Base de datos en línea]. 2016. Coord. Chem. Rev., 307, pp. 147–187. (Recuperado el 3 de diciembre de 2018) DOI: 10.1016/j.ccr.2015.06.008.

¹² CAI, Guorui y JIANG, Hai Long. A Modulator-Induced Defect-Formation Strategy to Hierarchically Porous Metal–Organic Frameworks with High Stability. [Base de datos en línea]. 2017. Angew. Chemie - Int. Ed., 56(2), pp. 563–567. (Recuperado el 3 de diciembre de 2018) DOI: 10.1002/anie.201610914.

¹³ LIANG, Weibin, et al. Tuning pore size in a zirconium-tricarboxylate metal-organic framework. [Base de datos en línea]. 2017. CrystEngComm, 16(29), pp. 6530–6533. (Recuperado el 3 de diciembre de 2018) DOI: 10.1039/c4ce01031k.

compuestos que también generen mesoporos en la estructura¹⁴, para solventar las falencias de los moduladores como la disminución de la estabilidad térmica.

Los surfactantes son compuestos orgánicos conformados por moléculas anfifílicas que contienen un grupo polar hidrofílico y, unidades hidrófobas que suelen estar compuestas de cadenas hidrocarbonadas¹⁵. Su comportamiento anfifílico permite que en solución ocurra un proceso de autoensamblaje donde se forman micelas. Asimismo, estos compuestos presentan estabilidad térmica, baja presión de vapor, permiten el aumento de la solubilidad de otros compuestos en solución y poseen propiedades multifuncionales¹⁶. Estas características están estrechamente relacionadas con la naturaleza del surfactante, el cual puede ser de tipo catiónico, aniónico, no iónico, ácidos, entre otros. Por lo anterior, han sido utilizados para la síntesis de materiales jerárquicos micro y mesoporosos¹⁷.

El uso de surfactantes en la síntesis de MOFs permite cambiar las propiedades texturales del material y la morfología de los cristales, debido a que parte del ligando orgánico se posiciona alrededor de las micelas del surfactante durante la

¹⁴ WU, Yi Nan, et al. Amino acid assisted templating synthesis of hierarchical zeolitic imidazolate framework-8 for efficient arsenate removal. [Base de datos en línea]. 2014. *Nanoscale*, 6(2), pp. 1105–1112. (Recuperado el 3 de diciembre de 2018) DOI: 10.1039/c3nr04390h.

¹⁵ SACHSE, Alexander y GARCÍA-MARTÍNEZ, Javier. Surfactant-Templating of Zeolites: From Design to Application. [Base de datos en línea]. 2017. *Chem. Mater.*, 29(9) pp. 3827–3853. (Recuperado el 3 de diciembre de 2018) DOI: 10.1021/acs.chemmater.7b00599.

¹⁶ PENG, Li, et al. Surfactant-directed assembly of mesoporous metal-organic framework nanoplates in ionic liquids. [Base de datos en línea]. 2012. *Chem. Commun.*, 48(69), pp. 8688–8690. (Recuperado el 3 de diciembre de 2018) DOI: 10.1039/c2cc34416e.

¹⁷ XIONG, Wei Wei y ZHANG, Qichun. Surfactants as Promising Media for the Preparation of Crystalline Inorganic Materials. [Base de datos en línea]. 2015. *Angew. Chemie - Int. Ed.*, 54(40), pp. 11616–11623. (Recuperado el 3 de diciembre de 2018) DOI: 10.1002/anie.201502277.

síntesis; y a su vez, el clúster metálico se une de manera coordinada a estos ligandos; lo que genera un crecimiento anisotrópico en las redes cristalinas, y, por ende, la creación de diferentes tamaños de poro dentro de un mismo material¹⁸. Además, es de esperarse que, al aumentar la concentración del emulsificante, ocurra un mayor agrupamiento de micelas y por ende se generen mesoporos de mayor tamaño¹⁹.

La naturaleza del surfactante es otra variable a tener en cuenta durante la síntesis de MOFs, además de la concentración. Li et al.²⁰ desarrollaron redes organo-metálicas altamente ordenadas de estructura mesoporosa al implementar surfactantes catiónicos. Este tipo de surfactantes se disocian en un catión anfifílico y un anión. Un referente es el Bromuro de hexadeciltrimetilamonio (CTAB), el cual está compuesto por un amonio cuaternario como anillo central, un anión de bromo y una cola hidrocarbonada hidrofóbica de 16 átomos de carbono²¹ (figura 1a). Por ejemplo, los experimentos realizados por Qiu et al.²², utilizando CTAB como

¹⁸ LI, Ke, et al. Aqueous-Phase Synthesis of Mesoporous Zr-Based MOFs Templated by Amphoteric Surfactants. [Base de datos en línea]. 2018. *Angew. Chemie - Int. Ed.*, 57(13), pp. 3439–3443. (Recuperado el 7 de marzo de 2019) DOI: 10.1002/anie.201800619.

¹⁹ MAYORAL, A., et al. Metal organic framework synthesis in the presence of surfactants: towards hierarchical MOFs?. [Base de datos en línea]. 2015. *CrystEngComm*, 17(7), pp. 1693–1700. (Recuperado el 3 de diciembre de 2018) DOI: 10.1039/c4ce02324b.

²⁰ LI, Yantao, et al. Design and synthesis of novel mesostructured metal-organic frameworks templated by cationic surfactants via cooperative self-organization. [Base de datos en línea]. 2011. *Chem. Commun.*, 47(27), pp. 7809–7811. (Recuperado el 3 de diciembre de 2018) DOI: 10.1039/c1cc12479j.

²¹ NIRLAULA, Tulasi Prasad; BHATTARAI, Ajaya y CHATTERJEE, Sujeet. Cationic Surfactants and their uses in different fields. [Base de datos en línea]. 2012. *TUTA Journal* 2012, pp. 33-37. (Recuperado el 3 de diciembre de 2018) Disponible en: https://www.researchgate.net/publication/263340306_Cationic_Surfactants_and_their_uses_in_different_fields

²² TIAN, Xing-You, et al. Hierarchically Micro- and Mesoporous Metal-Organic Frameworks with Tunable Porosity. [Base de datos en línea]. 2008. *Angew. Chemie Int. Ed.*, 47(49), pp. 9487–9491. (Recuperado el 3 de diciembre de 2018) DOI: 10.1002/anie.200803640.

surfactante generaron una estructura jerárquica cristalina con tamaños de poro comprendidos entre 3.8 a 31 nm; esta distribución varía a medida que aumenta la relación del surfactante respecto al clúster metálico. Por lo que es posible sintetizar estructuras cristalinas de tipo micro y mesoporosas usando este compuesto.

Los surfactantes de naturaleza aniónica como el Dodecilsulfato sódico (SDS) se disocian en un anión anfifílico compuesto por un átomo central de azufre, un catión de sodio y una cadena hidrocarbonada hidrófoba de 12 carbonos²³ (figura 1b). Se ha reportado que al ser utilizado en la síntesis de MOFs logra generar estructuras de alta área superficial con una estabilidad térmica de hasta 500°C y tamaños de poros que van desde 45 a 90 nm²⁴.

Los surfactantes no iónicos de naturaleza polimérica, especialmente los copolímeros de tres bloques, también son usados para la preparación de materiales mesoporosos²⁵. El Pluronic P123 está formado por dos cadenas de 20 monómeros de naturaleza hidrofílica de óxido de etileno (PEO), y una cadena hidrofóbica de 70 monómeros de óxido de polipropileno (PPO) que representa el 30% en peso del surfactante²⁶ (figura 1c). Yan et al.²⁷ utilizaron P123 con el

²³ “National Center for Biotechnology Information. PubChem Database. 4,6,7-Pteridinetriol. (Recuperado el 18 de marzo de 2019) Disponible en: CID=135481462, <https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/135481462>.

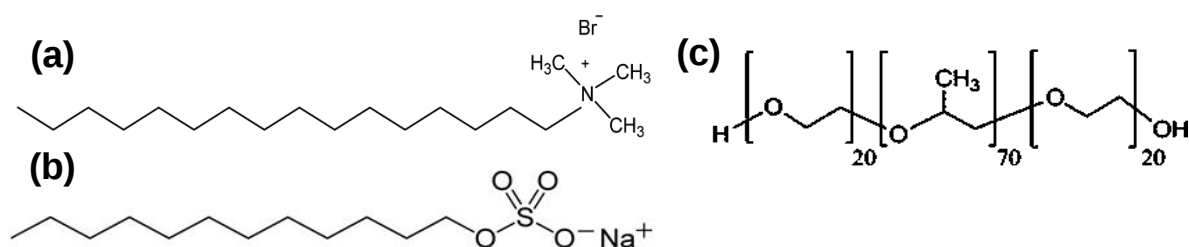
²⁴ WANG, Shihua; FAN, Yu y JIA, Xiaoqian. Sodium dodecyl sulfate-assisted synthesis of hierarchically porous ZIF-8 particles for removing mercaptan from gasoline. [Base de datos en línea]. 2014. Chem. Eng. J., 256, pp. 14–22. . (Recuperado el 3 de diciembre de 2018) DOI: 10.1016/j.cej.2014.06.095.

²⁵ ATIF, Mohammad y AFZAL, Faiz. A review on Pluronic block copolymer micelles: structure and dynamics. 201AD. (Recuperado el 3 de diciembre de 2018) Disponible en: https://www.acsu.buffalo.edu/~m27/images/Pluronics_structure_dynamics_review.pdf

²⁶ DENKOVA, A.G.; MENDES, E. y COPPENS, M.O. Effects of salts and ethanol on the population and morphology of triblock copolymer micelles in solution. [Base de datos en

objetivo de mejorar la adsorción de ácido ftálico, en sus estudios muestran que el surfactante permite aumentar el tamaño de partícula hasta 35 nm aproximadamente. Además, también se obtiene una estabilidad térmica de hasta 300°C y un volumen de poro de 1 cm³/g.

Figura 1. Representación de las moléculas de surfactantes usadas durante la síntesis. (a) CTAB. (b) SDS. (c) P123.



Fuente: (a) CARMONA-RIBEIRO, Ana Maria and DE MELO CARRASCO, Letícia Dias. Cationic antimicrobial polymers and their assemblies. [Base de datos en línea]. 2013. Int. J. Mol. Sci., 14(5), pp. 9906–9946. (Recuperado de 3 de diciembre de 2018) DOI: 10.3390/ijms14059906. (b) Química Alkano (n.d.). LAURIL SULFATO DE SODIO POLVO. [image] Disponible en: <http://quimicaalkano.com/product/lauril-sulfato-de-sodio-polvo/> (Recuperado el 16 de abril de 2019). (c) DEHVARI, Khalilalrahman, LIN, Kuen Song and HAMMOUDA, Boualem. Small-angle neutron scattering studies of microenvironmental and structural changes of Pluronic micelles upon encapsulation of paclitaxel. [Base de datos en línea]. 2017. J. Taiwan Inst. Chem. Eng., 71, pp. 405–413. (Recuperado el 3 de diciembre de 2018) DOI: 10.1016/j.jtice.2016.11.027

La naturaleza metálica de las MOFs actúa como una estructura de conexión con los átomos de los compuestos orgánicos y también como un ácido de Lewis, lo

línea]. 2008. J. Phys. Chem. B, 112(3) pp. 793–801. (Recuperado el 3 de diciembre de 2018) DOI: 10.1021/jp075114c.

²⁷ YAN, Xinlong, et al. Surfactant-assisted synthesis of ZIF-8 nanocrystals for phthalic acid adsorption. [Base de datos en línea]. 2016. J. Sol-Gel Sci. Technol., 80(2), pp. 523–530. (Recuperado el 3 de diciembre de 2018) DOI: 10.1007/s10971-016-4138-5.

que lo convierte en un material atractivo para ser usado como catalizador²⁸. Para la aplicación de MOFs en reacciones de catálisis heterogénea es posible desarrollar un tratamiento post-sintético, de tal manera que se puedan agregar a la estructura sitios ácidos y, de esta manera obtener mayor acidez Lewis y Brønsted. Para ello, se lleva a cabo un proceso de sulfatación, donde los grupos sulfato desplazan a los iones orgánicos uniéndose a los sitios metálicos de la unidad²⁹.

La reacción de esterificación de glicerol en fase líquida se presenta como una aplicación prometedora para generar valor agregado al glicerol, subproducto de las plantas de biodiesel³⁰. La molécula de glicerol posee tres grupos hidroxilos que, durante la reacción de esterificación se unen al grupo carboxilo del ácido acético. La cantidad de ácidos carboxílicos sustituidos en la molécula permite la formación de diferentes productos a lo largo de la reacción: monoacetatos, diacetatos y triacetatos de glicerol como productos principales y agua como subproducto (figura 2)³¹.

Estos productos representan un mayor valor en el mercado que el glicerol. Los monoacetatos de glicerol o monoacetinas son utilizados en la industria de alimentos y explosivos. Por su parte, las diacetinas tienen aplicabilidad en la industria cosmética y como aditivo para combustibles. Además, las triacetinas son

²⁸ KAPTEIJN, Freek, *et al.* Sulfation of metal–organic frameworks: Opportunities for acid catalysis and proton conductivity. [Base de datos en línea]. 2011. *J. Catal.*, 281(1), pp. 177–187. (Recuperado el 3 de diciembre de 2018) DOI: 10.1016/j.jcat.2011.04.015.

²⁹ JIANG, Juncong, *et al.* Superacidity in sulfated metal-organic framework-808. [Base de datos en línea]. 2014. *J. Am. Chem. Soc.*, 136 (37), pp. 12844–12847. (Recuperado el 3 de diciembre de 2018) DOI: 10.1021/ja507119n.

³⁰ BINHAYEEDING, Narisa; KLOMKLAO, Sappasith y SANGKHARAK, Kanokporn. Utilization of Waste Glycerol from Biodiesel Process as a Substrate for Mono-, Di-, and Triacylglycerol Production. [Base de datos en línea]. 2017. *Energy Procedia*, 138, pp. 895–900. (Recuperado el 3 de diciembre de 2018) DOI: 10.1016/j.egypro.2017.10.130.

³¹ GONÇALVES, Valter L.C., *et al.* Acetylation of glycerol catalyzed by different solid acids. [Base de datos en línea]. 2008. *Catal. Today*, 133–135(1-4), pp. 673–677. (Recuperado el 3 de diciembre de 2018) DOI: 10.1016/j.cattod.2007.12.037.

utilizadas en la industria de combustibles para aumentar el octanaje de la gasolina. A pesar de la aplicabilidad de estos materiales, su separación luego de la reacción de esterificación resulta costosa debido a la cercanía en los puntos de ebullición, por lo que se prioriza en la utilización de los acetatos de glicerol en una actividad específica donde no sea necesaria su división³². Debido a esto, es preferible que la selectividad de la reacción favorezca la producción de diacetinas y triacetinas, de tal manera que puedan ser utilizadas como aditivos para combustibles³³.

Los catalizadores homogéneos utilizados para esta reacción son difíciles de separar de los productos, por lo que generan problemas económicos y ambientales. Por otro lado, los catalizadores heterogéneos presentan pocos sitios ácidos, rápida pérdida de su actividad catalítica y complejos protocolos de preparación³⁴. A causa de esto, las MOFs se presentan como materiales prometedores para reacciones en fase V. líquida y temperaturas moderadas. Además, sus propiedades texturales permiten que las interacciones moleculares se lleven a cabo dentro de los sitios activos de su estructura cristalina, aumentando los rendimientos de la reacción³⁵.

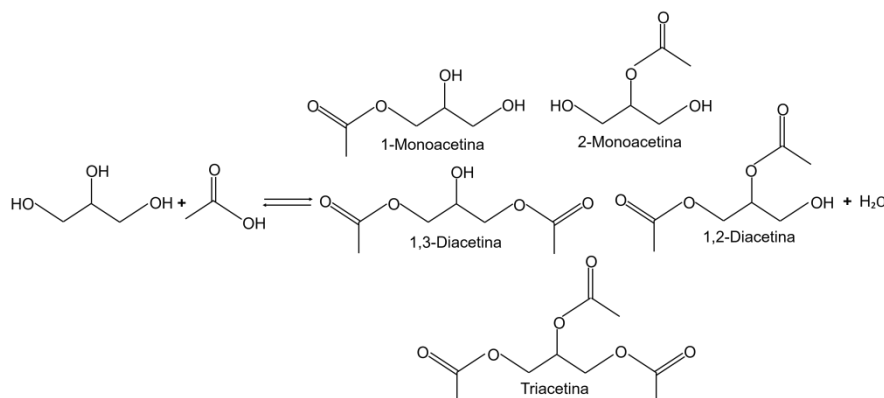
³² LIAO, Xiaoyuan, et al. Theoretical elucidation of acetylating glycerol with acetic acid and acetic anhydride. [Base de datos en línea]. 2010. *Appl. Catal. B Environ.*, 94(1-2), pp. 64–70. (Recuperado el 3 de diciembre de 2018) DOI: 10.1016/j.apcatb.2009.10.021.

³³ LIU, Xiumei, et al. Esterification of glycerol with acetic acid using double SO₃H-functionalized ionic liquids as recoverable catalysts. [Base de datos en línea]. 2011. *Green Chem.*, 13(3), pp. 697–701. (Recuperado el 3 de diciembre de 2018) DOI: 10.1039/c0gc00732c.

³⁴ ZHU, Shanhui, et al. Design of a highly active silver-exchanged phosphotungstic acid catalyst for glycerol esterification with acetic acid. [Base de datos en línea]. 2013. *J. Catal.*, vol. 306, pp. 155–163. (Recuperado el 3 de diciembre de 2018) DOI: 10.1016/j.jcat.2013.06.026.

³⁵ CALVINO-CASILDA, Vanesa y MARTIN-ARANDA, R. Maria. Advances in Metal-Organic Frameworks for Heterogeneous Catalysis. [Base de datos en línea]. 2012. *Recent Patents Chem. Eng.*, vol. 4, no. 1, pp. 1–16. (Recuperado el 3 de diciembre de 2018) DOI: 10.2174/2211334711104010001.

Figura 2. Reacción de esterificación de glicerol con ácido acético en fase líquida.



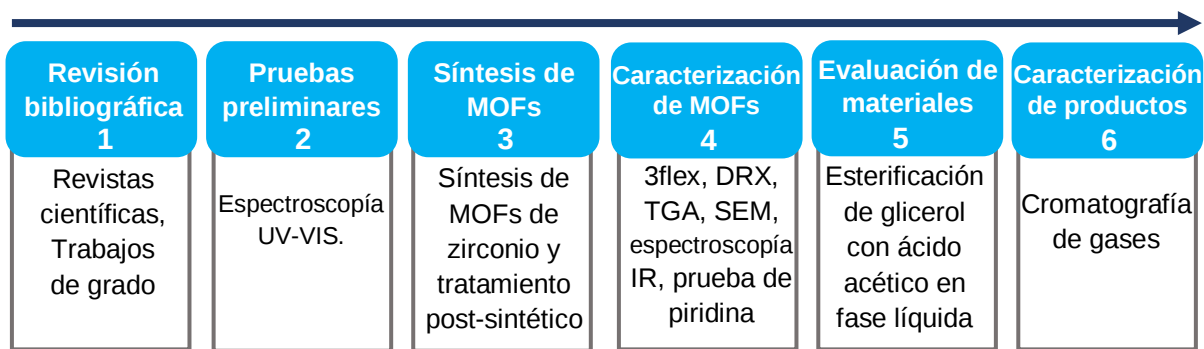
Adaptado de: KALE, Sumeet, et al. Esterification of glycerol with acetic acid for improved production of triacetin using toluene as an entrainer. [Base de datos en línea]. 2013. *10th Green Chem. Conf. An Int. Event*, pp. 70–71. (Recuperado el 3 de diciembre de 2018) Disponible en: <https://www.semanticscholar.org/paper/Esterification-of-glycerol-with-acetic-acid-for-of-Kale-Armbruster/6bcb4dc125c5cadb27825ce4790f5f293f02ee1c>

El objetivo de esta investigación es estudiar el efecto de la adición de surfactantes en las propiedades texturales, térmicas y la actividad catalítica de MOFs de zirconio. Para ello se realizará la síntesis utilizando como variables el tipo y la concentración de surfactante. Después, se hará la caracterización y posterior modificación post-sintética de los materiales que presenten mayor área superficial y distribución de tamaño de poro de tipo micro y mesoporosa, para hacer la inclusión adicional de sitios ácidos. Finalmente, se evaluará la actividad catalítica de las MOFs con y sin tratamiento post-sintético a través de la reacción de esterificación de glicerol. Esto permitirá encontrar la conversión de los reactivos y la selectividad de los productos, de tal manera que se puedan correlacionar las propiedades térmicas y texturales de los materiales con la actividad catalítica en la reacción de interés.

