

SÍNTESIS DE MIL-53(AI) OBTENIDA A PARTIR DE MATERIALES RECICLABLES

Síntesis asistida por moduladores y surfactantes de redes organometálicas de aluminio tipo MIL-53(AI) usando precursores obtenidos a partir de botellas PET y papel aluminio reciclados.

Yessica Marid Ayala Ortiz y Maria Paula Osorio González

Trabajo de grado para obtener el título de Ingeniero Químico

Modalidad Trabajo de Investigación

Director:

Gustavo E. Ramírez Caballero

Doctor en Ciencia de los Materiales e Ingeniería

Codirector:

César A. Bravo Sanabria

Magister en Ingeniería Química

Universidad Industrial de Santander

Facultad de Ingenierías Físicoquímicas

Escuela de Ingeniería Química

Bucaramanga

2023

SÍNTESIS DE MIL-53(A1) OBTENIDA A PARTIR DE MATERIALES RECICLABLES

Dedicatoria

Nuestro proyecto de grado lo dedicamos al ser que posibilita todas nuestras acciones y nos permite iniciar cada día con mil oportunidades, Dios.

Por parte mía (Yessica) a mi abuela María Elena quien es guía en mi camino y que ha sido mi mayor motivación para la culminación en específico de este proyecto. A mis papitos, quienes han sido un gran apoyo de inicio a fin, y que gracias a su esfuerzo y amor hoy puedo culminar esta gran etapa. A mis hermanitos, por su compañía, consejos y risas; porque se han convertido en mi ejemplo a seguir como profesionales y seres humanos; a ustedes mi familia, pues son el motor de mi vida.

Por parte mía (M. Paula) a mi mamita Maria Helena por su amor demostrado cada día en cada gesto, por ser incondicional y compañía en todas los aprendizajes que afronté durante el curso de mi carrera universitaria, a mi papi Yobany por la visión que me ha formado de la vida, por hacerme pensar que si lo creo, lo puedo lograr, por su positivismo y amor en cada momento, a mi hermanito Juan por su manera de alegrarme los días con sus ocurrencias, por hacerme consiente de todo el amor que cabe en mi corazón y por hacerme querer ser una mejor persona para darle el mejor ejemplo que pueda.

SÍNTESIS DE MIL-53(A1) OBTENIDA A PARTIR DE MATERIALES RECICLABLES

Agradecimientos

Agradecemos al ser que posibilita nuestro proceder día a día, Dios.

A nuestras hermosas familias quienes fueron un apoyo en todo sentido, indispensables dado que por su amor y confianza tuvimos las herramientas necesarias para culminar e iniciar este nuevo capítulo de nuestras vidas y están orgullosas de nuestros logros por más pequeños que sean.

A nuestra Universidad y a nuestros compañeros por brindarnos experiencias únicas e irrepetibles en esta etapa, por haber compartido risas y llantos y estar ahí siempre al pie del cañón para apoyarnos mutuamente.

A nuestros profesores quienes fueron adicionalmente maestros de vida y con sus enseñanzas marcaron pequeñas partes de nuestras vidas y nos formaron como personas profesionales.

Al profesor Gustavo Emilio Ramírez, a nuestro codirector Cesar Bravo Sanabria y a los demás integrantes del grupo de investigación en polímeros por la prestación de sus servicios, colaboración y aprendizajes adquiridos que nos permitieron el desarrollo y ejecución de este proyecto

A nuestra compañera Julieth Tatiana García por su tiempo, apoyo, comprensión y conocimiento, quien fue una guía motivadora para la realización de este proyecto.

Tabla de contenido

| | |
|---|----|
| Introducción | 12 |
| 1. Objetivos | 13 |
| 1.1 Objetivo general | 13 |
| 1.2 Objetivos específicos | 13 |
| 2. Marco teórico | 14 |
| 3. Estado del Arte..... | 17 |
| 4. Metodología | 21 |
| 4.1 Síntesis de la estructura metal-orgánica MIL-53 (Al)..... | 21 |
| 4.2 Caracterización de las propiedades fisicoquímicas de los materiales | 24 |
| 5. Análisis de resultados | 26 |
| 5.1 Propiedades fisicoquímicas de los precursores sintetizados..... | 26 |
| 5.1.1 Ácido tereftálico | 26 |
| 5.3. Efecto de la adición de modulador (ácido p-aminobenzoico) a la estructura MIL-53(Al). 34 | |
| 5.4. Efecto de la adición de surfactantes (Span 80 y Pluronic P-123) en la estructura MIL-53(Al)..... | 39 |
| 6. Conclusiones | 47 |
| 7. Recomendaciones | 48 |

| | |
|--|----|
| SÍNTESIS DE MIL-53(AI) OBTENIDA A PARTIR DE MATERIALES RECICLABLES | 5 |
| Referencias Bibliográficas | 49 |
| Apéndices | 58 |

Lista de tablas

| | |
|--|----|
| Tabla 1. Cantidades para la síntesis de las estructuras MIL-53(Al)..... | 24 |
| Tabla 2. Picos característicos del espectro infrarrojo del ácido tereftálico | 27 |
| Tabla 3. Bandas características de la MIL-53(Al) en espectroscopia infrarroja. | 30 |
| Tabla 4. Propiedades de texturales de las MOFs sintetizadas con adición de modulador- Acido 4 amino benzoico. | 37 |
| Tabla 5. Resultados obtenidos de la captura de CO ₂ en muestras de MIL-53 (Al). | 39 |
| Tabla 6. Propiedades texturales de las MOFs sintetizadas con Surfactantes Pluronic P-123 y Span 80..... | 43 |
| Tabla 7. Resultados obtenidos de la captura de CO ₂ en las muestras preparadas con diferentes cantidades de Pluronic P-123 y Span 80 como surfactantes..... | 46 |

SÍNTESIS DE MIL-53(Al) OBTENIDA A PARTIR DE MATERIALES RECICLABLES

Lista de figuras

| | |
|--|----|
| Figura 1. Conectividad de los centros octaédricos a través de los ligandos de BDC en la red MIL-53(Al) formándose los canales en forma de rombo. | 15 |
| Figura 2. Esquema metodológico..... | 21 |
| Figura 3. Esquema explicativo de la realización del análisis termogravimétrico para medir la adsorción de CO ₂ | 25 |
| Figura 4. Estructura molecular del ácido tereftálico | 26 |
| Figura 5. Espectro infrarrojo del ácido tereftálico | 26 |
| Figura 6. Difractograma del ácido tereftálico. | 27 |
| Figura 7. Patrones de P-XRD de BDC (SY-II: sintetizado y CS:comercial)..... | 28 |
| Figura 9. Espectro de RMN del ácido tereftálico..... | 29 |
| Figura 9. Espectro infrarrojo del nitrato de aluminio sintetizado en comparación con una referencia comercial..... | 29 |
| Figura 10. Espectro infrarrojo de la MIL-53Al) sintetizada. | 30 |
| Figura 11. Caracterización de la MOF MIL-53(Al) por DRX..... | 31 |
| Figura 12. Difractograma de la MIL-53(Al)..... | 31 |
| Figura 13. Isotherma de adsorción-desorción de Ar de la MIL-53(Al) sintetizada. | 32 |
| Figura 14 a) TGA en atmósfera de aire de la MIL-53(Al) con y sin segundo tratamiento solvotérmico, b) Espectro infrarrojo de la MIL-53(Al) con y sin segundo tratamiento solvotérmico | 33 |
| Figura 15. Termograma de la MIL-53(Al) realizado en atmósfera de CO ₂ | 34 |
| Figura 16. Espectro Infrarrojo de la estructura MIL-53(Al) con y sin adición de modulador | 35 |
| Figura 17. Difractograma de la MIL-53(Al) modulada con ácido p-aminobenzoico..... | 36 |

SÍNTESIS DE MIL-53(Al) OBTENIDA A PARTIR DE MATERIALES RECICLABLES

| | |
|---|----|
| Figura 18. Isotherma de adsorción-desorción de la MIL-53(Al) modulada con diferentes cantidades de ácido 4-amino benzoico. | 37 |
| Figura 19. Termograma de la MIL-53(AL) con y sin adición de modulador | 38 |
| Figura 20. Recta de proporcionalidad entre el área BET y el % de CO ₂ adsorbido | 39 |
| Figura 21. Espectro infrarrojo de la MIL-53(Al) con adición de surfactantes..... | 40 |
| Figura 22. Difractograma de las MIL-53(Al) con adición de surfactantes Pluronic P-123 y Span 80..... | 41 |
| <i>Figura 23. Isothermas de adsorción-desorción de la MIL-53(Al) con Surfactante Span 80. ...</i> | 42 |
| Figura 24. Isothermas de adsorción-desorción de la MIL-53(Al) con Surfactante Pluronic-P123. | 43 |
| Figura 26. Distribución de tamaño de poro y volumen de poro acumulado de la MIL-53(Al) con surfactante Pluronic-P123. (a) MIL-53(Al) Pluronic P-123 C1 (b) MIL-53(Al) Pluronic P-123 C2..... | 44 |
| Figura 26. Termograma en presencia de CO ₂ de la MIL-53(AL) con adición de surfactantes. | 46 |

Lista de apéndices

| | |
|--|----|
| Apéndice A. Análisis termogravimétrico del ácido tereftálico. | 58 |
| Apéndice B. Distribución de tamaño de poro y volumen de poro acumulado de la MIL-53(AI). | 58 |
| Apéndice C. Distribución de tamaño de poro y volumen de poro acumulado de la MIL-53(AI) con adición de modulador (Ácido 4-amino benzoico). (a) MIL-53(AI) Modulada C1 (b) MIL- 53(AI) Modulada C2 (c) MIL-53(AI) Modulada C3. | 58 |
| Apéndice D. Distribución de tamaño de poro y volumen de poro acumulado de la MIL-53(AI) con surfactante Pluronic-P123. (a) MIL-53(AI) Pluronic P-123 C1 (b) MIL-53(AI) Pluronic P- 123 C2..... | 59 |
| Apéndice E. Distribución de tamaño de poro y volumen de poro acumulado de la MIL-53(AI) con surfactante Span80. (a) MIL-53(AI) Span 80 C1 (b) MIL-53(AI) Span 80 C2..... | 59 |

SÍNTESIS DE MIL-53(Al) OBTENIDA A PARTIR DE MATERIALES RECICLABLES

Resumen

Título: Síntesis asistida por surfactantes de redes organometálicas de aluminio tipo MIL-53(Al) usando precursores obtenidos a partir de botellas PET y papel aluminio reciclados.

