

Estudio del efecto de la funcionalización de ligandos orgánicos para el desarrollo de redes organometálicas tipo MOFs de magnesio en la adsorción de dióxido de carbono (CO₂)

Daniela Rosas Ardila

Trabajo de Grado Presentado para Optar al Título de Magíster en Ingeniería Química

Director

Gustavo Emilio Ramírez Caballero

Doctor en Ciencia e Ingeniería de los Materiales

Codirector

Fernando Martínez Ortega

Doctor en Química

Universidad Industrial de Santander

Facultad de Ingenierías Físicoquímicas

Escuela de Ingeniería Química

Maestría en Ingeniería Química

Bucaramanga

2022

Dedicatoria

A Dios, por todas las bendiciones que tuve en estos dos años de maestría.

A mi familia, porque su amor y apoyo ha hecho posible que cada vez pueda alcanzar nuevos logros.

A Ale, por enseñarme que puedo superar cualquier obstáculo y ayudarme a creer que realmente podía ser capaz de llegar al final de este capítulo.

Agradecimientos

A la Universidad Industrial de Santander por su apoyo financiero mediante el proyecto 2500 de la DIF de Ciencias y al Parque Tecnológico Guatiguará por la infraestructura de equipos de caracterización.

A la Escuela de Ingeniería Química por contribuir en mi formación académica y por su apoyo económico a través de créditos condonables.

Agradezco a mi director el Doctor Gustavo Emilio Ramírez y mi codirector el Doctor Fernando Martínez por la confianza depositada desde el inicio de este proyecto, por su paciencia y consejos para el desarrollo de este trabajo.

A los integrantes del Grupo de Investigación en Polímeros, especialmente a Leidy y César por su colaboración para el uso de los equipos del laboratorio y a los miembros del Centro de Investigación en Catálisis por su ayuda y amabilidad.

A los laboratorios de Difracción de Rayos X, Microscopía y Resonancia Magnética Nuclear por la prestación de servicios que permitieron desarrollar una parte importante de este proyecto.

Tabla de Contenido

	Pág.
Introducción.....	12
1. Objetivos.....	15
1.1. Objetivo General.....	15
1.2. Objetivos Específicos.....	16
2. Estado del Arte.....	16
2.1. Adsorción de dióxido de carbono en MOFs.....	16
2.2. Redes Organometálicas de magnesio.....	19
2.3. Funcionalización de ligandos orgánicos en las MOFs.....	21
2.4. Síntesis de Redes Organometálicas.....	23
3. Descripción Metodológica.....	25
3.1. Etapa I: Síntesis y caracterización de materiales base.....	26
3.1.1. Materiales.....	26
3.1.2. Síntesis de MOF de magnesio con ácido tereftálico.....	26
3.1.3. Síntesis de MOF de magnesio con ácido 2,5-dihidroxitereftálico.....	27
3.1.4. Caracterización de materiales.....	27
3.1.4.1. Espectroscopia Infrarroja.....	27
3.1.4.2. Análisis termogravimétrico.....	28
3.1.4.3. Difracción de Rayos X.....	28
3.1.4.4. Microscopia Electrónica de Barrido (SEM).....	28
3.1.4.5. Análisis de propiedades texturales.....	28

3.2. Etapa II: Síntesis y caracterización de materiales funcionalizados.....	29
3.2.1. Materiales.....	29
3.2.2. Síntesis de la MOF de magnesio funcionalizada con ácido tereftálico y ácido 2-aminotereftálico y la MOF de magnesio funcionalizada con ácido tereftálico y ácido 2-nitrotereftálico.....	29
3.2.3. Síntesis de la MOF de magnesio funcionalizada con ácido 2,5-dihidroxitereftálico y ácido 2-aminotereftálico y la MOF de magnesio funcionalizada con ácido 2,5-dihidroxitereftálico y ácido 2-nitrotereftálico	30
3.2.4. Caracterización de materiales	31
3.3. Etapa III: Evaluación de la capacidad de adsorción de CO ₂ de los materiales.....	32
3.3.1. Evaluación de la capacidad de adsorción de CO ₂	32
3.3.2. Análisis de espectros infrarrojo de los materiales posterior a la adsorción de CO ₂	32
4. Análisis de propiedades de los materiales sintetizados.....	33
4.1. Espectroscopia Infrarroja por transformada de Fourier (FTIR-ATR).....	33
4.1.1. Espectroscopia Infrarroja de los materiales base	33
4.1.2. Espectroscopia Infrarroja de las muestras funcionalizadas	34
4.2. Análisis Termogravimétrico	36
4.2.1. Análisis termogravimétrico de los materiales base	36
4.2.2. Análisis termogravimétrico de las muestras funcionalizadas	38
4.3. Difracción de Rayos X (DRX).....	40
4.3.1. Difracción de rayos X de las muestras base.....	40
4.3.2. Difracción de rayos X de las muestras funcionalizadas	42

4.4. Microscopia Electrónica de Barrido (SEM)	45
.....	46
4.5. Análisis de propiedades texturales	47
4.5.1. Análisis de propiedades texturales de las muestras base	47
4.5.2. Análisis de propiedades texturales de las muestras funcionalizadas.....	50
4.6. Resonancia Magnética Nuclear de Protones (HRMN).....	52
5. Análisis de adsorción de dióxido de carbono	54
5.1. Análisis termogravimétrico para la captura de CO ₂	54
.....	56
5.2. Identificación de grupos funcionales.....	57
6. Conclusiones.....	58
7. Recomendaciones.....	60
Referencias Bibliográficas.....	61
Apéndices	73

Lista de Tablas

	Pág.
Tabla 1. Materiales sintetizados y ligandos utilizados.....	31
Tabla 2. Parámetros de celda calculados y reportados para las muestras MgDOT y MgBDC.....	42
Tabla 3. Parámetros de ajuste de celda calculados para las muestras funcionalizadas.....	45
Tabla 4. Valores de área BET calculados por diferentes métodos de desgasificación y valores reportados por otros autores.....	49
Tabla 5. Valores de área BET y tamaño de poro calculados para los materiales funcionalizados.....	52
Tabla 6. Relaciones molares de las muestras funcionalizadas entre el ligando base:ligando funcionalizado calculadas a partir de los espectros RMN de protones comparadas con las relaciones experimentales.....	54

Lista de Figuras

	Pág.
Figura 1. Síntesis de MOFs de magnesio y adsorción de CO ₂	21
Figura 2. Compuestos orgánicos derivados del ácido tereftálico sugeridos para la funcionalización de ligandos durante la síntesis de MOFs de magnesio: (a) Ácido 2-aminotereftálico, (b) Ácido 2-nitrotereftálico.....	22
Figura 3. Representación de la síntesis solvotérmica de MOFs.....	24
Figura 4. Espectros infrarrojos de los materiales base sintetizadas con sus respectivos ligandos. (a) MgBDC, (b) MgDOT.....	34
Figura 5. Espectros infrarrojos de las MOFs funcionalizadas con sus respectivos ligandos. (a) MgBDCNH, (b) MgBDCNO, (c) MgDOTNH, (d) MgDOTNO.....	35
Figura 6. Termogramas de las MOFs base sintetizadas con sus respectivos ligandos. (a) MgBDC, (b) MgDOT.....	37
Figura 7. Termogramas de las muestras funcionalizadas con sus respectivos ligandos. (a) MgBDCNH, (b) MgBDCNO, (c) MgDOTNH, (d) MgDOTNO.....	39
Figura 8. Parámetros de difracción de las muestras base sintetizadas junto con los difractogramas reportados en literatura para el mismo tipo de material. (a) MgDOT, (b) MgBDC.....	41
Figura 9. Parámetros de difracción de las muestras funcionalizadas con los difractogramas de las muestras base. (a) Muestras sintetizadas con ácido 2,5-dihidroxitereftálico como ligando base. (b) Muestras sintetizadas con ácido tereftálico como ligando base.....	44
Figura 10. Micrografías SEM de las MOFs sintetizadas.....	46

Figura 11. (a) Isotermas de adsorción/desorción con N ₂ a 77K. (b) Distribución de tamaño de poro.....	48
Figura 12. Patrones de difracción de las muestras antes y después de la desgasificación. (a) MgDOT. (b) MgBDC.....	50
Figura 13. Isotermas de adsorción/desorción con N ₂ a 77K. (a) Muestras sintetizadas con ácido 2,5-dihidroxitereftálico como ligando base. (b) Muestras sintetizadas con ácido tereftálico como ligando base.....	51
Figura 14. Espectros RMN de protones de las muestras funcionalizadas.....	53
Figura 15. Cantidad de dióxido de carbono adsorbida (a) Muestras con ácido 2,5-dihidroxitereftálico como ligando base. (b) Muestras con ácido tereftálico como ligando base....	55
Figura 16. Cantidad de dióxido de carbono adsorbido.....	56
Figura 17. Espectros infrarrojos de las muestras funcionalizadas con ácido 2-aminotereftálico antes y después de la adsorción de CO ₂ . (a) MgDOTNH, (b) MgBDCNH.....	57

Lista de Apéndices

	pág.
Apéndice A. Cálculos de adsorción de CO ₂	73
Apéndice B. Cálculos de porcentaje de ligando sin reaccionar a partir de los perfiles térmicos ..	74
Apéndice C. Cálculos cualitativos de fases de cristalinidad usando el software QualX	75

Resumen

Título: Estudio del efecto de la funcionalización de ligandos orgánicos para el desarrollo de redes organometálicas tipo MOFs de magnesio en la adsorción de dióxido de carbono (CO₂)*

Autor: Daniela Rosas Ardila**

Palabras Clave: MOFs, magnesio, ácido tereftálico, ácido 2,5-dihidroxitereftálico, funcionalización, dióxido de carbono, materiales, adsorción.

Descripción: Las Redes Organometálicas (MOFs) han demostrado una alta capacidad de adsorción de dióxido de carbono (CO₂) en comparación con otras estructuras como las zeolitas o el carbón activado. Las MOFs a base de magnesio son muy atractivas debido a su carácter iónico que permite aumentar la capacidad de adsorción del material comparado con otras MOFs. Además, la funcionalización de diferentes ligandos con el clúster de magnesio durante la síntesis permite reorganizar la estructura cristalina aumentando las interacciones entre el CO₂ y potenciando la capacidad de adsorción. Esta investigación tuvo como objetivo estudiar el efecto de la adición de diferentes ligandos derivados del ácido tereftálico durante la síntesis solvotérmica de MOFs de magnesio, sobre las propiedades texturales y estructurales, la estabilidad térmica y la capacidad de adsorción de CO₂. Inicialmente, se sintetizaron dos tipos de MOFs de magnesio utilizando como ligando el ácido tereftálico y el ácido 2,5-dihidroxitereftálico, respectivamente. Ambos materiales fueron reportados previamente en la literatura y se consideraron como el grupo control. Posteriormente, se sintetizaron nuevos materiales a partir de la funcionalización de cada ligando utilizado en la primera parte con dos nuevos ligandos derivados del ácido tereftálico: ácido 2-aminotereftálico y ácido 2-nitrotereftálico.

Las propiedades texturales se evaluaron con isothermas de adsorción-desorción de nitrógeno, la identificación de grupos funcionales por espectroscopia infrarroja (IR), la cristalinidad por difracción de rayos X (DRX), la morfología por microscopía electrónica de barrido (SEM), la estabilidad térmica por análisis termogravimétrico (TGA), y, el estado químico por resonancia magnética nuclear de protones (HRMN). Los resultados se compararon con las muestras no funcionalizadas. Posteriormente, se estudió la capacidad de adsorción con un equipo termogravimétrico y se calculó la cantidad adsorbida de CO₂ para cada muestra. La funcionalización de nuevos ligandos permitió mejorar la capacidad de adsorción de CO₂ de las MOFs convirtiéndolas en materiales prometedores para aplicaciones de almacenamiento de gas.

* Trabajo de investigación de Maestría en Ingeniería Química

** Facultad de Ingenierías Fisicoquímicas. Escuela de Ingeniería Química. Maestría en Ingeniería Química. Director: Gustavo Emilio Ramírez Caballero, PhD. Codirector: Fernando Martínez Ortega, PhD.

Abstract

Title: Magnesium-based Metal-Organic Frameworks modified with organic ligands to carbon dioxide (CO₂) storage applications *

Author(s): Daniela Rosas Ardila **

Key Words: Magnesium-based MOFs, Mg-MOF-74, terephthalic acid, 2,5-dihydroxyterephthalic acid, CO₂ storage.

Description: MOFs have shown high CO₂ adsorption capacity compare to other structures such as zeolites or activated carbon. Magnesium-based MOFs are very attractive because of its high ionic character of the metal site that allow the material to present higher adsorption capacity than other MOFs. Moreover, the functionalization of different linkers on Magnesium-MOFs allows reorganizing the crystalline structure increasing the interactions between the CO₂ and enhancing the adsorption capacity. This research aimed to study the effect of the addition of different linkers derived from terephthalic acid during Magnesium-MOF synthesis, on the textural and structural properties, thermal stability, and CO₂ adsorption capacity. At first, two Magnesium-based MOFs were synthesized by using different ligands such as terephthalic acid and 2,5-dihydroxyterephthalic acid, respectively. Both MOFs reported from literature and were considered as the control group. Then, new materials were synthesized by the functionalization of each ligand used from the first part of the investigation and each new linker derived from terephthalic acid: 2-aminoterephthalic acid and 2-nitroterephthalic acid. The textural properties, identification of functional groups, crystallization, chemical state and thermal stability, were evaluated with N₂ adsorption-desorption isotherms, IR spectrometry, X-ray diffraction (XRD), Scanning electron microscopy (SEM), Proton nuclear magnetic resonance (HNMR) and Thermogravimetric Analysis (TGA), respectively. The results were compared with the no functionalized samples. Finally, the adsorption capacity was studied with a Thermogravimetric equipment and the quantity of CO₂ was calculated for each sample. The functionalization of new linkers allows improving the CO₂ adsorption capacity of the MOFs converting them into promising materials for gas storage applications.

* Graduate Research Work to obtain the degree of Master in Chemical Engineering

** Faculty of Physico-Chemical Engineering. Chemical Engineering School. Advisor: Gustavo Emilio Ramírez Caballero, PhD. Co-advisor: Fernando Martínez Ortega, PhD.

Introducción

Las altas temperaturas que se vienen presentando a nivel mundial en los últimos años son principalmente consecuencia del cambio climático generado por el aumento en la concentración de Gases de Efecto Invernadero (GEI) que emiten las actividades humanas [1]. Gases como el dióxido de carbono (CO_2), metano (CH_4), óxido nitroso (N_2O) y otros, generan un calentamiento excesivo, debido a que impiden que la energía térmica y/o radiación que emite la tierra salga hacia el espacio, siendo absorbida por estos gases en la atmósfera [2].

En el caso específico del CO_2 , Colombia es responsable del 0.4% de las emisiones a nivel global [3]; a pesar de considerarse un porcentaje bajo comparado con otras naciones, estas emisiones podrían aumentar en un 50% para el año 2030, por lo cual, el país se comprometió a una reducción del 20% para dicho año [4]. Por lo anterior, existe entonces un desafío actual que tiene como propósito encontrar diversas alternativas direccionadas hacia la disminución y control de las emisiones de CO_2 y, de esta manera aportar en la estabilización de los GEI en la atmósfera.

A nivel industrial, la captura de gases contaminantes como el dióxido de carbono se realiza a partir de procesos post-combustión mediante la absorción con aminas líquidas. Sin embargo, este método presenta algunas dificultades, como problemas para la regeneración del solvente y la generación de gases corrosivos durante el proceso de separación [5]. Por lo tanto, se están estudiando nuevas alternativas, como el uso de adsorbentes porosos sólidos, los cuales, debido a sus características químicas y térmicas pueden utilizarse para aplicaciones de adsorción y almacenamiento de CO_2 , además de que es posible su regeneración [6], puesto que, en muchos casos solo es necesario un calentamiento leve para la evacuación de las moléculas adsorbidas sobre su superficie.

En esta categoría, se encuentran las Redes Organometálicas o MOFs (por sus siglas en inglés de Metal-Organic Frameworks), las cuales son materiales cristalinos porosos ordenados, contruidos mediante el uso de ligandos orgánicos que unen iones metálicos discretos o clústeres metálicos, por medio de enlaces covalentes de coordinación [7]. Estas nanoestructuras toman relevancia para la captura y almacenamiento de gases, debido a que, comparados con otros materiales como las zeolitas, la MCM-41, o el carbón activado, se pueden crear gran variedad de estructuras debido a la diversidad de ligandos, la geometría del clúster metálico y las condiciones de síntesis, lo que permite sintetizar un material para aplicaciones específicas de adsorción, aumentando sus capacidades de almacenamiento de CO₂ [8].

Las MOFs sintetizadas a partir de un clúster de magnesio y derivadas del ácido tereftálico como ligando orgánico, han reportado mayores niveles de adsorción de CO₂ comparado con las MOFs de zinc, cobre o níquel, a causa de las interacciones ácido/base entre los átomos de magnesio de la MOF con los átomos de oxígeno del CO₂, a su vez, los átomos de oxígeno del ligando generan interacciones con los átomos de carbono del gas, permitiendo aumentar los niveles de captura entre la red cristalina y la molécula de CO₂ [9]. Sin embargo, en los procesos industriales de post-combustión, estos materiales aún no se consideran atractivos [10], por lo cual, para aumentar su eficiencia en este tipo de aplicaciones, se evalúa la posibilidad de síntesis de MOFs de magnesio funcionalizadas con diferentes mezclas de ligandos orgánicos que permitan aumentar sus niveles de adsorción.

Durante la síntesis de MOFs de magnesio, se ha estudiado la posibilidad de utilizar ligandos orgánicos que contengan diferentes grupos funcionales dentro de su estructura. Lo anterior genera un aumento en los sitios básicos de Lewis, aumentando la afinidad entre los nuevos grupos

funcionales y las moléculas de CO₂, logrando una captura reversible para este tipo de gas contaminante [11].

El propósito del presente trabajo de investigación fue correlacionar la capacidad de adsorción de dióxido de carbono con las propiedades estructurales, texturales y térmicas de diferentes materiales sintetizados a partir de la mezcla de ligandos orgánicos derivados del ácido tereftálico. Para ello, se utilizó como ligando base el ácido tereftálico y el ácido 2,5-dihidroxitereftálico, estos compuestos se mezclaron por separado con el ácido 2-aminotereftálico y el ácido 2- nitrotereftálico, respectivamente. Posteriormente, se caracterizaron los materiales sintetizados y se evaluó su capacidad de adsorción de CO₂ en condiciones de 1 bar de presión y 30°C de temperatura.

El proyecto se detalla en 6 secciones, donde inicialmente se exponen los objetivos y el estado del arte detallando la síntesis de MOFs, sus características, generalidades y aplicaciones en adsorción y captura de dióxido de carbono. Posteriormente, se presenta la descripción metodológica utilizada a lo largo de la investigación y los resultados obtenidos, para finalizar con las conclusiones y recomendaciones establecidas.