1. METODOLOGÍA EXPERIMENTAL

Se definió una metodología experimental compuesta por seis etapas. Estas abarcan una revisión bibliográfica, desarrollo de pruebas preliminares, síntesis de MOFs, la caracterización de los materiales, su evaluación y caracterización de productos.

Figura 3. Metodología de investigación



1.1. REVISIÓN BIBLIOGRÁFICA

Se realizó un barrido bibliográfico en diferentes bases de datos de la Universidad Industrial de Santander acerca de la síntesis de MOFs de zirconio con surfactantes, su tratamiento post-sintético, caracterizaciones y aplicaciones para catálisis.

1.2. PRUEBAS PRELIMINARES

1.2.1. Determinación de la Concentración Micelar Crítica (CMC) La CMC de cada surfactante se calculó en solución acuosa, para comparar los datos reportados en literatura con los experimentales. Se prepararon soluciones de agua destilada con surfactante a diversas concentraciones con azul de metileno (0.001

M) como colorante³⁶. La absorbancia se midió en un equipo de espectroscopía UV-VIS Agilent 8453, en un rango de 400 a 600 nm. Posteriormente, se realizaron mediciones con una disolución DMF/ácido propiónico con relación molar de 2.64:1.

1.3. SÍNTESIS DE MOFs

1.3.1. Materiales y reactivos Para la síntesis de MOFs, su tratamiento post-sintético y la reacción de esterificación se usó Tetracloruro de zirconio (ZrCl_4 , $\geq 98\%$), ácido propiónico ($\text{C}_3\text{H}_6\text{O}_2$, 99%), ácido acético (100%), cloroformo (100%), ácido sulfúrico (97%) y etanol (100%) de laboratorios Merck. Ácido trimésico (BTC, 95%) de Aldrich Chemistry. N, N-Dimetilformamida (DMF, 99.8%) de PanReac AppliChem, acetona ($\text{C}_3\text{H}_6\text{O}$, $\geq 99.8\%$) de Carlo Erba Reagents Srl. Bromuro de hexadecilmetilamonio (CTAB, $\geq 98\%$) y Pluronic 123 (100%), de Sigma Life Science. Dodecilsulfato sódico (SDS, 95%) y p-dioxano ($\geq 99\%$) de J.T. Baker y glicerol comercial de Laboratorios León. Todos los reactivos se usaron sin tratamiento previo, a excepción del glicerol, al cual se le retiró agua usando un rotoevaporador.

1.3.2. Preparación de muestras Se desarrollaron varias síntesis usando como precursor metálico ZrCl_4 (Zr), de ligando orgánico el ácido trimésico (BTC), el modulador ácido propiónico (P), y como solvente DMF. Los parámetros se obtuvieron de los estudios realizados por Liang et al.¹³ Usando 9.9 mM (2.33 g) de Zr, una relación P/BTC de 74.8 equivalentes y una relación molar de 3 para el clúster respecto al BTC. Se siguió el protocolo de síntesis propuesto por trabajos realizados en el GIP¹⁰. Adicionalmente, se usaron tres tipos de surfactantes a

³⁶ DEY, Apensu, et al. Impact of organic polar solvents (DMSO and DMF) on the micellization and related behavior of an anionic (AOT), cationic (CEM2AB) and cationic gemini surfactant. [Base de datos en línea]. 2017. *J. Mol. Liq.*, 244, pp. 85–96. (Recuperado el 3 de diciembre de 2018). DOI: 10.1016/j.molliq.2017.08.094.

diferentes relaciones molares respecto al ligando (tabla 1) y se sintetizó un material sin emulsificante para la comparación de los resultados de las caracterizaciones con un blanco. A partir de estos parámetros se usaron 0.7003 g de ligando, 73.3 mL de modulador y 200 mL de DMF en cada síntesis.

1.3.3. Síntesis Se mezclaron las cantidades respectivas de $ZrCl_4$, ácido propiónico y 80 mL de DMF en un frasco schott de 500 mL. Mientras que, en un vaso de precipitado se disolvió el ácido trimésico y el surfactante respectivo con 120 mL de DMF. Las soluciones se agitaron magnéticamente por 15 minutos, a una velocidad de 500 rpm. Posteriormente, se mezclaron ambas soluciones dentro del frasco schott y se agitó magnéticamente por 10 minutos a una velocidad de 500 rpm. Luego de la agitación, cada frasco se llevó a un baño de ultrasonido por 30 minutos a temperatura ambiente. A continuación, cada solución se dividió en 20 muestras, dentro de frascos schott de 50 mL y se dejaron a temperatura ambiente por 24 horas. Pasado este tiempo, se ingresaron al horno de convección forzada por 24 horas a 120 °C.

1.3.4. Filtración La filtración al vacío se llevó a cabo utilizando papel filtro de banda azul Munktell de 84 g/m². Las soluciones se lavaron consecutivamente con DMF, agua destilada, y acetona con el fin de eliminar material no reaccionante y la remoción del solvente utilizado durante la síntesis. Cada muestra retenida se secó a 120 °C por 12 horas. Finalmente, se retiraron los sólidos del papel, se pesaron y almacenaron.

1.3.5. Adición de sitios ácidos Se realizó una sulfatación de las muestras carentes de emulsificante y aquellas que se sintetizaron con CTAB y P123 con una relación surfactante/BTC equivalente a 1. Este proceso se realizó según el

protocolo descrito por Jiang et al.³⁷, con una concentración de ácido sulfúrico 0.05 M, el procedimiento se detalla en el anexo A.

Tabla 1. Características de los surfactantes usados en cada síntesis.

Muestra	Surfactante	Naturaleza	Surfactante/BTC	Masa ¹ (g)
ZrBTCP	No presenta	-	-	-
ZrBTCPCTAB2	CTAB	Catiónica	0.5:1	0.6073
ZrBTCPSDS2	SDS	Aniónica	0.5:1	0.4803
ZrBTCPPLU2	P123	No iónica	0.5:1	9.6605
ZrBTCPCTAB1	CTAB	Catiónica	1:1	1.2150
ZrBTCPSDS1	SDS	Aniónica	1:1	0.9611
ZrBTCPPLU1	P123	No iónica	1:1	19.320
ZrBTCPCTAB3	CTAB	Catiónica	2:1	2.4281
ZrBTCPSDS3	SDS	Aniónica	2:1	1.9212
ZrBTCPPLU3	P123	No iónica	2:1	38.660

Zr: tetracloruro de zirconio, BTC: ácido trimésico, P: ácido propiónico, CTAB: bromuro de hexadecilmetilamonio, SDS: dodecilsulfato sódico, PLU: pluronic P123. 1. Masa de surfactante.

1.4. CARACTERIZACIÓN DE MOFs

1.4.1. Propiedades texturales El tamaño, volumen, distribución de poro y área superficial se midieron con un equipo 3Flex de Micromeritics para fisisorción,

³⁷ JIANG, Juncong y YAGHI, Omar M. Brønsted Acidity in Metal–Organic Frameworks. [Base de datos en línea]. 2015. Chem. Rev., 115(14), pp. 6966–6997. (Recuperado el 3 de diciembre de 2018) DOI: 10.1021/acs.chemrev.5b00221.

usando Ar a $-186.15\text{ }^{\circ}\text{C}$ (87 K) y un rango de presiones relativas de 1.82×10^{-5} a 0.995 con intervalos de 10 s. Antes de la medición, el material fue desgasificado a $120\text{ }^{\circ}\text{C}$ por 12 h en vacío. Los métodos usados para las diferentes mediciones se presentan en el anexo B.

1.4.2. Determinación de grupos funcionales Para la identificación de grupos funcionales se utilizó la técnica de Espectroscopía infrarroja (IR) en un equipo de espectroscopía infrarroja de transformada de Fourier (FTIR) modelo Tensor 27 Bruker, realizando 64 scans en cada muestra.

1.4.3. Análisis de estabilidad térmica Para el análisis de descomposición térmica se utilizó un analizador termogravimétrico Discovery 5500 TA, con flujo de aire de 25 mL/min (99.997%), con temperaturas de $25\text{ }^{\circ}\text{C}$ a $700\text{ }^{\circ}\text{C}$ con una rampa de calentamiento de $5\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$.

1.4.4. Análisis de estructuras cristalinas La técnica de Microscopía Electrónica de barrido SEM se llevó a cabo en un equipo Quanta FEG 650 en alto vacío, con un voltaje de 2.5 kV y un detector de electrones secundario Everhart Thornley (EDT). Las muestras se colocaron en stubs metálicos con cinta adhesiva de carbón y se recubrieron con oro en el equipo Quorum 150ES.

1.4.5. Cristalografía La técnica de difracción de rayos X se aplicó a una muestra por tipo de surfactante, una sin emulsificante y una sulfatada. El equipo utilizado fue un difractómetro de polvo Bruker modelo D8 Advance. Las especificaciones se detallan en el anexo C. Además, se realizó un refinamiento estructural con el método Le Bail en el software WinPLOTR 2018 de FullProf y se calculó la cristalinidad relativa con OriginPro 2016.

1.4.6. Análisis de acidez La prueba de piridina permite la identificación de sitios ácidos Lewis y Brønsted. Para su realización se utilizaron los protocolos presentados por Breen³⁸ y Reddy³⁹ (anexo D). Las muestras involucradas en el proceso fueron: ZrBTCPCCTAB1, ZrBTCPCCTAB1-S, ZrBTCPCPLU2, ZrBTCPCPLU2-S, ZrBTCPC, ZrBTCPC-S.

1.5. EVALUACIÓN DE LOS MATERIALES

Para mejorar la difusión de reactivos y productos en la reacción de evaluación, se realizó una molienda y tamizado a los catalizadores hasta alcanzar un tamaño de partícula entre 25 y 72 μm ⁴⁰. En la reacción de esterificación se ingresaron ácido acético, 10 g de glicerol, en relación molar 9:1 y una cantidad de catalizador equivalente al 1% de peso de glicerol⁴¹. Las siguientes muestras se usaron como catalizadores: ZrBTCPCCTAB1, ZrBTCPCPLU1, ZrBTCPCCTAB1-S, ZrBTCPCPLU1-S, ZrBTCPC, ZrBTCPC-S. Entendiéndose con la siglas S las muestras sulfatadas.

³⁸ BREEN, C. Thermogravimetric and infrared study of the desorption of butylamine, cyclohexylamine and pyridine from Ni- and Co-exchanged montmorillonite. [Base de datos en línea]. 2006. *Clay Miner.*, 26(4), pp. 487–496. (Recuperado el 3 de diciembre de 2018) DOI: 10.1180/claymin.1991.026.4.04.

³⁹ REDDY, C. Ravindra, et al. Brønsted and Lewis acidity of modified montmorillonite clay catalysts determined by FT-IR spectroscopy. [Base de datos en línea]. 2009. *Catal. Today*, 141(1-2), pp. 157–160. (Recuperado el 3 de diciembre de 2018) DOI: 10.1016/j.cattod.2008.04.004.

⁴⁰ ZHOU, Limin, NGUYEN, Tuan-Huy y ADESINA, Adesoji A. The acetylation of glycerol over amberlyst-15: Kinetic and product distribution. [Base de datos en línea]. 2012. *Fuel Process. Technol.*, 104, pp. 310–318. (Recuperado el 3 de diciembre de 2018) DOI: 10.1016/j.fuproc.2012.06.001.

⁴¹ LIAO, Xiaoyuan, et al. Producing triacetyl glycerol with glycerol by two steps: Esterification and acetylation. [Base de datos en línea]. 2009. *Fuel Process. Technol.*, 90(7-8), pp. 988–993. (Recuperado el 3 de diciembre de 2018) DOI: 10.1016/j.fuproc.2009.03.015.

1.6. CARACTERIZACIÓN DE PRODUCTOS DE REACCIÓN

1.6.1. Cromatografía de gases La técnica de cromatografía de gases permitió el cálculo de conversión y selectividad en cada reacción. El equipo usado fue un cromatógrafo GC Agilent 6890 con una jeringa de inyección automática y un detector de flama (FID). El protocolo de adecuación de muestras y el método usado por el equipo se obtuvieron a partir del trabajo de Baldovino et al⁴². Las especificaciones del equipo y el tiempo de volatilización para cada compuesto se muestran en el anexo E.

⁴² CABALLERO, Karen V., GUERRERO-AMAYA, Hernando y BALDOVINO-MEDRANO, Víctor Gabriel. Revisiting glycerol esterification with acetic acid over Amberlyst-35 via statistically designed experiments: overcoming transport limitations. [Base de datos en línea]. 2019.*ChemRxiv*, pp. 1–37. (Recuperado el 7 de marzo de 2019) DOI: 10.26434/chemrxiv.7731305.v1.

2. ANÁLISIS DE RESULTADOS

2.1. CONCENTRACIÓN MICELAR CRÍTICA (CMC)

La concentración micelar crítica de los surfactantes permite conocer la concentración a la cual inicia la formación de micelas en solución. Los resultados experimentales de CMC y los datos reportados por literatura se exponen en la tabla 2. Los valores experimentales se obtuvieron al graficar los datos de absorbancia respecto al logaritmo de la concentración para cada muestra. Posteriormente, a través del software OriginPro 2016 se encontró el valor de la concentración micelar crítica. En el anexo F se presentan las gráficas y correlaciones utilizadas en cada grupo de muestras para cada tipo de surfactante.

Teniendo en cuenta que los valores de concentración de surfactante mínima y máxima para las síntesis fueron 6.1 y 24.4 mM respectivamente, se observa que al usar la menor concentración en la síntesis es posible que no se lleve a cabo la formación de micelas para el caso del CTAB y el SDS, debido a que los valores de CMC son muy cercanos a la concentración mínima de surfactante. Para el surfactante no iónico (P123) se espera la formación de micelas en todas las síntesis desarrolladas, debido a que la CMC es estas sustancias es menor puesto que el tamaño de la cadena carbonada es mayor, generando repulsión con las moléculas del medio y facilitando la formación de micelas⁴³.

⁴³ NEGM, Nabel A. y SABAGH, Ahmad M. El. Interaction between cationic and conventional nonionic surfactants in the mixed micelle and monolayer formed in aqueous medium. [Base de datos en línea]. 2011. *Quim. Nova*, 34(6), pp. 1007–1013. (Recuperado el 3 de diciembre de 2018). DOI: 10.1590/S0100-4042201100.0600018

Tabla 2. Valores de CMC calculados y reportados por literatura.

	CTAB	SDS	P123
Valor teórico en agua (mM)	0.92 ¹	8.47 ²	0.31 ³
Valor experimental en agua (mM)	1.1	10.1	0.29
Valor experimental en DMF/P (mM)	6.2	11.1	0.59

Fuente: **1.** LI, Wei, et al. Self-assembly of cetyl trimethylammonium bromide in ethanol-water mixtures. [Base de datos en línea]. 2006. *Front. Chem. China*, 1(4), pp. 438–442. (Recuperado el 3 de diciembre de 2018). DOI: 10.1007/s11458-006-0069-y. **2.** MOTIN, Md Abdul; HAFIZ MIA, M.A. y NASIMUL ISLAM, A.K.M. Thermodynamic properties of Sodium Dodecyl Sulfate aqueous solutions with Methanol, Ethanol, n-Propanol and iso-Propanol at different temperatures. [Base de datos en línea]. 2015. *J. Saudi Chem. Soc.*, 19(2), pp. 172–180. (Recuperado el 3 de diciembre de 2018). DOI: 10.1016/j.jscs.2012.01.009. **3.** HE, Zhiqi; y ALEXANDRIDIS, Paschalis. Micellization thermodynamics of Pluronic P123 (EO20PO70EO20) amphiphilic block copolymer in aqueous Ethylammonium nitrate (EAN) solutions. [Base de datos en línea]. 2017. *Polymers (Basel)*., 10(1). (Recuperado el 3 de diciembre de 2018). DOI: 10.3390/polym10010032.

2.2. PROPIEDADES TEXTURALES DE LAS MUESTRAS SINTETIZADAS

Las muestras sintetizadas sin emulsificante, con CTAB, y las muestras con P123 en las que la relación respecto al BTC fue 0.5 y 1, presentan una combinación de isothermas tipo I típica de sólidos microporosos y tipo IV de materiales mesoporosos, la cual se reconoce por la presencia de un lazo de histéresis. Además, al observar el bucle de estas gráficas, se puede inferir que existe mayor ordenamiento en las muestras con P123, debido a que el fenómeno de desorción ocurre de igual manera en la mayoría de los poros⁴⁴. En las muestras sintetizadas

⁴⁴ NEIMARK, Alexander V., et al. Physisorption of gases, with special reference to the evaluation of surface area and pore size distribution (IUPAC Technical Report). [Base de

con SDS, no hay un lazo de histéresis, lo que intuye que no habrá presencia de mesoporos en su superficie. Adicionalmente, la cantidad de gas fisisorbido es pequeña comparado con las demás muestras. La isoterma de la muestra ZrBTCPSDS1 es tipo III, típica para materiales macroporosos acorde a la clasificación IUPAC⁴⁵. Las isotermas de adsorción-desorción para las MOFs con relación 1:1 surfactante/BTC y sin emulsificante se presentan en la figura 4. Las demás, se encuentran en el anexo G.

Para la estimación del área superficial se aplicó el método BET. Sin embargo, este método es inexacto al evaluar tamaños de poro alrededor de 2 nm y tamaños superiores a 20 nm⁴⁶. Por lo anterior, se modificó el método BET con los criterios de consistencia de Rouquerol⁴⁷. Al evaluar estos criterios, se encontró que no todas las suposiciones del método convergen correctamente, por lo que se hizo el cálculo de área superficial con el método derivado de la teoría Chi⁴⁸, el cual analiza las distribuciones micro y mesoporosas de las MOFs, teniendo en cuenta el volumen molar, la temperatura del adsorbato, la energía de adsorción y el rango

datos en línea]. 2015. *Pure Appl. Chem.*, 87(9-10), pp. 1051–1069. (Recuperado el 3 de diciembre de 2018) DOI: 10.1515/pac-2014-1117.

⁴⁵ SANGWICHEN, C.; ARANOVICH, G.L. y DONOHUE, M.D. Density functional theory predictions of adsorption isotherms with hysteresis loops. [Base de datos en línea]. 2002. *Colloids Surfaces A Physicochem. Eng. Asp.*, 206(1-3), pp. 313–320. (Recuperado el 3 de diciembre de 2018) DOI: 10.1016/S0927-7757(02)00048-1.

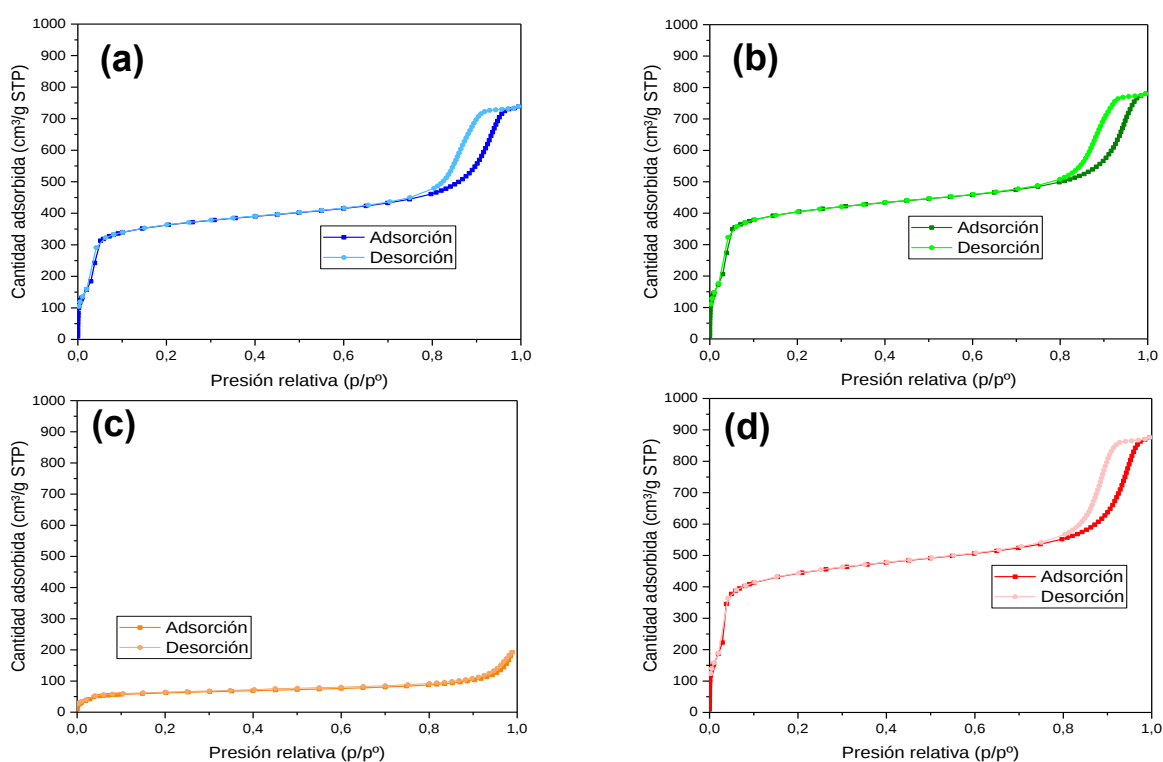
⁴⁶ RAVIKOVITCH, Peter I. y NEIMARK, Alexander V. Characterization of nanoporous materials from adsorption. [Base de datos en línea]. 2001. *Colloids & Surfaces*, vol. 188, pp. 11–21. (Recuperado el 3 de diciembre de 2018) DOI: 10.1016/S0927-7757(01)00614-8.