Autoras: Yessica M. Ayala Ortíz, Maria P. Osorio González.

Palabras clave: MOFs, ácido tereftálico, nitrato de aluminio, MIL-53(Al), síntesis solvotérmica, propiedades texturales, moduladores, surfactantes.

Descripción:

Las redes organometálicas (MOFs), son sólidos porosos formados por clústeres metálicos que coordinan ligandos orgánicos. Estos materiales son atractivos en aplicaciones como la captura de CO₂ debido su flexibilidad y propiedades fisicoquímicas. En este trabajo, se llevó a cabo la síntesis de una MOF con estructura MIL-53(Al) usando como precursores, ácido tereftálico y nitrato de aluminio obtenidos de materiales reciclables, botellas PET y papel aluminio, respectivamente. Con el fin de otorgarle mejores propiedades texturales y de adsorción, se sugirió el uso de un modulador (ácido 4-amino benzoico) y dos tipos de surfactantes (Pluronic-P123 y Span 80). Esta MOF se sintetizó usando el método solvotérmico. Se determinaron sus propiedades fisicoquímicas, tales como su estructura química, cristalinidad, propiedades texturales, estabilidad térmica y capacidad de adsorción de CO₂ a partir de la caracterización de cada material, los cuales fueron evaluados con FTIR, DRX, isotermas de adsorción y desorción, TGA con atmósfera de aire y TGA con atmósfera de CO₂. De esta manera se encontró que la MIL-53(Al) obtenida a partir de material reciclable puede ser usada como material para la captura de CO₂. A su vez, con el estudio de la síntesis de la MIL-53(Al) con adición de moduladores y surfactantes, se pudo comprobar el éxito de la incorporación de aditivos en la estructura original, observando que, para ambos casos, esta MOF no pierde sus características fisicoquímicas con la integración de estos en su estructura. Del mismo modo, se corrobora que la adición de moduladores y surfactantes es posible en la estructura MIL-53(Al), ratificando su afinidad con otras moléculas, y convirtiéndola en un material prometedor para el estudio de adsorción de CO₂.

*Trabajo de Grado

** Facultad de Ingenierías Fisicoquímicas. Escuela de Ingeniería Química. Director Gustavo Emilio Ramirez Caballero, Ingeniero Químico, Ph.D. Codirector Cesar Bravo Sanabria, Ingeniero Químico, M.Sc.

ABSTRACT

Title: Surfactant-assisted synthesis of aluminium-based metal organic framework MIL-53(Al) using precursors obtained from recycled PET bottles and aluminum foil.

Authors: Yessica M. Ayala Ortíz, Maria P. Osorio González.

Keywords: MOFs, terephthalic acid, aluminum nitrate, MIL-53(Al), solvothermal synthesis, textural properties, modulators, surfactants.

Description:

Metal organic frameworks (MOFs) are porous solids formed together by clusters that coordinate with organic ligands. These materials are attractive in applications such as CO₂ capture due to their flexibility and physicochemical properties. In this work, the synthesis of MIL-53(Al) type MOF was carried out using terephthalic acid and aluminum nitrate obtained from recyclable materials, PET bottles and aluminum foil, respectively. In order to achieve an improvement in textural and adsorption properties; the use of a modulator (4-aminobenzoic acid) and two types of surfactants (Pluronic-P123 and Span 80) were suggested. This MOF was synthesized by a solvothermal method. Their physicochemical properties were determined, such as their chemical structure, crystallinity, textural properties, thermal stability and CO₂ adsorption capacity from the characterization of each material, which were evaluated with FTIR, XRD, adsorption and desorption isotherms, TGA with air atmosphere and TGA with CO₂ atmosphere. In this way it was found that MIL-53(Al) obtained from recyclable material can be used as a material for CO₂ capture. Besides, with the study of the synthesis of MIL-53(Al) with the addition of modulators and surfactants, it was possible to verify the success of the incorporation of additives into the original structure, observing that in both cases, this MOF does not lose its physicochemical properties with the integration of these into its structure. In the same way, it is corroborated that the addition of modulators and surfactants is possible in the MIL-53(Al) structure, ratifying its affinity with other molecules, and making it a promising material for the study of CO₂ adsorption.

*Degree work

**Faculty of Physicochemical Engineering. School of Chemical Engineering. Director Gustavo Emilio Ramírez Caballero, Chemical Engineer, Ph.D. Co-Director Cesar Bravo Sanabria, Chemical Engineer, M.Sc.

Introducción

Una mala gestión de residuos contribuye a la contaminación de los recursos hídricos, el suelo, el aire y la percepción sensorial del entorno. La generación de basura se deriva del consumo y producción de bienes y servicios, y está ligada a características demográficas. Esto convierte a los residuos sólidos en un subproducto de la dinámica de población y el modelo de desarrollo de cada país (Rodríguez Escobar, 2002). El poli-etilentereftalato (PET) es uno de los plásticos para envasado con más incremento en su consumo durante las últimas décadas. Por su alta resistencia a los agentes biológicos y atmosféricos, es nocivo para el ambiente (Serrato, 2016). De acuerdo con (Cluster, impresión y packaging, 2019), en Colombia los índices de reciclaje de PET son bajos. Se estima que de los 12 millones de botellas que salen al mercado a diario solo 3 millones se reciclan. Por otro lado, el aluminio es un metal ligero extraído de la bauxita, y es el segundo metal industrial más consumido después del acero (Arpal Alu, 2013). A la hora del reciclado, el aluminio tiene importantes ventajas dado que el 100% del aluminio puede ser reciclado indefinidamente sin disminuir su calidad, dado que no se descompone en presencia de agua, ni se altera por el contacto con el aire y es por este motivo que su acumulación puede derivar en problemas ambientales (Arpal Alu, 2013).

En la actualidad, los procesos industriales se han ido enfocando hacia la sostenibilidad, buscando crear ciclos en donde los desechos de una producción puedan convertirse en materia prima para otros desarrollos (Zikmund & Stanton, 1971).

Las redes organometálicas o por sus siglas en inglés MOFs (Metal-Organic Frameworks) son estructuras cristalinas con elevada superficie específica y porosidad formadas por iones metálicos unidos mediante ligandos orgánicos (Blázquez, 2018). Las MOFs hacen parte del grupo de “nuevos” materiales multifuncionales estudiados por parte de la ciencia de materiales (Salcedo &

SÍNTESIS DE MIL-53(Al) OBTENIDA A PARTIR DE MATERIALES RECICLABLES

Horcajada, 2021) debido a la gran variedad de combinaciones que pueden formar y a la diversa utilidad atribuida (James, 2003). Estas estructuras pueden ser formadas por materiales reciclados, como es el caso de la MIL-53(Al), cuyos precursores: ácido tereftálico y nitrato de aluminio hidratado, pueden obtenerse del PET (Polietilentereftalato) y del papel aluminio, respectivamente (Panda et al., 2020).

En concordancia con lo mencionado, el objetivo del presente proyecto fue transformar residuos de PET y papel aluminio para la obtención de la estructura organometálica MIL-53(Al) cuya utilidad más citada es la adsorción de CO₂, un contaminante muy conocido por ser un gas de efecto invernadero (Ballesteros & Aristizabal, 2007). Adicionalmente, con el fin de mejorar las propiedades texturales del material, se agregó un modulador cuyo fin fue crear afinidad con el gas (Ensuncho et al., 2017) y un surfactante que actuase como plantilla para generar mesoporosidad en la estructura.

1. Objetivos

1.1 Objetivo general

Evaluar la síntesis asistida por surfactantes de la red organometálica MIL-53 (Al) usando precursores obtenidos a partir de botellas PET y papel aluminio reciclados.

1.2 Objetivos específicos

Estudiar la síntesis y caracterización de los precursores de la red organometálica MIL-53 (Al).

Analizar el efecto de un modulador añadido en tres diferentes cantidades sobre la variación de las propiedades texturales en la síntesis de la MIL-53(Al).