1. Objetivos

1.1. Objetivo General

Evaluar el efecto de la funcionalización de ligandos orgánicos derivados del ácido tereftálico, durante la síntesis de MOFs de magnesio, en la capacidad de adsorción de dióxido de carbono (CO₂).

1.2. Objetivos Específicos

Analizar la síntesis y propiedades de dos tipos de materiales organometálicos compuestos por diferentes ligandos orgánicos, el ácido tereftálico y el ácido 2,5-dihidroxitereftálico.

Estudiar el efecto de la variación del tipo de ligando orgánico al sintetizar MOFs de magnesio usando ácido tereftálico y ácido 2,5-dihidroxitereftálico en diferentes mezclas funcionalizadas con ácido 2-aminotereftálico y ácido 2-nitrotereftálico sobre sus propiedades estructurales, texturales y térmicas.

Correlacionar las propiedades de los materiales sintetizados con la capacidad de adsorción de dióxido de carbono (CO₂) a escala de laboratorio.

2. Estado del Arte

2.1. Adsorción de dióxido de carbono en MOFs

Los gases de efecto invernadero producto de la quema de combustibles fósiles en el sector energético han derivado en un aumento de la temperatura terrestre. Como consecuencia de este cambio climático, se destaca la disminución de los recursos hídricos, las olas de calor, el derretimiento de los glaciares, el aumento en el nivel del mar, los riesgos en la seguridad alimentaria, entre otras más [12]. Por lo cual, el control de las emisiones de estos gases se ha convertido en uno de los desafíos más importantes del siglo XXI [13].

Actualmente, el dióxido de carbono es considerado el principal componente de los gases de efecto invernadero, seguido del gas metano, el óxido nitroso, los hidrofluorocarbonos, los perfluorocarbonos y el hexafluoruro de azufre. Según la Administración Nacional Oceánica y Atmosférica (NOAA) del Departamento de Comercio de los Estados Unidos, se estima que cada año la concentración global de CO₂ aumenta 1.54 ppm y mantiene un tiempo de vida atmosférica de 120 años [14]. Por lo anterior, el control en las emisiones de este gas ha venido generando un cambio en las políticas ambientales, económicas y sociales de diferentes países, con el objetivo mitigar las consecuencias que generan el cambio climático, como se ha propuesto en las conferencias de la Organización de las Naciones Unidas (ONU) sobre el cambio climático [15].

Dentro de los procesos de captura de dióxido de carbono se destacan la pre-combustión, la oxi-combustión y la post-combustión. En la pre-combustión el combustible es transformado en mezclas de hidrógeno y dióxido de carbono (H₂/CO₂) mediante diferentes pasos de oxidación parcial y reformado [16]. En el proceso de oxi-combustión el combustible se quema en presencia

de altas concentraciones de oxígeno resultando en una corriente compuesta principalmente por dióxido de carbono y agua [17]. Por último, la captura post-combustión es el proceso más importante debido a que la magnitud de la corriente de los gases de chimenea es muy superior a cualquiera de los otros dos procesos. En ella, el combustible es quemado en exceso de aire, creándose una corriente de gas en condiciones de presión atmosférica y temperaturas entre 30 y 60°C [18], compuesta por mezclas de gases con una composición de aproximadamente el 10% en volumen de dióxido de carbono [19].

Para realizar el proceso de post-combustión, se emplea principalmente la absorción química con aminas, donde se utiliza una columna de absorción en la cual ingresan los gases de combustión y el CO₂ reacciona con una corriente líquida de aminas, de tal manera que al final del proceso se obtenga una corriente acuosa enriquecida con dióxido de carbono, la cual pasa a una columna de regeneración que permite recuperar el solvente. Actualmente, se estudian otros métodos de separación, debido a que este proceso genera problemas de corrosión y los costos energéticos son muy elevados [20].

Una alternativa potencial para la captura de CO₂ es el empleo de materiales adsorbentes porosos sólidos, los cuales permiten una fácil regeneración del adsorbente mediante un calentamiento leve para la evacuación de las moléculas retenidas en la superficie [21]. En esta categoría, se destacan materiales como las zeolitas, las sílicas porosas, los óxidos metálicos porosos como el dióxido de titanio (TiO₂), el carbón activado, las arcillas, las resinas, los polímeros y las redes organometálicas. Estos últimos, son bastante interesantes debido a las diferentes posibilidades de modificación que ofrecen en comparación con los otros materiales mencionados [22]. Actualmente la MOF de magnesio reporta una capacidad de adsorción de CO₂ de

aproximadamente 5.9 mmol/g en condiciones de 0.15 bar [23], mientras que la Zeolita 13X y la MOF-5 reportan niveles de captura menores a las mismas condiciones alrededor de 2.8 y 1.2 mmol/g, respectivamente [24].

2.2. Redes Organometálicas de magnesio

Las Redes Metal Orgánicas (MOFs por sus siglas en inglés) o Polímeros de Coordinación (CPs) son compuestos cristalinos formados por iones metálicos inorgánicos o clústers y ligandos orgánicos conectados por enlaces covalentes coordinados, que permiten la formación de redes tridimensionales [25]. Entre las principales ventajas de las MOFs se destaca su alta área superficial, porosidad y variedad de tamaño de poro, de tipo micro (<2 nm), meso (2 – 50 nm) o macroporoso (>50 nm) [26]. Desde su descubrimiento en 1999 [27] hasta la fecha, se han reportado más de 70000 estructuras organometálicas, con diferentes metales y ligandos orgánicos en combinación, las cuales debido a sus características topológicas, la geometría de los ligandos, las condiciones de síntesis y la naturaleza del clúster metálico han podido estudiarse para diferentes aplicaciones como catálisis [28], desarrollo de fármacos [29], almacenamiento de gases [26], procesos de descontaminación [30], entre otras.

En los últimos años, las MOFs han generado un interés particular en la adsorción y captura de CO₂ debido a su alta porosidad y ajuste químico. Esta última característica es de gran relevancia puesto que, a diferencia de otros materiales sólidos porosos, un simple cambio en las condiciones de síntesis, ya sea empleando un clúster metálico que presente afinidad por las moléculas de CO₂, ligandos funcionales o reacciones post-sintéticas (PSM), pueden generar cambios en la estructura de las MOFs [31]. En el caso específico de emplear estos materiales para la adsorción de CO₂, al

realizar estas modificaciones el objetivo es aumentar las interacciones entre la estructura del material y las moléculas de dióxido de carbono mejorando la capacidad de adsorción del gas en la superficie de la MOF.

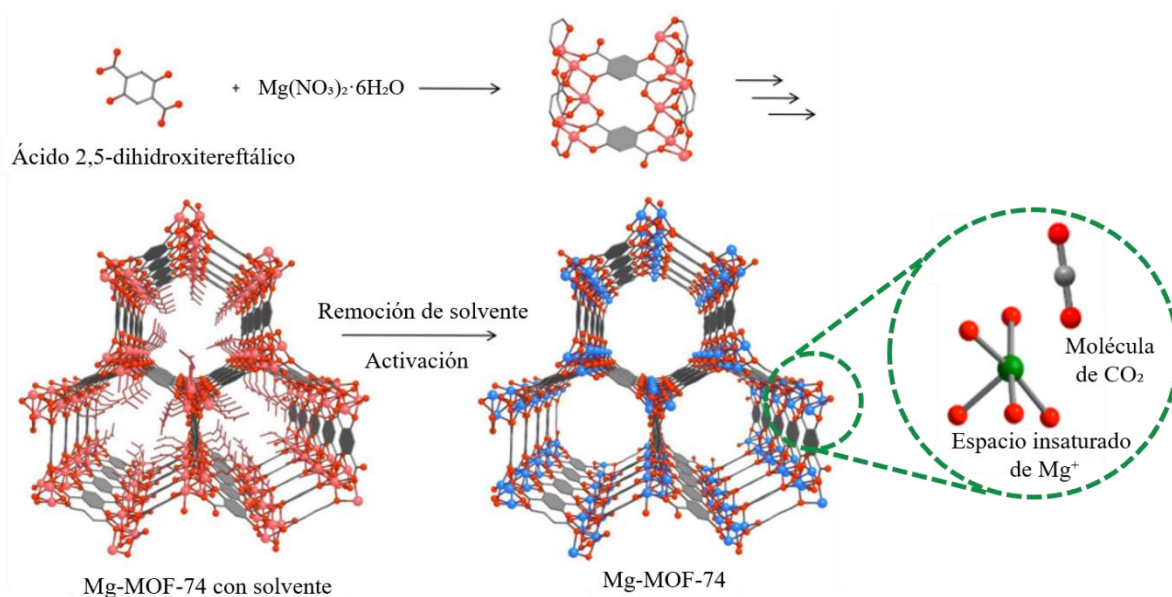
La MOF de magnesio o Mg-MOF-74 como se le conoce en la literatura [32], se destaca para este tipo de aplicaciones, su estructura está compuesta por cationes de magnesio, como clúster metálico y el ácido 2,5-dihidroxitereftálico (H_4dobdc) como ligando, durante la cristalización del material los cationes de magnesio se enlazan a los átomos de oxígeno del ligando formando una red unidimensional de canales hexagonales; a su vez, el clúster de magnesio se coordina con los aniones del solvente orgánico [33]. Posterior a este proceso de síntesis, los átomos de solvente coordinados son removidos mediante un calentamiento (figura 1), permitiendo que se generen sitios de insaturación del metal [34]. Drisdell et al. [35] reportaron que estos sitios de insaturación actúan como centros de acidez Lewis, permitiendo las interacciones con los átomos de oxígeno del CO_2 . De igual manera, las moléculas del ligando también presentan sitios de insaturación que permiten las interacciones ácido base con los átomos de carbono del CO_2 [36]. Sin embargo, Liu et al. [37] demostraron en sus estudios, que la energía de adsorción es mayor para los sitios metálicos insaturados (-55.5 kJ/mol), por lo cual las moléculas de CO_2 ocuparán todos los sitios metálicos disponibles antes de enlazarse con los átomos de oxígeno disponibles del ligando.

Adicionalmente, las MOFs pueden sufrir modificaciones en el tamaño de red, según el tipo de ligando utilizado durante la síntesis. Estas modificaciones no influyen en las características del clúster, de esta manera un mismo tipo de red puede ser generado con ligandos que son equivalentes en cuanto al grado de conectividad con los iones metálicos, pero difieren en cuanto a su longitud [38]. La aplicación de este principio permite construir estructuras con las mismas características

geométricas, pero con diferencias en sus propiedades de adsorción. De tal manera, que la MOF de magnesio puede sintetizarse usando otros ligandos orgánicos como el ácido tereftálico (BDC), uno de los compuestos más estudiados para la síntesis de MOFs [39], manteniéndose una estructura cristalina y térmicamente estable, donde los grupos carboxilo del ligando se enlazan de manera coordinada con los iones metálicos del clúster de magnesio [40].

Figura 1.

Síntesis de MOFs de magnesio y adsorción de CO₂.



Nota: estructura cristalina de MgMOF-74. Los átomos de carbono se muestran en gris, los de oxígeno en rojo. Tomado de Britt, D., Furukawa, H., Wang, B., Glover, T. G., & Yaghi, O. M. (2009). Highly efficient separation of carbon dioxide by a metal-organic framework replete with open metal sites. *Proceedings of the National Academy of Sciences*, 106(49), 20637-20640. [34]

2.3. Funcionalización de ligandos orgánicos en las MOFs

Durante la síntesis de MOFs, es posible emplear ligandos orgánicos con sitios básicos de Lewis, para generar estructuras que puedan retener mayores cantidades de CO₂ durante la adsorción. Lo anterior se debe a que se generan enlaces con el ligando y el dióxido de carbono, debido a la acidez intrínseca de la molécula [41].

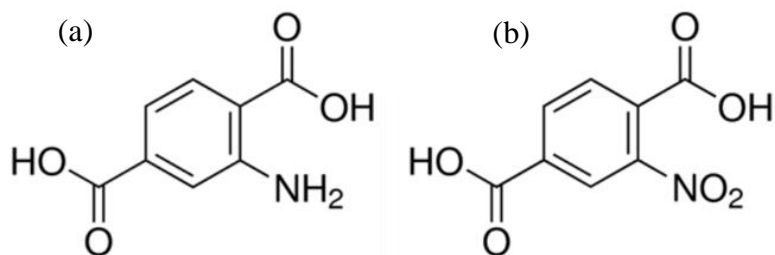
Emplear ligandos de naturaleza polar que contienen sitios básicos de Lewis para hacer más fuerte las interacciones de estos con la molécula de CO₂ y así mejorar la capacidad de adsorción de los materiales [42], es una estrategia que se generó a partir de la alta capacidad de absorción de este gas por parte de las soluciones acuosas de aminas a nivel industrial [43]. Por esta razón, muchos estudios se han direccionado hacia la síntesis de MOFs con ligandos que contengan diferentes grupos funcionales nitrogenados [44]. Kurisingal et al.[45] reportaron la síntesis de MOFs multivariados, utilizando varias mezclas de ligandos orgánicos, incluido el ácido 2-aminotereftálico (BDC-NH₂) presentado en la figura 2, con el objetivo de utilizar los materiales para reacciones catalíticas de ciclo adición de CO₂ con epóxidos, debido a que los átomos de nitrógeno del ligando se enlazaban con los átomos de carbono del gas, mejorando los rendimientos de la reacción.

La funcionalización de ligandos polares en la MOF aumenta las interacciones con las moléculas de CO₂ [46], permitiendo que no solo se generen enlaces entre el gas con los centros metálicos insaturados sino también con los compuestos orgánicos enlazados al clúster [47]. El ácido 2-nitrotereftálico (BDC-NO₂), mostrado en la figura 2, interacciona con las moléculas de dióxido de carbono al enlazar los dos átomos de oxígeno del grupo nitro del ligando con el átomo de carbono del CO₂ [48]. Rada et al. [49] lograron sintetizar la MOF UiO-66 funcionalizando el

ácido tereftálico con el ácido 2-nitrotereftálico, logrando una capacidad de adsorción de 4.65 mmol/g en condiciones de presión de 9 bar y 25°C.

Figura 2.

Compuestos orgánicos derivados del ácido tereftálico sugeridos para la funcionalización de ligandos durante la síntesis de MOFs de magnesio: (a) Ácido 2-aminotereftálico, (b) Ácido 2-nitrotereftálico.



Nota: tomado de (a) Zhou, F., Zhou, J., Gao, X., Kong, C., & Chen, L. (2017). Facile synthesis of MOFs with uncoordinated carboxyl groups for selective CO₂ capture via postsynthetic covalent modification. *RSC advances*, 7(7), 3713-3719 [50], (b) Wibowo, A. C., Smith, M. D., & zur Loye, H. C. (2011). New 3D bismuth-oxo coordination polymers containing terephthalate-based ligands: observation of Bi₂O₂-layer and Bi₄O₃-chain motifs. *CrystEngComm*, 13(2), 426-429 [51].

2.4. Síntesis de Redes Organometálicas

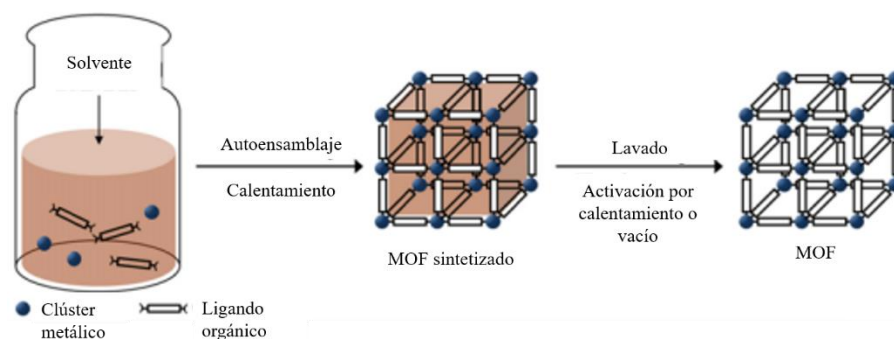
La síntesis de MOFs de magnesio puede realizarse mediante diferentes técnicas: síntesis por microondas donde se obtienen pequeñas cantidades de material cristalino en un tiempo reducido, mejorando los rendimientos de la reacción [52]. También existe el método

electroquímico donde a partir de una celda electroquímica que contiene el clúster se realiza una transferencia de electrones hacia un ligando en solución. Sin embargo, esta técnica presenta problemas en la cristalización de la MOF, debido a que es difícil controlar la cantidad de aniones que se transfieren [53].

El método sonoquímico utiliza alta energía a través de ondas ultrasónicas para favorecer la formación de enlaces entre los centros metálicos y el ligando orgánico [54]. Finalmente, se tiene el método solvotérmico, en el cual se mezclan los compuestos reaccionantes en medio de un solvente dentro de un reactor, de tal manera que durante el calentamiento se pueda aprovechar la presión autógena que genera la evaporación del solvente para que se lleve a cabo la síntesis de las MOFs [55]. Asimismo, el solvente favorece la dispersión de moléculas y la desprotonación del ligando, permitiendo que se lleve a cabo los procesos de nucleación y autoensamblaje, como se ilustra en la figura 3. Uno de los solventes más utilizados es la N, N-dimetilformamida (DMF) 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 definidas. Este método permite obtener mayores cantidades de material sólido comparado con otras técnicas, además, los parámetros de síntesis pueden controlarse fácilmente obteniéndose estructuras cristalinas uniformes [56].

Figura 3.

Representación de la síntesis solvotérmica de MOFs.



Nota: tomado de Lee, Y. R., Kim, J., & Ahn, W. S. (2013). Synthesis of metal-organic frameworks: A mini review. *Korean Journal of Chemical Engineering*, 30(9), 1667-1680 [57].

La síntesis de materiales que involucran la funcionalización de ligandos puede realizarse mediante la mezcla de diferentes cantidades de solvente que favorecen la formación de cristales de mayor o menor tamaño según el tipo de aplicaciones que se requiera [57]. En el caso de la MOF de magnesio, se utiliza una mezcla de DMF, etanol y agua en relaciones volumétricas 15:1:1 [58], que permiten obtener los menores tamaños de poro favoreciendo la adsorción de la molécula de dióxido de carbono. Adicionalmente, esta funcionalización de ligandos se realiza por síntesis directa donde en un solo paso se agrega el nuevo ligando funcionalizado a la mezcla homogénea del clúster con el ligando inicial, antes del calentamiento. Lo anterior es posible, debido a que los ligandos poseen similitudes en su estructura molecular, por lo que se mantienen algunas de las características topológicas de la MOF original en el nuevo material, sin necesidad de realizar la agregación del ligando por métodos post-sintéticos [59].

3. Descripción Metodológica

En este capítulo se describe la síntesis de MOFs de magnesio base, siguiendo un protocolo de reacción de la literatura para el material Mg-MOF-74, y la síntesis de MOFs de magnesio modificados a partir de la funcionalización de ligandos orgánicos. Asimismo, se describen las técnicas empleadas para caracterizar las propiedades de los materiales.