⁴⁷ MAYS, T.J. Characterization of Porous Solids VII - Proceedings of the 7th International Symposium on the Characterization of Porous Solids (COPS-VII). [Base de datos en línea]. 2007. Aix-en-Provence, France. *Stud. Surf. Sci. Catal.*, vol. 160, pp. 57–62. (Recuperado el 3 de diciembre de 2018) DOI: 10.1016/S0167-2991(07)80009-7.

⁴⁸ CONDON, James B. Mesopore measurement by physical adsorption utilizing chi theory. [Base de datos en línea]. 2005. *Microporous Mesoporous Mater.*, vol. 84, no. 1–3, pp. 105–115. (Recuperado el 3 de diciembre de 2018) DOI: 10.1016/j.micromeso.2005.04.017.

de presiones relativas⁴⁹. Los parámetros y criterios de cada método se describen en el anexo H. En la tabla 3 se enuncian las propiedades texturales de las muestras.

Figura 4. Isotermas de Adsorción-Desorción con Ar de las MOFs. (a) ZrBTCP. (b) ZrBTCPC TAB1. (c) ZrBTCPSDS1. (d) ZrBTCPP LU1.



El área superficial de las muestras sintetizadas con CTAB y P123 no varía considerablemente al cambiar la concentración de surfactante. Por otro lado, las muestras con SDS reportan áreas superficiales bajas. Para el caso de las muestras con una relación surfactante/BTC igual a 1 y 2, esto se debe a una

⁴⁹ CONDON, James B. Theories Behind the Chi Plot. [Base de datos en línea]. 2007. *Surf. Area Porosity Determ. by Physisorption*, no. 77, pp. 91–125. (Recuperado el 3 de diciembre de 2018) DOI: 10.1016/b978-044451964-1/50006-6.

mayor formación de micelas, lo que genera macroporos. No obstante, en la muestra sintetizada con relación surfactante/BTC de 0.5, predomina una estructura microporosa, debido a que a esa concentración no se generan micelas (sección 2.1), solo aglomeraciones que inhiben al modulador y el ligando, lo que disminuye el área superficial.

El tamaño microporoso característico de la muestra sin surfactante y las sintetizadas con CTAB y P123 oscila entre 1.4 y 1.6 nm. Estos microporos son formados por la unión entre el ligando y el clúster. Para el caso del SDS, estos resultados se mantienen para una relación respecto al BTC de 1. Para la relación de 0.5 se observa un tamaño de microporos de 0.58 nm, esto se debe a que los aglomerados de SDS no permitieron la formación de enlaces entre el ligando y el clúster. La muestra con relación SDS/BTC igual a 2, no presenta microporos en la superficie, debido a la aglomeración de micelas, lo que genera macroporos en la estructura.

El tamaño característico mesoporoso es similar para las MOFs con CTAB, las muestras con P123 de relación respecto al BTC de 0.5 y 1 y las sintetizadas sin surfactante; este tamaño varía entre 16 y 21 nm. Lo anterior se debe posiblemente a la poca aglomeración de micelas a estas concentraciones. Por otro lado, la muestra con CTAB de relación surfactante/BTC igual a 0.5 reporta diferentes tamaños característicos de mesoporos, debido a que no se forman micelas en su estructura. Las muestras con relación surfactante/BTC igual a 2 de P123 y las de SDS de relación 1 y 2, reportan un tamaño característico macroporoso de 40, 53 y 176 nm respectivamente, debido a que el aumento en la concentración eleva el número de micelas y por ende crece el tamaño de poro característico.

El área superficial de las muestras con P123 no aumenta significativamente al aumentar la concentración de surfactante. Sin embargo, su tamaño de mesoporos si varía al doblar la concentración. Esto puede explicarse debido a que el área macroporosa no es tan representativa como el área microporosa. Al analizar el

volumen de poro, las muestras de menor concentración tienen mayor volumen. No obstante, el volumen microporoso es equivalente en todas las muestras con P123, por lo que la disminución del volumen meso y macroporoso ocurre a causa del aumento en el tamaño de poro. Las gráficas de distribuciones de poro, los valores de área micro y mesoporosa calculados por el método derivado de la teoría chi y el volumen de poro calculado por el método NLDFT se presentan en el anexo I y J. A partir de los resultados, se decide sulfatar las muestras sintetizadas con el surfactante catiónico, no iónico y la muestra sin emulsificante de relación igual a 1 respecto al BTC. Se descartó la sulfatación de muestras con SDS, debido a que no presentan valores de área superficial significativos.

Tabla 3. Propiedades texturales de las MOFs sintetizadas.

MUESTRA	ABET¹ (m²/g)	ARouquerol² (m²/g)	AChi³ (m²/g)	VT⁴ (cm³/g)	TDFT⁵ (nm)	TBJH⁶ (nm)
ZrBTCP	2220	1495	1384	0.89	1.5	16
ZrBTCPCTAB1	1730	1673	1599	0.81	1.5	18
ZrBTCPCTAB2	1857	1521	1504	0.92	1.5	15 – 19
ZrBTCPCTAB3	1324	1628	1561	0.74	1.4	21
ZrBTCPSDS1	202	215	322	0.06	1.2	53
ZrBTCPSDS2	369	363	571	0.21	0.6	3.6
ZrBTCPSDS3	27	24	29	0.008	-	176
ZrBTCPPU1	1472	1805	1498	0.95	1.4	20
ZrBTCPPU2	1345	1672	1354	0.90	1.4	18
ZrBTCPPU3	1292	1540	1353	0.52	1.4	40

1,2,3. Son el área superficial calculada por el método BET, criterio de consistencia de Rouquerol y método derivado de la teoría Chi respectivamente. 4. Volumen total de poro. 5. Tamaño microporoso característico. 6. Tamaño de meso o macroporo característico.

2.3. RELACIÓN DEL TAMAÑO DE PORO CON EL TAMAÑO DE MICELA

El tamaño de micela es posiblemente un indicador del tamaño de poro que se podría obtener en las MOFs. Por lo tanto, se calculó la cantidad de micelas que se pueden encontrar en un mesoporo para la relación surfactante/BTC igual a 1, teniendo en cuenta los datos del diámetro de micelas en solución obtenidos de literatura a concentraciones similares utilizadas en la síntesis (12.2 mM) y el tamaño de mesoporo característico (sección 2.2). Para el cálculo se asumió micelas esféricas y un tamaño de micela similar en solución acuosa a la mezcla DMF/P. La tabla 4 presenta las propiedades descritas.

Tabla 4. Forma y cantidad de micelas según el tamaño de poro característico.

Surfactante	Forma micelar	Tamaño de micela (nm)	Tamaño de mesoporo (nm)	Micelas calculadas
CTAB	Esférica ¹	2.57 (28mM) ²	18	7
SDS	Esférica ¹ [1]	2.32 (16mM) ³	53	23
P123	Esférica ⁴	10 (13.8mM) ⁴	20	2

FUENTE: **1.** SANTOS, M.S.; TAVARES, F.W. y BISCAIA, E.C. Molecular thermodynamics of micellization: Micelle size distributions and geometry transitions. [Base de datos en línea]. 2016. Brazilian J. Chem. Eng., 33(3), pp. 515–523. (Recuperado el 3 de diciembre de 2018) DOI: 10.1590/0104-6632.20160333s20150129. **2.** MAITI, Nakul C. et al. Fluorescence Dynamics of Dye Probes in Micelles. [Base de datos en línea]. 2002. J. Phys. Chem. B, 101(51), pp. 11051–11060. (Recuperado el 3 de diciembre de 2018) DOI: 10.1021/jp9723123. **3.** HAYTER, J.B. y PENFOLD, J. COLLOID SCIENCE Determination of micelle structure and charge by neutron small-angle scattering. [Base de datos en línea]. 1983. Polymer (Guildf)., 261, pp. 1022–1030. (Recuperado el 3 de diciembre de 2018) DOI: 10.1007/BF01421709. **4.** GUO, Liang, et al. Micellar structure changes in aqueous mixtures of nonionic surfactants. [Base de datos en línea]. 2002. J. Rheol. (N. Y. N. Y)., 45(5), pp. 1223–1243. (Recuperado el 3 de diciembre de 2018) DOI:

El tamaño de micela está determinado por la carga del surfactante. En los surfactantes no iónicos, este tamaño es mayor, posiblemente porque la cadena hidrofóbica es más larga, lo cual genera repulsiones con los solventes polares, permitiendo micelas de mayor tamaño⁵⁰ y más aglomeraciones a medida que aumenta la concentración, lo que induce a un aumento en el tamaño de mesoporos.

La aglomeración de micelas de SDS podría explicarse por la repulsión de cargas de los átomos de oxígeno de la molécula con los del ligando. Por lo cual las moléculas de SDS se aglomeran en mayor cantidad, permitiendo la formación de mayores tamaño de poro. En el CTAB ocurre lo contrario, debido a que los grupos metilo tienen afinidad con los átomos del ligando orgánico, lo que influye en el tamaño de poro, siendo este similar al de la red cristalina sintetizada sin surfactante.

2.4. PROPIEDADES TEXTURALES DE MUESTRAS SULFATADAS

El área superficial disminuyó en un 70% para el blanco, mientras que, para las muestras con CTAB y P123 se redujo en un 10 y 4% respectivamente. En los anexos K y L se presentan las propiedades texturales, las isothermas de adsorción-desorción y las gráficas de distribución de poro. Lo anterior refleja que los grupos sulfato obstruyen los poros de la estructura y disminuyen el área superficial. Sin embargo, las muestras con surfactantes no se ven considerablemente afectadas, posiblemente, porque las moléculas de BTC se organizan alrededor de las micelas, impidiendo que los sulfatos ataquen el enlace entre el clúster y el ligando.

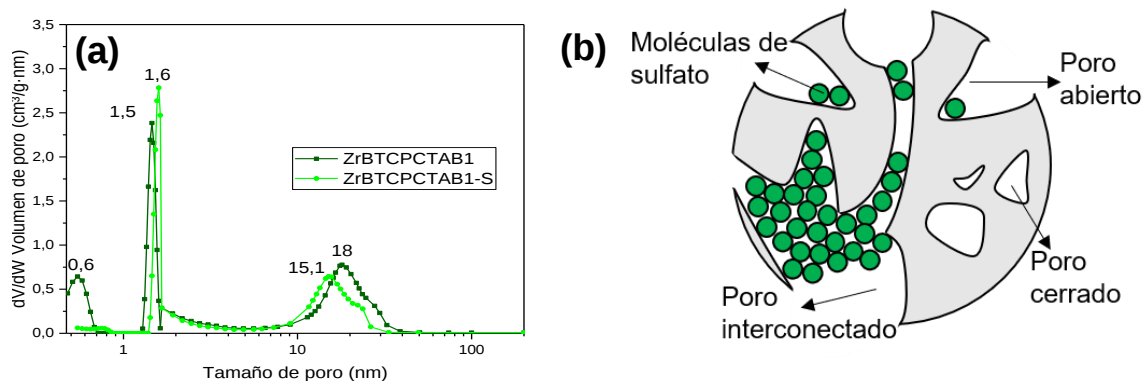
⁵⁰ LANDOLL, L.M. Nonionic polymer surfactants. [Base de datos en línea]. 2003. *J. Polym. Sci. Polym. Chem. Ed.*, 20(2), pp. 443–455. (Recuperado el 3 de diciembre de 2018) DOI: 10.1002/pol.1982.170200218.

Además, dentro de las MOFs pueden quedar trazas de surfactante que protegen la estructura.

En la gráfica de distribución de poro para la muestra con CTAB y la sulfatada (figura 5a) se observa que el tamaño de poro característico cambia para la muestra sulfatada. Esto refleja que los grupos sulfato entran por los mesoporos y de ahí, continúan llenando las cavidades hasta llegar a los microporos. Por ejemplo, la muestra con CTAB tenía inicialmente tamaños de poro alrededor de 0.55, 1.6 y 18 nm; estas distribuciones cambian en la gráfica luego de la sulfatación, lo que indica obstrucción de poro donde los grupos sulfato se aglomeran desde los mesoporos hasta alcanzar los microporos, cambiando los picos representativos. Después de la modificación, las distribuciones de poro son alrededor de 1.46 y 15.1 nm, por lo que este tamaño de mesoporo no estaría interconectado con los microporos que se tenían inicialmente. Este fenómeno también ocurre para las muestras de P123 (Anexo M). Lo anterior se apoya debido a que la distancia internuclear del ion sulfato está reportada para un valor 0.381 nm⁵¹ aproximadamente, siendo lo suficientemente pequeña para llegar a las cavidades microporosas de las MOFs.

⁵¹ CONDON, James B. Porosity Calculations. [Base de datos en línea]. 2007. *Surf. Area Porosity Determ. by Physisorption*, pp. 171–205. (Recuperado el 3 de diciembre de 2018) DOI: 10.1016/b978-044451964-1/50008-x.

Figura 5. (a) Distribución de tamaño de poro de las MOFs sintetizadas con CTAB y con tratamiento post-sintético. (b) Representación de la obstrucción de poros.



Se realizó un duplicado de las muestras, donde los resultados de las propiedades texturales (anexo N) presentan equivalencia con los datos de las MOFs sintetizadas inicialmente, permitiendo que la síntesis sea reproducible.

2.5. IDENTIFICACIÓN DE GRUPOS FUNCIONALES

Las muestras sintetizadas y modificadas post-sintéticamente, así como los surfactantes utilizados se caracterizaron a través de espectroscopía infrarroja (anexo O) Los espectros infrarrojos de las muestras sintetizadas con surfactante de relación 1 respecto al BTC, y los de cada emulsificante se presentan en la figura 6.

En todos los espectros se encontró que las MOFs presentan una banda ancha alrededor de 3300 cm^{-1} , esto indica las interacciones de los grupos OH que forman los enlaces coordinados con el clúster metálico y las interacciones con agua. También, se reportan bandas aproximadas entre 1706 y 1621 cm^{-1} que corresponden al estiramiento C=O del ácido carboxílico del modulador. Asimismo,

entre 1560 y 1431 cm^{-1} se muestran bandas características de los enlaces CH correspondientes al grupo metilo del modulador⁵².

La banda característica de los enlaces CO del anillo aromático perteneciente al ligando orgánico de las redes organo-metálicas se encuentra cercana a 1380 cm^{-1} . Además, alrededor de 1306 cm^{-1} , se muestra la banda correspondiente a los dobles enlaces C=C de los anillos de benceno. La torsión correspondiente a enlaces simples CO del modulador y el BTC se aprecia alrededor de 1100 cm^{-1} . Igualmente, se observan bandas de enlaces CH de estas moléculas entre 800 y 760 cm^{-1} ⁵².

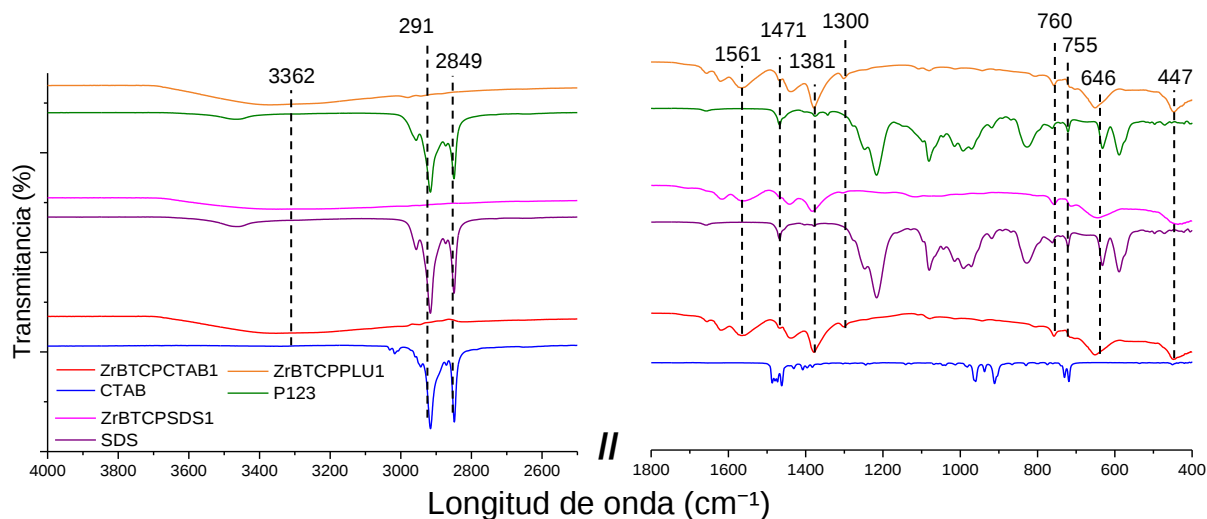
Alrededor de 720 cm^{-1} , se reconocen bandas asignadas a los enlaces ZrO. La vibración propia del clúster hexagonal se haya cerca de una longitud de onda de 640 cm^{-1} . Aproximadamente en 550 cm^{-1} se encuentra una banda de estiramiento asimétrico correspondiente al enlace Zr(-OC), y, finalmente la banda que se forma alrededor de 440 cm^{-1} está definida por el enlace Zr- μ 3-OH de flexión⁵³.

El análisis de los espectros IR de los surfactantes (anexo P), resalta que las bandas características de estos compuestos desaparecen de los espectros de las MOFs. Por lo tanto, se deduce que la mayor cantidad de surfactante se retira en el lavado.

⁵² ROJO, Francisco. Tablas de Espectroscopía Infrarroja. [Base de datos en línea]. 2000. *Fac. Química - Dep. Programas Audiovisuales*, p. 14. (Recuperado el 3 de diciembre de 2018) Disponible en: http://depa.fquim.unam.mx/amyd/archivero/TablasIR_15437.pdf%0Ahttp://depa.fquim.unam.mx/amyd/archivero/IRTablas_33080.pdf

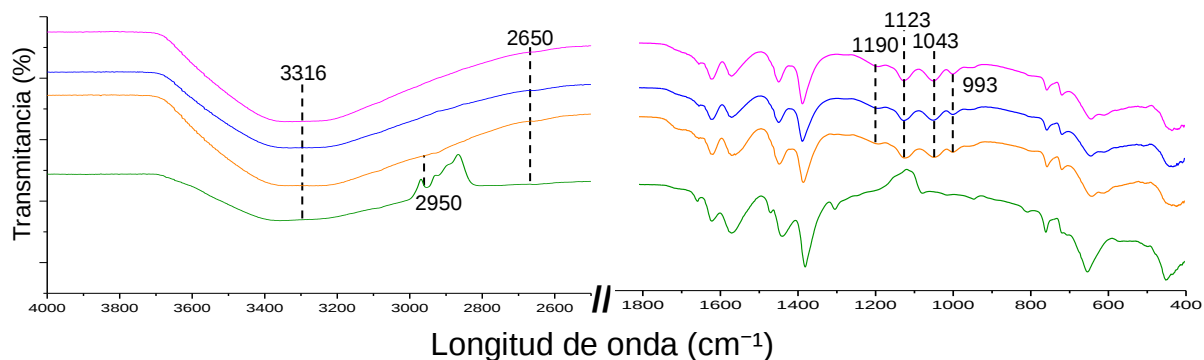
⁵³ Liu, Xiang, et al. Titanium incorporated with UiO-66(Zr)-type Metal–Organic Framework (MOF) for photocatalytic application. [Base de datos en línea]. 2015. *RSC Adv.*, 6(5), pp. 3671–3679. (Recuperado el 3 de diciembre de 2018) DOI: 10.1039/c5ra24135a.

Figura 6. Espectros infrarrojos de las MOFs y surfactantes.



Los espectros IR del blanco y las muestras modificadas se presentan en la figura 7. La muestra ZrBTCP, presenta picos alrededor de 2950 cm^{-1} , estos corresponden a enlaces CH propios del modulador y el ligando. Por lo tanto, podría suponerse que prácticamente desaparecen de las MOFs sintetizadas con emulsificantes debido a que hay mayores interacciones entre el modulador y el ligando con el precursor. Finalmente, alrededor de 1190 y 993 cm^{-1} se identifican diferentes picos correspondientes a los enlaces SO para las muestras sulfatadas⁵².

Figura 7. Espectros infrarrojos de las MOFs sulfatadas.