Estudiar el efecto del tipo y concentración de surfactantes sobre sus propiedades texturales (área superficial y porosidad) añadidos en la síntesis de la estructura MIL-53(Al)

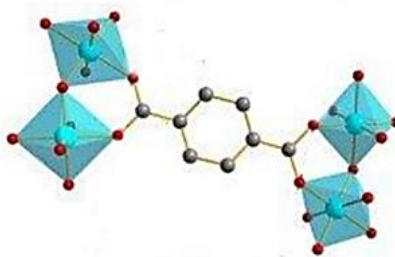
2. Marco teórico

Las MOFs son materiales híbridos cristalinos formados por nodos inorgánicos (iones, clústeres, cadenas, etc.) unidos a ligandos orgánicos polidentados (Salcedo & Horcajada, 2021). Estos materiales son de gran interés por su elevada área superficial, hasta $6000 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$ (Zhou et al., 2012). Los ligandos polidentados que conforman las estructuras se clasifican según el átomo dador o de enlace, por ejemplo: O-dadores, N-dadores y S-dadores, siendo más comunes los O-dadores carboxilatos debido a su reactividad química ampliamente conocida (Salcedo & Horcajada, 2021). Por otro lado, los iones metálicos determinan el grado de coordinación de los ligandos y su estabilidad tanto química como térmica de acuerdo con su carga formal (Villegas-Fernández et al., 2021) como ocurre con el aluminio, el cual es un metal trivalente que forma estructuras octaédricas en la síntesis con ácido tereftálico (Villegas-Fernández et al., 2021).

De la misma forma, dentro de las familias de esta clase de materiales ya mencionados, se encuentran las estructuras MIL, las cuales son un grupo de MOFs que se caracterizan por estar formadas generalmente por centros metálicos trivalentes y ligandos de ácidos carboxílicos (Jesús A. Claudio-Rizo et al., 2021). Dentro de ellas, la MOF MIL-53(Al) es un material híbrido tipo MIL basado en aluminio (Zehua Li, Yi-nan Wu, Jie Li, Yiming Zhang, Xin Zou y Fengting Li, 2015). Esta posee cadenas de aluminio con forma octaédrica y ligantes orgánicos de ácido tereftálico interconectadas, ver **Figura 1** (Q. Gerardo Antonio Gonzalez Martinez, 2017). La estructura MIL-53(Al) es ampliamente estudiada debido a su estabilidad química, térmica, y a su vez a la habilidad de contracción que esta posee (efecto respiratorio/breathing). Este efecto le permite modificarse de manera reversible, permitiendo que sus poros se abran y se contraigan sin afectar la cristalinidad del material (Rubén Felipe Martínez Fuentes, 2020),(Q. Gerardo Antonio González Martínez, 2017).

SÍNTESIS DE MIL-53(Al) OBTENIDA A PARTIR DE MATERIALES RECICLABLES

Figura 1. Conectividad de los centros octaédricos a través de los ligandos de BDC en la red MIL-53(Al) formándose los canales en forma de rombo.



Nota: Adaptado de “Captura de CO₂ en el material MIL-53(Al): La influencia de la Pre-Adsorción de Alcoholes”, por Gerardo Antonio González. (https://repositorio.unam.mx/contenidos/captura-de-co2-en-el-material-mil-53-al-la-influencia-de-la-pre-adsorcion-de-alcoholes-63277?c=pnDm5e&d=false&q=*&i=1&v=1&t=search_0&as=0)

El aluminio es un elemento relevante en la síntesis de redes organometálicas, debido a que conduce a la formación de materiales altamente porosos y estables químicamente gracias a la presencia del ion metálico (Al⁺³) (José María Moreno Rodríguez, 2018). Según estudios, pocos ligandos orgánicos han sido utilizados para la formación de estructuras cristalinas basadas en clústeres de aluminio (Felipe Gándara, 2012). Dentro de ellos, el ácido tereftálico es uno de los más usados debido a que la alta reactividad de los grupos carboxilos le ha permitido la formación de una gran variedad de estructuras (José María Moreno Rodríguez, 2018). El ácido tereftálico es un ácido dicarboxílico aromático de fórmula C₆H₄(COOH)₂, principalmente usado como precursor de múltiples poliésteres y poliamidas (Alberto Camilo Guapisaca Siguenza, Fabián Andres Pintado Barbecho, 2019). Este ácido puede obtenerse mediante la oxidación del p-xileno en presencia de un catalizador y un solvente, y a su vez a partir del reciclaje de los productos derivados de PET. (Diosdado Aguirre Eloy et al., 1997).

En la búsqueda del mejoramiento de las propiedades de las MOFs, se han desarrollado gran cantidad de estudios en torno al área de los mecanismos de crecimiento (José María Moreno Rodríguez, 2018). Los moduladores son agentes que cumplen la función de aumentar la

SÍNTESIS DE MIL-53(Al) OBTENIDA A PARTIR DE MATERIALES RECICLABLES

cristalinidad de la MOF al participar en la reacción de formación de la estructura organometálica (Guy Jones, 2014). De esta manera, el objetivo del modulador al participar en la síntesis es unirse al centro metálico, compitiendo con el ligando orgánico. Esto permite la ausencia de impurezas al controlar la velocidad de reacción. A su vez, permite el crecimiento de cristales a través de esta “coordinación competitiva”(Guy Jones, 2014). A partir de la síntesis modulada utilizando ácido acético u otros ácidos, se ha logrado aumentar la estabilidad y porosidad de las MOFs. Además, de que se pueden producir estructuras muy similares con topología, celda unitaria y también con distintas propiedades de adsorción de gas (Mathieu Bosch, Xing Sun, Shuai Yuan, Ying-Pin Chen, Qi Wang, Xuan Wang & and Hong-Cai Zhou, 2016).

Por otro lado, los surfactantes, también llamados tensoactivos, son sustancias que generalmente cumplen la función de romper la tensión superficial entre dos fases no miscibles, gracias a que poseen características anfipáticas y, por ende, son sustancias con un extremo polar y otro apolar (Quintana, 2007). La adición de surfactantes en redes organometálicas pretende generar cambios en las propiedades texturales de las estructuras, actuando como agentes direccionadores los cuales se encargan de dirigir la formación o crecimiento de la estructura (Seoane et al., 2015). Los surfactantes utilizados en el presente trabajo son: el Span 80 el cual es de tipo no iónico y es utilizado ampliamente en el campo de alimentos y cosméticos (Roque Viadas, 2020) y el Pluronic P-123 que es un copolímero tribloque conformado por propileno y etileno y también es de tipo no iónico (Sochor, 2021).

3. Estado del Arte

A mediados del siglo XX se inició el desarrollo de una clase de materiales sólidos, denominados polímeros de coordinación. Estos se caracterizan por estar constituidos por nodos metálicos unidos entre sí a través de moléculas orgánicas que actúan como espaciadores, generando una estructura cristalina o amorfa (José María Moreno Rodríguez, 2018). Vale la pena destacar la riqueza química y estructural que poseen las MOFs, ya que estas características son difíciles de encontrar en otra clase de materiales. (Felipe Gándara, 2012). En los últimos años, se han realizado varios estudios acerca del desarrollo de esta clase de materiales, los cuales se han centrado de manera general en su síntesis, diseño y aplicación. Algunos de los principales contribuyentes a este desarrollo fueron los grupos de Kitawaga (Susumu Kitagawa, Shinji Matsuyama, Megumu Munakata and Tsunehiko Emori, 1991), Férey (D. Riou, G. Férey, 1998) y Yagui (O. M. Yaghi and Hailian Li, 1995), los cuales sintetizaron con éxito importantes estructuras dentro de esta familia de materiales híbridos. El término material híbrido hace referencia a un sólido que incluye en su composición al menos dos unidades de diferente naturaleza, comúnmente una orgánica y otra inorgánica, las cuales se combinan a escala nanométrica. Uno de los estudios realizados para este tipo de materiales, fue la incorporación de ácidos a través de unidades orgánicas en la UiO-66, la separación de mezclas gaseosas a partir de materiales híbridos como el PCN-17 y el estudio de la flexibilidad de algunas MOFs como la MOF-399 y la MOF-200 (José María Moreno Rodríguez, 2018).

La formación de MOFs se puede realizar a partir métodos como la síntesis convencional, la cual es de tipo solvotérmica, la síntesis asistida por microondas, la síntesis electroquímica, síntesis mediante sonicación, síntesis mecánico-química y métodos de síntesis conocidos como métodos por difusión (José María Moreno Rodríguez, 2018). La síntesis solvotérmica consiste en disolver

SÍNTESIS DE MIL-53(Al) OBTENIDA A PARTIR DE MATERIALES RECICLABLES

los reactivos en un solvente adecuado para luego ser calentados herméticamente. Este método se ha utilizado con éxito en la preparación de materiales que se descomponen a altas temperaturas o son poco reactivos o solubles (Fernando Rodríguez Bescansa, 2014). Además, la síntesis solvotérmica permite obtener productos con tamaño de partícula y morfología controladas mediante la selección de las condiciones adecuadas de pH, temperatura, reactivos y tiempo (Fernando Rodríguez Bescansa, 2014). Este método se ha utilizado con gran éxito para la preparación de múltiples materiales híbridos difíciles de obtener en otras condiciones, o para conseguir mejorar el rendimiento de la síntesis (Fernando Rodríguez Bescansa, 2014).