3.1. Etapa I: Síntesis y caracterización de materiales base

3.1.1. Materiales

Para la síntesis de MOFs se usó nitrato de magnesio hexahidratado ($\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\geq 99\%$), ácido tereftálico ($\text{C}_8\text{H}_6\text{O}_4$, 98%), ácido 2,5-dihidroxitereftálico ($(\text{HO})_2\text{C}_6\text{H}_2-1,4-(\text{CO}_2\text{H})_2$, 97%) y etanol ($\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$, 100%) de laboratorios Merck. Adicionalmente se utilizó N, N-dimetilformamida (DMF, 99.8%) de PanReac AppliChem, Todos los reactivos se usaron sin tratamiento previo.

3.1.2. Síntesis de MOF de magnesio con ácido tereftálico

La MOF de magnesio sintetizada a partir del ácido tereftálico como ligando orgánico se preparó a partir del protocolo planteado por Davies et al [60]. Primero se pesaron 0.154 g de nitrato de magnesio hexahidratado (Mg), los cuales se mezclaron con 2 mL de DMF y se dejaron en agitación magnética por 15 minutos a 500 rpm. Posteriormente, a la solución homogénea se agregaron 0.1 g de ácido tereftálico (BDC) de tal manera que la relación molar entre el ligando y el clúster fuese 1:1. Asimismo, se agregaron 2 mL más de solvente a la mezcla y se agitó por otros 15 minutos a 500 rpm. Finalmente, la solución se agrega a un reactor de vidrio de 10 mL y se lleva al horno de convección por 18 h a 120°C.

Al culminar el calentamiento se realizaron lavados con metanol al sólido remanente por 3 días, pasado este tiempo se retiró parte del metanol y se dejó el material a temperatura ambiente hasta que se secó totalmente y se almacenó.

3.1.3. Síntesis de MOF de magnesio con ácido 2,5-dihidroxitereftálico

La MOF de magnesio sintetizada a partir del ácido 2,5-dihidroxitereftálico (Mg-MOF-74) se preparó a partir del protocolo planteado por Bao et al [61]. Inicialmente se realizó una mezcla de solventes, usando DMF (67.5 mL), etanol (4.5 mL) y agua (4.5 mL) en proporciones volumétricas de 15:1:1. Posteriormente se pesaron 0.712 g de nitrato de magnesio hexahidratado, los cuales se mezclaron con la mitad de la mezcla de solventes y se dejaron en agitación magnética por 15 minutos a 500 rpm. Al finalizar el tiempo de agitación, se agregaron 0.167 g de ácido 2,5-dihidroxitereftálico (DOT) de tal manera que la relación molar entre el ligando y el clúster fuese 1:3.3 y el remanente de la mezcla de solventes. Esta mezcla de compuestos se agitó por otros 15 minutos a 500 rpm. Finalmente, la solución se agrega a un reactor de teflón de 125 mL y se lleva al horno de convección por 26 h a 125°C.

Al culminar el calentamiento se realizaron lavados con metanol al sólido remanente por 3 días, pasado este tiempo se retiró parte del metanol y se dejó el material a temperatura ambiente hasta que se secó totalmente y se almacenó.

3.1.4. Caracterización de materiales

3.1.4.1. Espectroscopia Infrarroja. La identificación de grupos funcionales se llevó a cabo por la técnica de espectroscopía infrarroja (IR) en un equipo de infrarrojo con transformada de Fourier (FTIR-ATR) modelo Tensor 27 Bruker, realizando 64 scans en cada muestra.

3.1.4.2. Análisis termogravimétrico. Para el análisis de estabilidad térmica se utilizó un analizador termogravimétrico Discovery 5500 TA, con flujo de nitrógeno de 25 mL/min (99.997%), en el rango de 25 °C a 900 °C de temperatura y una rampa de calentamiento de 5 °C/min.

3.1.4.3. Difracción de Rayos X. La caracterización de la cristalinidad de las muestras realizó con un difractómetro de polvo Bruker modelo D8 Advance con geometría Da Vinci y radiación monocromatizada de Cu K α 1 a 40 kV y 30 mA. Las muestras se molturaron, y se adicionó una capa de parafina a la muestra antes de la medición. Los patrones de difracción se midieron en un rango de 2θ de 3 a 75°. Además, se realizó un refinamiento estructural a partir del método Le Bail en el software WinPLOTR 2018 de FullProf y se calculó la cristalinidad relativa con el programa OriginPro 2016.

3.1.4.4. Microscopia Electrónica de Barrido (SEM). Se usó un microscopio 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.

3.1.4.5. Análisis de propiedades texturales. Las propiedades texturales como tamaño, volumen, distribución de poro y área superficial se midieron con un equipo 3Flex de Micromeritics para fisisorción, a partir de isothermas de adsorción/desorción de N₂ a -196.15 °C (77 K) y un rango de presiones relativas de 1.82×10^{-5} a 0.995. Antes de la medición, el material fue desgasificado a 120°C por 12 h en vacío.

3.2. Etapa II: Síntesis y caracterización de materiales funcionalizados

3.2.1. Materiales

Para la síntesis de MOFs modificados se usó nitrato de magnesio hexahidratado ($\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\geq 99\%$), ácido tereftálico ($\text{C}_8\text{H}_6\text{O}_4$, 98%), ácido 2,5-dihidroxitereftálico ($(\text{HO})_2\text{C}_6\text{H}_2-1,4-(\text{CO}_2\text{H})_2$, 97%), ácido 2-aminotereftálico ($\text{H}_2\text{NC}_6\text{H}_3-1,4-(\text{CO}_2\text{H})_2$, 99%), ácido 2-nitrotereftálico ($\text{O}_2\text{NC}_6\text{H}_3-1,4-(\text{CO}_2\text{H})_2$, 98%), etanol ($\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$, 100%), ácido sulfúrico (H_2SO_4 , 99%) y ácido fluorhídrico (HF, 40%) de laboratorios Merck. Adicionalmente se utilizó N, N-Dimetilformamida (DMF, 99.8%) de PanReac AppliChem, Todos los reactivos se usaron sin tratamiento previo.

3.2.2. Síntesis de la MOF de magnesio funcionalizada con ácido tereftálico y ácido 2-aminotereftálico y la MOF de magnesio funcionalizada con ácido tereftálico y ácido 2-nitrotereftálico

Las MOFs de magnesio modificadas se sintetizaron usando las mismas cantidades de clúster metálico, ácido tereftálico y DMF descritas en la etapa 1. Inicialmente se mezcló el magnesio con la mitad del solvente y se agitó por 15 minutos. Posterior a esto, se agregó el ácido tereftálico junto con la cantidad restante de solvente y se agitó la mezcla por otros 15 minutos. Culminado este tiempo se agregaron 0.109 g de ácido 2-aminotereftálico (NH), cantidad que equivale a una relación molar BDC/NH de 1:1. Luego de agregar el nuevo ligando, se realizó una nueva agitación de la mezcla por 15 minutos a 500 rpm. Finalmente, la solución se agregó a un reactor de vidrio de 10 mL y se llevó a un horno de convección por 18 h a 120°C . El proceso de lavado es el mismo al descrito en la etapa 1.

La síntesis de la MOF de magnesio funcionalizada con ácido tereftálico y ácido 2-nitrotereftálico (NO) se realizó siguiendo el protocolo anterior, usando 0.127 g de NO, que equivale a una relación molar BDC/NO de 1:1.

3.2.3. Síntesis de la MOF de magnesio funcionalizada con ácido 2,5-dihidroxitereftálico y ácido 2-aminotereftálico y la MOF de magnesio funcionalizada con ácido 2,5-dihidroxitereftálico y ácido 2-nitrotereftálico

Las MOFs de magnesio modificadas se sintetizaron usando las mismas cantidades de clúster metálico, ácido 2,5-dihidroxitereftálico y las mismas proporciones de la mezcla de solventes descritas en la etapa 1. Inicialmente se mezcló el magnesio con la mitad de la mezcla de solventes y se agitó por 15 minutos. Posterior a esto, se agregó el ácido 2,5-dihidroxitereftálico junto con la cantidad restante de solventes y se agitó la mezcla por otros 15 minutos. Culminado este tiempo se agregaron 0.152 g de ácido 2-aminotereftálico (NH), cantidad que equivale a una relación molar DOT/NH de 1:1. Luego de agregar el nuevo ligando, se realizó una nueva agitación de la mezcla por 15 minutos a 500 rpm. Finalmente, la solución se agregó a un reactor de teflón de 125 mL y se llevó a un horno de convección por 26 h a 125°C. El proceso de lavado es el mismo al descrito en la etapa 1.

La síntesis de la MOF de magnesio funcionalizada con ácido 2,5-dihidroxitereftálico y ácido 2-nitrotereftálico (NO) se realizó siguiendo el protocolo anterior, usando 0.177 g de NO, que equivalen a una relación molar DOT/NO de 1:1. La tabla 1 presenta los materiales sintetizados junto con los ligandos usados en cada síntesis.

Tabla 1.

Materiales sintetizados y ligandos utilizados.

Muestra	Ligando base	Ligando derivado
MgBDC	Ácido tereftálico (BDC)	-
MgBDCNH		Ácido 2- aminotereftálico
MgBDCNO		Ácido 2-nitrotereftálico
MgDOT	Ácido 2,5- dihidroxitereftálico (DOT)	-
MgDOTNH		Ácido 2- aminotereftálico
MgDOTNO		Ácido 2-nitrotereftálico

3.2.4. Caracterización de materiales

Los materiales modificados se caracterizaron usando las mismas técnicas descritas en la etapa 1: espectroscopia IR, DRX, SEM, TGA e isothermas de adsorción de N₂ a 77K. Adicionalmente, se realizó la caracterización por Resonancia Magnética Nuclear de Protones (HRMN) con el objetivo de cuantificar la relación molar experimental entre los ligandos que intervienen en cada una de las muestras sintetizadas, usando un equipo Bruker Avance 200. Previo a la medición se tomaron 0.01 g de cada muestra y se realizó una digestión de cada muestra según el protocolo descrito por Fei et al [62], usando 500 µL de ácido sulfúrico al 99% y 500 µL de ácido fluorhídrico al 40% en dimetilsulfóxido deuterado (DMSO-d₆) como disolvente.

3.3. Etapa III: Evaluación de la capacidad de adsorción de CO₂ de los materiales

3.3.1. Evaluación de la capacidad de adsorción de CO₂

Para el análisis de adsorción de CO₂ de las 6 muestras preparadas se utilizó un analizador termogravimétrico Discovery 5500 TA, con flujo de nitrógeno (N₂) de 25 mL/min y flujo de dióxido de carbono grado anaerobio (pureza 99.98%) de 10 mL/min. Luego de calibrar la muestra en el equipo, se realiza un secado con N₂ desde 30°C hasta 200°C. En esta temperatura el flujo de gas se mantiene isotérmicamente por 20 minutos para garantizar el retiro de todos los productos adsorbidos previamente a temperatura ambiente por los materiales. Posteriormente se realiza un enfriamiento con nitrógeno de 200°C hasta los 30°C. Al llegar a esta temperatura, se cambia el N₂ por dióxido de carbono y se procede a realizar una isoterma durante 90 minutos, este tiempo fue seleccionado debido que al culminar este intervalo el material alcanza un punto de saturación, donde no adsorbe mayor cantidad de gas. Finalmente, se lleva a cabo una desorción con nitrógeno desde los 30°C hasta los 200°C. Las cantidades de dióxido de carbono adsorbido por los materiales se presentan en mmoles de CO₂ por gramo de material sólido, en el apéndice a se detalla el método y la ecuación utilizada para realizar estos cálculos.

3.3.2. Análisis de espectros infrarrojo de los materiales posterior a la adsorción de CO₂

Luego de realizar la adsorción y cuantificación del CO₂ por las muestras sintetizadas, se realizó una identificación de nuevos grupos funcionales presentes en la muestra a través de la técnica de espectroscopía infrarroja (IR).

4. Análisis de propiedades de los materiales sintetizados

En este capítulo se presentan los resultados de las caracterizaciones realizadas a los materiales sintetizados. Adicionalmente, se realiza una comparación de las MOFs base con los datos cristalográficos y texturales reportados en la literatura, con el objetivo de encontrar similitudes entre las estructuras sintetizadas en el laboratorio con las que han sido estudiadas por otros autores usando protocolos de reacción muy similares.

4.1. Espectroscopia Infrarroja por transformada de Fourier (FTIR-ATR)

La espectroscopía infrarroja permitió comparar los espectros del ligando puro con los espectros de los materiales sintetizados y así observar cambios en los grupos funcionales de cada muestra.

4.1.1. Espectroscopia Infrarroja de los materiales base

Los espectros de los materiales base sintetizadas a partir de ácido tereftálico y ácido 2,5-dihidroxitereftálico y los espectros de cada ligando se presentan en la figura 4. En las muestras MgBDC y MgDOT se presenta una banda amplia entre 3700 y 3300 cm^{-1} , indicando la presencia del grupo funcional OH enlazadas a los centros metálicos de magnesio; mientras que, los espectros del ácido tereftálico y el ácido 2,5-dihidroxitereftálico presentan una banda entre 3000 y 2500 cm^{-1} atribuida a los grupos hidroxilo de cada ácido [63]. También, se observa en todos los espectros, tanto de las muestras como de los ligandos una banda centrada en 1600 cm^{-1} que corresponden a los enlaces C=O del grupo carboxilato [64].

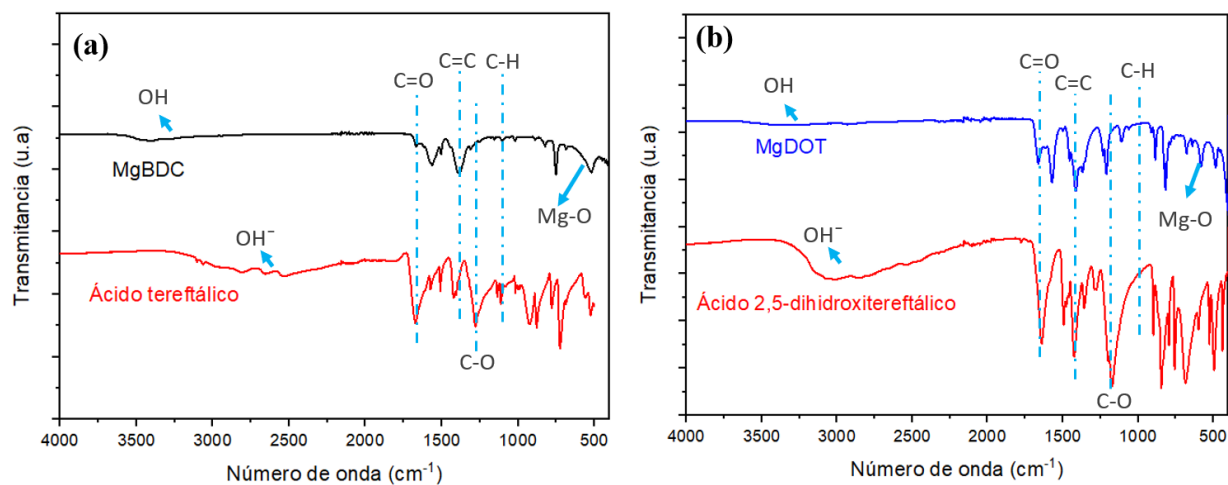
Las bandas características de los enlaces C=C del anillo de benceno se encuentran alrededor de 1500 cm^{-1} , asimismo, las vibraciones de los enlaces C-O y C-H del ligando se presentan cercanas a 1380 y 1200 cm^{-1} . En el caso de los espectros de las muestras sintetizadas,

estas bandas se reducen considerablemente, posiblemente debido a que durante las síntesis ocurre una desprotonación del ligando [65]. Finalmente, alrededor de 540 cm^{-1} , se reconoce la banda correspondiente a los enlaces de coordinación del clúster de magnesio MgO en los espectros de las muestras MgDOT y MgBDC [66].

El análisis de los espectros de los ligandos, resalta que las bandas características de estos compuestos se reducen en los espectros de las muestras MgDOT y MgBDC, evidenciando que se están generando nuevos enlaces dentro de las estructuras sintetizadas.

Figura 4.

Espectros infrarrojos de los materiales base sintetizadas con sus respectivos ligandos. (a) MgBDC, (b) MgDOT.



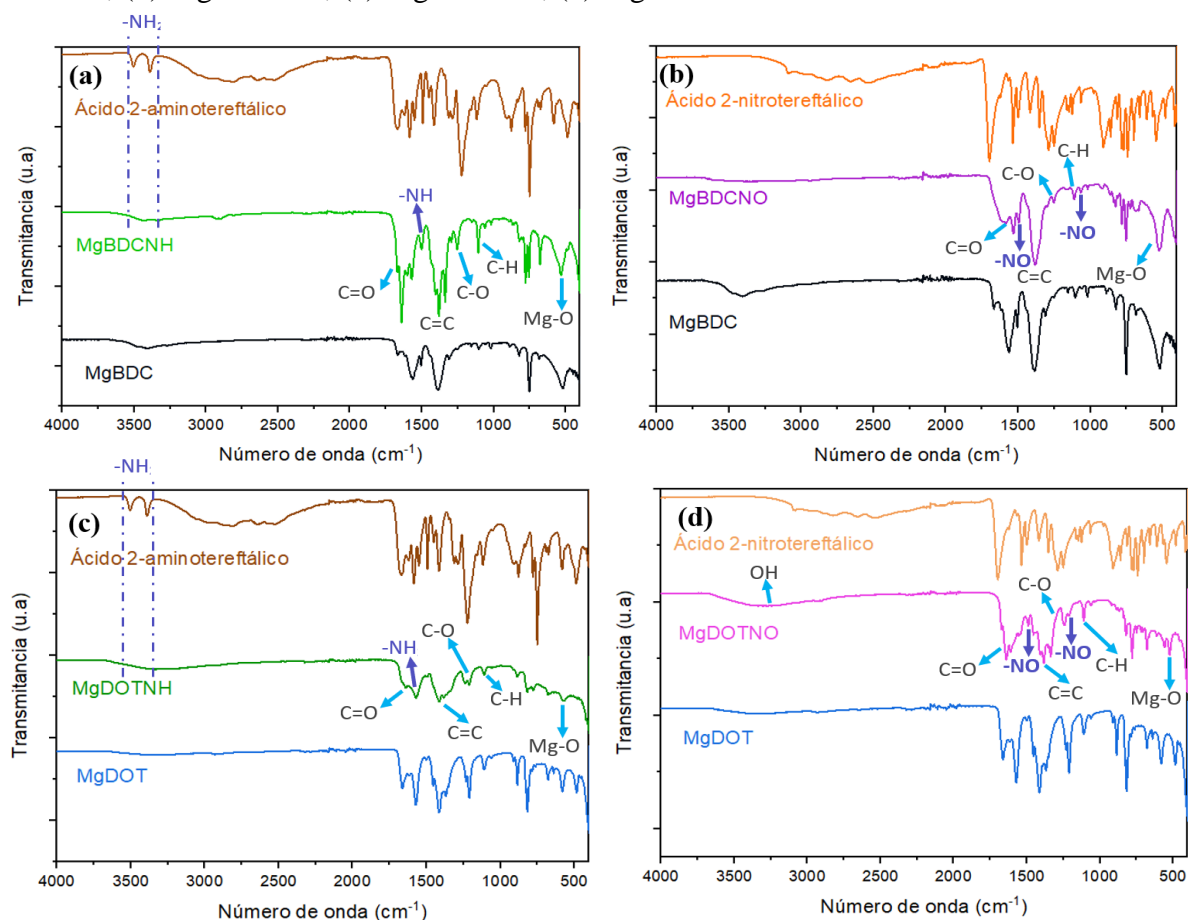
4.1.2. Espectroscopia Infrarroja de las muestras funcionalizadas

Los espectros de las muestras funcionalizadas junto con los espectros de los ligandos usados para su síntesis se presentan en la figura 5. Al igual que los espectros de los materiales base, se destacan las bandas características de los enlaces OH alrededor de 3300 cm^{-1} , así como las vibraciones características de los enlaces C=O y C=C del anillo aromático en 1600 y 1480

cm^{-1} . Por otro lado, los picos representativos de los enlaces C-O y C-H se encontraron cercanos a 1400 y 1200 cm^{-1} , respectivamente. De igual manera, los enlaces MgO del clúster metálico se encuentran alrededor de 540 cm^{-1} .