2.6. ANÁLISIS DE ESTABILIDAD TÉRMICA

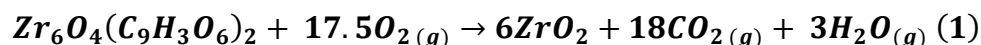
El porcentaje de peso respecto a la temperatura para las MOFs sintetizadas y modificadas se muestra en la figura 8, en todas las gráficas se observa la presencia de tres regiones donde se distingue la pérdida de peso⁹.

En la región de 25 a 100 °C ocurre una pérdida de alrededor del 30%, que representa la humedad adsorbida en la superficie. Esto ocurre en las muestras sin surfactante, las sintetizadas con CTAB, las de menor concentración de P123 y las modificadas; posiblemente por los altos valores de área superficial. Las muestras con SDS presentan una pérdida del 5% aproximadamente, a causa de su baja área superficial, que limita la adsorción de compuestos volátiles. Esta pérdida ocurre en la muestra ZrBTCPLU3, la cual presenta valores significativos de área superficial (sección 2.2); por lo que su baja pérdida de peso podría deberse al comportamiento hidrofóbico de las moléculas remanentes de P123 en las MOFs⁵⁴.

⁵⁴ PEÑA, Juan; CARDONA, Eliana y RIOS, Luis. Synthesis of Silicon Oxide With High Surface Area and Porosity Through Sol-Gel Technique Using Glycerol and Glyceryl Monostearate As Templates. [Base de datos en línea]. 2008. *Dyna*, 75(156), pp. 207–216. (Recuperado el 3 de diciembre de 2018) Disponible en: <http://www.revistas.unal.edu.co/index.php/dyna/article/view/1781>

En la segunda región (100 a 400 °C) ocurre una pérdida de peso del 10% aproximadamente, donde se eliminan trazas de DMF y ácido propiónico. En la tercera región, entre 400 y 700 °C, se da la descomposición de las MOFs. Donde se observa una rápida descomposición de las muestras sintetizadas sin surfactante, con CTAB y con P123 a bajas concentraciones. Por otro lado, las muestras sulfatadas tienen una mayor estabilidad térmica debido a la presencia de sulfatos en su estructura. Las muestras con SDS presentan mayor estabilidad al aumentar la concentración, debido posiblemente a los remanentes de SDS; este mismo comportamiento ocurre con la muestra de mayor concentración de P123.

Esta región es considerada como la zona de descomposición total del ligando y el clúster, por lo cual se presenta la reacción característica (ecuación 1)⁵⁵, considerando que no interfieren el modulador ni los agentes emulsificantes.



Se realizó un balance de masa siguiendo la estequiometría de la reacción y asumiendo 100 g de reactivo. Teniendo en cuenta el peso molecular del $\text{Zr}_6\text{O}_4(\text{C}_9\text{H}_3\text{O}_6)_2$ (1025.57 g/mol) y del ZrO_2 (123.22 g/mol) se calcularon 71.67 g de producto, lo cual indica una pérdida teórica del 28.33% en peso⁵⁵.

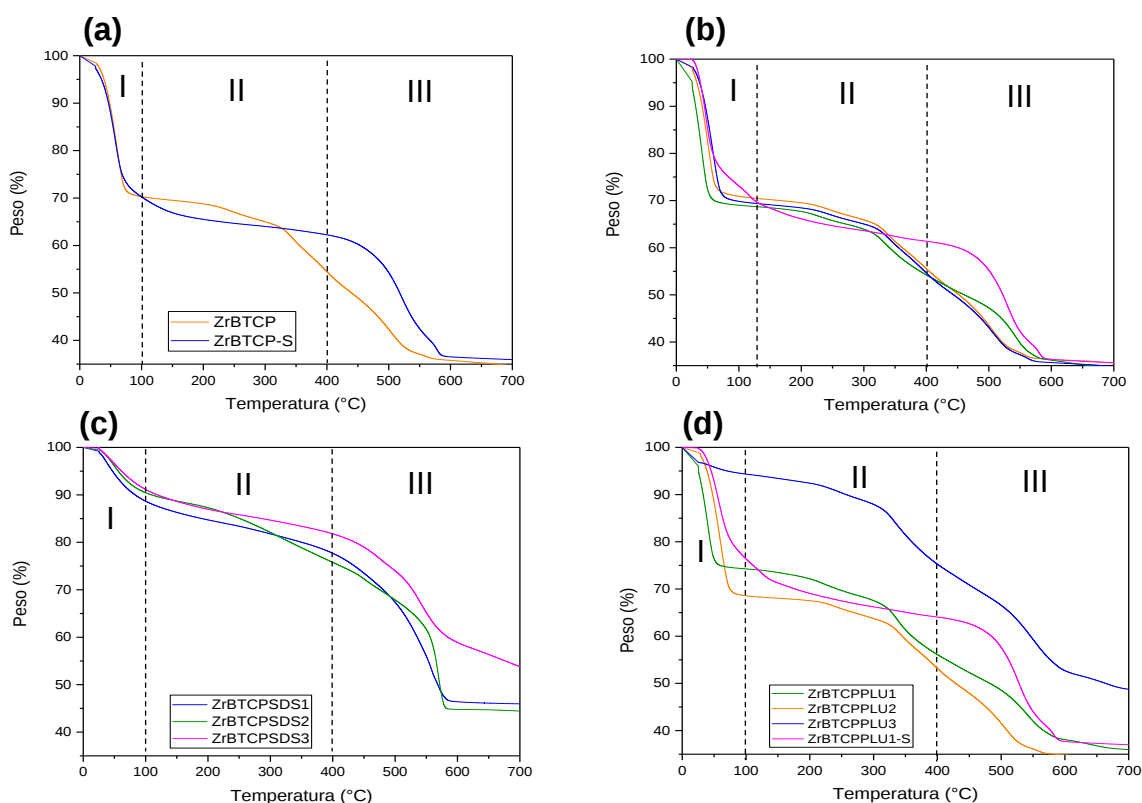
Los perfiles térmicos de las muestras permitieron encontrar el porcentaje de peso perdido, obteniendo los siguientes resultados: ZrBTCP (19.47%), ZrBTCPCTAB1 (20.82%), ZrBTCPCTAB2 (19.40%), ZrBTCPCTAB3 (19.64%), ZrBTCPSDS1 (42.69%), ZrBTCPSDS2 (40.57%), ZrBTCPSDS3 (46.82%), ZrBTCPPLU1 (18.19%), ZrBTCPPLU2 (21.35%), ZrBTCPPLU3 (40.56%).

⁵⁵ LILLERUD, Karl Petter, et al. Defect Engineering: Tuning the Porosity and Composition of the Metal–Organic Framework UiO-66 via Modulated Synthesis. [Base de datos en línea]. 2016. *Chem. Mater.*, 28(11), pp. 3749–3761. (Recuperado el 3 de diciembre de 2018) DOI: 10.1021/acs.chemmater.6b00602.

En las muestras con CTAB y las de menor concentración con P123 no hay diferencia significativa respecto al blanco, indicando que el surfactante no interfiere en la formación de defectos creados por el modulador. Según Shearer *et al* [2], la disminución en la pérdida de peso se debe a defectos causados por la ausencia de ligandos. Por otro lado, en las muestras con SDS y la muestra ZrBTCPLU3 hay mayor pérdida a la teórica, probablemente porque ocurren más enlaces entre el clúster y el ligando. Además, estas muestras pierden alrededor del 50% de peso en 700 °C, a diferencia de las demás donde se pierde el 65% del peso total.

Finalmente, la presencia de meso y macroporos en el blanco se genera por la acción del modulador, mientras que, en las muestras con P123 y SDS, se debe al uso de surfactantes. Posiblemente porque el ácido propiónico afecta la cinética de la reacción en la síntesis, sin afectar el autoensamblaje.

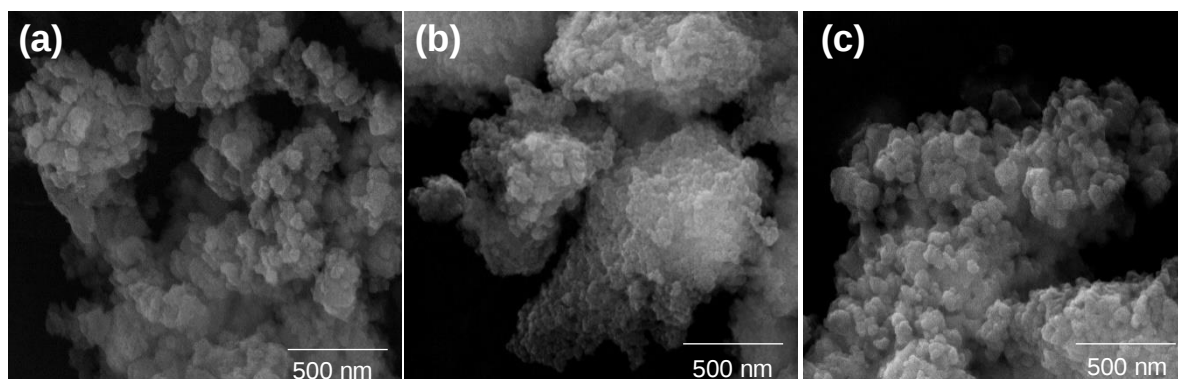
Figura 8. Análisis termogravimétricos de las MOFs según el tipo de surfactante usado durante la síntesis. (a) Sin surfactante. (b) CTAB. (c) SDS. (d) P123.



2.7. ANÁLISIS DE ESTRUCTURAS CRISTALINAS

La muestra ZrBTCPSDS1 (figura 9a) presenta partículas alargadas y poco definidas, mientras que en la muestra ZrBTCPTAB1 (figura 9b) se observan cristales más claros, deduciendo que el CTAB permite la formación de estructuras más ordenadas. Lo anterior se pierde con la sulfatación, puesto que en la muestra ZrBTCPTAB1-S (figura 9c) no se observan partículas definidas de forma regular.

Figura 9. Imágenes SEM (a) ZrBTCPSDS1. (b) ZrBTCPTAB1. (c) ZrBTCPTAB1-S.



2.8. CRISTALOGRAFÍA

A partir de los refinamientos desarrollados para cada muestra, se presentan características de una fase cristalina de grupo espacial cúbico $fd-3m$ y un tamaño de arista y volumen (tabla 5) similar al de las MOFs-808 sintetizadas con ácido propiónico como modulador en los trabajos de anteriores^{13,56}. Las gráficas de refinamiento con el método de Le Bail se muestran en el anexo Q.

El software OriginLab 2016 permitió calcular un porcentaje de cristalinidad (tabla 5) aproximado para cada muestra tomando como referencia la estructura de

⁵⁶ QUEEN, Wendy L., *et al.* Water Adsorption in Porous Metal–Organic Frameworks and Related Materials. [Base de datos en línea]. 2014. *J. Am. Chem. Soc.*, 136(11), pp. 4369–4381. (Recuperado el 3 de diciembre de 2018) DOI: 10.1021/ja500330a.

mayor cristalinidad (ZrBTCPPLU1)⁹. A partir de estos resultados se reconoce una fase amorfa y otra cristalina en las MOFs. El porcentaje de cristalinidad es similar en las muestras con CTAB y el blanco. Además, los grupos sulfato agregados reducen la cristalinidad de la muestra sulfatada. Por otro lado, la muestra con SDS presenta una fase cristalina menor, debido posiblemente a que el SDS afecta la cinética de cristalización formando una estructura amorfa sin obstruir la formación de enlaces entre el clúster y el ligando.

Tabla 5. Datos cristalográficos de las MOFs.

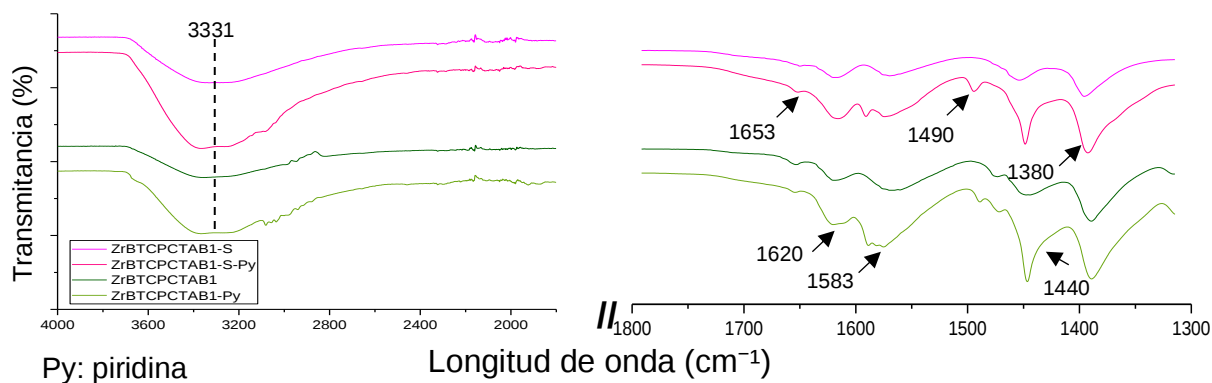
	ZrBTCP	ZrBTCP CTAB3	ZrBTCP PLU1	ZrBTCP CTAB1-S	ZrBTCP SDS1
a (Å)	35.179	35.209	35.223	35.243	35.211
b (Å)	35.179	35.209	35.223	35.243	35.211
c (Å)	35.179	35.209	35.223	35.243	35.211
α (°)	90	90	90	90	90
β (°)	90	90	90	90	90
γ (°)	90	90	90	90	90
Volumen (Å ³)	43,535	43,646	43,699	43,776	43,654
Chi2	1.14	2.2	2.15	1.97	2.13
% Aprox. de cristalinidad	95.6	95.1	100	91.2	76

2.9. ANÁLISIS DE ACIDEZ

Se evaluó la presencia de sitios ácidos a través de la adsorción de piridina como molécula sonda. Posteriormente, se realizó el análisis con espectroscopía infrarroja. Los espectros de las muestras, especialmente la región entre 1300 y 1800 cm^{-1} donde ocurren los cambios por las vibraciones del anillo de piridina se exponen en la figura 10 para las MOFs sintetizadas y modificadas con CTAB antes y después de la aplicación de piridina. Los demás espectros se presentan en el anexo R.

Posterior al tratamiento con piridina, se observa la presencia de pequeños hombros alrededor de 1650 y 1590 cm^{-1} , esto representa la interacción de la molécula prueba con los sitios ácidos Brønsted³⁸. Además, se muestra mayor intensidad en los picos alrededor de 1620, 1440 y 1380 cm^{-1} , los cuales están relacionados con los clústeres insaturados y la adsorción de piridina en los sitios ácidos Lewis. La banda alrededor de 1490 cm^{-1} en las muestras sulfatadas representa las interacciones de piridina en los sitios ácidos Lewis y Brønsted³⁸, por lo que puede suponerse que el proceso de sulfatación induce a la inclusión de nuevos sitios ácidos¹⁰.

Figura 10. Espectros infrarrojos de las MOFs antes y después de la impregnación de piridina ZrBTCPC TAB1 – ZrBTCPC TAB1-S.

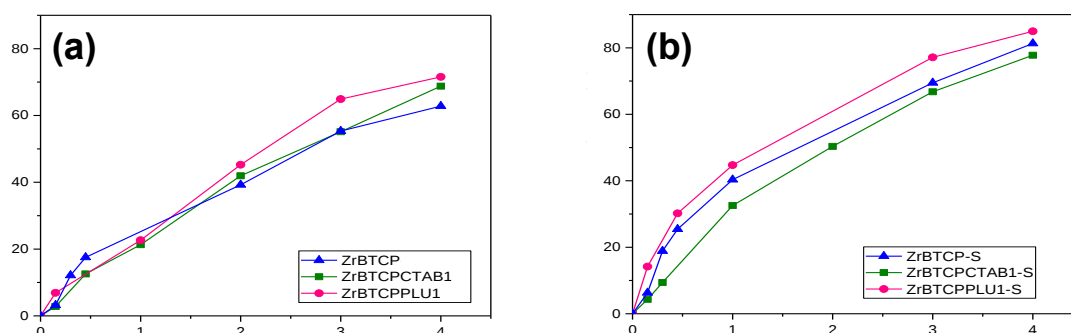


2.10. EVALUACIÓN DE LOS MATERIALES

El análisis de la actividad catalítica permitió calcular la conversión del reactivo límite (glicerol) y la selectividad de los productos (anexo S), en presencia de catalizadores sintetizados con surfactantes y los que se sometieron a tratamiento post-sintético.

En las muestras sin modificación (figura 11a), se distingue una mayor conversión luego de 4 horas para la muestra con P123. Sin embargo, durante la primera hora, la conversión es un poco mayor para la muestra sin surfactante. Esto puede deberse a la producción de agua como subproducto, la cual podría actuar como un inhibidor transcurrido este tiempo de reacción. Fernández *et al*⁵⁷. demostraron que al sintetizar MOFs con P123 se incorporaban moléculas hidrófobas a la estructura, impidiendo la adsorción de agua. Este mismo efecto puede presentarse durante la reacción, al considerar la presencia de remanentes de P123 en la estructura.

Figura 11. Porcentaje de conversión de glicerol. (a) Muestras sin modificación post-sintética. (b) Muestras con modificación post-sintética.



⁵⁷ BROOKS, Kriston P., *et al.* Hydrophobic and moisture-stable metal–organic frameworks. [Base de datos en línea]. 2015. *Dalt. Trans.*, 44(30), pp. 13490–13497. (Recuperado el 3 de diciembre de 2018) DOI: 10.1039/c5dt00606f.

En las muestras sulfatadas (figura 11b) la conversión es mayor, esto demuestra que la modificación post-sintética induce al aumento de la actividad catalítica. La muestra con CTAB presenta una conversión similar al blanco. Teniendo en cuenta que las propiedades de estas muestras fueron similares (sección 2.2 y 2.4), se esperaría que los resultados de esta etapa fuesen semejantes. La muestra sintetizada con P123 sin modificación, presenta los mayores porcentajes de selectividad para diacetatos y triacetatos de glicerol. Por lo tanto, podría considerarse como un catalizador prometedor para este tipo de reacciones.

Tabla 6. Conversión de glicerol y selectividad de productos al final de la reacción.

Muestra	Conversión (%)	Selectividad (%)		
		MAG ¹	DAG ²	TAG ³
ZrBTCP	62.8	66.9	33.1	0.0
ZrBTCPCTAB1	68.8	56.5	39.7	3.8
ZrBTCPPU1	71.6	5.6	84.1	10.4
ZrBTCP-S	81.3	47.1	46.9	5.9
ZrBTCPCCTAB1-S	77.8	52.0	43.0	5.0
ZrBTCPPU1-S	85.0	43.8	49.3	6.9

1. Monoacetato de glicerol. 2. Diacetato de glicerol. 3. Triacetato de glicerol

3. DISCUSIÓN FINAL

Las diferentes caracterizaciones desarrolladas para las MOFs sintetizadas y modificadas, presentaron varios aspectos relevantes. El cálculo de la CMC garantizó la aparición de micelas en la síntesis, esto permite que los enlaces entre el ligando y el clúster se desarrollen alrededor de las mismas, obteniendo una distribución uniforme de meso y macroporos. Por otro lado, a partir de las isothermas de adsorción-desorción, se determinó la distribución, tamaño, volumen de poro y área superficial; estos resultados indicaron que no hay diferencias significativas entre las muestras con CTAB y el blanco. Mientras que, al utilizar SDS se obtuvieron materiales con menor área superficial y macroporos. Por otro lado, las muestras con P123 mostraron un aumento de tamaño de poro al aumentar la concentración de surfactante. Sin embargo, dicho aumento no disminuyó significativamente el área superficial. En las muestras modificadas, los grupos sulfato obstruyen algunos poros, disminuyendo el tamaño de mesoporo característico.

Los análisis térmicos mostraron que las propiedades de los materiales con CTAB y el blanco no varían, mientras que, los perfiles cambian al utilizar diferentes concentraciones de SDS y P123. Además, al calcular el porcentaje de peso perdido entre 400 y 700 °C, se encontró mayor pérdida para las muestras con estos surfactantes; siendo este un indicio de que se están produciendo mayores enlaces entre el clúster y el ligando, disminuyendo la acción del modulador. El análisis de esta técnica permite deducir que existe una incidencia de la carga del surfactante sobre las propiedades térmicas y texturales de las MOFs.

Los espectros infrarrojos de las MOFs confirman la eliminación de la mayor parte de surfactante, debido a que los picos característicos de estos compuestos prácticamente desaparecen. Por otro lado, la adsorción de piridina permitió

obtener espectros IR en los que se observó la presencia de bandas correspondientes a sitios ácidos Brønsted para las muestras modificadas, por lo que se confirma que el proceso de sulfatación de las MOFs permite la inclusión de sitios ácidos.