Así mismo, para la obtención del precursor orgánico se ha tenido en cuenta productos obtenidos a partir de la degradación química de PET. (Alberto Camilo Guapisaca Siguenza, Fabián Andres Pintado Barbecho, 2019). Uno de ellos es el ácido tereftálico, el cual puede obtenerse mediante el reciclaje de productos que han sido procesados a base de PET. Los ácidos carboxílicos, como por el ejemplo el ácido tereftálico, se ha revelado como uno de los más versátiles en la preparación de MOFs. (José María Moreno Rodríguez, 2018).

En este sentido, la MOF MIL-53(Al) basada en residuos de aluminio, ha sido un foco amplio de estudio debido a su estructura de poros, propiedades químicas, funcionalización y aplicaciones (Zehua Li, Yi-nan Wu, Jie Li, Yiming Zhang, Xin Zou y Fengting Li, 2015). Esta MOF puede presentar partículas nanométricas alargadas con formas irregulares de más de 100 nm de largo y entre 40-60 nm de ancho. Se ha determinado que este material posee un tamaño de poro de alrededor de 0.65 nm, un área superficial específica de $1140 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ y un volumen de microporo de $0.65 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$ (Do Xuan-Dong, Hoang Vinh-Thang, Serge Kaliaguine, 2010). Además, su habilidad de contracción o efecto respiratorio el cual le permite modificarse de manera reversible,

SÍNTESIS DE MIL-53(Al) OBTENIDA A PARTIR DE MATERIALES RECICLABLES

manteniendo la cristalinidad del material, se encuentra entre las más altas para este tipo de materiales (Rubén Felipe Martínez Fuentes, 2020).

De este modo, en la búsqueda del precursor inorgánico de aluminio, se han evaluado diversos compuestos como nitrato de aluminio, alúmina, hidróxido de aluminio y bohemita para determinar el efecto que tienen estos en las propiedades y estructura de la MIL-53(Al) (Zehua Li, Yi-nan Wu, Jie Li, Yiming Zhang, Xin Zou y Fengting Li, 2015) (Colton M. Morán, Jayraj N. Joshi, Robert M. Marti, Sophia E. Hayes, and Krista S. Walton, 2018). Estos precursores permiten obtener una estructura MIL-53(Al) de alta estabilidad térmica y resistencia al vapor de agua, siendo el nitrato de aluminio especialmente llamativo debido a que es posible obtenerlo a partir de residuos de papel aluminio (Zehua Li, Yi-nan Wu, Jie Li, Yiming Zhang, Xin Zou y Fengting Li, 2015).

Del mismo modo, los defectos generados por modulación han sido foco de estudio. La incorporación de moduladores se inició por primera vez en el año 2011, al descubrirse un defecto en la serie isorreticular de la UiO-66 (Ali Ali-Ahmad, Tayssir Hamieh, Thibault Roques-Carnes et al., 2023). En este caso, la incorporación de ácido acético en la síntesis solvotérmica mejoró considerablemente la porosidad de esta MOF, al igual que incorporación de ácido benzoico y ácido fórmico (Felipe Gándara, 2012). La versatilidad de la modulación es evidente porque ahora se aplica al autoensamblaje de materiales más allá de las MOFs. De igual forma, existen numerosas oportunidades para desarrollar la modulación de coordinación y la química de defectos asociada, particularmente para MOFs vinculadas por metales trivalentes donde actualmente está poco estudiado (Ross S. Forgan, 2020).

A su vez, con el objetivo de controlar la obtención de determinadas estructuras, se han empleado el uso de diferentes aditivos en medio de síntesis y también el uso de agentes directores de estructuras, denominados surfactantes. Un ejemplo de estas moléculas son los surfactantes que se

SÍNTESIS DE MIL-53(Al) OBTENIDA A PARTIR DE MATERIALES RECICLABLES

han empleado con éxito en el diseño y síntesis de materiales metal-orgánico mesoporosos con estructuración tipo MIL-53(Al) (Nejat Redwan Habib ,b et al., 2021). En concreto, con el empleo de los surfactantes Pluronic-P123 y F127, con los cuales se obtuvieron estructuras con un tamaño de poro de 7.6 y 5.4 nm, respectivamente. (José María Moreno Rodríguez, 2018). Estos estudios también han sido desarrollados en la síntesis de NH₂-MIL-53(Al), MIL-100(Fe) y UiO-66 (Zr-BDC y NH₂-Zr-BDC), donde la presencia de estos surfactantes ayudo al crecimiento de cristales y al comportamiento de los perfiles de difracción (Nejat Redwan Habib ,b et al., 2021).

En este sentido, en este trabajo se buscó determinar si era posible la adición de moduladores y surfactantes, en la red organometálica MIL-53(Al) sintetizada a partir de precursores obtenidos a partir de material reciclable. De esta manera se pretendió buscar la incorporación de estos en la estructura organometálica, otorgándole así a la MOF original mejores propiedades texturales y de adsorción de CO₂.

SÍNTESIS DE MIL-53(Al) OBTENIDA A PARTIR DE MATERIALES RECICLABLES

4. Metodología

Para el desarrollo del proyecto se planteó una metodología experimental que consta del desarrollo de actividades, como se describe en la **¡Error! No se encuentra el origen de la referencia..**

Figura 2. Esquema metodológico



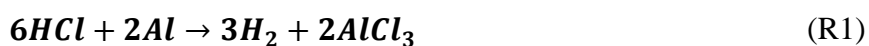
4.1 Síntesis de la estructura metal-orgánica MIL-53 (Al).

La estructura metal-orgánica MIL-53(Al) se sintetizó usando como precursores ácido tereftálico y nitrato de aluminio hidratado, siguiendo el protocolo reportado por (Panda et al., 2020). El ácido tereftálico se obtuvo a partir de botellas PET transparentes recicladas, las cuales fueron cortadas, lavadas y secadas a 80 °C en un horno por 5 h. Posteriormente, 2 g de PET ((C₁₀H₈O₄)_n) tratado

SÍNTESIS DE MIL-53(Al) OBTENIDA A PARTIR DE MATERIALES RECICLABLES

fueron agregados junto con 30 mL de agua destilada y 4 mL de etilenglicol (C₂H₆O₂), en un autoclave con teflón de 50 mL, el cual se llevó a un horno a 210 °C durante 8 h (durante esta etapa ocurre una reacción de depolimerización). Después del tratamiento, el producto de reacción se lavó con agua destilada en una centrifuga durante 3 ciclos de 25 min a 4300 rpm y el sólido recuperado se dejó secar a 100 °C por 24 h. Con el fin de purificar el material resultante, 1,3 g de este producto se mezclaron con 10 mL de agua destilada. A esta mezcla se le adicionó gota a gota con agitación constante una solución de hidróxido de sodio (NaOH) 1,5 M hasta obtener un pH cercano a 10. A continuación, la misma solución se filtró para eliminar impurezas sólidas y se agregó poco a poco ácido clorhídrico (HCl) 50 %v/v para obtener ácido tereftálico (C₈H₆O₄). La muestra se lavó por medio de un filtro al vacío con agua destilada para finalmente secar en un horno durante 8 horas a 80 °C.

La preparación del precursor metálico, nitrato de aluminio (Al(NO₃)₃), a partir de papel aluminio se realizó adaptando protocolo realizado por (Panda et al., 2020). Inicialmente, se usó 1 g del papel y se mezcló con una solución de ácido clorhídrico (HCl) 6 N, para generar la reacción 1.



La solución resultante se filtró para eliminar las impurezas flotantes del papel aluminio que no reaccionó y, posteriormente, se dejó en reposo durante 15 h. Al producto obtenido se le adicionó una solución de ácido nítrico (HNO₃) 15,6 N, para generar la reacción 2.



Con el fin de acelerar la reacción y eliminar el cloruro de nitrosilo (NOCl) completamente, se calentó la mezcla para liberar el gas que en un inicio tenía un color anaranjado, hasta que este fuera

SÍNTESIS DE MIL-53(Al) OBTENIDA A PARTIR DE MATERIALES RECICLABLES

completamente claro, lo que indicó la ausencia de cloruro de nitrosilo y cloro (Cl). Finalmente, al enfriarse, se repartió el producto resultante en varias placas Petri, para luego ser llevadas a una bolsa completamente sellada en compañía de hidróxido de sodio (NaOH) en igual proporción durante 30 días. El hidróxido de sodio permite absorber el gas ácido y cumple la función de “agente de secado” al obligar al nitrato de aluminio a cristalizarse, ya que este es mucho más higroscópico que el nitrato; esto permitió la formación de los cristales. Al culminar el tiempo acordado, se revisó el producto y se filtró.