Figura 5.

Espectros infrarrojos de las MOFs funcionalizadas con sus respectivos ligandos. (a) MgBDCNH, (b) MgBDCNO, (c) MgDOTNH, (d) MgDOTNO.



A diferencia de los materiales base, los espectros correspondientes a las muestras MgBDCNH y MgDOTNH presentan dos bandas características representativas de los enlaces NH alrededor de 3500 y 1580 cm^{-1} , las cuales se generan por la integración del grupo amino en la estructura de los materiales sintetizados [67]. Por otro lado, en las muestras MgBDCNO y

MgDOTNO se presentan bandas cercanas a 1530 y 1340 cm^{-1} que corresponden a los enlaces NO proveniente del ácido 2-nitrotereftálico [68].

4.2. Análisis Termogravimétrico

4.2.1. Análisis termogravimétrico de los materiales base

El análisis de termogravimetría (TGA) para las muestras MgDOT y MgBDC, así como los termogramas de los ligandos usados para la síntesis se presentan en la figura 6.

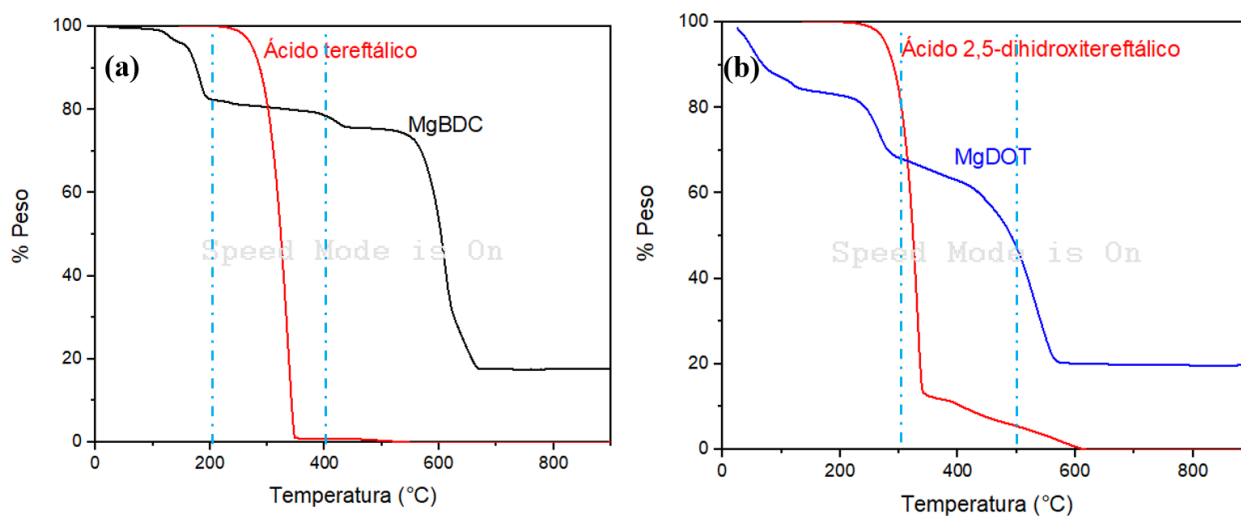
El perfil térmico de las muestras MgDOT y MgBDC se distingue por la presencia de tres zonas representativas de pérdida de peso. La primera pérdida ocurre entre 25 y 200°C, donde los materiales eliminan aproximadamente 20% de su peso. Esta pérdida corresponde a la remoción de humedad dentro de las muestras, así como restos de solventes como DMF o metanol [69]. La segunda pérdida de peso se da entre 200 y 400°C, la cual se caracteriza por la remoción de remanentes de ligando sin reaccionar y deshidroxilación de los materiales. Lo anterior se deduce dado que hacia los 200°C se observa el inicio de una pérdida de peso para ambos ligandos puros.

En ambos termogramas se exhibe que la muestra MgBDC ha perdido el 20% de su peso al llegar a la temperatura de 400°C, mientras que la muestra MgDOT perdió el 40%. Esta diferencia en la pérdida de peso entre las muestras puede atribuirse a mayores cantidades de ligando sin enlazar y que se encuentran adheridos superficialmente al material MgDOT, por lo que, al alcanzar niveles de temperatura aproximadas al punto de ebullición de este ligando (~200°C), inicia la remoción de mayores cantidades remanentes del compuesto orgánico en comparación con la muestra MgBDC. Finalmente, la tercera zona de pérdida de peso entre 400 y 700°C se caracteriza por la descomposición total del componente orgánico y la formación de óxidos de magnesio (MgO), acabando totalmente con los enlaces característicos de la red organometálica. Sin embargo,

se nota una mayor estabilidad térmica de la muestra MgBDC, debido a que se descompone entre 550 y 650°C, a diferencia de la descomposición de la muestra MgDOT, cuya descomposición ocurre entre 400 y 550°C, quizás asociado a la formación de la red de la MOF, en la cual se forman mayores enlaces entre el clúster y el ligando por parte de la muestra MgBDC, aumentando su estabilidad térmica.

Figura 6.

Termogramas de las MOFs base sintetizadas con sus respectivos ligandos. (a) MgBDC, (b) MgDOT.



Se calculó el porcentaje de ligando que se descompone para los materiales MgDOT y MgBDC, teniendo en cuenta que presentan la fórmula molecular característica $Mg_2(DOT)$ y $Mg_2(BDC)$, respectivamente [70]. Asumiendo que en la última zona de pérdida de peso del análisis termogravimétrico se ha degradado totalmente el ligando, dejando como residuo de esta descomposición los óxidos de magnesio (MgO). De esta manera, se obtuvo un porcentaje de pérdida teórica de ligando del 62% y 67% para las muestras MgBDC y MgDOT, respectivamente.

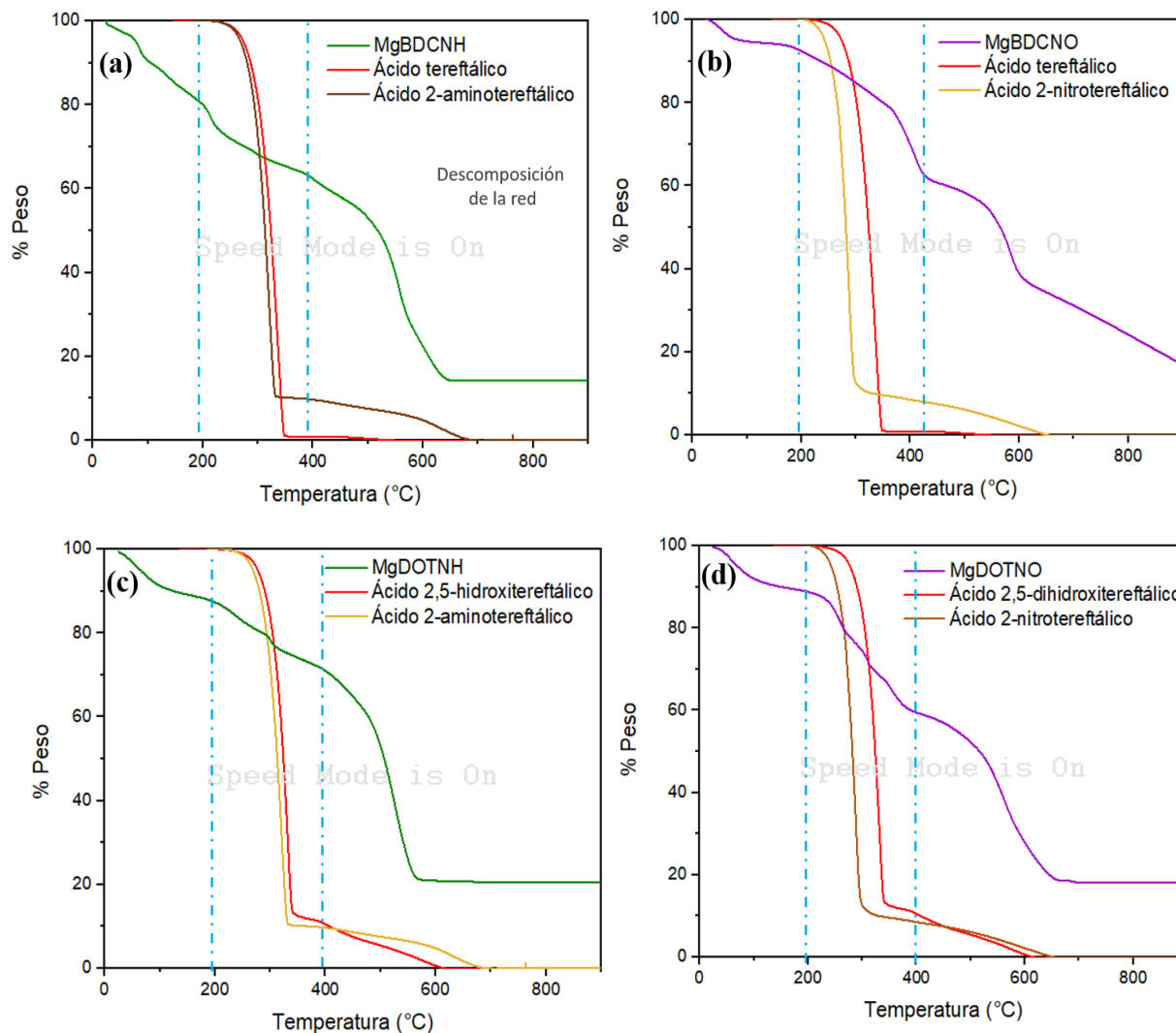
Teniendo en cuenta el rango de temperaturas entre 200 y 600°C, a partir de los perfiles térmicos de las muestras se muestra una pérdida experimental del 61% para la muestra MgBDC, indicando que la cantidad total de ligando agregado en la síntesis se está enlazando a los centros metálicos de magnesio. Por otro lado, la muestra MgDOT presenta una pérdida experimental del 44%, indicando que durante la síntesis una cantidad del ligando agregado se queda sin reaccionar con el clúster metálico, generando defectos en la superficie del material. Lo anterior también explica la razón por la cual en la región comprendida entre 200 y 400°C existe una mayor pérdida de peso de la muestra MgDOT, deduciendo que en esta zona se remueven los componentes orgánicos sin reaccionar. Los cálculos para el porcentaje de pérdida teórica y experimental de los ligandos se exhiben en el apéndice b.

4.2.2. Análisis termogravimétrico de las muestras funcionalizadas

El análisis termogravimétrico de las muestras funcionalizadas, así como de los ligandos utilizados durante la síntesis se presenta en la figura 7. Los termogramas de los materiales sintetizados permiten identificar 3 zonas características de pérdida de peso que corresponden a las mismas encontradas para los materiales base. Una primera zona entre 25 y 200°C que corresponde a la pérdida de humedad y restos de solventes donde se pierde aproximadamente entre el 10% y 20% en peso del material. Entre los 200 y 400°C se encuentra la segunda zona de descomposición donde grupos hidroxilo enlazados y remanentes de ligando sin reaccionar se eliminan de los materiales, perdiéndose aproximadamente un 20% en peso en todas las muestras sintetizadas. Finalmente, una tercera zona de pérdida de peso se caracteriza entre 400 y 700°C que corresponde a la descomposición total de los enlaces coordinados entre los ligandos y los centros metálicos de los materiales sintetizados.

Figura 7.

Termogramas de las muestras funcionalizadas con sus respectivos ligandos. (a) MgBDCNH, (b) MgBDCNO, (c) MgDOTNH, (d) MgDOTNO.



Las muestras funcionalizadas aparentemente mejoran la estabilidad de los materiales, debido a que alrededor de 600°C no ha ocurrido la descomposición completa como se observa en los perfiles térmicos; resaltando los materiales MgBDCNO y MgDOTNO funcionalizados con

ácido 2-nitrotereftálico, los cuales pierden entre el 60 y el 50% de su peso respectivamente al alcanzar dicha temperatura, a diferencia de las muestras base MgBDC y MgDOT que al alcanzar una temperatura de 600°C han perdido casi el 80% de su peso.

4.3. Difracción de Rayos X (DRX)

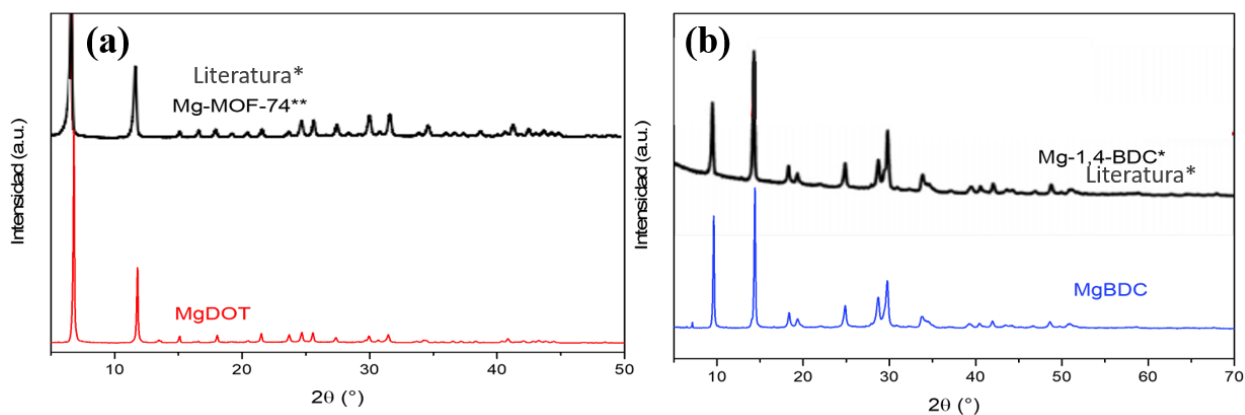
4.3.1. Difracción de rayos X de las muestras base

Los patrones de difracción de las muestras sintetizadas, así como los difractogramas reportados para este tipo de materiales se presentan en la figura 8, esto permitió comparar los picos cristalográficos característicos con los encontrados en las muestras sintetizadas.

La muestra MgDOT presenta los mismos patrones de difracción reportados por Su et al. [71] para el material Mg-MOF-74, resaltando la presencia de picos en las posiciones 6.7°, 11.7° y 18°. Por otro lado, la muestra MgBDC se comparó con los estudios de difracción reportados por Davies et al. [60] para una MOF de magnesio sintetizada bajo el mismo protocolo de síntesis usado en este proyecto, mostrando la presencia de los mismos picos característicos de la muestra experimental en $2\theta = 9.5^\circ$ y 14.3° . De esta manera se logra comprobar que las dos MOFs base sintetizadas corresponden a materiales cristalinos.

Figura 8.

Parámetros de difracción de las muestras base sintetizadas junto con los difractogramas reportados en literatura para el mismo tipo de material. (a) MgDOT, (b) MgBDC.



Los parámetros de ajuste de celda se estimaron a partir del refinamiento Le Bail en el software FullProf, alcanzando valores poco significativos de los perfiles residuales. En el caso de la muestra MgDOT, se encontró que corresponde a una celda trigonal, mientras que la muestra MgBDC es de tipo monoclinica. Los parámetros calculados se compararon con los reportados en la literatura [72], obteniéndose diferencia en los valores de los parámetros de la celda, donde las muestras experimentales presentan un mayor valor, a pesar de tener el mismo grupo espacial, como se exhibe en la tabla 2.

Tabla 2.

Parámetros de celda calculados y reportados para las muestras MgDOT y MgBDC.

	MgDOT	MgDOT¹	MgBDC	MgBDC²
Tipo de celda	Trigonal	Trigonal	Monoclínico	Monoclínico
Grupo espacial	R -3 H	R -3 H	P 2 / m	P 2 / m
a (Å)	31.317	26.02	18.24	-
b (Å)	31.317	26.02	10.08	9.82
c (Å)	7.039	6.721	16.43	16.55
$\alpha=\beta$ (°)	99.08	-	90	-
γ (°)	99.08	-	94.1	111.2
Volumen (Å³)	3001.7	3981.1	3014.2	2285
Rwp	12.7%	1.81%	10.7%	11.6%
Rp	4.9%	7.8%	7.1%	-

Nota: Tomado de (1). Howe, J. D., Morelock, C. R., Jiao, Y., Chapman, K. W., Walton, K. S., & Sholl, D. S. (2017). Understanding structure, metal distribution, and water adsorption in mixed-metal MOF-74. *The Journal of Physical Chemistry C*, 121(1), 627-635. (2). Davies, R. P., Less, R. J., Lickiss, P. D., & White, A. J. (2007). Framework materials assembled from magnesium carboxylate building units. *Dalton Transactions*, (24), 2528-2535.

4.3.2. Difracción de rayos X de las muestras funcionalizadas

Los patrones de difracción de las muestras funcionalizadas se compararon con los difractogramas de las muestras sin modificar, estos se presentan en la figura 9. Se observa que los nuevos materiales (MgDOTNH y MgDOTNO) mantienen la presencia de picos de difracción característicos de las muestras sin modificación, sin embargo, la posición de sus picos está desplazada. En el caso de las muestras MgBDCNH y MgBDCNO su perfil DRX cambió,

apareciendo un pico a menor ángulo para MgBDCNH, así como para el material MgBDCNO, el cual presentó picos muy anchos.

Los parámetros de ajuste se evaluaron inicialmente de manera cualitativa en el software QualX, con el objetivo de identificar las fases cristalinas de los materiales (estas aproximaciones se exhiben en el apéndice c). De esta manera pudo corroborarse que las muestras MgDOTNH y MgDOTNO pertenecen a un mismo tipo de celda trigonal que la muestra MgDOT, pero con un grupo espacial diferente (P -3), acorde con el desplazamiento de la posición de sus picos. Mientras que, los materiales MgBDCNH y MgBDCNO se asemejan a un tipo de celda monoclinico con un grupo espacial igual a la muestra MgBDC sin modificación (P 2 / m).