Se presentó las diferencias de cristalinidad de las MOFs a través de los análisis de difracción de rayos X y microscopía SEM. Se evidenció una disminución de cristalinidad para las muestras sulfatadas, lo que indica que los grupos sulfato posiblemente atacan los enlaces entre el BTC y el zirconio. Finalmente, la evaluación catalítica muestra un aumento en la conversión de glicerol al usar catalizadores sulfatados. Sin embargo, los valores de selectividad para diacetatos y triacetatos de glicerol, presentan al catalizador con P123 sin modificación como la opción más viable. Lo anterior es causado posiblemente porque los remanentes de P123 en la estructura impiden la adsorción de agua en los sitios catalíticos.

4. CONCLUSIONES

Las propiedades texturales como el área superficial, volumen y tamaño de poro, así como las propiedades térmicas y cristalinas de la MOF-808 se ven afectadas al adicionar diferentes tipos y concentraciones de surfactantes durante la síntesis.

La inclusión de sitios ácidos conlleva a un aumento en la actividad catalítica de las MOFs. Esto se comprueba al evaluar los resultados obtenidos en la esterificación de glicerol, donde el uso de estos catalizadores permitió obtener valores de conversión mayores al 10% comparado con las MOFs que no se modificaron.

La muestra sintetizada con el surfactante no iónico (ZrBTCPLU1) presenta altos valores de área superficial ($1472 \text{ m}^2/\text{g}$), distribución de mesoporos alrededor de 20 nm y mayor porcentaje de cristalinidad respecto a las demás muestras sintetizadas. Lo anterior se correlaciona con los resultados de la reacción de interés, donde se obtuvo un alto porcentaje de conversión (71.6%) y selectividad para el diacetato (84.1%) y triacetato (10.4%) de glicerol. Por lo tanto, este material se presenta como un catalizador prometedor para este tipo de reacciones.

5. RECOMENDACIONES

Reutilizar los catalizadores en la reacción propuesta y desarrollar la síntesis de MOFs sin usar moduladores; incluir únicamente surfactantes, para determinar la aparición de mesoporos por la incidencia de micelas durante la síntesis.

Probar el uso de otros surfactantes en la síntesis de MOFs para determinar si los resultados obtenidos en esta investigación están únicamente ligados a la carga de los emulsificantes, o también al largo de la cadena carbonada de los mismos.

6. RECONOCIMIENTOS

El presente trabajo de investigación obtuvo el primer puesto en el concurso Regional Student Paper Competition Procesa 2019: 1st AIChE Colombia Student Regional Conference, el cual tuvo lugar en la Universidad Nacional de Colombia, sede Medellín. Otorgado por el Instituto Americano de Ingenieros Químicos (AIChE).

BIBLIOGRAFÍA

A. Dey, N. Patra, A. Mal, and S. Ghosh, "Impact of organic polar solvents (DMSO and DMF) on the micellization and related behavior of an anionic (AOT), cationic (CEM2AB) and cationic gemini surfactant (16-5-16)," *J. Mol. Liq.*, vol. 244, pp. 85–96, 2017.

A. G. Denkova, E. Mendes, and M. O. Coppens, "Effects of salts and ethanol on the population and morphology of triblock copolymer micelles in solution," *J. Phys. Chem. B*, vol. 112, no. 3, pp. 793–801, 2008.

A. Kirchon, L. Feng, H. F. Drake, E. A. Joseph, and H. C. Zhou, "From fundamentals to applications: a toolbox for robust and multifunctional MOF materials," *Chem. Soc. Rev.*, vol. 47, no. 23, pp. 8611–8638, 2018.

A. M. Carmona-Ribeiro and L. D. de Melo Carrasco, "Cationic antimicrobial polymers and their assemblies," *Int. J. Mol. Sci.*, vol. 14, no. 5, pp. 9906–9946, 2013.

A. Mayoral et al., "Metal organic framework synthesis in the presence of surfactants: towards hierarchical MOFs?," *CrystEngComm*, vol. 17, no. 7, pp. 1693–1700, 2015.

A. Sachse and J. García-Martínez, "Surfactant-Templating of Zeolites: From Design to Application," *Chem. Mater.*, vol. 29, no. 9, pp. 3827–3853, 2017.

A. V. Neimark et al., "Physisorption of gases, with special reference to the evaluation of surface area and pore size distribution (IUPAC Technical Report)," Pure Appl. Chem., vol. 87, no. 9–10, pp. 1051–1069, 2015.

B. Seoane, S. Castellanos, A. Dikhtiarenko, F. Kapteijn, and J. Gascon, "Multi-scale crystal engineering of metal organic frameworks," Coord. Chem. Rev., vol. 307, pp. 147–187, 2016.

C. Ardila Suárez, A. M. Díaz, L. A. Díaz Vaca, P. B. Balbuena, V. G. Baldovino Medrano, and G. Ramírez Caballero, "Synthesis, Characterization, and Post-Synthetic Modification of a Micro/Mesoporous Zirconium-Tricarboxylate Metal-Organic Framework: Towards the Addition of Acid Active Sites," CrystEngComm, 2019.

C. Ardila-Suárez, J. Rodríguez-Pereira, V. G. Baldovino-Medrano, and G. E. Ramírez-Caballero, "An analysis of the effect of zirconium precursors of MOF-808 on its thermal stability, and structural and surface properties," CrystEngComm, vol. 21, no. 9, pp. 1407–1415, 2019.

C. Breen, "Thermogravimetric and infrared study of the desorption of butylamine, cyclohexylamine and pyridine from Ni- and Co-exchanged montmorillonite," Clay Miner., vol. 26, no. 04, pp. 487–496, 2006.

C. C. Liang et al., "Engineering of Pore Geometry for Ultrahigh Capacity Methane Storage in Mesoporous Metal-Organic Frameworks," J. Am. Chem. Soc., vol. 139, no. 38, pp. 13300–13303, 2017.

C. R. Reddy, Y. S. Bhat, G. Nagendrappa, and B. S. Jai Prakash, "Brønsted and Lewis acidity of modified montmorillonite clay catalysts determined by FT-IR spectroscopy," *Catal. Today*, vol. 141, no. 1–2, pp. 157–160, 2009.

C. Sangwichien, G. L. Aranovich, and M. D. Donohue, "Density functional theory predictions of adsorption isotherms with hysteresis loops," *Colloids Surfaces A Physicochem. Eng. Asp.*, vol. 206, no. 1–3, pp. 313–320, 2002.

F. Kapteijn et al., "Sulfation of metal–organic frameworks: Opportunities for acid catalysis and proton conductivity," *J. Catal.*, vol. 281, no. 1, pp. 177–187, 2011.

F. Rojo, "Tablas de Espectroscopía Infrarroja," *Fac. Química - Dep. Programas Audiovisuales*, p. 14, 2000.

G. Cai and H. L. Jiang, "A Modulator-Induced Defect-Formation Strategy to Hierarchically Porous Metal–Organic Frameworks with High Stability," *Angew. Chemie - Int. Ed.*, vol. 56, no. 2, pp. 563–567, 2017.

J. B. Condon, "Mesopore measurement by physical adsorption utilizing chi theory," *Microporous Mesoporous Mater.*, vol. 84, no. 1–3, pp. 105–115, 2005.

J. B. Condon, "Porosity Calculations," *Surf. Area Porosity Determ. by Physisorption*, pp. 171–205, 2007.

J. B. Condon, "Theories Behind the Chi Plot," *Surf. Area Porosity Determ. by Physisorption*, no. 77, pp. 91–125, 2007.

J. Jiang and O. M. Yaghi, "Brønsted Acidity in Metal–Organic Frameworks," *Chem. Rev.*, vol. 115, no. 14, pp. 6966–6997, 2015.

J. Jiang, F. Gándara, Y. B. Zhang, K. Na, O. M. Yaghi, and W. G. Klemperer, "Superacidity in sulfated metal-organic framework-808," *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 136, no. 37, pp. 12844–12847, 2014.

J. Peña, E. Cardona, and L. Rios, "Synthesis of Silicon Oxide With High Superficial Area and Porosity Through Sol-Gel Technique Using Glycerol and Glyceryl Monostearate As Templates," *Dyna*, vol. 75, no. 156, pp. 207–216, 2008.

K. Dehvari, K. S. Lin, and B. Hammouda, "Small-angle neutron scattering studies of microenvironmental and structural changes of Pluronic micelles upon encapsulation of paclitaxel," *J. Taiwan Inst. Chem. Eng.*, vol. 71, pp. 405–413, 2017.

K. Li, S. Lin, Y. Li, Q. Zhuang, and J. Gu, "Aqueous-Phase Synthesis of Mesoporous Zr-Based MOFs Templated by Amphoteric Surfactants," *Angew. Chemie - Int. Ed.*, vol. 57, no. 13, pp. 3439–3443, 2018.

K. P. Lillerud, S. Bordiga, S. Svelle, S. Chavan, G. C. Shearer, and U. Olsbye, "Defect Engineering: Tuning the Porosity and Composition of the Metal–Organic Framework UiO-66 via Modulated Synthesis," *Chem. Mater.*, vol. 28, no. 11, pp. 3749–3761, 2016.

L. Guo, R. H. Colby, M. Y. Lin, and G. P. Dado, "Micellar structure changes in aqueous mixtures of nonionic surfactants," *J. Rheol. (N. Y. N. Y.)*, vol. 45, no. 5, pp. 1223–1243, 2002.

L. M. Landoll, "Nonionic polymer surfactants," *J. Polym. Sci. Polym. Chem. Ed.*, vol. 20, no. 2, pp. 443–455, 2003.

L. Peng, J. Zhang, J. Li, B. Han, Z. Xue, and G. Yang, "Surfactant-directed assembly of mesoporous metal-organic framework nanoplates in ionic liquids," *Chem. Commun.*, vol. 48, no. 69, pp. 8688–8690, 2012.

L. Song et al., "Mesoporous metal-organic frameworks: Design and applications," *Energy Environ. Sci.*, vol. 5, no. 6, pp. 7508–7520, 2012.

L. Zhou, T. H. Nguyen, and A. A. Adesina, "The acetylation of glycerol over amberlyst-15: Kinetic and product distribution," *Fuel Process. Technol.*, vol. 104, pp. 310–318, 2012.

M. A. Motin, M. A. Hafiz Mia, and A. K. M. Nasimul Islam, "Thermodynamic properties of Sodium Dodecyl Sulfate aqueous solutions with Methanol, Ethanol, n-Propanol and iso-Propanol at different temperatures," *J. Saudi Chem. Soc.*, vol. 19, no. 2, pp. 172–180, 2015.

M. Atif and F. Afzal, "A review on Pluronic block copolymer micelles: structure and dynamics," 201AD.

M. Filippousi et al., "Biocompatible Zr-based nanoscale MOFs coated with modified poly(ϵ -caprolactone) as anticancer drug carriers," *Int. J. Pharm.*, vol. 509, no. 1–2, pp. 208–218, 2016.

M. J. Kalmutzki, N. Hanikel, and O. M. Yaghi, "Secondary building units as the turning point in the development of the reticular chemistry of MOFs," *Sci. Adv.*, vol. 4, no. 10, p. eaat9180, 2018.

M. S. Santos, F. W. Tavares, and E. C. Biscaia, "Molecular thermodynamics of micellization: Micelle size distributions and geometry transitions," *Brazilian J. Chem. Eng.*, vol. 33, no. 3, pp. 515–523, 2016.

"National Center for Biotechnology Information. PubChem Database. 4,6,7-Pteridinetriol, CID=135481462, <https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/135481462> (accessed on Mar. 18, 2019)," vol. 3423265, p. 3423265, 2019.

N. A. Negm and A. M. E. Sabagh, "Interaction between cationic and conventional nonionic surfactants in the mixed micelle and monolayer formed in aqueous medium," *Quim. Nova*, vol. 34, no. 6, pp. 1007–1013, 2011.

N. Binhayeeding, S. Klomklao, and K. Sangkharak, "Utilization of Waste Glycerol from Biodiesel Process as a Substrate for Mono-, Di-, and Triacylglycerol Production," *Energy Procedia*, vol. 138, pp. 895–900, 2017.

N. C. Maiti, M. M. G. Krishna, P. J. Britto, and N. Periasamy, "Fluorescence Dynamics of Dye Probes in Micelles," *J. Phys. Chem. B*, vol. 101, no. 51, pp. 11051–11060, 2002.

P. Deria, D. A. Gómez-Gualdrón, I. Hod, R. Q. Snurr, J. T. Hupp, and O. K. Farha, "Framework-Topology-Dependent Catalytic Activity of Zirconium-Based (Porphinato)zinc(II) MOFs," *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 138, no. 43, pp. 14449–14457, 2016.

P. I. Ravikovitch and A. V. Neimark, "Characterization of nanoporous materials from adsorption," *Colloids & Surfaces*, vol. 188, pp. 11–21, 2001.

P. Science and J. Penfold, "COLLOID SCIENCE Determination of micelle structure and charge by neutron small-angle scattering," *Polymer (Guildf)*, vol. 1030, pp. 1022–1030, 1983.

Química Alkano (n.d.). LAURIL SULFATO DE SODIO POLVO. [image] Available at: <http://quimicaalkano.com/product/lauril-sulfato-de-sodio-polvo/> [Accessed 16 Apr. 2019].

R. B. Viana, A. B. F. da Silva, and A. S. Pimentel, "Infrared Spectroscopy of Anionic, Cationic, and Zwitterionic Surfactants," *Adv. Phys. Chem.*, vol. 2012, pp. 1–14, 2012.

S. Dhaka, R. Kumar, A. Deep, M. B. Kurade, S. W. Ji, and B. H. Jeon, "Metal-organic frameworks (MOFs) for the removal of emerging contaminants from aquatic environments," *Coord. Chem. Rev.*, vol. 380, pp. 330–352, 2019.

S. Kale, U. Armbruster, S. Umbarkar, M. Dongare, and A. Martin, "Esterification of glycerol with acetic acid for improved production of triacetin using toluene as an entrainer," 10th Green Chem. Conf. An Int. Event, pp. 70–71, 2013.

S. Wang, Y. Fan, and X. Jia, "Sodium dodecyl sulfate-assisted synthesis of hierarchically porous ZIF-8 particles for removing mercaptan from gasoline," *Chem. Eng. J.*, vol. 256, pp. 14–22, 2014.

S. Zhu, X. Gao, F. Dong, Y. Zhu, H. Zheng, and Y. Li, "Design of a highly active silver-exchanged phosphotungstic acid catalyst for glycerol esterification with acetic acid," *J. Catal.*, vol. 306, pp. 155–163, 2013.

T. J. Mays, "Characterization of Porous Solids VII - Proceedings of the 7th International Symposium on the Characterization of Porous Solids (COPS-VII), Aix-en-Provence, France, 26-28 May 2005," *Stud. Surf. Sci. Catal.*, vol. 160, pp. 57–62, 2007.

T. P. Niraula, A. Bhattarai, and S. Chatterjee, "Cationic Surfactants and their uses in different fields," no. June 2014, 2012.

V. Calvino-Casilda and R. Maria Martin-Aranda, "Advances in Metal-Organic Frameworks for Heterogeneous Catalysis," *Recent Patents Chem. Eng.*, vol. 4, no. 1, pp. 1–16, 2012.

V. Gabriel, B. Medrano, K. V Caballero, and H. Guerrero-amaya, "Revisiting Glycerol Esterification with Acetic Acid over Amberlyst-35 via Statistically Designed Experiments : Overcoming Transport Limitations," no. 2, 2019.

V. L. C. Gonçalves, B. P. Pinto, J. C. Silva, and C. J. A. Mota, "Acetylation of glycerol catalyzed by different solid acids," *Catal. Today*, vol. 133–135, no. 1–4, pp. 673–677, 2008.

W. L. Queen et al., "Water Adsorption in Porous Metal–Organic Frameworks and Related Materials," *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 136, no. 11, pp. 4369–4381, 2014.

W. Li, M. Zhang, J. Zhang, and Y. Han, "Self-assembly of cetyl trimethylammonium bromide in ethanol-water mixtures," *Front. Chem. China*, vol. 1, no. 4, pp. 438–442, 2006.

W. Liang, H. Chevreau, F. Ragon, P. D. Southon, V. K. Peterson, and D. M. D'Alessandro, "Tuning pore size in a zirconium-tricarboxylate metal-organic framework," *CrystEngComm*, vol. 16, no. 29, pp. 6530–6533, 2014.

W. W. Xiong and Q. Zhang, "Surfactants as Promising Media for the Preparation of Crystalline Inorganic Materials," *Angew. Chemie - Int. Ed.*, vol. 54, no. 40, pp. 11616–11623, 2015.

X. Liao, Y. Zhu, S. G. Wang, and Y. Li, "Producing triacetylglycerol with glycerol by two steps: Esterification and acetylation," *Fuel Process. Technol.*, vol. 90, no. 7–8, pp. 988–993, 2009.

X. Liao, Y. Zhu, S. G. Wang, H. Chen, and Y. Li, "Theoretical elucidation of acetylating glycerol with acetic acid and acetic anhydride," *Appl. Catal. B Environ.*, vol. 94, no. 1–2, pp. 64–70, 2010.

X. Liu et al., "Esterification of glycerol with acetic acid using double SO₃H-functionalized ionic liquids as recoverable catalysts," *Green Chem.*, vol. 13, no. 3, pp. 697–701, 2011.

X. Liu, Y. Zhou, L. Sun, A. Wang, M. Chen, and Z. Wang, "Titanium incorporated with UiO-66(Zr)-type Metal–Organic Framework (MOF) for photocatalytic application," *RSC Adv.*, vol. 6, no. 5, pp. 3671–3679, 2015.

X. Yan, Y. Yang, C. Wang, X. Hu, M. Zhou, and S. Komarneni, "Surfactant-assisted synthesis of ZIF-8 nanocrystals for phthalic acid adsorption," *J. Sol-Gel Sci. Technol.*, vol. 80, no. 2, pp. 523–530, 2016.

X.-Y. Tian et al., "Hierarchically Micro- and Mesoporous Metal-Organic Frameworks with Tunable Porosity," *Angew. Chemie Int. Ed.*, vol. 47, no. 49, pp. 9487–9491, 2008.

Y. Bai, Y. Dou, L. H. Xie, W. Rutledge, J. R. Li, and H. C. Zhou, "Zr-based metal-organic frameworks: Design, synthesis, structure, and applications," *Chem. Soc. Rev.*, vol. 45, no. 8, pp. 2327–2367, 2016.

Y. Li et al., "Design and synthesis of novel mesostructured metal-organic frameworks templated by cationic surfactants via cooperative self-organization," *Chem. Commun.*, vol. 47, no. 27, pp. 7809–7811, 2011.

Y. N. Wu et al., "Amino acid assisted templating synthesis of hierarchical zeolitic imidazolate framework-8 for efficient arsenate removal," *Nanoscale*, vol. 6, no. 2, pp. 1105–1112, 2014.

Z. He and P. Alexandridis, "Micellization thermodynamics of Pluronic P123 (EO₂₀PO₇₀EO₂₀) amphiphilic block copolymer in aqueous Ethylammonium nitrate (EAN) solutions," *Polymers (Basel)*, vol. 10, no. 1, 2017.

ANEXO A.

A.1. PROTOCOLO DE SULFATACIÓN PARA LA ADICIÓN DE SITIOS ÁCIDOS EN LAS MOFs

- 1.** Preparar una solución de ácido sulfúrico a una concentración de 0.05 M con agua destilada, teniendo en cuenta que por cada 50mL de solución se utilizan 0.5 g de muestra.
- 2.** Mezclar la solución de ácido con la muestra en un recipiente hermético y dejar a temperatura ambiente por 24 horas.
- 3.** Retirar la solución con ácido, llenar el recipiente con agua destilada y dejar a temperatura ambiente por 24 horas. Repetir los lavados por 2 días.
- 3.** Retirar el agua del recipiente y hacer un lavado con acetona.
- 4.** Dejar que la acetona se evapore del recipiente y hacer lavados con cloroformo por 3 días. Transcurrido este tiempo, repetir el lavado con acetona.
- 5.** Evaporar la acetona y almacenar las muestras.

ANEXO B.

B.1. MÉTODOS UTILIZADOS PARA LA MEDICIÓN DE PROPIEDADES TEXTURALES

El tamaño de poro microporoso se midió el usando el método NLDFT de geometría cilíndrica y suavización de curva de 0.03160, mientras que para mesoporos se usó el método BJH asumiendo poros cilíndricos. El área superficial se calculó por el método BET, los criterios de consistencia de Rouquerol para BET y el método derivado de la teoría Chi. Finalmente, el volumen de poro se midió usando el método NLDFT. Los cálculos para los métodos NLDFT, BJH, BET y criterios de consistencia de Rouquerol se encuentran embebidos en el software del equipo.

ANEXO C.

Las muestras se molturaron, y montaron en un portamuestras donde se adicionó una capa de parafina antes del proceso de difracción de rayos X.

TABLA C1. CARACTERÍSTICAS DEL PROCESO DE DIFRACCIÓN DE RAYOS X (DRX).