Posteriormente, se llevó a cabo la síntesis de la MIL-53(Al). Inicialmente, se añadieron en un reactor de cápsula de teflón de 50 mL 0,75 g de ácido tereftálico, 3,35 g de nitrato de aluminio, agua destilada, y las cantidades de ácido p-aminobenzoico ($C_7H_7NO_2$), Span 80 ($C_{24}H_{44}O_6$) y Pluronic P123 ($(C_3H_6O \cdot C_2H_4O)_n$) presentadas en la **Tabla 1**. La mezcla se llevó al horno a 220 °C por 72 h. Al culminar el tiempo de reacción, se enfrió el reactor a temperatura ambiente y se lavó el material con agua destilada, N, N-dimetilformamida (DMF, C_7H_3NO) caliente y frío y etanol (C_2H_6O) por medio de un filtro al vacío. En los casos donde se usó Span 80 y Pluronic P-123 como surfactantes, se realizó un lavado adicional inmediatamente después del primer tratamiento solvotérmico por medio de un reflujo con etanol durante un periodo de 24 h. En todos los casos, se realizó un segundo tratamiento solvotérmico de intercambio de solvente, tomando 1g del producto resultante acompañado de 25 mL de DMF y se llevó a un reactor de cápsula de teflón de 50 mL a 150 °C por 15 h. La estructura organometálica sintetizada se lavó con el mismo procedimiento mencionado anteriormente. Finalmente, al culminar el proceso de lavado se calcinó el producto a 280 °C durante 6 h con el fin de eliminar agua y demás productos no reaccionantes.

Tabla 1. *Cantidades para la síntesis de las estructuras MIL-53(AI)*

| Muestra | Modulador | Surfactantes | |
|------------------------------|-----------------------|--------------|----------------|
| | Ácido p-aminobenzoico | Span 80 | Pluronic P-123 |
| MIL-53(AI) | - | - | - |
| MIL-53(AI) modulada C1 | 0,07 g (0,1130 eq/g) | - | - |
| MIL-53(AI) modulada C2 | 0,05 g (0,0875 eq/g) | - | - |
| MIL-53(AI) modulada C3 | 0,03 g (0,0484 eq/g) | - | - |
| MIL-53(AI) Span 80 C1 | 0,07 g (0,1130 eq/g) | 0,1108 g | - |
| MIL-53(AI) Span 80 C2 | 0,07 g (0,1130 eq/g) | 0,2216 g | - |
| MIL-53(AI) Pluronic P-123 C1 | 0,07 g (0,1130 eq/g) | - | 1,5 g |
| MIL-53(AI) Pluronic P-123 C2 | 0,07 g (0,1130 eq/g) | - | 3,0 g |

** En la síntesis de la estructura con adición de modulador, el cálculo para determinar la cantidad de ácido p-aminobenzoico que se añadió, fue realizado con base en la cantidad de ligando utilizado y teniendo en cuenta la solubilidad en agua del modulador que corresponde a 6 g/L a 20°C.

4.2 Caracterización de las propiedades fisicoquímicas de los materiales

La estructura química de los materiales se analizó por espectroscopía infrarroja por transformada de Fourier (FTIR), usando un equipo Thermo Scientific™ Nicolet™ iS50 FTIR, en modo ATR, realizando 64 scans en cada muestra y 32 para la colección del background. La cristalinidad se midió registrando patrones de difracción de rayos X con un difractómetro D8 advance (Bruker) provisto de radiación Cu K α 1. Los patrones de difracción se registraron entre ángulos 2 Θ de 3,5-70, con un tamaño de paso de 0,02. Las propiedades térmicas se estudiaron mediante un análisis termogravimétrico (TGA) con un analizador termogravimétrico Discovery 5500 TA. Las muestras se corrieron en atmósfera de aire, utilizando una rampa de calentamiento de 10 °C/min, con temperaturas de 30 a 900 °C. Por otra parte, las propiedades texturales se determinaron mediante isothermas de adsorción-desorción de Nitrógeno (77 K) y Argón (87 K), tomadas en un equipo 3Flex de Micromeritics en un rango de presiones relativas de $1,82 \times 10^{-5}$ a 0,995 con intervalos de estabilización de 10 s. Antes del análisis, los materiales fueron desgasificados a 150 °C por 16 h al vacío. Finalmente, para el análisis de captura de CO₂, se utilizó

SÍNTESIS DE MIL-53(AI) OBTENIDA A PARTIR DE MATERIALES RECICLABLES

un analizador Discovery 5500 TA. Para su realización se llevaron a cabo cuatro etapas que consistieron en tomar 10 mg de muestra a un flujo de 50 mL/min de N₂ calentando de 5 a 150 °C, una vez alcanzados los 150 °C la temperatura se mantuvo constante durante 20 minutos, luego el material se enfrió hasta 30 °C a una rampa de 10 °C/min y finalmente la muestra se sometió a un flujo de 50 mL/min de CO₂ durante 90 min. La resonancia magnética nuclear (RMN) se realizó con el espectrómetro Bruker Avance III, de 9,4 T (400 MHz, 1H) en el laboratorio de resonancia magnética nuclear ubicado en el parque tecnológico de Guatimar.

En este trabajo los cálculos obtenidos de captura de CO₂ para cada muestra sintetizada fueron determinados a partir de la **Ecuación 1**, en donde la *Masa total después de la adsorción de CO₂* es la cantidad de CO₂ adsorbido por la MOF, la *Masa inicial con adsorción de CO₂* es la cantidad de gas adsorbido antes de la inyección de CO₂ y la *Masa inicial* de la MOF es el peso de la muestra.

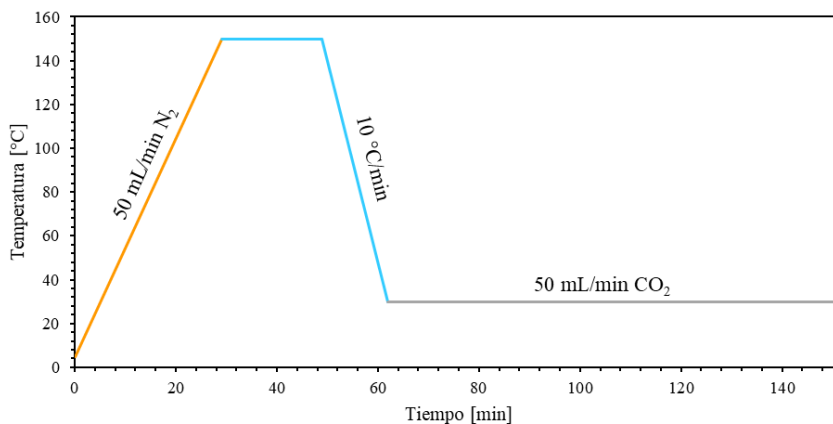
Ecuación 1. Cálculo del porcentaje de captura de CO₂

% Captura de CO₂

$$= \frac{\text{Masa total después de la adsorción de CO}_2 - \text{Masa inicial sin adsorción de CO}_2}{\text{Masa Inicial de la MOF}}$$

$$* 100 = \frac{\text{Masa total adsorbida de CO}_2}{\text{Masa inicial de la MOF}} * 100 \quad (\text{Ec. 1})$$

Figura 3. Esquema explicativo de la realización del análisis termogravimétrico para medir la adsorción de CO₂



5. Análisis de resultados

En esta sección se exponen los análisis de resultados obtenidos a partir de las diferentes técnicas de caracterización aplicadas, con el fin de evaluar la pureza de los precursores elaborados, la efectiva síntesis de la estructura MIL-53(Al), el efecto de la adición del modulador (ácido p-aminobenzoico) y los surfactantes (Span 80 y Pluronic P-123)

5.1 Propiedades fisicoquímicas de los precursores sintetizados

A continuación, se presentan los resultados de los análisis de DRX, FTIR y RMN realizados a los dos precursores sintetizados (ácido tereftálico y nitrato de aluminio).

5.1.1 Ácido tereftálico

Inicialmente, se determinó si el material obtenido correspondía al ácido tereftálico, **Figura 4**.

Para ello, se analizó la muestra por espectroscopía infrarroja

Figura 5 y difracción de rayos x **Figura 6**. En la

Figura 5 se observa el espectro IR en donde se identificaron las señales listadas en la **Tabla 2**.