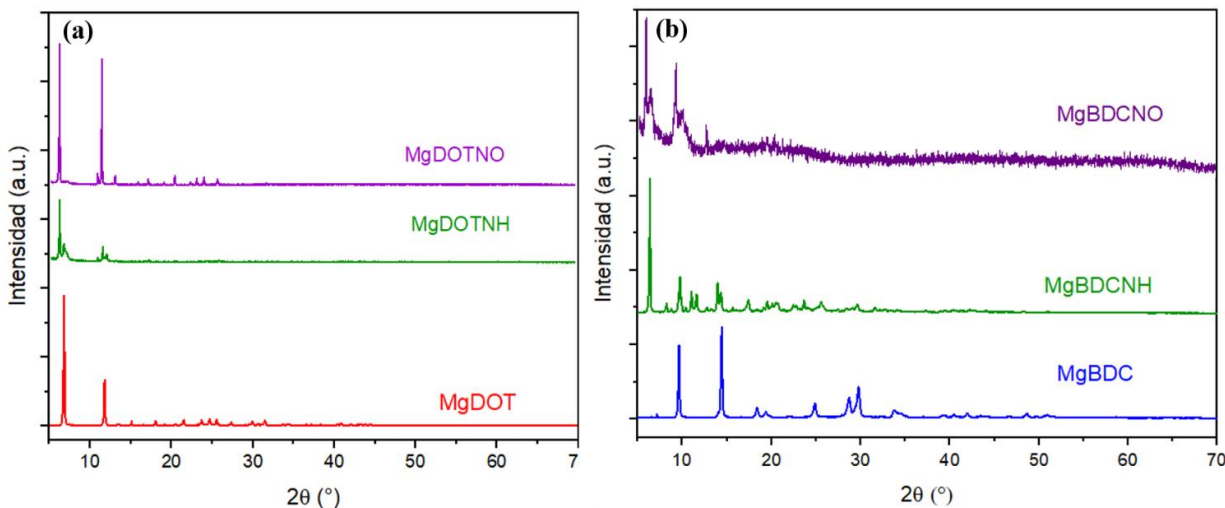
El refinamiento Le Bail se realizó después de definir el tipo de celda y grupo espacial al cual podían pertenecer los nuevos materiales. Este análisis cuantitativo de los parámetros de difracción (tabla 3) en el software FullProf, permitió encontrar valores residuales significativamente bajos. Para las muestras MgDOTNH y MgDOTNO, se observó una reducción en las dimensiones a y b, comparado con los valores de la muestra sin modificación, lo que disminuye aproximadamente en un 65% el volumen de celda en estas dos muestras funcionalizadas.

Al realizar el análisis cuantitativo de la muestra MgBDCNO se encontraron parámetros de celda similares a la muestra MgBDC, los cuales varían en un porcentaje de 0.01% para el parámetro a, por lo cual el volumen de celda no se ve afectado por la adición de grupos funcionales nitro (-NO₂) en la estructura de este material. Por otro lado, la muestra MgBDCNH presenta diferencias significativas en el parámetro a, por lo que el volumen de celda aumenta en un 8%, comparado con el material MgBDC. Lo anterior indica que los materiales sintetizados con ligandos

funcionalizados cambian el ordenamiento de los enlaces del ligando con el clúster metálico variando los parámetros de celda encontrados para los materiales base (MgDOT y MgBDC).

Figura 9.

Parámetros de difracción de las muestras funcionalizadas con los difractogramas de las muestras base. (a) Muestras sintetizadas con ácido 2,5-dihidroxitereftálico como ligando base. (b) Muestras sintetizadas con ácido tereftálico como ligando base.



A partir de los parámetros de difracción se calculó el porcentaje de cristalinidad de cada muestra, los cuales se presentan en la tabla 3. Las muestras funcionalizadas con ácido 2-nitrotereftálico exhiben porcentajes de cristalinidad bajos comparadas con las muestras modificadas con ácido 2-aminotereftálico. Posiblemente parte de los átomos de oxígeno del ligando ácido 2-nitrotereftálico se pudieron enlazar a los átomos de magnesio del clúster generando una fase amorfa en el material, disminuyendo los porcentajes de cristalinidad para las muestras MgDOTNO y MgBDCNO [73].

Tabla 3.

Parámetros de ajuste de celda calculados para las muestras funcionalizadas.

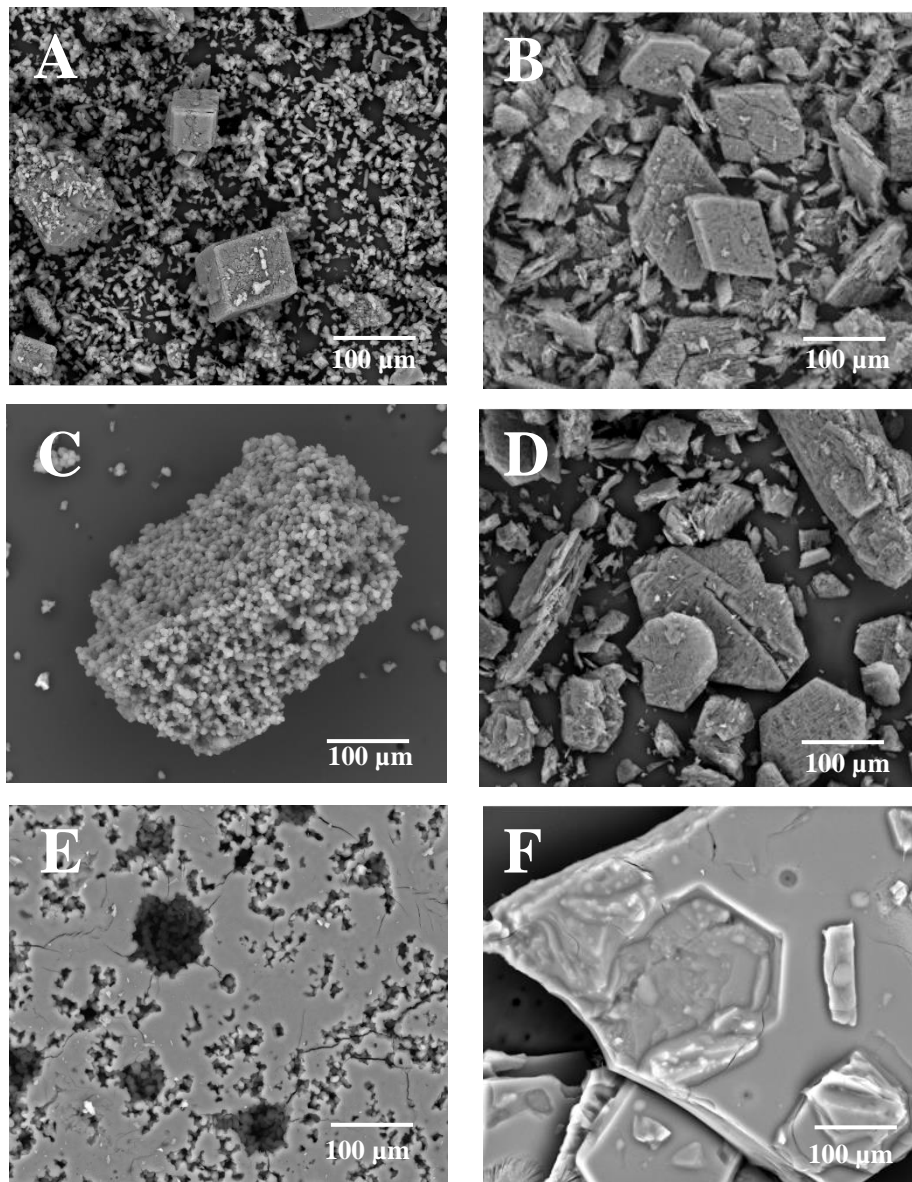
	MgDOTNH	MgDOTNO	MgBDCNH	MgBDCNO
Tipo de celda	Trigonal	Trigonal	Monoclínico	Monoclínico
Grupo espacial	P -3	P -3	P 2 / m	P 2 / m
a (Å)	18.881	16.084	38.79	17.012
b (Å)	18.881	16.084	9.839	10.525
c (Å)	7.672	6.682	15.945	17.716
$\alpha=\beta$ (°)	104.62	102.84	90	90
γ (°)	104.62	102.84	99.39	99.53
Volumen (Å³)	1960.4	1721.3	3285.6	3124.3
Rwp	6.3%	10.9%	9.3%	10.4%
Rp	5.7%	4.7%	1.4%	7.8%
% Crista	94.03	39.34	87.69	42.45

4.4. Microscopia Electrónica de Barrido (SEM)

Las micrografías de las muestras base y las muestras funcionalizadas se presentan en la figura 10. En el caso de las muestras base MgDOT y MgBDC, se observa la aglomeración de cristales dando lugar a materiales con tamaño de partícula alrededor de 57 μm y 55 μm , respectivamente. Esta formación de microcristales ha sido reportada para el material Mg-MOF-74 por autores como Hu et al [74], indicando que los agregados se forman durante el crecimiento de cristales en el proceso de autoensamblaje de la MOF.

Figura 10.

Micrografías SEM de las MOFs sintetizadas.



Nota: (A) MgDOT. (B) MgBDC. (C) MgDOTNH. (D) MgBDCNH. (E) MgDOTNO. (F) MgBDCNO.

Las muestras funcionalizadas con ácido 2-aminotereftálico presentaron tamaños de partícula de 55 μm para la muestra MgDOTNH y 60 μm en el caso del material MgBDCNH, Estos

valores se asemejan a los tamaños encontrados para las muestras MgDOT y MgBDC, por lo cual la adición de grupos amino en los materiales no parece afectar el grado de aglomeración de la red cristalina. Por otro lado, los materiales funcionalizados con el ácido 2-nitrotereftálico alcanzaron tamaños de partícula de 201 μm y 164 μm para las muestras MgDOTNO y MgBDCNO, respectivamente. Este crecimiento se debe posiblemente a la aglomeración de cristales afectada por la adición de este grupo funcional que afecta el tamaño de partícula de la MOF y, a su vez su cristalinidad como se evidenció en los análisis de DRX, donde comparado con las otras muestras sintetizadas, estos materiales exhiben bajos porcentajes de cristalinidad, por lo cual posiblemente se está generando una fase amorfa durante la síntesis.

4.5. Análisis de propiedades texturales

4.5.1. Análisis de propiedades texturales de las muestras base

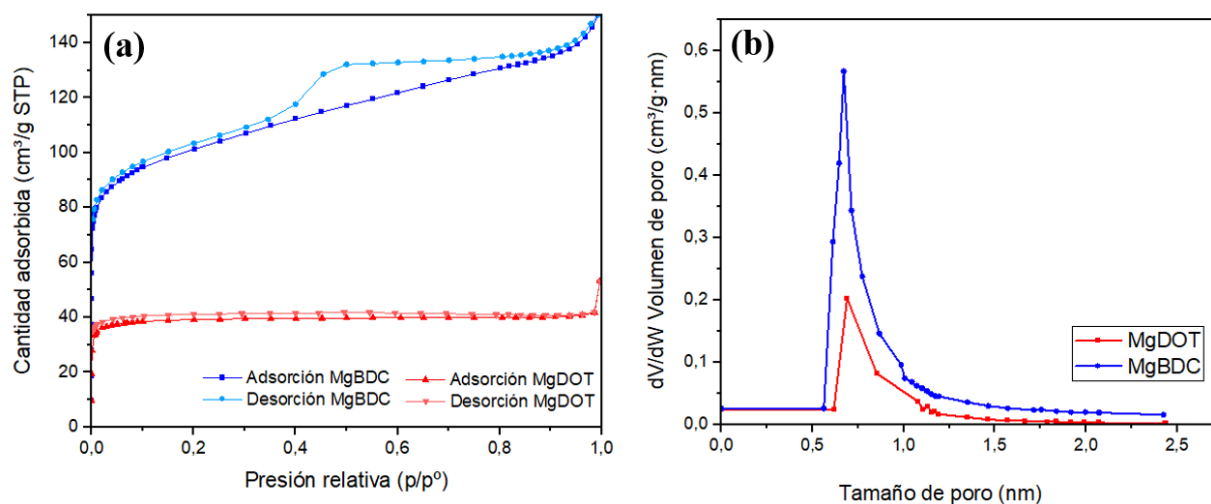
Las isothermas de adsorción/desorción con N_2 de las muestras MgBDC y MgDOT, desgasificadas a 120°C por 6 horas en vacío, se presentan en la figura 11, en ellas se observa un comportamiento característico para isothermas tipo I según la clasificación IUPAC, siendo este tipo de gráfica distintivo para materiales microporosos [75]. Adicionalmente, la muestra MgBDC presenta mesoporosidad estructural, que se manifiesta por la disminución del área superficial con respecto a un material microporoso y la presencia de un lazo de histéresis en la isoterma, el cual es característico de materiales mesoporosos.

El modelo DFT utilizado para las isothermas de adsorción de N_2 , permitió el cálculo del tamaño de poro característico para cada muestra, el cual oscila alrededor de 0.7 nm para ambos materiales. Sin embargo, en la muestra MgBDC se manifiesta una amplitud mucho mayor con

respecto al material MgDOT, reflejada en la histéresis de su isoterma, por lo cual es posible encontrar una mayor distribución de diferentes tamaños de poro en la superficie del material.

Figura 11.

(a) Isotermas de adsorción/desorción con N₂ a 77K. (b) Distribución de tamaño de poro.



La estimación del área superficial se calculó a través del método BET, donde se encontraron áreas de 150.2 m²/g y 371.9 m²/g para las muestras MgDOT y MgBDC, respectivamente. Estos valores se compararon con el área superficial del material Mg-MOF-74, el cual está reportada en 1174 m²/g [61], debido a la considerable diferencia en los valores de área superficial para las muestras sintetizadas y la reportada en literatura se realizaron diferentes mediciones de las isotermas de adsorción/desorción variando el método de desgasificación y el gas adsorbato, utilizando Argón (Ar) en algunos casos. Lo anterior se realizó para comprobar el colapso de la red organometálica debido a las condiciones de desgasificación de las muestras, en la tabla 4 se presentan estos resultados de área superficial calculados y algunos valores reportados por otros autores para el material Mg-MOF-74, encontrándose que estudios como los realizados por Zhimin et al [65]. obtuvieron menores valores de área superficial de alrededor de 18.04 m²/g,

debido a que las bajas presiones durante la desgasificación del material deshacían los enlaces entre el clúster y el ligando dentro de los materiales que sintetizaron, generando un colapso de la MOF.

Tabla 4.

Valores de área BET calculados por diferentes métodos de desgasificación y valores reportados por otros autores.

Método de desgasificación y gas adsorbato	Área BET (m²/g)	Referencia
Sin temperatura – 12 h - N ₂	MgBDC: 0.25 MgDOT: 1.43	Este proyecto
120°C – 6 h - N ₂	MgBDC: 371.87 MgDOT: 150.22	Este proyecto
250°C – 6 h - N ₂	MgBDC: 2.86 MgDOT: 2.72	Este proyecto
120°C – 6 h - Ar	MgBDC: 5.93 MgDOT: 4.26	Este proyecto
150°C – 4 h	Mg-MOF-74: 800	[71]
200°C -16 h	Mg-MOF-74: 34.03	[76]
250°C – 6h	Mg-MOF-74: 18.04	[65]
250°C – 15 h	Mg-MOF-74: 1174	[77]

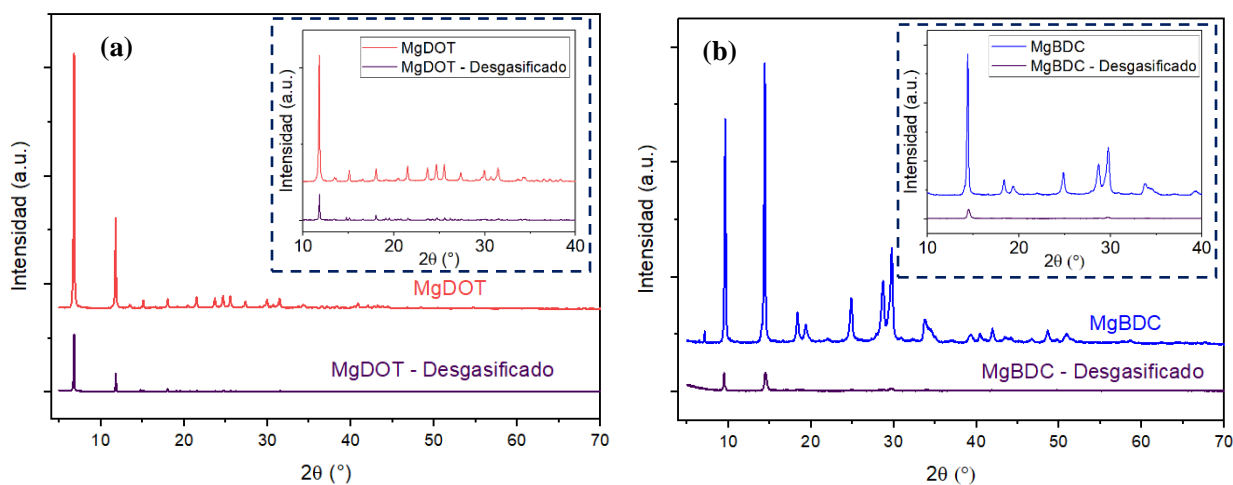
Los diferentes estudios de área superficial para este tipo de MOF de magnesio sugieren que la porosidad y la estructura de los cristales del material se ven altamente afectadas por las condiciones de síntesis y el proceso de desgasificación que se desarrolla previo a la técnica de adsorción/desorción con nitrógeno [78]. Para corroborar lo anterior se realizó la desgasificación de las muestras en condiciones de 120°C por 6 h, posteriormente, se recolectaron los sólidos y se caracterizaron a través de difracción de rayos X para observar cambios en su cristalinidad. La

figura 12 muestra los difractogramas de los materiales base antes y después de la desgasificación, exhibiendo que efectivamente se genera un colapso en la red organometálica debido a los procesos de calentamiento y baja presión a los que se somete el material durante la desgasificación, generando una drástica disminución de la cristalinidad y la presencia de una fase amorfa en las muestras.

Figura 12.

Patrones de difracción de las muestras antes y después de la desgasificación. (a) MgDOT.

(b) MgBDC.