Geometría	DaVinci
Radiación	Monocromática CuKα1
Voltaje	40 Kv
Corriente	40 mA
Rendija de divergencia	0.6 mm
Filtro	Níquel
Patrones de difracción	3°(2 θ) a 70°(2 θ)
Tiempo de paso	0.6 s
Tamaño de paso	0.02035°(2 θ)

ANEXO D.

D.1. PROTOCOLO DE ADICIÓN DE LA MOLÉCULA DE PIRIDINA PARA LA IDENTIFICACIÓN DE SITIOS ÁCIDOS.

- 1.** Pesar 0.05 g de muestra en un reactor de acero de 5 mL.
- 2.** Envasar 0.1 mL de pipeta en el reactor y taparlo herméticamente.
- 3.** Dejar el reactor por 24 h a 120 °C.
- 4.** Pasado el tiempo, dejar enfriar el reactor, abrirlo y dejar en contacto con aire por veinte minutos.
- 5.** Desarrollar la técnica de espectroscopía infrarroja.

ANEXO E.

Cada muestra recolectada se adecuó al equipo de cromatografía agregando en un vial 10 μ L de muestra, 10 μ L de p-dioxano el cual funciona como estándar interno y 100 μ L de etanol como solvente. La reacción se llevó a cabo a una temperatura de 100 °C y se agitó magnéticamente a una velocidad de 1000 rpm. En una de las boquillas se agregó un sistema de enfriamiento conformado por un condensador y una bomba de reciclo de agua. La reacción tuvo una duración de 4 horas, durante la primera hora se tomaron muestras cada 15 minutos, posteriormente, se realizó la toma de muestras cada hora. se llevó a cabo en un reactor de vidrio de dos boquillas.

Tabla E1. Especificaciones del método trabajado en el equipo de cromatografía.

Columna de separación	HP-1 J&W Scientific
Gas de arrastre	Helio
Gases de combustión	Aire – hidrógeno
Temperatura inicial	90 °C
Temperatura final	230 °C
Velocidad de calentamiento	5 °C/min

Tabla E2. Tiempo de volatilidad de los gases productos de reacción.

Compuesto	Tiempo (min)
Etanol	8.782
Ácido acético	9.325 – 9.320
p-dioxano	10.560
Glicerol	14.70
Monoacetinas	18.10 – 18.90
Diacetinas	22.0
Triacetinas	24.70

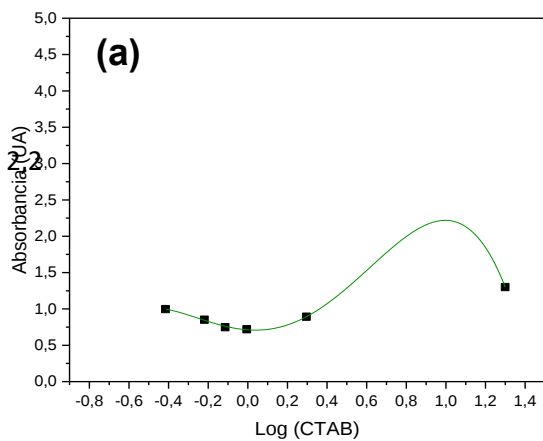
ANEXO F.

F1. CONCENTRACIÓN MICELAR CRÍTICA (CMC) PARA EL CTAB

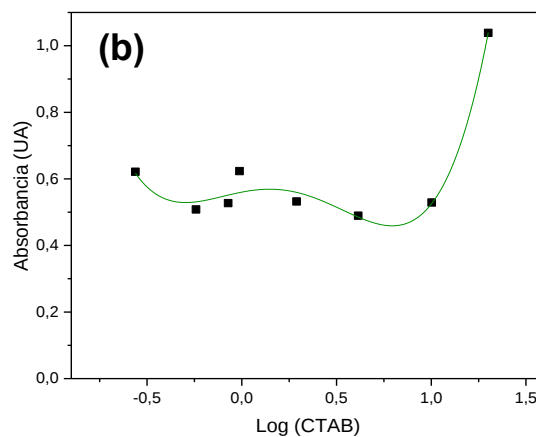
Tabla F1. Valores de CMC y longitud de onda.

Parámetro	Valor
λ_{H_2O} (nm)	397
$\lambda_{DMF/P}$ (nm)	392/493
CMC teórico (mM)	0.92
CMC experimental con agua destilada	1.1
CMC experimental con DMF/P	6.2

Figura F1. Absorbancia respecto al logaritmo de la concentración con (a) agua destilada y (b) DMF/P como solvente y su ajuste de curva respectivo.



AJUSTE DE CURVA	
Función	$y = 0.71219 - 0.1933x + 2.40121x^2 + 1.85009x^3 - 2.55156x^4$
r²	0.99861
Primera derivada	$y' = -0.1933 + 4.80242x + 5.55027x^2 - 10.2062x^3$
x1	-0.491635
x2	0.038647
x3	0.996799
cmc (mM)	1.09307



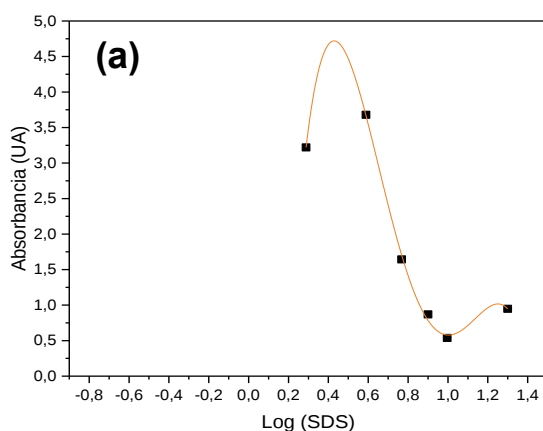
AJUSTE DE CURVA	
Función	$y = 0.56021 + 0.10966x - 0.25785x^2 - 0.6815x^3 + 0.79366x^4$
r²	0.97353
Primera derivada	$y' = 0.10966 - 0.5157x - 2.0445x^2 + 3.17464x^3$
x1	-0.296551
x2	0.146733
x3	0.793828
cmc (mM)	6.22054

F2. CONCENTRACIÓN MICELAR CRÍTICA (CMC) PARA EL SDS

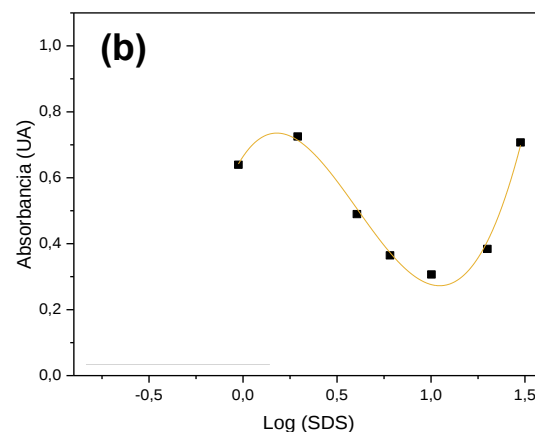
Tabla F2. Valores de CMC y longitud de onda.

Parámetro	Valor
λ_{H_2O} (nm)	392
$\lambda_{DMF/P}$ (nm)	392/493
CMC teórico (mM)	8.47
CMC experimental con agua destilada	10.1
CMC experimental con DMF/P	11.1

Figura F2. Absorbancia respecto al logaritmo de la concentración con (a) agua destilada y (b) DMF/P como solvente y su ajuste de curva respectivo.



AJUSTE DE CURVA	
Función	$y = -17.11894 + 132.6092x - 273.62431x^2 + 220.30166x^3 - 61.58934x^4$
r²	0.99859
Primera derivada	$y = 132.609 - 547.249x + 660.905x^2 - 246.357x^3$
x1	0.429192
x2	1.0026
x3	1.25091
cmc (mM)	10.0601



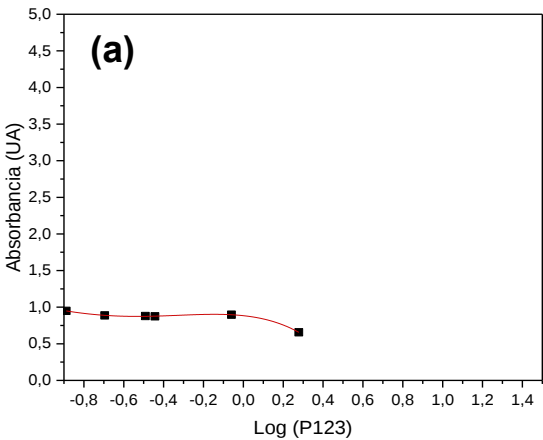
AJUSTE DE CURVA	
Función	$y = 0.66423 + 0.84626x - 2.79624x^2 + 1.65768x^3 - 0.09567x^4$
r²	0.99867
Primera derivada	$y = 0.84626 - 5.59248x + 4.97304x^2 - 0.38268x^3$
x1	0.179612
x2	1.0461
x3	11.7696
cmc (mM)	11.1198

F3. CONCENTRACIÓN MICELAR CRÍTICA (CMC) PARA EL P123

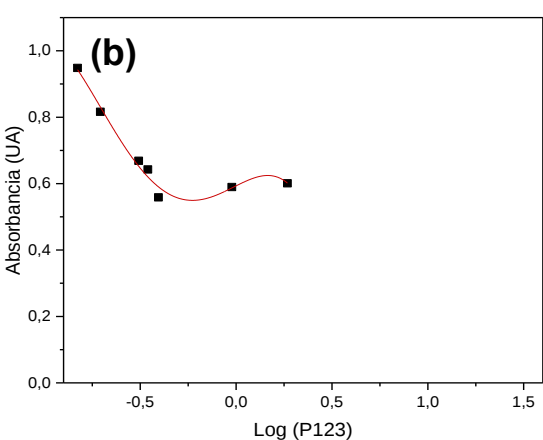
Tabla F3. Valores de CMC y longitud de onda.

Parámetro	Valor
λ_{H_2O} (nm)	397
$\lambda_{DMF/P}$ (nm)	392/494
CMC teórico (mM)	0.313
CMC experimental con agua destilada	0.293
CMC experimental con DMF/P	0.592

Figura F3. Absorbancia respecto al logaritmo de la concentración con (a) agua destilada y (b) DMF/P como solvente y su ajuste de curva respectivo.



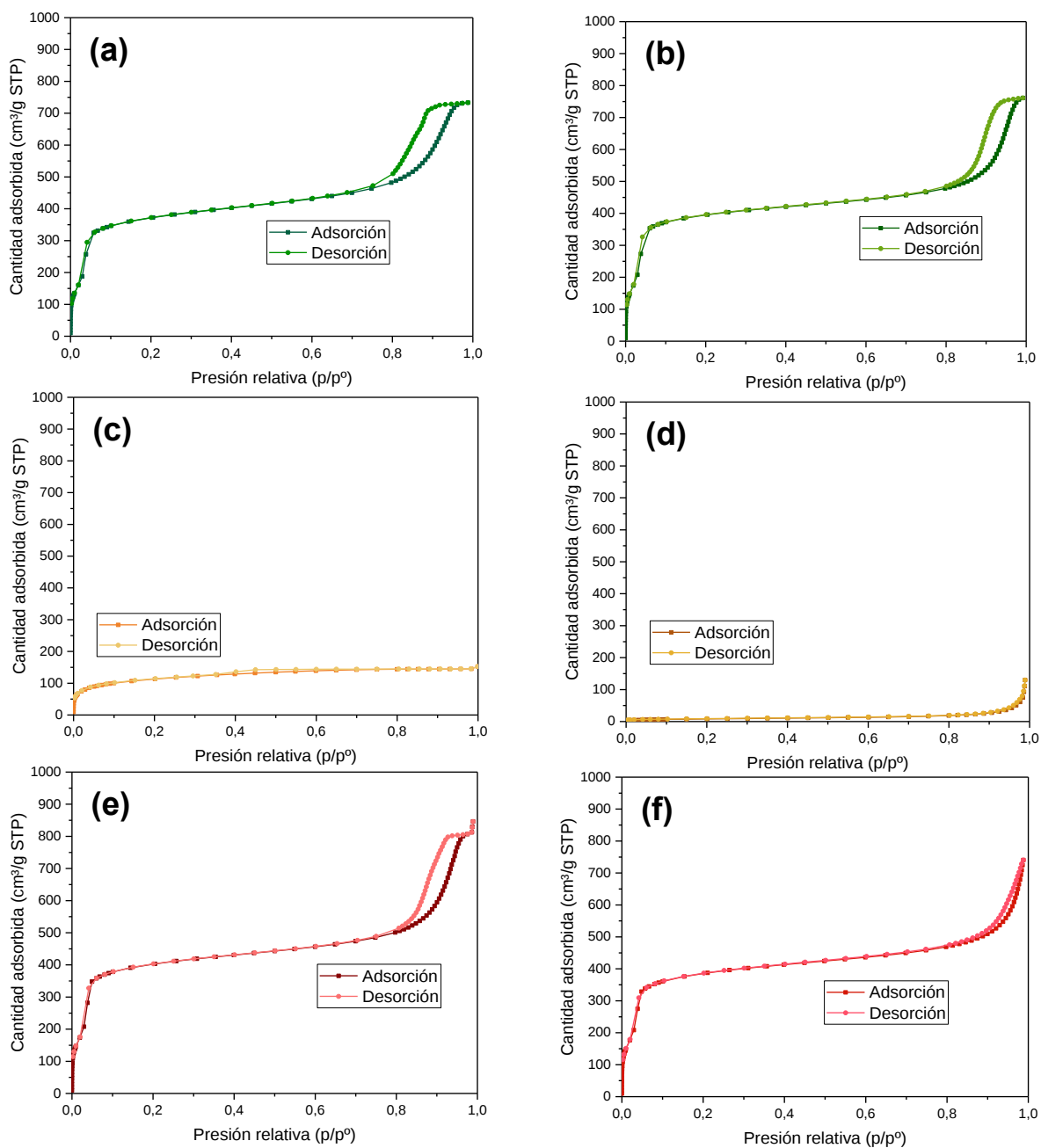
AJUSTE DE CURVA	
Función	$y = 0.88387 - 0.2896x - 1.35742x^2 - 1.77737x^3 - 0.58937x^4$
r^2	0.99949
Primera derivada	$y' = -0.2896 - 2.71484x - 5.33211x^2 - 2.35748x^3$
x1	-1.58356
x2	-0.532567
x3	-0.145661
cmc (mM)	0.293382



AJUSTE DE CURVA	
Función	$y = 0.66423 + 0.84626x - 2.79624x^2 + 1.65768x^3 - 0.09567x^4$
r^2	0.99867
Primera derivada	$y' = 0.84626 - 5.59248x + 4.97304x^2 - 0.38268x^3$
x1	0.179612
x2	1.0461
x3	11.7696
cmc (mM)	11.1198

ANEXO G.

Figura G. Isotermas de adsorción-desorción con Ar de las MOFs. (a) ZrBTCPTAB2. (b) ZrBTCPTAB3. (c) ZrBTCPSDS2. (d) ZrBTCPSDS3. (e) ZrBTCPLU2. (f) ZrBTCPLU3.



ANEXO H.

Tabla H1. Criterios para el método BET.

Muestra	Rsq¹	Parámetro C²
ZrBTCP	0.905	16.5
ZrBTCPCTAB1	0.976	23.86
ZrBTCPCTAB2	0.960	23.5
ZrBTCPCTAB3	0.999	410.56
ZrBTCPSDS1	0.999	282.14
ZrBTCPSDS2	0.999	138.79
ZrBTCPSDS3	0.999	52.99
ZrBTCPPLU1	0.999	330.18
ZrBTCPPLU2	0.999	389.52
ZrBTCPPLU3	0.999	304.78
ZrBTCP-S	0.996	179.30
ZrBTCPCTAB1-S	0.926	25.62
ZrBTCPPLU1-S	0.919	42.01

1. Coeficiente de determinación ajustado. 2. Energía de adsorción por la monocapa, da información acerca de la forma de la isoterma, parámetro positivo.

Tabla H2. Criterios de consistencia de Rouquerol para el método BET.

Muestra	Rsq ¹	Valor C ²	C>0 ³	n(min) < monolayer < n(max) ⁴	P/Po(mono) ~1/(√C+1) ⁵	Linear ⁶
ZrBTCP	0.958	42.04	True	False	True	False
ZrBTCPCTAB1	0.958	41.64	True	False	True	False
ZrBTCPCTAB2	0.971	39.32	True	False	True	False
ZrBTCPCTAB3	0.970	42.73	True	False	True	False
ZrBTCPSDS1	0.997	110.06	True	False	True	False
ZrBTCPSDS2	0.999	173.32	True	False	True	False
ZrBTCPSDS3	0.997	115.21	True	False	True	False
ZrBTCPLU1	0.996	42.29	True	False	True	False
ZrBTCPLU2	0.959	42.31	True	False	True	False
ZrBTCPLU3	0.970	49.73	True	False	True	False
ZrBTCP-S	0.994	89.22	True	False	True	False
ZrBTCPCTAB1-S	0.817	30.26	True	False	True	False
ZrBTCPLU1-S	0.801	29.27	True	False	True	False

1. Coeficiente de determinación ajustado. 2. Energía de adsorción por la monocapa, da información acerca de la forma de la isoterma. 3. Parámetro C debe ser mayor a 0. 4. Valor n(min) y n(max) representa la capacidad de adsorción mínima y máxima de la monocapa. 5. Presión relativa de la monocapa, garantiza que los valores no salgan del eje de las ordenadas para las gráficas de isotermas y distribución de poro. 6. Linealización, permite limitar el valor de P/Po entre 0.05 y 0.3 para isotermas tipo IV (mesoporos).

Tabla H3. Criterios de consistencia para el método derivado de la teoría chi.

Muestra	Pendiente ¹		
	Zona	Zona	Zona
	microporosa 1	microporosa 2	mesoporosa
ZrBTCP	0.006054	0.007115	0.002407
ZrBTCPCTAB1	0.007135	0.008454	0.002544
ZrBTCPCTAB2	0.006439	0.007737	0.002608
ZrBTCPCTAB3	0.007116	0.008572	0.002169
ZrBTCPSDS1	0.001533	0.001614	0.000601
ZrBTCPSDS2	0.002736	-	0.001194
ZrBTCPSDS3	-	-	0.000196
ZrBTCPPLU1	0.007344	-	0.002963
ZrBTCPPLU2	0.006827	-	0.002490
ZrBTCPPLU3	0.006970	-	0.002337
ZrBTCP-S	0.002301	-	0.000511
ZrBTCPCTAB1-S	0.007825	-	0.002074
ZrBTCPPLU1-S	0.008431	-	0.002303

1. La pendiente se obtiene al graficar el valor de las moles respecto a los gramos de Ar adsorbido en el eje de las coordenadas, mientras que en el eje de las abscisas se ubican los valores de $-\ln(-\ln(P/P_o))$, siendo P/P_o los valores de presión relativa obtenidos de las isothermas de adsorción-desorción.