Figura 4. Estructura molecular del ácido tereftálico

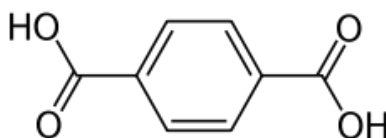
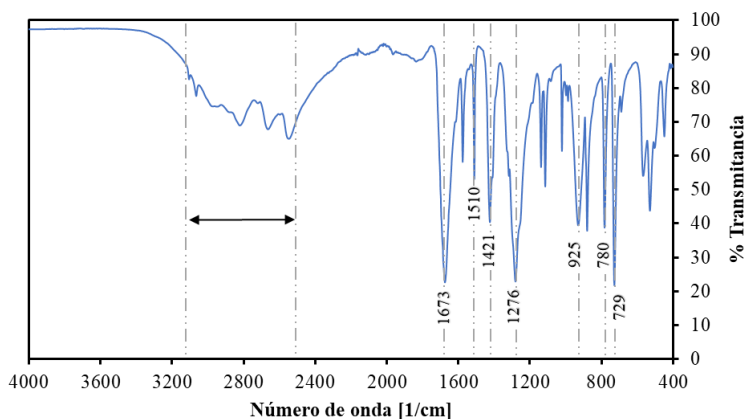


Figura 5. Espectro infrarrojo del ácido tereftálico

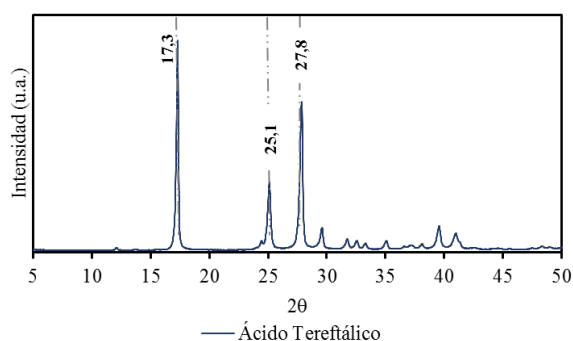


SÍNTESIS DE MIL-53(AI) OBTENIDA A PARTIR DE MATERIALES RECICLABLES

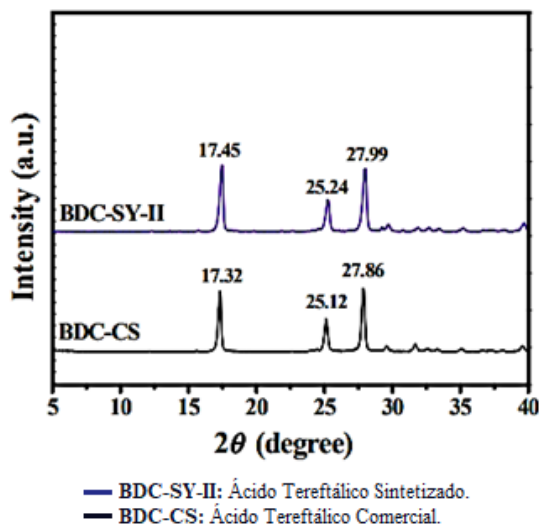
Tabla 2. Picos característicos del espectro infrarrojo del ácido tereftálico

| Número de onda cm^{-1} | Grupo Funcional | Referencias |
|---------------------------------|-------------------------------------|---------------------------------------|
| 3100-2400 | Vibraciones de fuertes enlaces de H | (Medina, 2011) |
| 1673 | C=O ácido carboxílico | (Haruo & Chihara, 1988; Medina, 2011) |
| 1510 | Vibración enlace C-OH | (Medina, 2011) |
| 1421 | Acoplamiento C=O | (Haruo & Chihara, 1988) |
| 1276 | Estiramiento C-O | (Panda et al., 2020) |
| 925 | Flexión O-H del grupo carboxilo | (Wang et al., 2016) |
| 729 | C-C anillo aromático | (Panda et al., 2020) |

Estas señales corresponden a las observadas para el ácido tereftálico según la bibliografía, con lo cual, se puede confirmar su formación durante el proceso de síntesis efectuado. Esto también se puede corroborar con el difractograma de la **Figura 6**, en el cual se observan picos definidos e intensos en las señales de los ángulos 2θ 17,3, 25,1 y 27,8, los cuales corresponden a los espacios interplanares (110), (001) y (111) de la estructura del ácido tereftálico (PDF 00-021-1919), respectivamente, ver **Figura 7** (Debashis Panda, Soumyadip Patra, Mahendra K. Awasthi & Sanjay Kumar Singh, 2020) y (Saska Michael-All Rights Reserved, 1984). A su vez podemos comprobar el éxito de la síntesis del ácido tereftálico al observar la señales obtenidas en la **Figura 7**, señales obtenidas en (Debashis Panda, Soumyadip Patra, Mahendra K. Awasthi & Sanjay Kumar Singh, 2020).

Figura 6. Difractograma del ácido tereftálico.

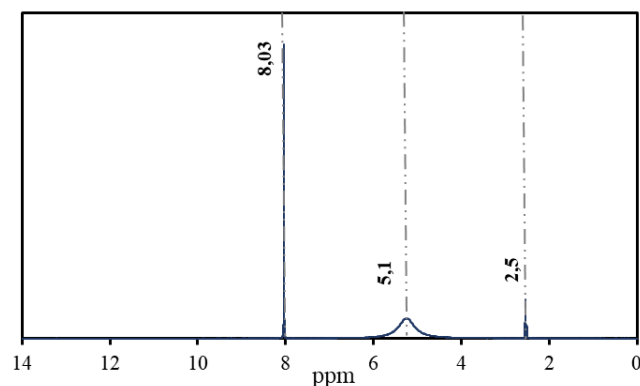
SÍNTESIS DE MIL-53(AI) OBTENIDA A PARTIR DE MATERIALES RECICLABLES

Figura 7. Patrones de P-XRD de BDC (SY-II: sintetizado y CS:comercial)

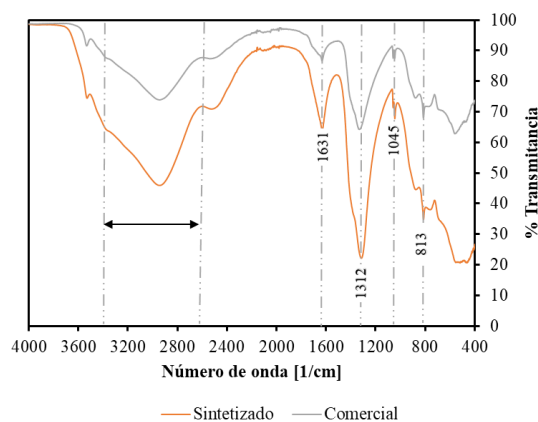
Nota: Adaptado de "Lab Cooked MOF for CO₂ Capture: A Sustainable Solution to Waste Management" por Debashis Panda, Soumyadip Patra, Mahendra K. Awasthi, and Sanjay Kumar Singh. (<https://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/acs.jchemed.9b00337>).

Adicionalmente, a través de un H-RMN presentado en la **Figura 8** se puede observar una señal intensa en 8,03 ppm correspondiente a protones H⁺ en el anillo aromático del ácido tereftálico y un pico más pequeño en 2,5 ppm debido a la presencia de DMSO (Dimetil Sulfoxido-d6) deuterado, utilizado en el desarrollo de la prueba (Abhaya Kumar Mishra and Jarugu Narasimha Moorthy, 2017) y (Elmira Ghamary et al., 2018). Por otro lado, la señal en 5,1 ppm puede estar relacionada con trazas de PET que no reaccionó o presencia de H₂O en la estructura. (Alexandra Elizabeth Padilla Alomoto, 2014).

SÍNTESIS DE MIL-53(AI) OBTENIDA A PARTIR DE MATERIALES RECICLABLES

Figura 8. Espectro de RMN del ácido tereftálico**5.1.2 Nitrato de aluminio hidratado**

La **Figura 9** muestra los espectros IR del nitrato de aluminio hidratado sintetizado y una referencia comercial. Se observa que las dos muestras presentan una banda ancha alrededor de 3344 y 2593 cm^{-1} , representativa del estiramiento O-H de las moléculas de agua en la estructura del material hidratado (Trivedi & Dahryn Trivedi, 2015). Adicionalmente, se observan señales características del estiramiento asimétrico del ion $(\text{NO}_3)^-$ en 1312 cm^{-1} , su estiramiento simétrico en 1045 cm^{-1} y en 813 cm^{-1} un doblamiento asimétrico. La frecuencia de 1630 cm^{-1} se relaciona con la interacción N=O del ión nitrato (Panda et al., 2020). Con esto se puede inferir que la muestra sintetizada si corresponde a nitrato de aluminio hidratado.

Figura 9. Espectro infrarrojo del nitrato de aluminio sintetizado en comparación con una referencia comercial.

SÍNTESIS DE MIL-53(Al) OBTENIDA A PARTIR DE MATERIALES RECICLABLES

5.2 Propiedades fisicoquímicas de la red organometálica MIL-53(Al)

5.2.1. Estructura química

Inicialmente se obtuvo un espectro infrarrojo para verificar si la estructura sintetizada correspondía a la MIL-53(Al). En la **Figura 10** se señalan los picos característicos de una MOF con estructura MIL-53(Al), los cuales se relacionan en la **Tabla 3**. La presencia de estas señales permite intuir que la síntesis del material fue exitosa. Adicionalmente, se realizó un análisis de difracción de rayos X, ver **Figura 12** se observan picos en ángulos 2θ de 9,3, 12,5, 17,8, 23,2, 25,2 y 27,1, los cuales coinciden con los reportados para la estructura de la MIL-53(Al), ver **Figura 11** (PDF 00-066-1097) (Panda et al., 2020) y (Rubén Felipe Martínez Fuentes, 2020).

Figura 10. Espectro infrarrojo de la MIL-53(Al) sintetizada.