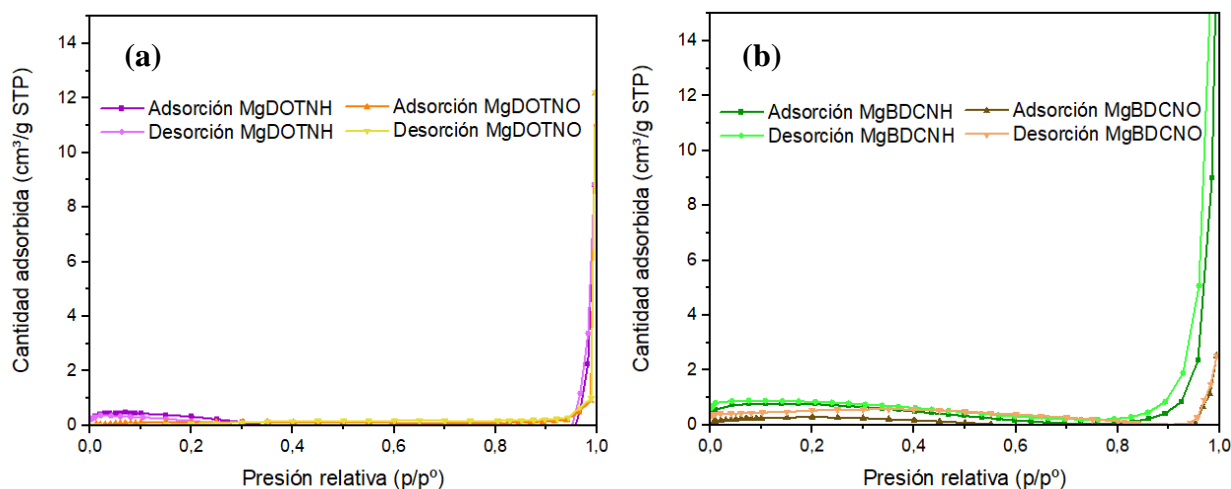
4.5.2. Análisis de propiedades texturales de las muestras funcionalizadas

El área superficial y tamaño de poro para las muestras funcionalizadas se calcularon a partir de isothermas de adsorción/desorción de N₂, estos resultados se presentan en la figura 13. Las gráficas representan curvas características para materiales sin porosidad según la notación IUPAC [79], esto evidencia que la adición de nuevos ligandos durante la síntesis de las MOFs de magnesio disminuye el área superficial y la porosidad de los materiales, comparado con las muestras MgDOT y MgBDC.

Autores como Sumida et al. encontraron que al sintetizar MOFs usando como ligando el ácido 2-aminotereftálico, la medida de área superficial variaba entre 2.5 y 63 m²/g, atribuyendo este rango de valores a los métodos de desgasificación de las muestras que podían generar una descomposición de la red y; que las moléculas de nitrógeno no lograban penetrar en los pequeños espacios de la superficie pudiendo a su vez, reaccionar con los grupos amino libres que se encontraran en la MOF, por lo cual no se lograban obtener resultados confiables de área superficial y volumen de poro para los materiales sintetizados [80].

Figura 13.

Isotermas de adsorción/desorción con N₂ a 77K. (a) Muestras sintetizadas con ácido 2,5-dihidroxitereftálico como ligando base. (b) Muestras sintetizadas con ácido tereftálico como ligando base.



Los resultados de área BET para los materiales funcionalizados se presentan en la tabla 5, en la cual se observa una disminución del área con respecto a las muestras MgDOT y MgBDC. Lo anterior, puede atribuirse a que las propiedades de los materiales sintetizados con ligandos que

contienen diferentes grupos funcionales varían según el tipo de desgasificación que se utilice para su activación [81]. Autores como Yang et al [82], tuvieron una disminución del 95% del valor de área superficial al sintetizar MOFs de magnesio funcionalizadas con grupos funcionales nitrogenados comparados con el área del material sin funcionalización, este comportamiento lo atribuyeron a la destrucción de la red cristalina debido a la desgasificación de los materiales.

Tabla 5.

Valores de área BET y tamaño de poro calculados para los materiales funcionalizados.

Muestra	Área BET (m²/g)	Tamaño de poro (nm)
MgDOTNH	2.11	1.2
MgDOTNO	1.06	1.1
MgBDCNH	2.99	1.2
MgBDCNO	1.35	1.6

4.6. Resonancia Magnética Nuclear de Protones (HRMN)

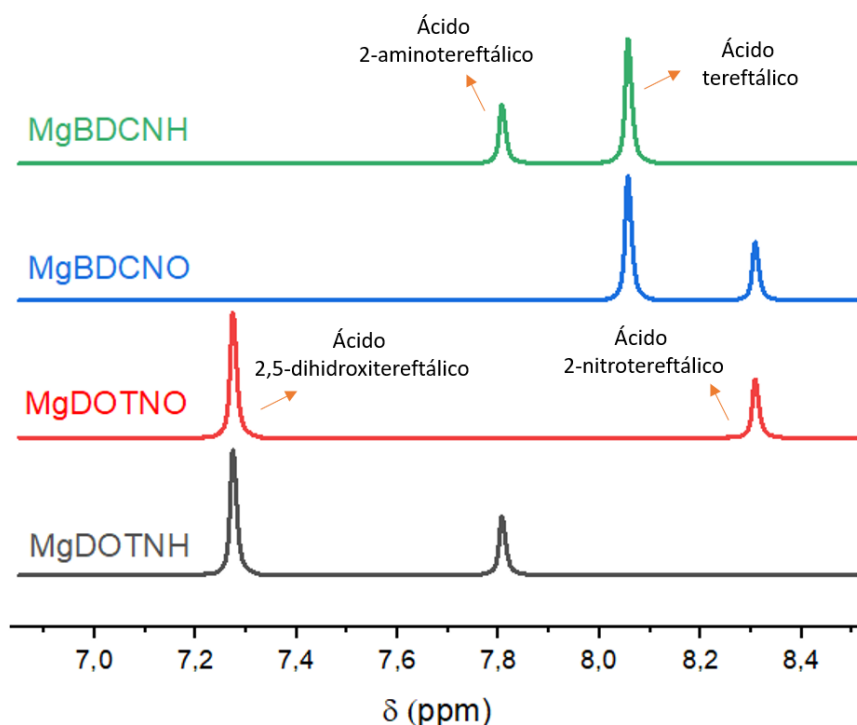
Las muestras funcionalizadas se digitaron y caracterizaron usando la técnica de resonancia magnética nuclear de protones con el objetivo de determinar la relación molar experimental del ligando base respecto al ligando funcionalizado agregado durante la síntesis. El cálculo de esta relación se determinó teniendo en cuenta la integral de los picos característicos para cada ligando en el espectro RMN de cada muestra, los cuales se presentan en la figura 14.

A partir de los espectros se logró identificar los picos característicos de los ligandos base, ubicados en los desplazamientos 7.28 y 8.05 ppm [83] para el ácido 2,5-dihidroxitereftálico y el ácido tereftálico, respectivamente. Adicionalmente, aparecen los desplazamientos de los ligandos

funcionalizados en 7.8 ppm para el ácido 2-aminotereftálico [84] y en 8.3 para el ácido 2-nitrotereftálico [85].

Figura 14.

Espectros RMN de protones de las muestras funcionalizadas.



Las relaciones molares experimentales y teóricas se exhiben en la tabla 6, en ella se observa que el porcentaje molar del ligando modificado es menor respecto a la que se estableció para la síntesis de los materiales. Sin embargo, la cantidad de ligando funcionalizado que se pierde es muy poca (menor al 10%), por lo cual, se establece que los grupos funcionales si se encuentran incluidos en la red de las muestras sintetizadas.

Tabla 6.

Relaciones molares de las muestras funcionalizadas entre el ligando base:ligando funcionalizado calculadas a partir de los espectros RMN de protones comparadas con las relaciones experimentales.

Muestra	% Molar ligando modificado (cálculo RMN)	% Molar ligando modificado (Síntesis)
MgDOTNH	42.6	50
MgDOTNO	45.8	50
MgBDCNH	43.5	50
MgBDCNO	39.1	50

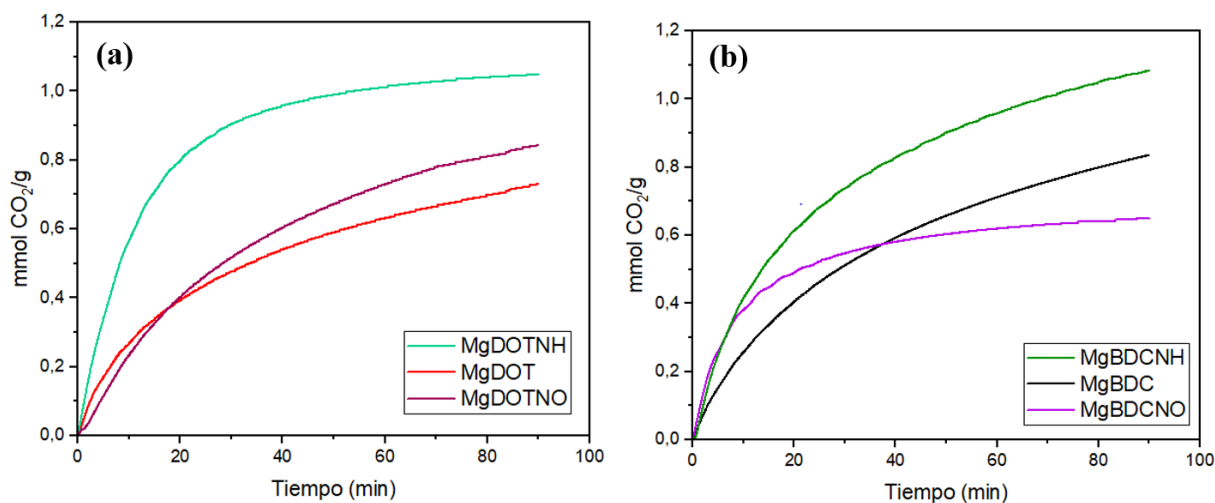
5. Análisis de adsorción de dióxido de carbono

5.1. Análisis termogravimétrico para la captura de CO₂

Se evaluó la cantidad de dióxido de carbono adsorbida por los materiales en condiciones de 1 bar y 30°C de temperatura, usando un equipo termogravimétrico donde las muestras sintetizadas actuaban como una columna adsorbente en la cual se permitía el paso de un flujo de gas durante 90 minutos. Este tiempo se seleccionó debido a que después de este periodo los materiales no adsorbían mayores cantidades de CO₂. La figura 15 presenta las milimoles de gas adsorbido por las muestras en el tiempo determinado.

Figura 15.

Cantidad de dióxido de carbono adsorbida (a) Muestras con ácido 2,5-dihidroxitereftálico como ligando base. (b) Muestras con ácido tereftálico como ligando base.

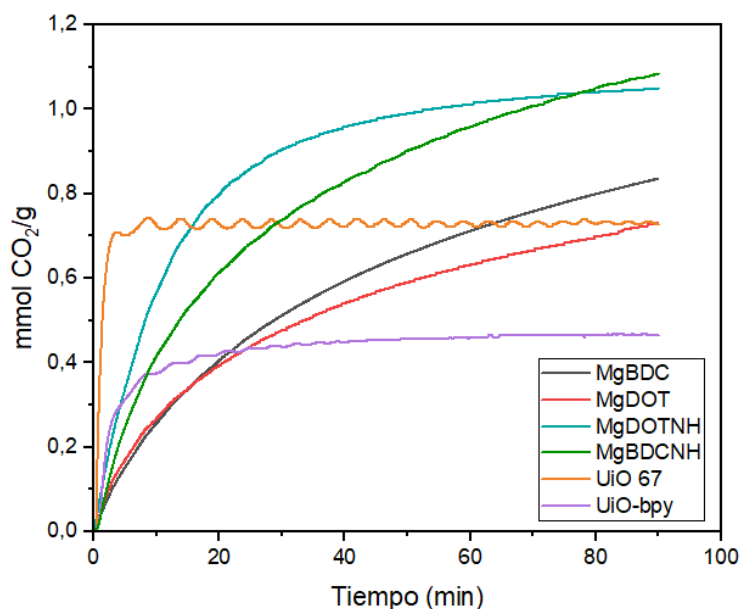


Las muestras MgDOT y MgBDC sin funcionalizar exhiben cantidades de CO₂ adsorbidas de 0.72 mmol/g y 0.84 mmol/g, respectivamente. Mientras que las muestras funcionalizadas con ácido 2-nitrotereftálico presentaron en el caso de MgDOTNO un aumento del 13% en los niveles de adsorción con respecto a la muestra MgDOT y, en la muestra MgBDCNO, ocurrió una disminución del 22% comparado con la MOF base MgBDC. Por otro lado, El ácido 2-aminotereftálico funcionalizado en las muestras MgDOTNH y MgBDCNH, aumentó los niveles de adsorción de los materiales en un 30% y 23%, con respecto a las MOFs MgDOT y MgBDC respectivamente. Este aumento en la capacidad de adsorción, evidencia que la presencia del grupo amino o hidroxilo en la red de la MOF puede producir un aumento en la adsorción, debido a una mayor interacción con el dióxido de carbono y el grupo amino o grupo hidroxilo presentes en el ligando [80].

La capacidad de adsorción de las muestras base sintetizadas junto con las muestras funcionalizadas con ácido 2-aminotereftálico se comparó con la MOF de zirconio UiO-67 y la MOF de zirconio funcionalizada con un complejo de bipyridina UiO-bpy sintetizados por Bravo et al. [86], los cuales se consideran materiales microporosos con un área BET de 2432 y 2381.1 m²/g, respectivamente. Los resultados de adsorción se presentan en la figura 16, donde se observa que la MOF UiO-67 logra niveles de adsorción similares a los materiales base MgDOT y MgBDC, mientras que la muestra UiO-bpy disminuye su capacidad de adsorción en un 42% comparado con las muestras base. Finalmente, se observa que las muestras de magnesio funcionalizadas con el grupo amino (MgDOTNH y MgBDCNH) logran aumentar la capacidad de adsorción alrededor de un 30% más que la muestra UiO-67 de alta porosidad, por lo cual la funcionalización de las MOFs de magnesio con el grupo amino permite mayor afinidad con la molécula de CO₂, aumentando los niveles de adsorción.

Figura 16.

Cantidad de dióxido de carbono adsorbido.

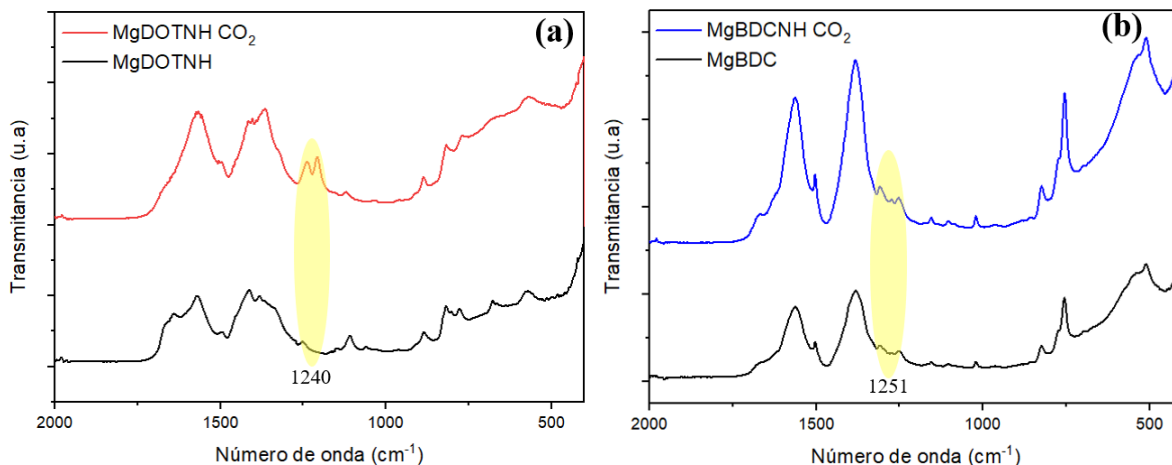


5.2. Identificación de grupos funcionales

La identificación de la presencia de nuevos grupos funcionales durante la adsorción de gas se realizó para identificar si reaccionarían los grupos amino de las muestras MgDOTNH y MgBDCNH con los átomos de carbono del CO₂ para favorecer un proceso de quimisorción. En la figura 17 se presentan los espectros infrarrojos antes y después de la captura del gas.

Figura 17.

Espectros infrarrojos de las muestras funcionalizadas con ácido 2-aminotereftálico antes y después de la adsorción de CO₂. (a) MgDOTNH, (b) MgBDCNH.



La aparición de una nueva banda alrededor de 1250 cm⁻¹ en el espectro es un indicador de la presencia de los enlaces C-N en los materiales luego de ser sometidos al proceso de adsorción [87]. La literatura menciona que la quimisorción de dióxido de carbono es posible cuando un sólido poroso se enlaza con aminas, como lo describen autores como Kang et al [88], quienes encontraron que durante la adsorción, los átomos de carbono se enlazaron con los átomos de nitrógeno del compuesto N,N-dimetiletilendiamina, usado como ligando, dando lugar a la formación de cadenas de carbamato de amonio.

6. Conclusiones

En la primera parte del proyecto se sintetizaron dos materiales base usando protocolos reportados por otros autores para las MOFs de magnesio, consiguiéndose una muestra derivada del ligando ácido tereftálico y otra derivada del ácido 2,5-dihidroxitereftálico. Los análisis de espectroscopia infrarroja mostraron que las muestras presentaban dentro de su estructura enlaces característicos de una MOF de magnesio, resaltando las interacciones Mg-O entre el clúster y los átomos de oxígeno del ligando. Adicionalmente, las propiedades térmicas de los materiales presentaron una degradación de las muestras alrededor de 550°C, por lo cual se considera una estructura térmicamente similar a las MOFs de magnesio reportadas. Finalmente, los análisis de difracción de rayos X confirman la cristalinidad de las muestras base, evidenciándose que la ruta de síntesis de los materiales MgDOT y MgBDC permitió obtener una MOF con propiedades térmicas y estructurales propias de una MOF de magnesio.

La funcionalización de ligandos realizada en la segunda parte del proyecto permitió obtener 4 tipos de materiales derivados del ácido 2-aminotereftálico y el ácido 2-nitrotereftálico. El estudio de sus propiedades espectroscópicas (IR y RMN) indicó que las muestras contienen dentro de su estructura los grupos polares agregados. Adicionalmente, el análisis de sus propiedades térmicas muestra un ligero aumento de estabilidad hasta los 600°C, comparado con las muestras sin funcionalizar MgBDC y MgDOT.

Los análisis de difracción de rayos X permitieron calcular los porcentajes de cristalinidad, siendo estos considerablemente bajos para las muestras MgDOTNO y MgBDCNO comparados con las muestras derivadas del ligando funcionalizado con el grupo amino (MgDOTNH y MgBDCNH). Lo anterior puede ser explicado por la aglomeración de cristales durante la síntesis

de los materiales como se evidenció en las imágenes obtenidas de la técnica de microscopía electrónica de barrido, dando como resultados tamaños de partícula mayores a 100 μm y poca porosidad, siendo estos valores aproximadamente 66% mayores a los tamaños de partícula de las muestras MgDOTNH y MgBDCNH, que presentan tamaños similares a las muestras sin funcionalizar, reduciendo la cristalinidad de los materiales.