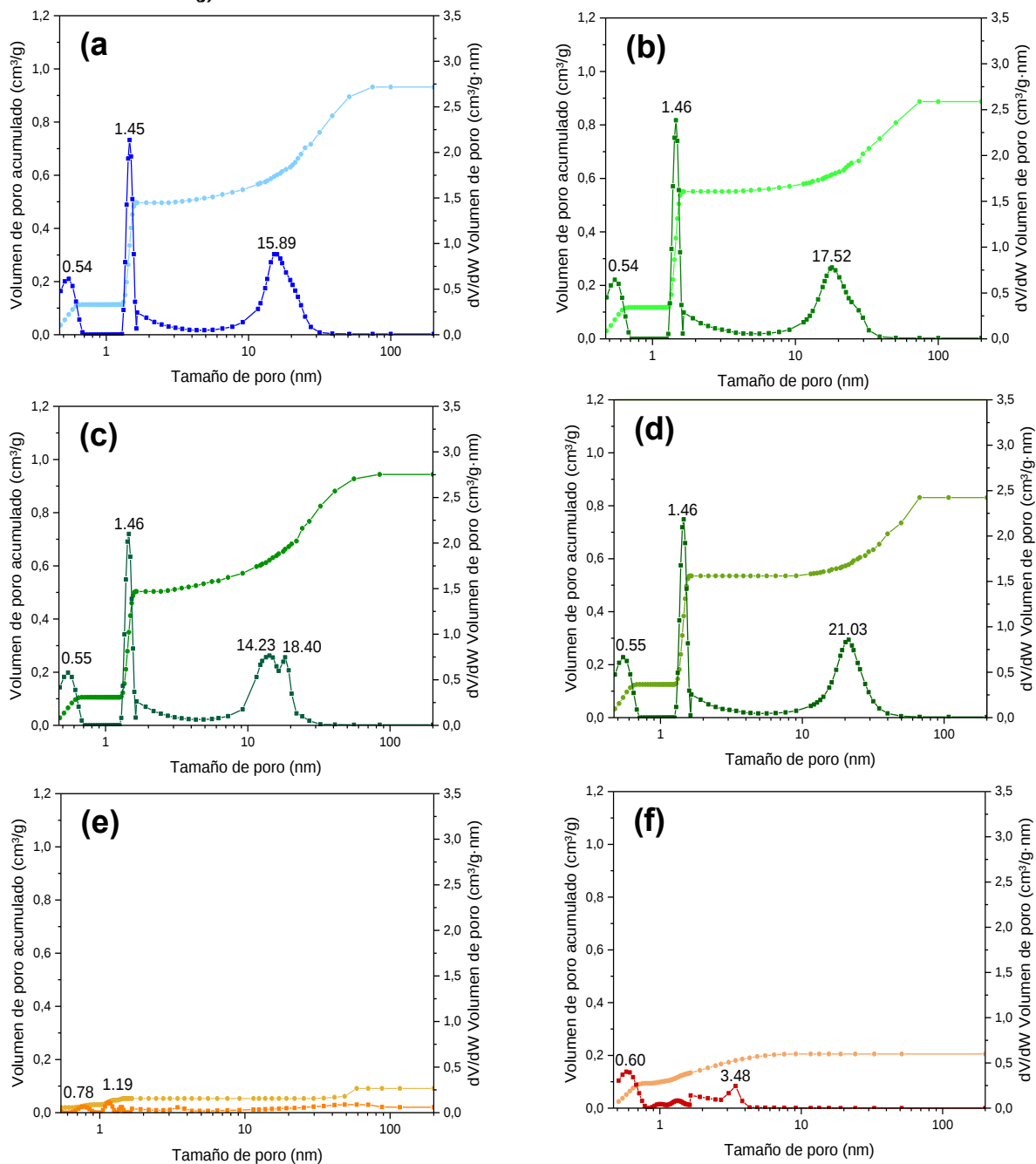
Tabla H4. Parámetros de área superficial para el argón

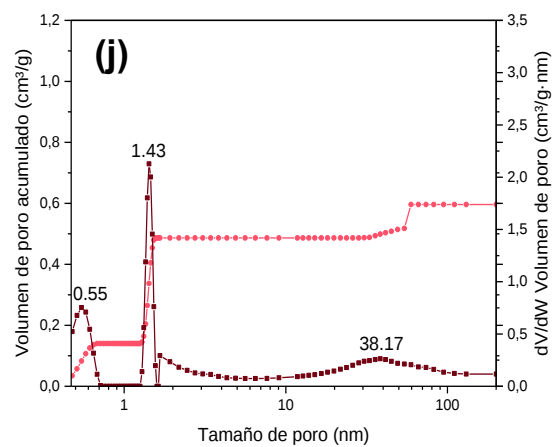
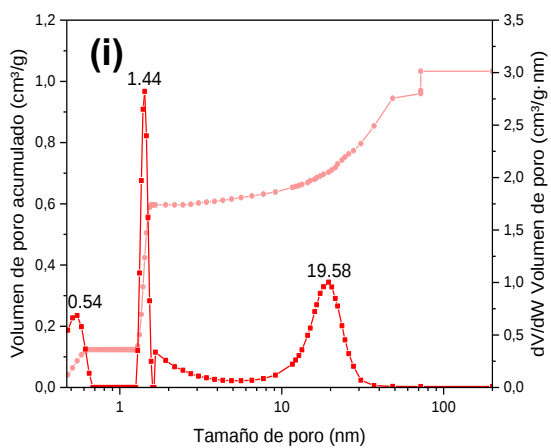
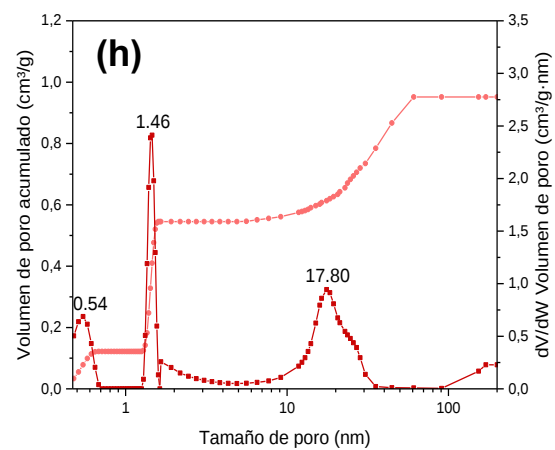
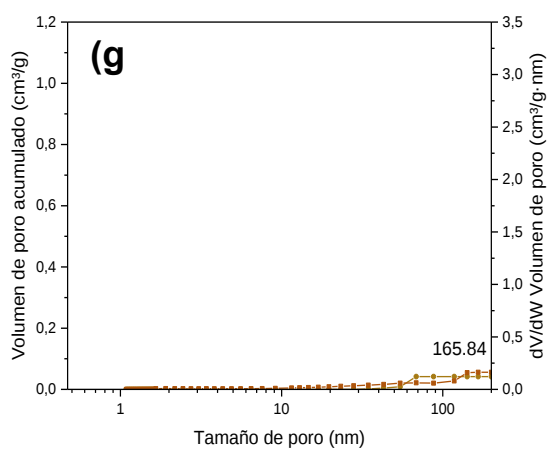
f^1	1.84
A_{m^2}	79000 m ² /g

1. Parámetro f que depende del tamaño relativo de los átomos de la molécula adsorbente (argón), el cual oscila entre 1.83 y 1.93. 2. Área molar que depende del volumen molar y el número de Avogadro. El cálculo del área superficial para cada segmento se obtiene al multiplicar el parámetro f , el área molar y la pendiente de la zona correspondiente.

ANEXO I.

Figura I. Distribución de tamaño de poro y volumen de poro acumulado de las MOFs. (a) ZrBTCP. (b) ZrBTCPCTAB1. (c) ZrBTCPCTAB2. (d) ZrBTCPCTAB3. (e) ZrBTCPSDS1. (f) ZrBTCPSDS2. (g) ZrBTCPSDS3. (h) ZrBTCPPLU1. (i) ZrBTCPPLU2. (j) ZrBTCPPLU3.





ANEXO J.

Tabla J. Propiedades texturales de las MOFs de zirconio sintetizadas.

Muestra	Achi ¹ (m ² /g)	Amicro ² (m ² /g)	Ameso/ macro ³ (m ² /g)	V _T ⁴ (cm ³ /g)	V _{micro} ⁵ (cm ³ /g)	V _{meso} / macro ⁶ (cm ³ /g)
ZrBTCP	1384	1034	350	0.89	0.5	0.39
ZrBTCPCTAB1	1599	1229	370	0.81	0.55	0.26
ZrBTCPCTAB2	1504	1125	379	0.92	0.5	0.42
ZrBTCPCTAB3	1561	1246	315	0.74	0.54	0.2
ZrBTCPSDS1	322	235	87	0.062	0.053	0.009
ZrBTCPSDS2	571	398	173	0.206	0.147	0.059
ZrBTCPSDS3	29	-	29	0.0076	0.0002	0.0074
ZrBTCPPU1	1498	1067	431	0.95	0.61	0.34
ZrBTCPPU2	1354	992	362	0.9	0.55	0.35
ZrBTCPPU3	1353	1013	340	0.52	0.49	0.03

1. Área superficial calculada por el método derivado de la teoría chi. 2. Área de la superficie microporosa. 3. Área superficial de meso y macroporos. 4, 5, 6. Son el volumen total de poros, volumen microporoso, volumen meso y macroporoso, respectivamente; se calcula por el método NLDF de adsorción.

ANEXO K.

Tabla K1. Propiedades texturales de las MOFs de zirconio sulfatadas.

Muestra	ABET ¹ (m ² /g)	Arouquerol ² (m ² /g)	Achi ³ (m ² /g)	V _T ⁴ (cm ³ /g)	T _{DFT} ⁵ (m)	T _{BJH} ⁶ (m)
ZrBTCP-S	338	299	408	0.136	1.6	16
ZrBTCPCTAB1-S	1788	1603	1439	0.82	1.6	17
ZrBTCPPLU1-S	1544	1733	1560	0.9	1.6	3.6

1,2,3. Son el área superficial calculada por el método BET, criterio de consistencia de Rouquerol y método derivado de la teoría chi respectivamente. 4. Volumen total de poro. 5. Tamaño microporoso característico. 6. Tamaño de meso o macroporo característico.

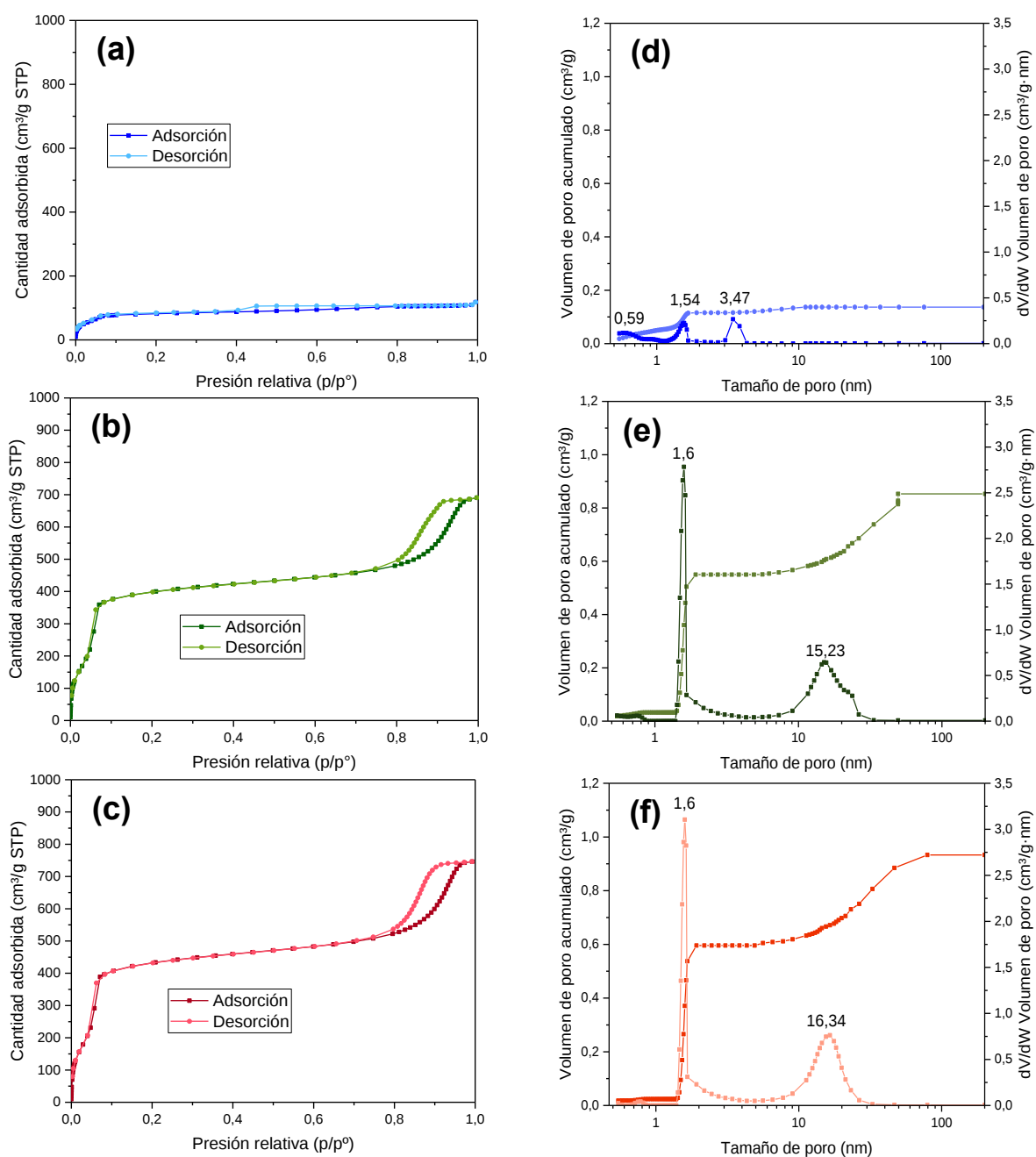
Tabla K2. Valores específicos de área y volumen micro y mesoporoso.

Muestra	A _{micro} ¹ (m ² /g)	A _{meso/macro} ² (m ² /g)	V _{micro} ³ (cm ³ /g)	V _{meso/macro} ⁴ (cm ³ /g)
ZrBTCP-S	334	74	0.116	0.02
ZrBTCPCTAB1-S	1137	302	0.55	0.27
ZrBTCPPLU1-S	1225	435	0.58	0.32

1. Área de la superficie microporosa calculada por el método derivado de la teoría chi. 2. Área superficial de meso y macroporos. 3,4. Son el volumen microporoso y volumen meso y macroporoso, respectivamente; se calcula por el método NLDF de adsorción.

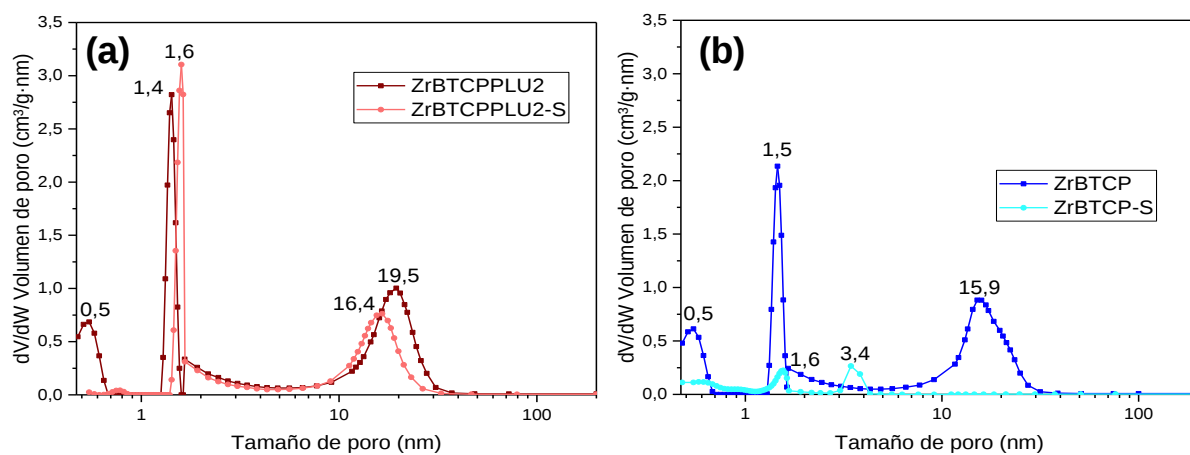
ANEXO L.

Figura L. Isotermas de adsorción-desorción con Ar de las muestras sulfatadas. (a) ZrBTCP-S. (b) ZrBTCPCTAB1-S. (c) ZrBTCPPLU1-S. Graficas de distribución de tamaño de poro y volumen de poro acumulado de las MOFs sulfatadas. (d) ZrBTCP-S. (e) ZrBTCPCTAB1-S. (f) ZrBTCPPLU1-S.



ANEXO M.

Figura M. Distribución de tamaño de poro de las MOFs sintetizadas con P123 (a) y sin surfactante (b).



ANEXO N.

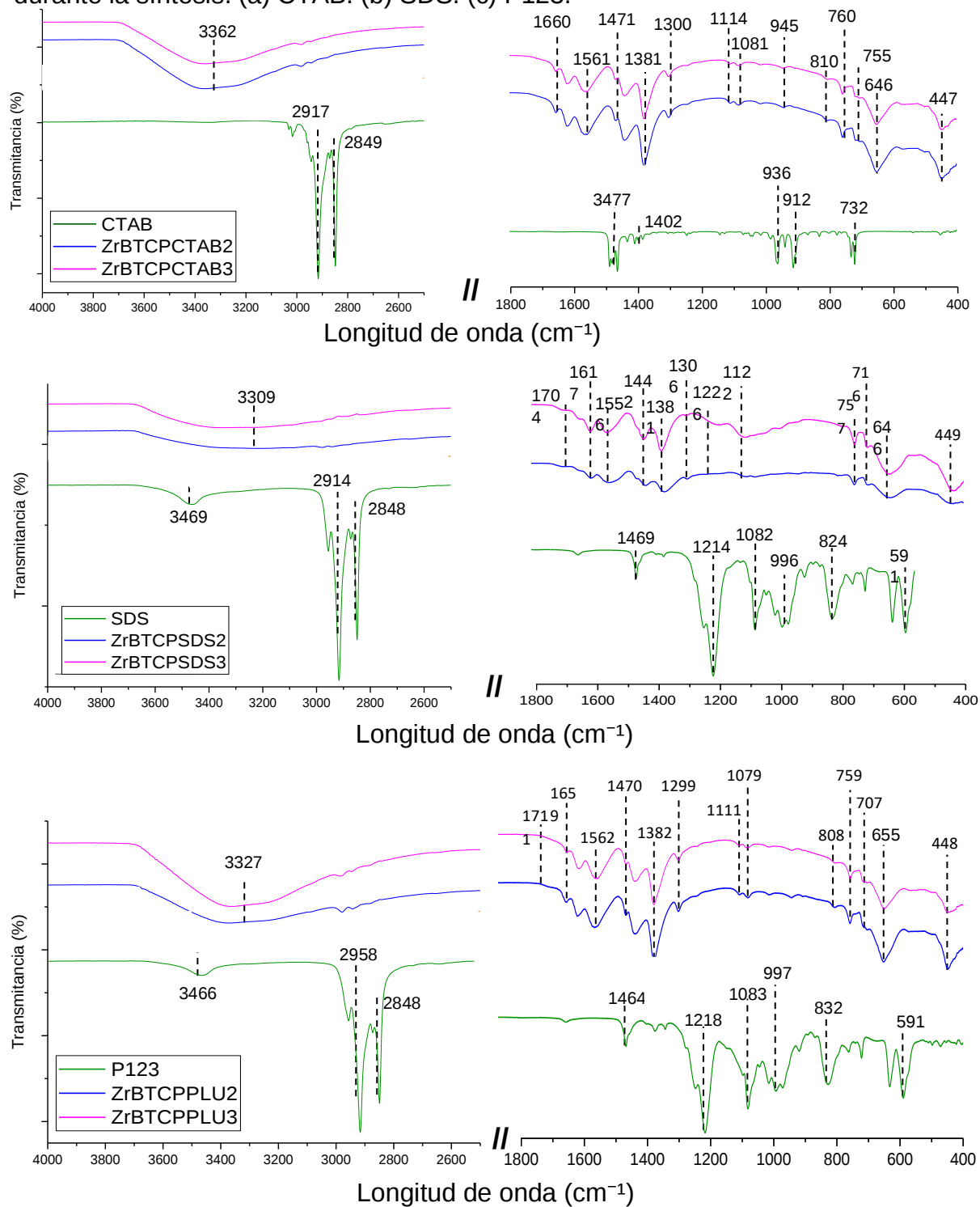
Tabla N. Propiedades texturales de las réplicas de MOFs.

Muestra	ARouquerol¹ (m²/g)	V_T² (cm³/g)	T_{DFT}³ (m)	T_{BJH}⁴ (m)
ZrBTCP-1	1765	0.89	1.5	12
ZrBTCPCTAB1-1	2316	1.05	1.5	15
ZrBTCPPLU1-1	1755	1.00	1.4	18

1. Área superficial calculada por el criterio de consistencia de Rouquerol. 2. Volumen total de poro. 3. Tamaño microporoso característico. 4. Tamaño de meso o macroporo característico.

ANEXO O.

Figura O. Espectros infrarrojos de las MOFs según el tipo de surfactante usado durante la síntesis. (a) CTAB. (b) SDS. (c) P123.



ANEXO P.