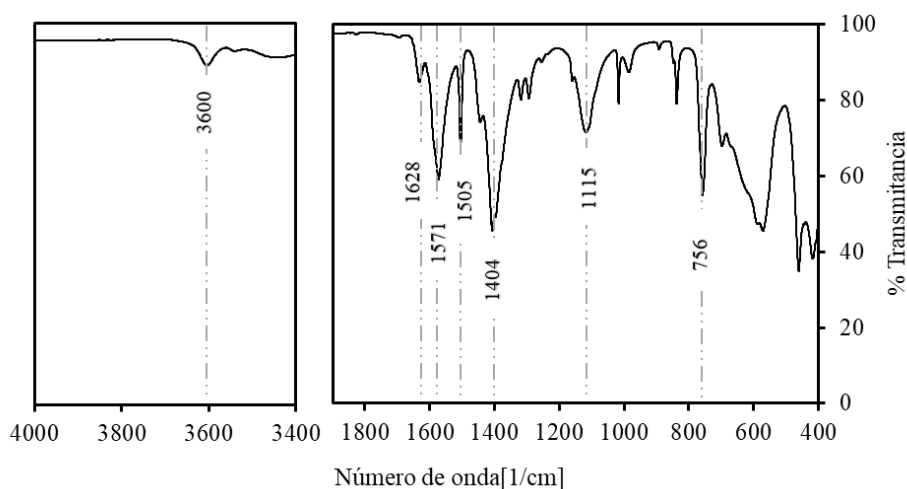


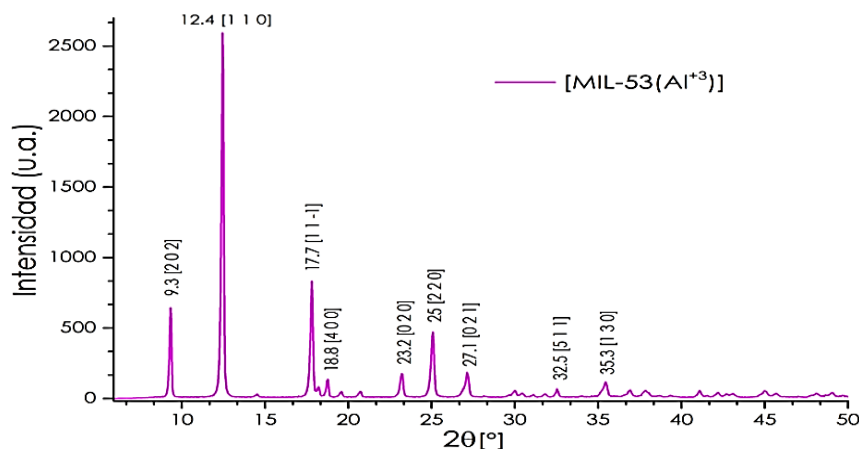
Tabla 3. Bandas características de la MIL-53(Al) en espectroscopia infrarroja.

| Número de onda (cm^{-1}) | Grupo funcional | Referencia |
|-------------------------------------|---|----------------------|
| 3600 | Modos vibracionales de estiramiento de moléculas de H ₂ O debido a la capacidad del material de retener humedad del aire | (Rubén, 2020) |
| 1628 | Flexión del grupo -OH unido al átomo de Al | (Ahadi et al., 2022) |
| 1505 | Estiramiento asimétrico del grupo -COO | (Panda et al., 2020) |
| 1571 | Estiramiento asimétrico del grupo -COO | |

SÍNTESIS DE MIL-53(Al) OBTENIDA A PARTIR DE MATERIALES RECICLABLES

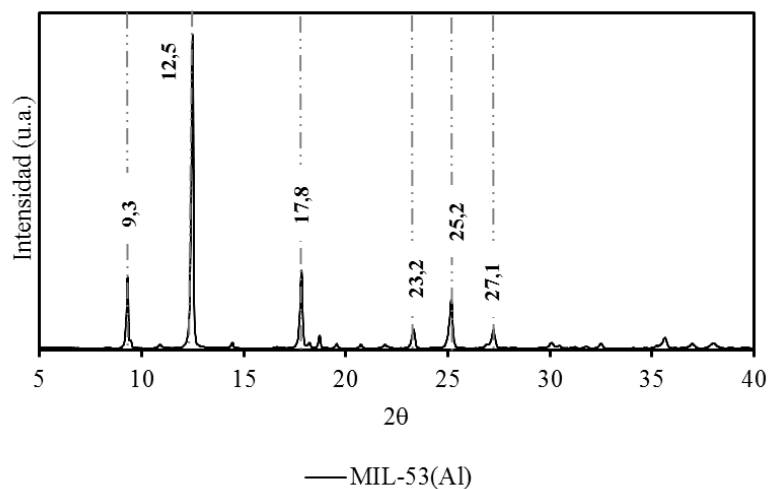
| | | |
|------|---|---------------|
| 1404 | Estiramiento simétrico del grupo -COO | |
| 1115 | Estiramiento del grupo -OH unido al átomo de Al | |
| 1016 | Flexión del enlace C-H en el anillo aromático | (Rubén, 2020) |
| 756 | Flexión del enlace C-H en el anillo aromático | |

Figura 11. Caracterización de la MOF MIL-53(Al) por DRX.



Nota: Adaptado de “Síntesis, caracterización y aplicación de redes metal orgánicas con ácido trimésico o ácido tereftálico para inhibir la agregación de una proteína modelo de amiloidogénesis”, por Rubén Felipe Martínez Fuentes (<http://ilitia.cua.uam.mx:8080/jspui/handle/123456789/878>).

Figura 12. Difractograma de la MIL-53(Al)

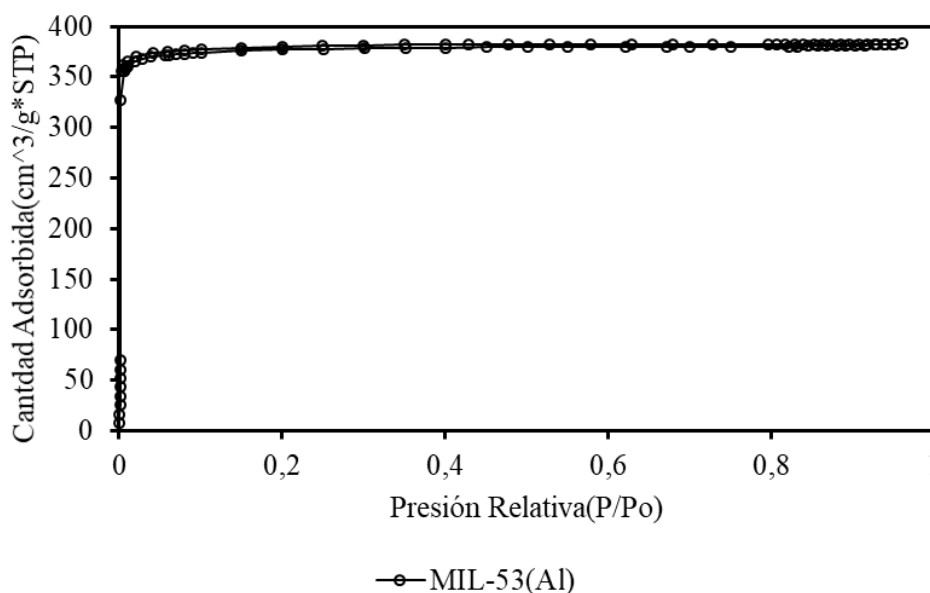


SÍNTESIS DE MIL-53(Al) OBTENIDA A PARTIR DE MATERIALES RECICLABLES

5.2.2. Propiedades texturales

Con el fin de observar y analizar las propiedades texturales de la MIL-53(Al), se realizó un análisis de isothermas de adsorción-desorción. La **Figura 13** presenta la isoterma de adsorción-desorción con Ar de la muestra sintetizada y la **Tabla 4** muestra las propiedades de texturales de las MOFs sintetizadas con adición de modulador- ácido 4 amino benzoico. Según la clasificación IUPAC, el material presenta una isoterma tipo I característica de materiales microporosos (John Henry Castro, 2016). Esto es consistente con la distribución de tamaño de poro (**Apéndice B**), donde solo se observó presencia de microporos de 0.81 nm. En este caso la MOF preparada con los precursores obtenidos con materiales reciclables presentan un área superficial de 1393 m²/g y un volumen de poro de 0,82 cm³/g; valores superiores a los reportados en la literatura para este material, que corresponden a valores de área y tamaño de poro de 1184 m²/g y 0,29 cm³/g respectivamente (JI WANG et al., 2022). Esta información permite comprobar el éxito de la síntesis y pureza del material.