El estudio de adsorción de dióxido de carbono en las muestras sintetizadas mostró bajos niveles de adsorción para los materiales funcionalizados con ácido 2-nitrotereftálico, esto puede deberse a la poca cristalinidad de las muestras, junto con el alto grado de aglomeración de partículas como se evidencia, haciendo que los sólidos pierdan capacidad de adsorción para el CO_2 . Finalmente, los materiales funcionalizados con el ligando ácido 2-aminotereftálico presentaron los mayores niveles de adsorción de dióxido de carbono, siendo estos mayores en un 30% para la muestra MgDOTNH y 23% para MgBDCNH comparadas con las muestras sin funcionalizar. Lo anterior se debe a que, estos sólidos presentan grupos amino dentro de su estructura, los cuales no afectaron sus propiedades cristalinas y a su vez, favorecieron las interacciones con el CO_2 permitiendo un aumento en la adsorción de gas a través de un proceso de quimisorción.

7. Recomendaciones

Debido a la disminución de porosidad de los materiales funcionalizados, se recomienda realizar un método de síntesis donde los nuevos ligandos se adhieran a la estructura de la MOF a través de un tratamiento post-sintético para luego realizar nuevas pruebas de adsorción/desorción con N_2 y evaluar el área BET de los materiales.

Se sugiere hacer un estudio variando las relaciones molares entre el ligando funcionalizado ácido 2-aminotereftálico y los ligandos base, para evaluar la capacidad de adsorción de los materiales y si el aumento o disminución de los grupos amino en la estructura tiene incidencia en estos niveles de adsorción. Adicionalmente, se recomienda realizar estudios de selectividad para mezclas de gases N_2/CO_2 en los materiales base y los funcionalizados con grupos amino, para determinar la afinidad de las moléculas de CO_2 con la superficie de las muestras porosas.

Referencias Bibliográficas

- [1] M. J. C. Acosta, R. M. L., M. A. M. C., and M. F. F. M., “Cuantificación de gases de efecto invernadero en la Sede de Occidente de la Universidad de Costa Rica,” *Posgrado y Soc. Rev. Electrónica del Sist. Estud. Posgrado*, vol. 15, no. 1 SE-Artículos, Jun. 2017, doi: 10.22458/rpys.v15i1.1827.
- [2] V. Saynes Santillán, J. D. Etchevers Barra, F. Paz Pellat, and L. O. Alvarado Cárdenas, “Emisiones de gases de efecto invernadero en sistemas agrícolas de México ,” *Terra Latinoamericana* , vol. 34. scielomx , pp. 83–96, 2016.
- [3] Y. Castillo, M. Castrillón Gutiérrez, M. Vanegas-Chamorro, G. Valencia, and E. Villicaña, “Rol de las Fuentes No Convencionales de Energía en el sector eléctrico colombiano ,” *Prospectiva* , vol. 13. scieloco , pp. 39–51, 2015.
- [4] L. G. Murillo, M. Florián Buitrago, G. Pabón Restrepo, P. A. Pérez Álvarez, M. Rojas Laserna, and R. Suárez Castaño, “Política Nacional de Cambio Climático: documento para tomadores de decisiones,” Bogotá, 207AD. [Online]. Available: <https://1library.co/document/dy44k60y-politica-nacional-de-cambio-climatico.html>.
- [5] E. Santos, “Separación de dióxido de carbono utilizando membranas soportadas con líquidos iónicos/ Carbon dioxide separation by means of supported ionic liquid membranes,” 2014.
- [6] S.-N. Kim, J. Kim, H.-Y. Kim, H.-Y. Cho, and W.-S. Ahn, “Adsorption/catalytic properties of MIL-125 and NH₂-MIL-125,” *Catal. today*, vol. 204, pp. 85–93, 2013.
- [7] P. Kumar, B. Anand, Y. F. Tsang, K.-H. Kim, S. Khullar, and B. Wang, “Regeneration, degradation, and toxicity effect of MOFs: Opportunities and challenges,” *Environ. Res.*, vol.

- 176, p. 108488, 2019, doi: <https://doi.org/10.1016/j.envres.2019.05.019>.
- [8] L. Chen, H. Chen, and Y. Li, “One-pot synthesis of Pd@ MOF composites without the addition of stabilizing agents,” *Chem. Commun.*, vol. 50, no. 94, pp. 14752–14755, 2014.
- [9] M. Ding, R. W. Flaig, H.-L. Jiang, and O. M. Yaghi, “Carbon capture and conversion using metal–organic frameworks and MOF-based materials,” *Chem. Soc. Rev.*, vol. 48, no. 10, pp. 2783–2828, 2019.
- [10] Y. Lin, C. Kong, and L. Chen, “Amine-functionalized metal–organic frameworks: structure, synthesis and applications,” *RSC Adv.*, vol. 6, no. 39, pp. 32598–32614, 2016.
- [11] R. Vismara *et al.*, “Amino-decorated bis(pyrazolate) metal–organic frameworks for carbon dioxide capture and green conversion into cyclic carbonates,” *Inorg. Chem. Front.*, vol. 6, no. 2, pp. 533–545, 2019, doi: 10.1039/C8QI00997J.
- [12] L. S. Barboza, R. E. P. Pineda, and C. V. Stanescu, “Eficiencia de países desarrollados en el control del uso de combustibles fósiles para generar energía,” *Rev. Científica Ecociencia*, vol. 4, no. 2, pp. 58–71, 2017.
- [13] P. Zhou and M. Wang, “Carbon dioxide emissions allocation: A review,” *Ecol. Econ.*, vol. 125, pp. 47–59, 2016.
- [14] Á. R. B. Cruz, M. A. M. Salazar, and C. M. W. Rodríguez, “Análisis inter-temporal de la contaminación por gases de efecto invernadero,” *Digit. CIENCIA@ UAQRO*, vol. 12, no. 1, pp. 60–68, 2019.
- [15] J. A. Berruezo and J. D. Jiménez, “Situación del Convenio Marco de Naciones Unidas sobre el cambio climático. Resumen de las Cumbres de Paris, COP21 y de Marrakech, COP22,” *Rev. Salud Ambient.*, vol. 17, no. 1, pp. 34–39, 2017.

- [16] W. L. Theo, J. S. Lim, H. Hashim, A. A. Mustaffa, and W. S. Ho, “Review of pre-combustion capture and ionic liquid in carbon capture and storage,” *Appl. Energy*, vol. 183, pp. 1633–1663, 2016.
- [17] Y. P. Betancur Guerrero, “Efecto de la presencia de biomasa sobre la conversión termoquímica de carbón durante procesos oxi-combustión,” 2017.
- [18] M. Wang, A. Lawal, P. Stephenson, J. Sidders, and C. Ramshaw, “Post-combustion CO₂ capture with chemical absorption: A state-of-the-art review,” *Chem. Eng. Res. Des.*, vol. 89, no. 9, pp. 1609–1624, 2011, doi: <https://doi.org/10.1016/j.cherd.2010.11.005>.
- [19] E. Ruiz, M. Maroño, and J. Sánchez-Hervás, “Estudio de adsorbentes para la captura de CO₂ en postcombustión. Contribución del CIEMAT al módulo 4 del Proyecto CENIT CO₂,” 2014.
- [20] G. Pettone, A. J. Soria, S. F. Mussati, and P. L. Mores, “Modelado y Optimización de una Columna de Absorción Reactiva de CO₂ con Refrigeración Intermedia,” *Rev. Tecnol. y Cienc.*, no. 30, pp. 123–132, 2017.
- [21] A. Samanta, A. Zhao, G. K. H. Shimizu, P. Sarkar, and R. Gupta, “Post-combustion CO₂ capture using solid sorbents: a review,” *Ind. Eng. Chem. Res.*, vol. 51, no. 4, pp. 1438–1463, 2012.
- [22] Y. Belmabkhout, V. Guillerm, and M. Eddaoudi, “Low concentration CO₂ capture using physical adsorbents: Are metal–organic frameworks becoming the new benchmark materials?,” *Chem. Eng. J.*, vol. 296, pp. 386–397, 2016.
- [23] S. R. Caskey, A. G. Wong-Foy, and A. J. Matzger, “Dramatic Tuning of Carbon Dioxide Uptake via Metal Substitution in a Coordination Polymer with Cylindrical Pores,” *J. Am.*

- Chem. Soc.*, vol. 130, no. 33, pp. 10870–10871, Aug. 2008, doi: 10.1021/ja8036096.
- [24] J. M. Simmons, H. Wu, W. Zhou, and T. Yildirim, “Carbon capture in metal–organic frameworks—a comparative study,” *Energy Environ. Sci.*, vol. 4, no. 6, pp. 2177–2185, 2011.
- [25] D. Liu, D. Zou, H. Zhu, and J. Zhang, “Mesoporous metal–organic frameworks: synthetic strategies and emerging applications,” *Small*, vol. 14, no. 37, p. 1801454, 2018.
- [26] X. Chen and Q. Zhang, “Recent advances in mesoporous metal-organic frameworks,” *Particuology*, vol. 45, pp. 20–34, 2019, doi: <https://doi.org/10.1016/j.partic.2018.09.007>.
- [27] 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, doi: 10.1039/C1CC12479J.
- [28] 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, doi: 10.1021/jacs.6b09113.
- [29] 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, pp. 208–218, 2016, doi: <https://doi.org/10.1016/j.ijpharm.2016.05.048>.
- [30] 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, doi: <https://doi.org/10.1016/j.ccr.2018.10.003>.

- [31] T. Xiao and D. Liu, "The most advanced synthesis and a wide range of applications of MOF-74 and its derivatives," *Microporous Mesoporous Mater.*, vol. 283, pp. 88–103, 2019.
- [32] S. Majumdar *et al.*, "Mg-MOF-74/Polyvinyl acetate (PVAc) mixed matrix membranes for CO₂ separation," *Sep. Purif. Technol.*, vol. 238, p. 116411, 2020.
- [33] J. H. Choe, H. Kim, and C. S. Hong, "MOF-74 type variants for CO₂ capture," *Mater. Chem. Front.*, vol. 5, no. 14, pp. 5172–5185, 2021.
- [34] D. Britt, H. Furukawa, B. Wang, T. G. Glover, and O. M. Yaghi, "Highly efficient separation of carbon dioxide by a metal-organic framework replete with open metal sites," *Proc. Natl. Acad. Sci.*, vol. 106, no. 49, pp. 20637–20640, 2009.
- [35] W. S. Drisdell *et al.*, "Probing Adsorption Interactions in Metal–Organic Frameworks using X-ray Spectroscopy," *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 135, no. 48, pp. 18183–18190, Dec. 2013, doi: 10.1021/ja408972f.
- [36] X.-J. Hou, P. He, H. Li, and X. Wang, "Understanding the Adsorption Mechanism of C₂H₂, CO₂, and CH₄ in Isostructural Metal–Organic Frameworks with Coordinatively Unsaturated Metal Sites," *J. Phys. Chem. C*, vol. 117, no. 6, pp. 2824–2834, Feb. 2013, doi: 10.1021/jp310517r.
- [37] Y. Liu, J. Hu, X. Ma, J. Liu, and Y. S. Lin, "Mechanism of CO₂ adsorption on Mg/DOBDC with elevated CO₂ loading," *Fuel*, vol. 181, pp. 340–346, 2016.
- [38] H. Chun, D. N. Dybtsev, H. Kim, and K. Kim, "Synthesis, X-ray crystal structures, and gas sorption properties of pillared square grid nets based on paddle-wheel motifs: Implications for hydrogen storage in porous materials," *Chem. Eur. J.*, vol. 11, no. 12, pp. 3521–3529, 2005.

- [39] D. Mateo, A. Santiago-Portillo, J. Albero, S. Navalón, M. Alvaro, and H. García, “Long-Term Photostability in Terephthalate Metal–Organic Frameworks,” *Angew. Chemie*, vol. 131, no. 49, pp. 18007–18012, 2019.
- [40] D. Banerjee and J. B. Parise, “Recent advances in s-block metal carboxylate networks,” *Cryst. Growth Des.*, vol. 11, no. 10, pp. 4704–4720, 2011.
- [41] C. Song, Y. Ling, L. Jin, M. Zhang, D.-L. Chen, and Y. He, “CO₂ adsorption of three isostructural metal–organic frameworks depending on the incorporated highly polarized heterocyclic moieties,” *Dalt. Trans.*, vol. 45, no. 1, pp. 190–197, 2016.
- [42] F. Song, Y. Zhao, and Q. Zhong, “Adsorption of carbon dioxide on amine-modified TiO₂ nanotubes,” *J. Environ. Sci.*, vol. 25, no. 3, pp. 554–560, 2013.
- [43] J. S. Albero, A. Silvestre-Albero, M. E. Casco, and F. R. Reinoso, “Retos actuales para la captura y almacenamiento de CO₂,” in *Anales de la Real Sociedad Española de Química*, 2014, no. 1, pp. 30–34.
- [44] B. Arstad, H. Fjellvåg, K. O. Kongshaug, O. Swang, and R. Blom, “Amine functionalised metal organic frameworks (MOFs) as adsorbents for carbon dioxide,” *Adsorption*, vol. 14, no. 6, pp. 755–762, 2008.
- [45] J. F. Kurisingal, Y. Rachuri, Y. Gu, Y. Choe, and D.-W. Park, “Multi-variate metal organic framework as efficient catalyst for the cycloaddition of CO₂ and epoxides in a gas-liquid-solid reactor,” *Chem. Eng. J.*, vol. 386, p. 121700, 2020.
- [46] C. Palomino Cabello, “Estudio espectroscópico y termodinámico de la adsorción de gases en redes metalo-orgánicas,” 2014.
- [47] J. P. S. Mowat *et al.*, “Structural chemistry, monoclinic-to-orthorhombic phase transition,

- and CO₂ adsorption behavior of the small pore scandium terephthalate, Sc₂(O₂CC₆H₄CO₂)₃, and its nitro- and amino-functionalized derivatives,” *Inorg. Chem.*, vol. 50, no. 21, pp. 10844–10858, 2011.
- [48] A. Torrisi, C. Mellot-Draznieks, and R. G. Bell, “Impact of ligands on CO₂ adsorption in metal-organic frameworks: First principles study of the interaction of CO₂ with functionalized benzenes. II. Effect of polar and acidic substituents,” *J. Chem. Phys.*, vol. 132, no. 4, p. 44705, 2010.
- [49] Z. H. Rada *et al.*, “Effects of -NO₂ and -NH₂ functional groups in mixed-linker Zr-based MOFs on gas adsorption of CO₂ and CH₄,” *Prog. Nat. Sci. Mater. Int.*, vol. 28, no. 2, pp. 160–167, 2018, doi: <https://doi.org/10.1016/j.pnsc.2018.01.016>.
- [50] F. Zhou, J. Zhou, X. Gao, C. Kong, and L. Chen, “Facile synthesis of MOFs with uncoordinated carboxyl groups for selective CO₂ capture via postsynthetic covalent modification,” *RSC Adv.*, vol. 7, no. 7, pp. 3713–3719, 2017.
- [51] A. C. Wibowo, M. D. Smith, and H.-C. zur Loye, “New 3D bismuth-oxo coordination polymers containing terephthalate-based ligands: observation of Bi₂O₂-layer and Bi₄O₃-chain motifs,” *CrystEngComm*, vol. 13, no. 2, pp. 426–429, 2011.
- [52] Z. Ni and R. I. Masel, “Rapid production of metal-organic frameworks via microwave-assisted solvothermal synthesis,” *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 128, no. 38, pp. 12394–12395, 2006.
- [53] U. Mueller, M. Schubert, F. Teich, H. Puetter, K. Schierle-Arndt, and J. Pastre, “Metal-organic frameworks—prospective industrial applications,” *J. Mater. Chem.*, vol. 16, no. 7, pp. 626–636, 2006.

- [54] J. H. Bang and K. S. Suslick, "Applications of ultrasound to the synthesis of nanostructured materials," *Adv. Mater.*, vol. 22, no. 10, pp. 1039–1059, 2010.
- [55] M. Safaei, M. M. Foroughi, N. Ebrahimpour, S. Jahani, A. Omid, and M. Khatami, "A review on metal-organic frameworks: Synthesis and applications," *TrAC Trends Anal. Chem.*, vol. 118, pp. 401–425, 2019.
- [56] X. Shi, G. Zhu, S. Qiu, K. Huang, J. Yu, and R. Xu, "Zn₂ [(S)-O₃PCH₂NHC₄H₇CO₂] 2: a homochiral 3d zinc phosphonate with helical channels," *Angew. Chemie*, vol. 116, no. 47, pp. 6644–6647, 2004.
- [57] Y.-R. Lee, J. Kim, and W.-S. Ahn, "Synthesis of metal-organic frameworks: A mini review," *Korean J. Chem. Eng.*, vol. 30, no. 9, pp. 1667–1680, 2013.
- [58] J. Campbell and B. Tokay, "Controlling the size and shape of Mg-MOF-74 crystals to optimise film synthesis on alumina substrates," *Microporous Mesoporous Mater.*, vol. 251, pp. 190–199, 2017.
- [59] N. Al Amery, H. R. Abid, S. Al-Saadi, S. Wang, and S. Liu, "Facile directions for synthesis, modification and activation of MOFs," *Mater. Today Chem.*, vol. 17, p. 100343, 2020.
- [60] R. P. Davies, R. J. Less, P. D. Lickiss, and A. J. P. White, "Framework materials assembled from magnesium carboxylate building units," *Dalt. Trans.*, no. 24, pp. 2528–2535, 2007.
- [61] Z. Bao, L. Yu, Q. Ren, X. Lu, and S. Deng, "Adsorption of CO₂ and CH₄ on a magnesium-based metal organic framework," *J. Colloid Interface Sci.*, vol. 353, no. 2, pp. 549–556, 2011.
- [62] H. Fei and S. M. Cohen, "A robust, catalytic metal-organic framework with open 2, 2'-bipyridine sites," *Chem. Commun.*, vol. 50, no. 37, pp. 4810–4812, 2014.