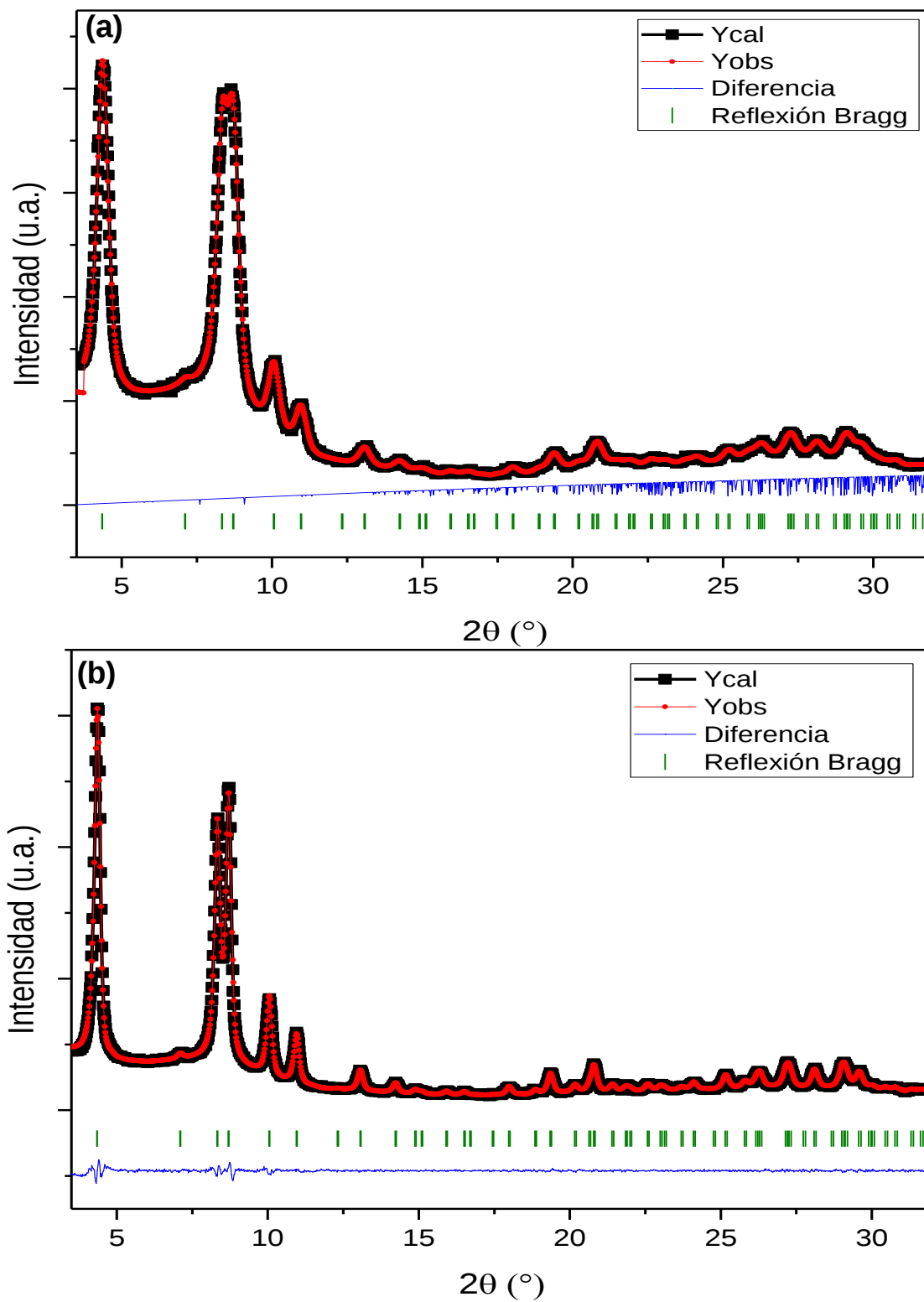
En los espectros de surfactantes, se observa una banda alrededor de 3500 cm^{-1} para el SDS y P123, la cual representa las interacciones para los grupos OH. Además, para todos los surfactante, alrededor de 2959 y 2871 cm^{-1} , se encuentran bandas correspondientes a las frecuencias vibracionales de las interacciones CH_3 asimétricas y simétricas de la molécula respectivamente, estas interacciones coexisten en los picos entre 2917 y 2849 cm^{-1} [3].

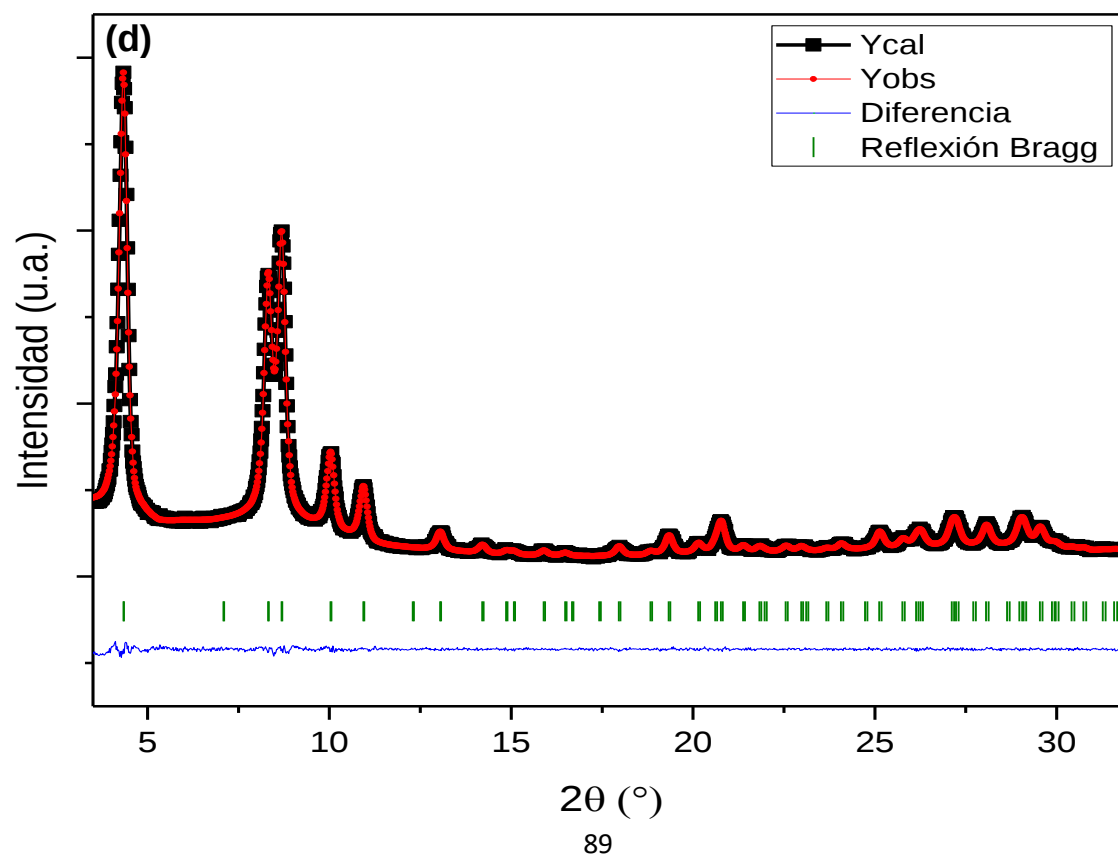
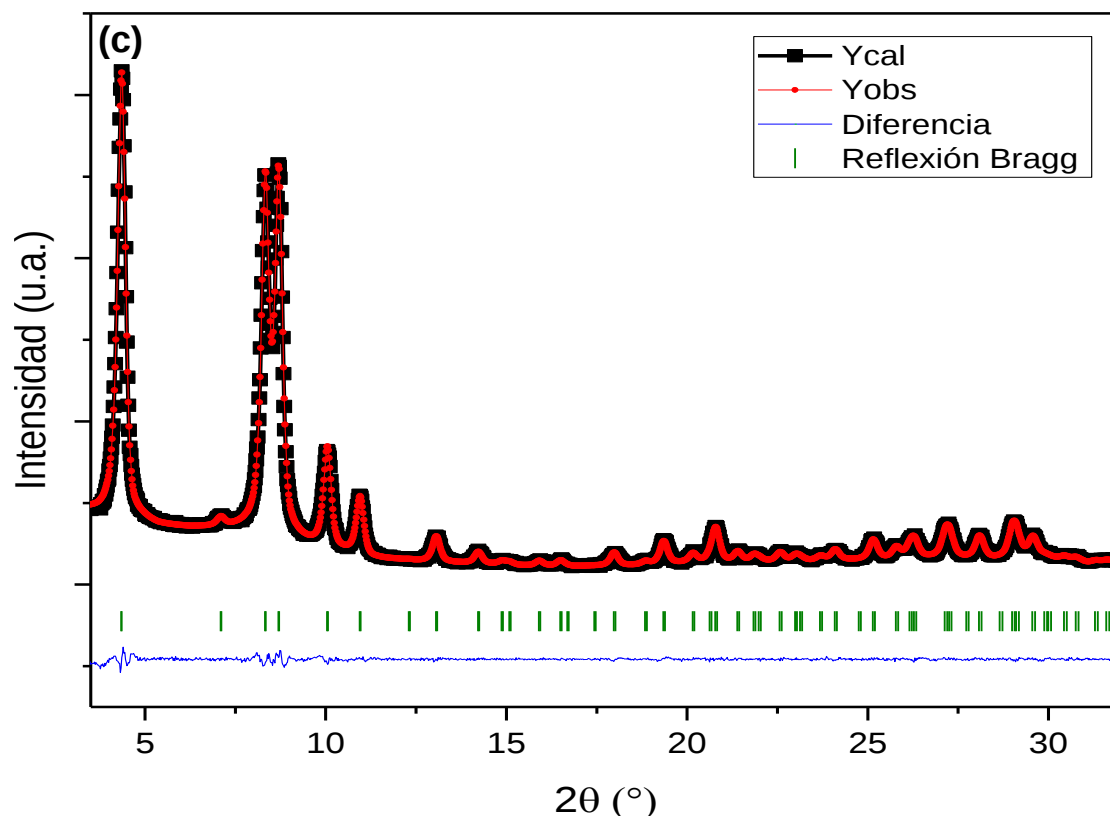
En el espectro de SDS también se generan bandas que representan los dobles enlaces $\text{C}=\text{O}$ entre 1081 y 866 cm^{-1} , mientras que los enlaces sencillos CO de P123 se presentan entre 1244 y 882 cm^{-1} , además, entre 829 y 586 cm^{-1} aproximadamente se muestran las bandas características de los enlaces CH para ambos tipos de surfactante. Por otro lado, entre 1248 y 1214 cm^{-1} se destacan las vibraciones asimétricas de los grupos SO_2 del SDS, los cuales son suprimidos del espectro de las muestras sintetizadas [3].

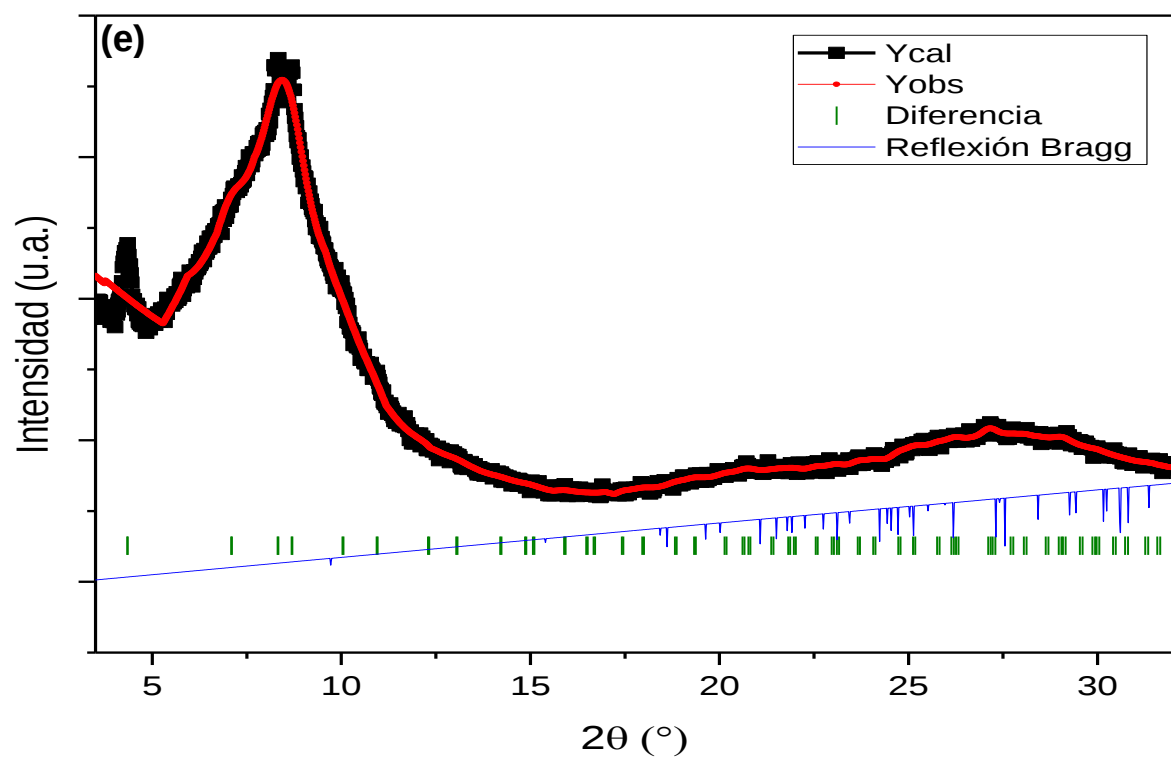
Para los tres tipos de surfactantes, las bandas ubicadas entre 1469 y 1375 cm^{-1} representan los grupos de metileno, y, en el caso del CTAB, se muestran las interacciones con el nitrógeno entre las bandas de 1200 y 1000 cm^{-1} y los enlaces CH entre 960 y 718 cm^{-1} [4].

ANEXO Q.

Figura Q. Refinamiento de datos de DRX para las MOFs. (a) ZrBTCp. (b) ZrBTCpCTAB1. (c) ZrBTCpPLU1. (d) ZrBTCpCTAB1-S. (e) ZrBTCpSDS1.

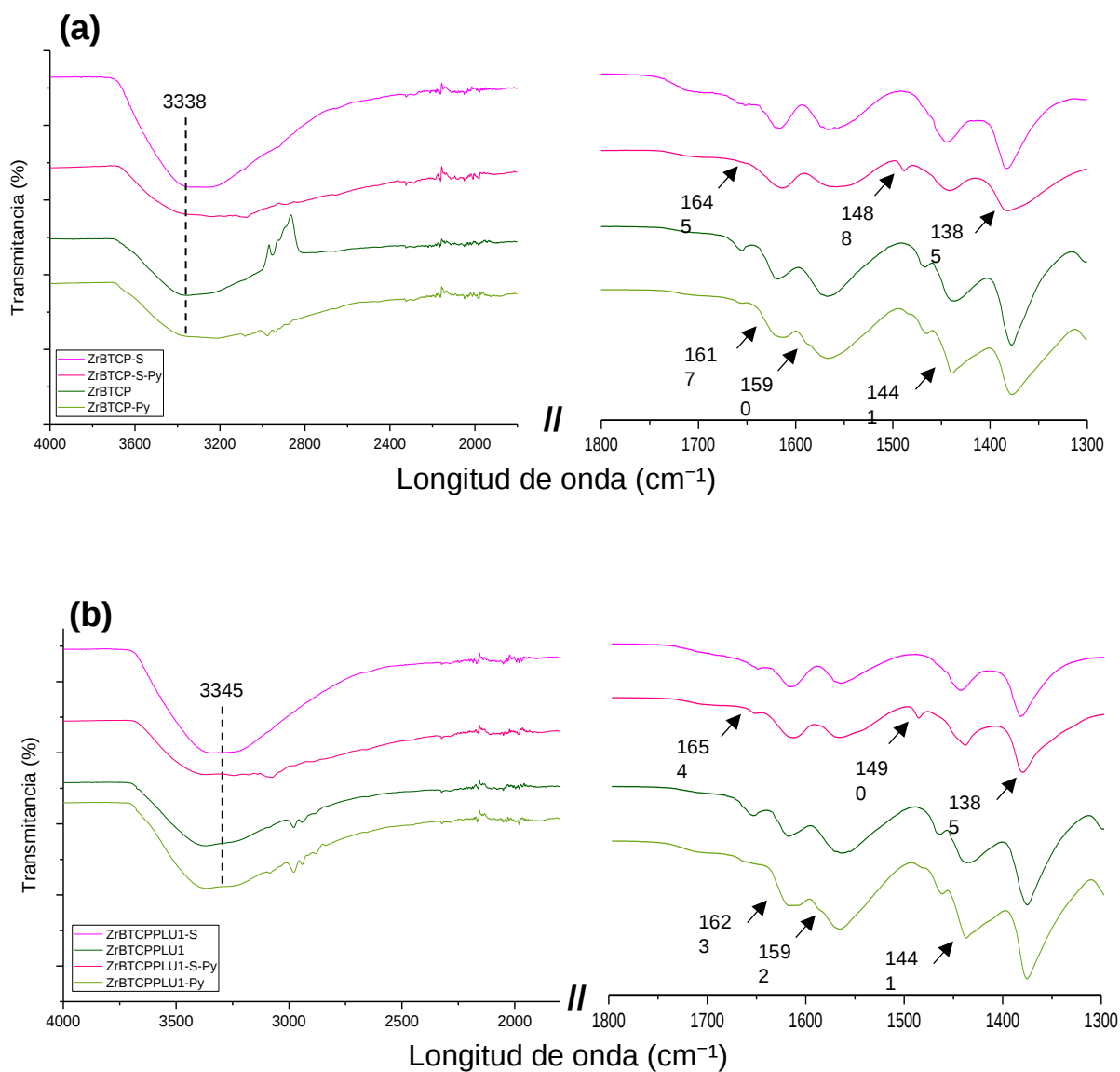






ANEXO R.

Figura R. Espectros infrarrojos de las MOFs antes y después de la impregnación de piridina según el tipo de surfactante usado durante la síntesis (a) Sin surfactante. (b) P123.



Py: piridina

ANEXO S.

Figura S1. Porcentaje de selectividad de los productos de esterificación de glicerol con ácido acético en fase líquida utilizando diferentes MOFs sin modificación post-sintética como catalizadores respecto al tiempo de reacción. (a) ZrBTCP. (b) ZrBTCPCTAB1. (c) ZrBTCPSDS1. (d) ZrBTCPPLU1.

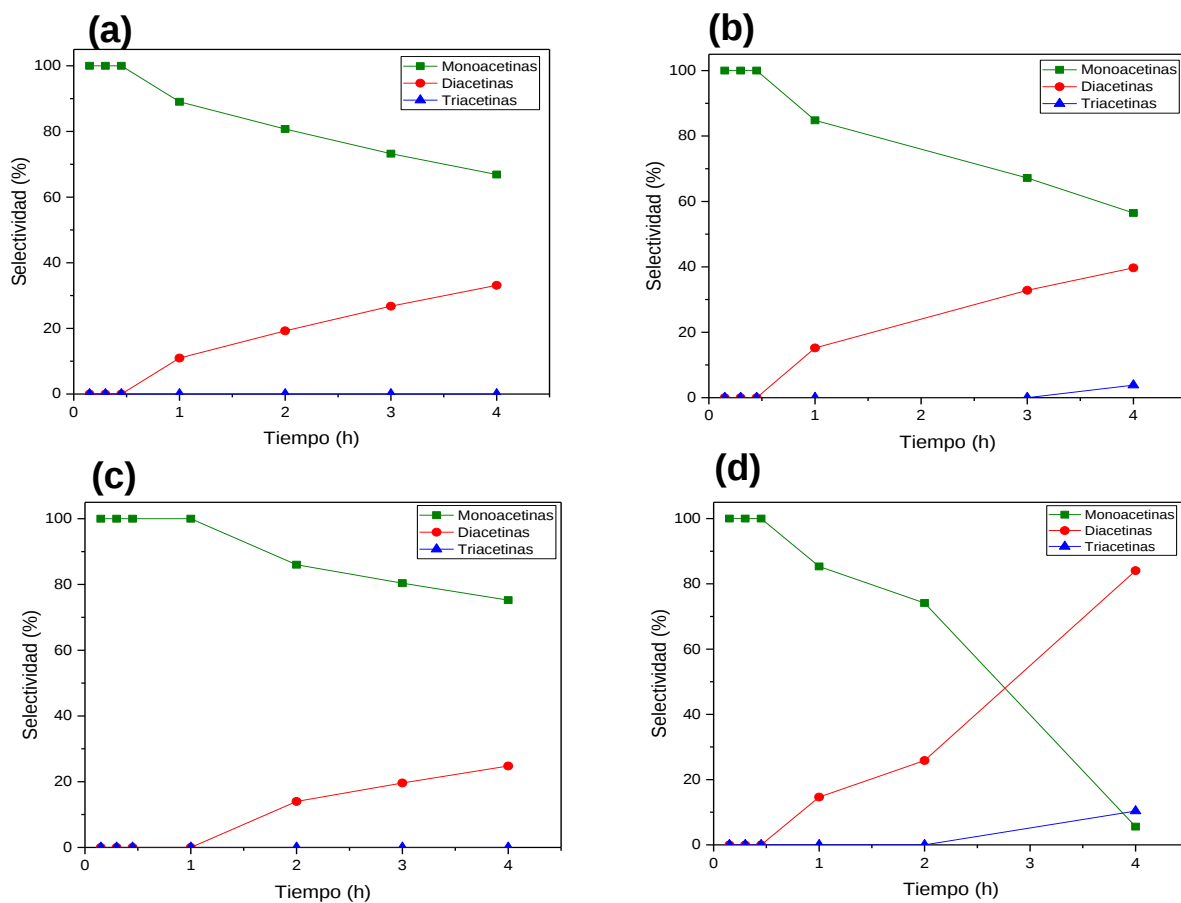


Figura S2. Porcentaje de selectividad de los productos de esterificación de glicerol con ácido acético en fase líquida utilizando diferentes MOFs con modificación post-sintética como catalizadores respecto al tiempo de reacción. (a) ZrBTCP-S. (b) ZrBTCPTAB1-S. (c) ZrBTCPLU1-S.