- [63] F. R. Callejas, “Tablas de Espectroscopía Infrarroja,” *Dep. Física y Química, UNAM (Universidad Nac. Autónoma México) Mex. City, Mex.*, 2000.
- [64] A. Wang, Y. Zhou, Z. Wang, M. Chen, L. Sun, and X. Liu, “Titanium incorporated with UiO-66(Zr)-type Metal–Organic Framework (MOF) for photocatalytic application,” *RSC Adv.*, vol. 6, no. 5, pp. 3671–3679, 2016, doi: 10.1039/C5RA24135A.
- [65] Z. Lv *et al.*, “Enhanced removal of uranium (VI) from aqueous solution by a novel Mg-MOF-74-derived porous MgO/carbon adsorbent,” *J. Colloid Interface Sci.*, vol. 537, pp. A1–A10, 2019.
- [66] M. Diaz-Garcia, A. Mayoral, I. Diaz, and M. Sanchez-Sanchez, “Nanoscaled M-MOF-74 materials prepared at room temperature,” *Cryst. Growth Des.*, vol. 14, no. 5, pp. 2479–2487, 2014.
- [67] Z. Qiao, N. Wang, J. Jiang, and J. Zhou, “Design of amine-functionalized metal–organic frameworks for CO₂ separation: the more amine, the better?,” *Chem. Commun.*, vol. 52, no. 5, pp. 974–977, 2016.
- [68] N. A. Alenazi, M. A. Hussein, K. A. Alamry, and A. M. Asiri, “Nanocomposite-based aminated polyethersulfone and carboxylate activated carbon for environmental application. A real sample analysis,” *C*, vol. 4, no. 2, p. 30, 2018.
- [69] 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.
- [70] I. Luz, A. Loiudice, D. T. Sun, W. L. Queen, and R. Buonsanti, “Understanding the

- formation mechanism of metal nanocrystal@ MOF-74 hybrids,” *Chem. Mater.*, vol. 28, no. 11, pp. 3839–3849, 2016.
- [71] X. Su, L. Bromberg, V. Martis, F. Simeon, A. Huq, and T. A. Hatton, “Postsynthetic functionalization of Mg-MOF-74 with tetraethylenepentamine: structural characterization and enhanced CO₂ adsorption,” *ACS Appl. Mater. Interfaces*, vol. 9, no. 12, pp. 11299–11306, 2017.
- [72] J. D. Howe, C. R. Morelock, Y. Jiao, K. W. Chapman, K. S. Walton, and D. S. Sholl, “Understanding structure, metal distribution, and water adsorption in mixed-metal MOF-74,” *J. Phys. Chem. C*, vol. 121, no. 1, pp. 627–635, 2017.
- [73] L. Wang, X. Wen, J. Li, P. Zeng, Y. Song, and H. Yu, “Roles of defects and linker exchange in phosphate adsorption on UiO-66 type metal organic frameworks: Influence of phosphate concentration,” *Chem. Eng. J.*, vol. 405, p. 126681, 2021, doi: <https://doi.org/10.1016/j.cej.2020.126681>.
- [74] J. Hu, Y. Chen, H. Zhang, and Z. Chen, “Controlled syntheses of Mg-MOF-74 nanorods for drug delivery,” *J. Solid State Chem.*, vol. 294, p. 121853, 2021.
- [75] M. Thommes *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, 2015, doi: 10.1515/pac-2014-1117.
- [76] S. E. Henkelis, P. T. Judge, S. E. Hayes, and T. M. Nenoff, “Preferential SO_x adsorption in Mg-MOF-74 from a humid acid gas stream,” *ACS Appl. Mater. Interfaces*, vol. 13, no. 6, pp. 7278–7284, 2021.
- [77] Z. Bao *et al.*, “Adsorption of ethane, ethylene, propane, and propylene on a magnesium-

- based metal–organic framework,” *Langmuir*, vol. 27, no. 22, pp. 13554–13562, 2011.
- [78] B. L. Suh, T. Hyun, D.-Y. Koh, and J. Kim, “Rational Tuning of Ultramicropore Dimensions in MOF-74 for Size-Selective Separation of Light Hydrocarbons,” *Chem. Mater.*, vol. 33, no. 19, pp. 7686–7692, 2021.
- [79] M. Muttakin, S. Mitra, K. Thu, K. Ito, and B. B. Saha, “Theoretical framework to evaluate minimum desorption temperature for IUPAC classified adsorption isotherms,” *Int. J. Heat Mass Transf.*, vol. 122, pp. 795–805, 2018.
- [80] K. Sumida *et al.*, “Carbon dioxide capture in metal–organic frameworks,” *Chem. Rev.*, vol. 112, no. 2, pp. 724–781, 2012.
- [81] J. Liu *et al.*, “Experimental and Theoretical Studies of Gas Adsorption in Cu₃(BTC)₂: An Effective Activation Procedure,” *J. Phys. Chem. C*, vol. 111, no. 26, pp. 9305–9313, Jul. 2007, doi: 10.1021/jp071449i.
- [82] Y. Yang *et al.*, “Synthesis and characterization of three amino-functionalized metal–organic frameworks based on the 2-aminoterephthalic ligand,” *Dalt. Trans.*, vol. 44, no. 17, pp. 8190–8197, 2015, doi: 10.1039/C4DT03927K.
- [83] J. He, F. Xu, Y. Tian, C. Li, and X. Hou, “Atmospheric low-temperature plasma for direct post-synthetic modification of UiO-66,” *Chem. Commun.*, vol. 56, no. 43, pp. 5803–5806, 2020.
- [84] M. Krüger, M. Albat, A. K. Inge, and N. Stock, “Investigation of the effect of polar functional groups on the crystal structures of indium MOFs,” *CrystEngComm*, vol. 19, no. 31, pp. 4622–4628, 2017.
- [85] S. S. Iremonger, R. Vaidhyanathan, R. K. Mah, and G. K. H. Shimizu, “Zn₇O₂ (RCOO)₁₀

- Clusters and Nitro Aromatic Linkers in a Porous Metal–Organic Framework,” *Inorg. Chem.*, vol. 52, no. 8, pp. 4124–4126, 2013.
- [86] C. A. Bravo-Sanabria, L. C. Solano-Delgado, R. Ospina-Ospina, F. Martínez-Ortega, and G. E. Ramírez-Caballero, “Incorporation of a dioxo-molybdenum (VI) complex into a titanium-functionalized Zr(IV)-Based metal-organic framework,” *Microporous Mesoporous Mater.*, vol. 305, p. 110359, 2020, doi: <https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2020.110359>.
- [87] J. Gascon, U. Aktay, M. D. Hernandez-Alonso, G. P. M. van Klink, and F. Kapteijn, “Amino-based metal-organic frameworks as stable, highly active basic catalysts,” *J. Catal.*, vol. 261, no. 1, pp. 75–87, 2009.
- [88] M. Kang, D. W. Kang, and C. S. Hong, “Post-synthetic diamine-functionalization of MOF-74 type frameworks for effective carbon dioxide separation,” *Dalt. Trans.*, vol. 48, no. 7, pp. 2263–2270, 2019.
- [89] A. M. Varghese and G. N. Karanikolos, “CO₂ capture adsorbents functionalized by amine – bearing polymers: A review,” *Int. J. Greenh. Gas Control*, vol. 96, p. 103005, 2020, doi: <https://doi.org/10.1016/j.ijggc.2020.103005>.
- [90] C. A. BRAVO SANABRIA, “SINTESIS Y CARACTERIZACION DE REDES ORGANO-METALICAS DE TITANIO FUNCIONALIZADAS CON UN COMPLEJO DE DIOXO-MOLIBDENO (VI) [recurso electronico],” Tesis (Magister en Ingenieria Quimica) - UIS. Escuela de Ingenieria Quimica, 2019, Bucaramanga, 2019.

Apéndices

Apéndice A. Cálculos de adsorción de CO₂

El equipo de termogravimetría entrega resultados de tiempo y peso ganado por el material a medida que avanza la adsorción de dióxido de carbono, estos resultados se convierten en mmol de CO₂ por gramo de material sólido sintetizado, usando la siguiente ecuación A.1 [89]:

Ecuación A.1.

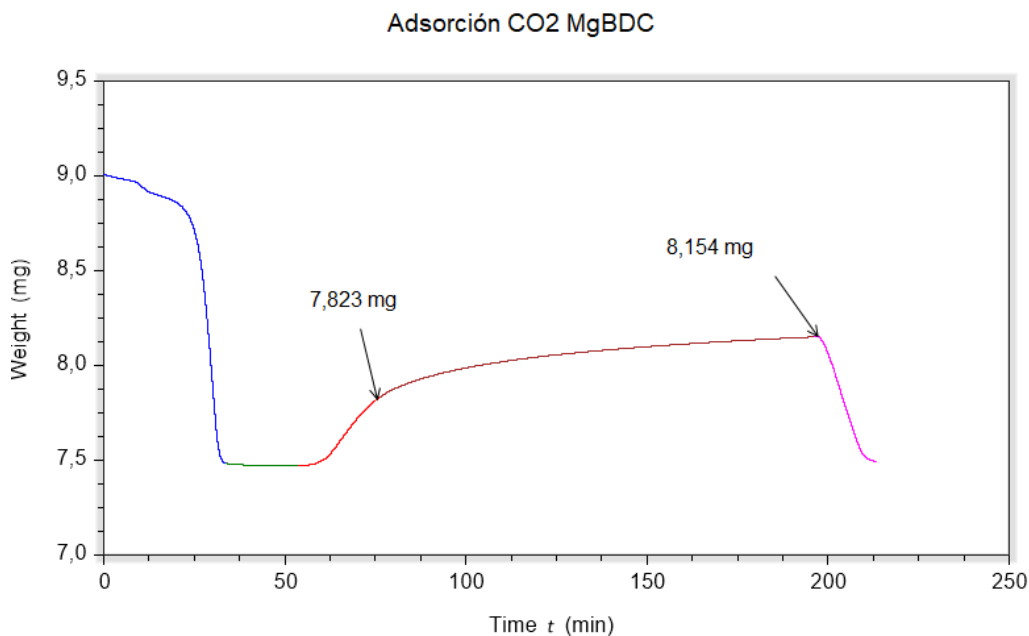
Conversión de ganancia de CO₂

$$\frac{mmol}{g} = \frac{(\text{Peso ganado} - \text{Peso inicial})(mg)}{\text{peso molecular } CO_2 \left(\frac{mg}{mmol}\right)} / \frac{\text{Peso inicial} (mg)}{1000 \left(\frac{mg}{g}\right)}$$

Peso molecular CO₂ = 44.01 g/mol

Figura A.1.

Proceso de adsorción de CO₂ para la muestra MgBDC.



Apéndice B. Cálculos de porcentaje de ligando sin reaccionar a partir de los perfiles térmicos

Los materiales MgBDC y MgDOT presentan las fórmulas moleculares características $Mg_2(BDC)$ y $Mg_2(DOT)$ con peso molecular de 214.13 y 246.13 g/mol, respectivamente. La reacción de descomposición del ligando enlazado produce 2 moles estequiométricas de óxido de magnesio (MgO) con peso molecular total de 40.3 g/mol por cada mol de compuesto organometálico que se descompone. A partir de la ecuación A.2 [90] se obtuvo un porcentaje de pérdida teórica de ligando de 62 y 67% para las muestras MgBDC y MgDOT, respectivamente.

Ecuación A.2.

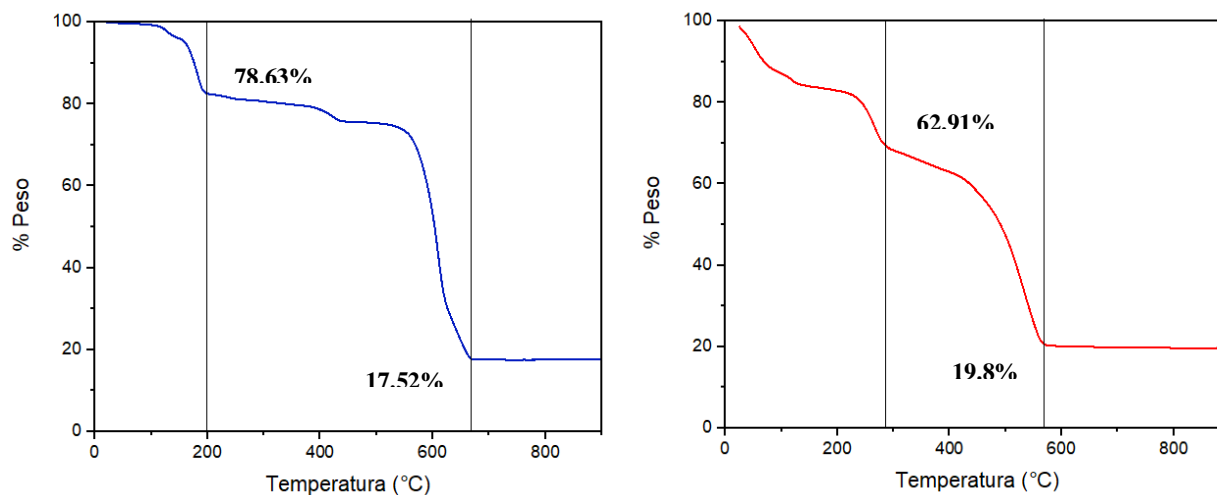
Cálculo de pérdida de ligando

$$\% \text{ Pérdida de ligando} = 100 - \left[\left(\frac{100 \text{ g de compuesto}}{\text{Peso molecular compuesto } \left(\frac{\text{g}}{\text{mol}}\right)} * \frac{2 \text{ moles de MgO}}{1 \text{ mol de compuesto}} * \frac{40.3 \text{ g}}{1 \text{ mol de MgO}} \right) \right]$$

A partir de los perfiles térmicos de las muestras se encuentra que la pérdida experimental de las muestras fue de 61% para MgBDC y 44% para MgDOT, como se presenta a continuación:

Figura A.2.

Perfiles térmicos de las muestras (a) MgBDC y (b) MgDOT



Apéndice C. Cálculos cualitativos de fases de cristalinidad usando el software QualX

Figura A.3.

Parámetros de ajuste cualitativos para la muestra MgDOTNH usando el software QualX

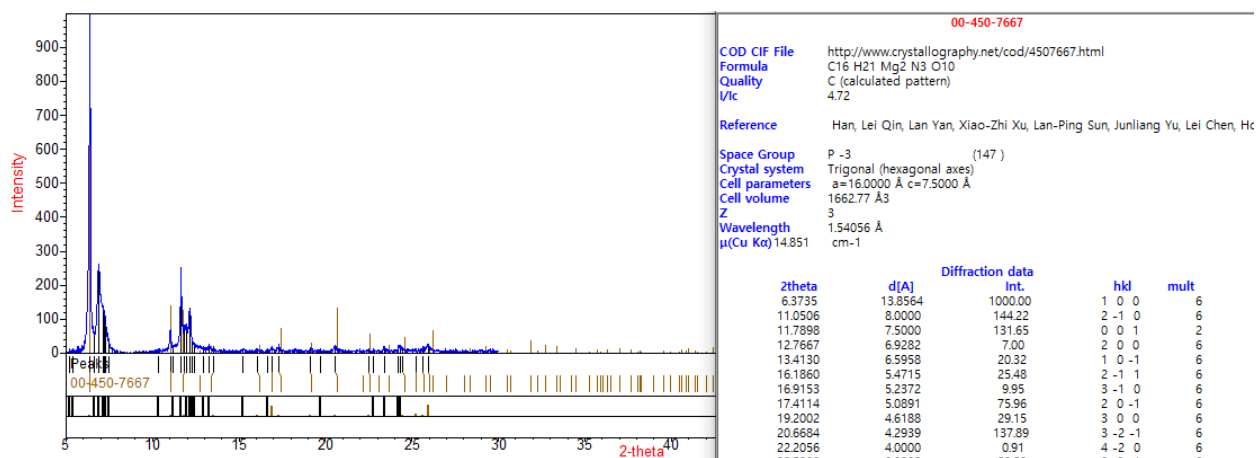


Figura A.4.

Parámetros de ajuste cualitativos para la muestra MgDOTNO usando el software QualX.

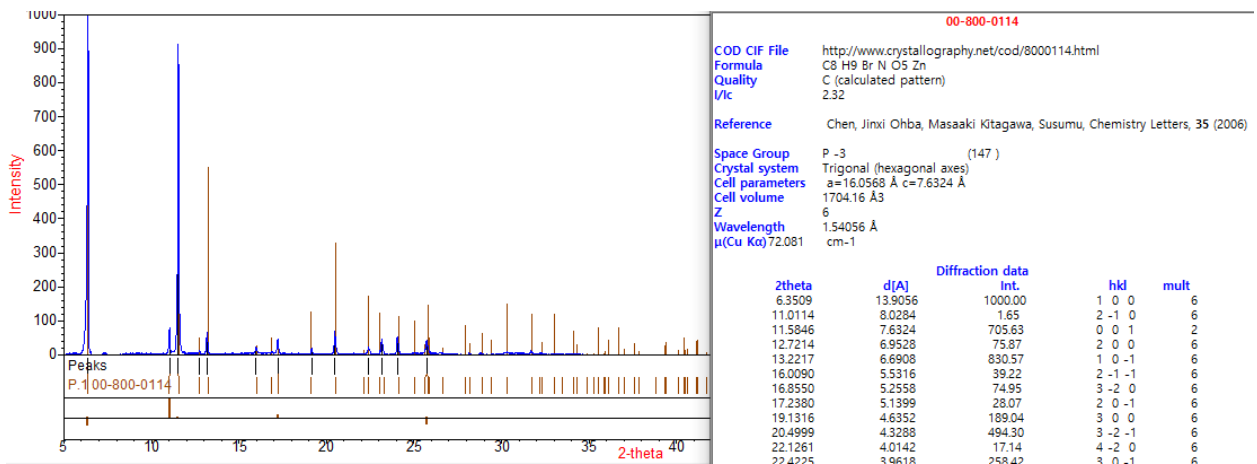


Figura A.5.

Parámetros de ajuste cualitativos para la muestra MgBDCNH usando el software QualX.

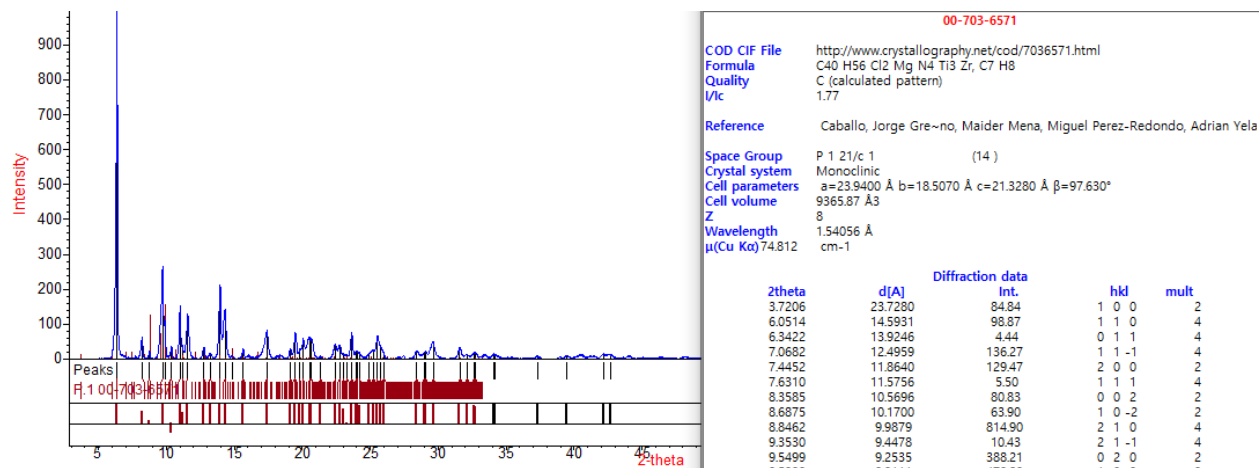


Figura A.6.

Parámetros de ajuste cualitativos para la muestra MgBDCNO usando el software QualX.