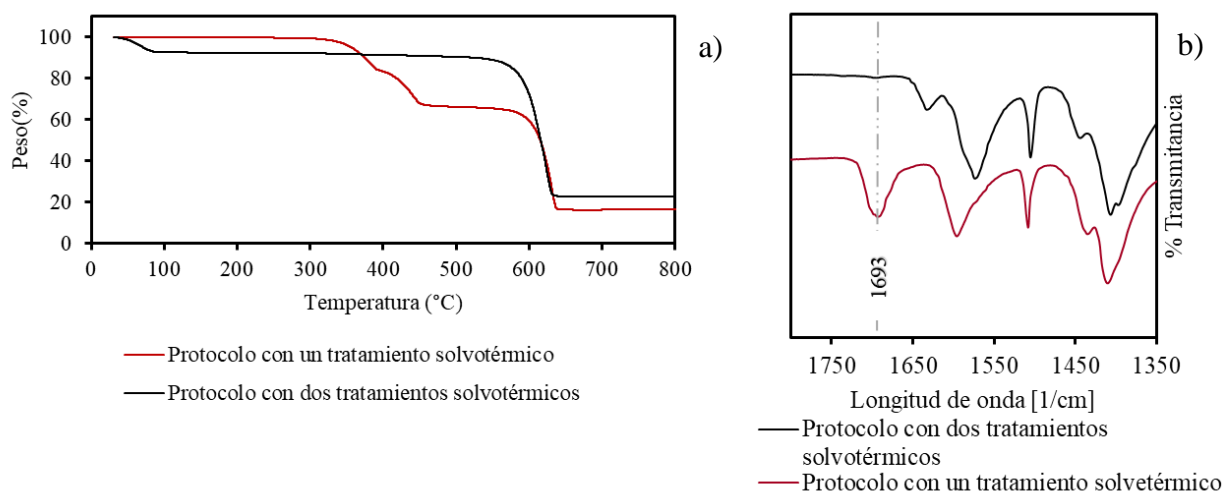
Figura 13. *Isoterma de adsorción-desorción de Ar de la MIL-53(Al) sintetizada.*



SÍNTESIS DE MIL-53(Al) OBTENIDA A PARTIR DE MATERIALES RECICLABLES

En la síntesis de la MIL-53(Al) la eliminación del ácido tereftálico es un paso importante debido a que este se incrusta en los poros disminuyendo así el área microporosa de la MOF, como se puede evidenciar en los resultados reportados por (Rosas Ardila, 2019). En las síntesis reportadas en la literatura, donde generalmente se realiza un único tratamiento solvotérmico, quedan residuos de ácido tereftálico en la estructura del material, a causa de un posible exceso o por el hecho de que el método de síntesis genera incrustación de ácido en los poros de la estructura. Por lo cual, en este trabajo se decidió llevar a cabo un segundo tratamiento solvotérmico para eliminar el exceso de ácido terftálico. En la **Figura 14 a)** se muestra el análisis termogravimétrico de una muestra sintetizada con un solo tratamiento solvotérmico y una con dos tratamientos, donde se puede observar una pérdida de peso significativa cerca al rango de temperatura de degradación del ácido tereftálico (ver **Apéndice A**), lo que podría indicar que este segundo tratamiento favorece la eliminación del ácido. Además, la **Figura 14 b)** corrobora este hecho al presentar el espectro infrarrojo de la estructura en donde el pico en 1693 cm^{-1} característico del ácido tereftálico libre desaparece al realizar el segundo tratamiento solvotérmico (Medina, 2011).

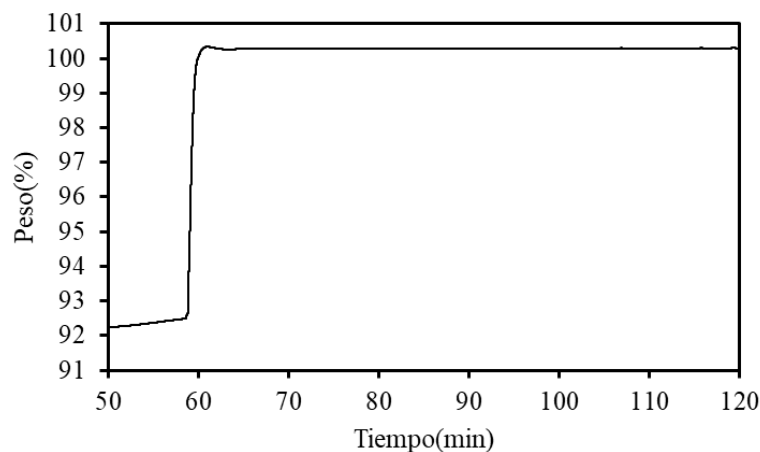
Figura 14 a) TGA en atmósfera de aire de la MIL-53(Al) con y sin segundo tratamiento solvotérmico, b) Espectro infrarrojo de la MIL-53(Al) con y sin segundo tratamiento solvotérmico



5.2.3. Capacidad de adsorción de CO₂

La **Figura 15** presenta el termograma realizado en atmósfera de CO₂ para la estructura MIL-53(Al) sintetizada y en la **Figura 3** el esquema explicativo de la realización del análisis. Se evidencia que el material es capaz de adsorber CO₂, con una capacidad correspondiente a 7,8% g CO₂/g MOF (ver **Tabla 5**).

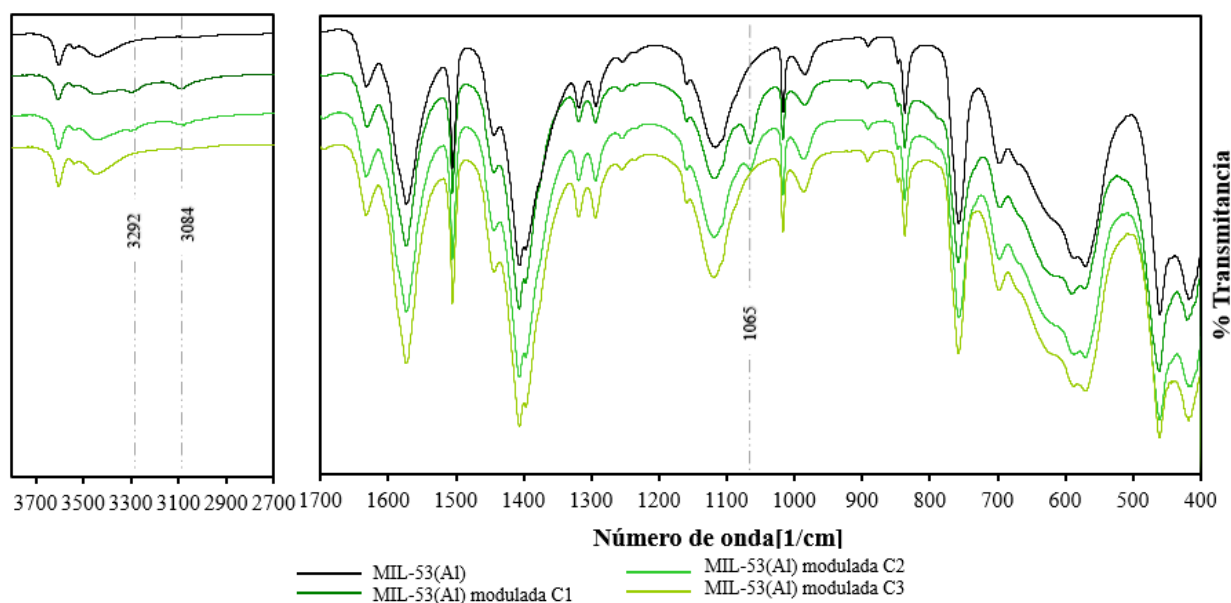
Figura 15. Termograma de la MIL-53(Al) realizado en atmósfera de CO₂.



5.3. Efecto de la adición de modulador (ácido *p*-aminobenzoico) a la estructura MIL-53(Al).

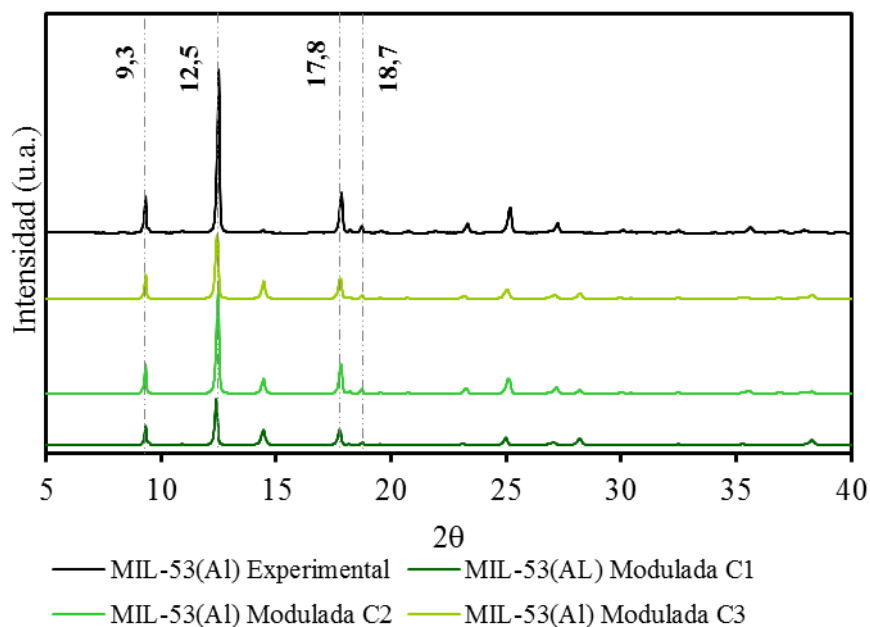
5.3.1. Estructura química

En la **Figura 16** se presentan los espectros IR de la MIL-53(Al) modulada con tres diferentes cantidades de ácido *p*-aminobenzoico (MIL-53 (Al) modulada C1, C2 y C3, ver **Tabla 1**) y la estructura de la MIL-53(Al) sin modular. Al realizar una comparación entre las estructuras sintetizadas con y sin modulador es posible apreciar dos picos de baja intensidad en el rango de 3292 y 3084 cm⁻¹ que dan indicio de la presencia del grupo amino (NH₂) reportado en la literatura como aminas secundarias, cuya intensidad es proporcional a la cantidad adicionada en la síntesis, adicionalmente en 1065 cm⁻¹ se ha encontrado una vibración de estiramiento del enlace C-N característico del grupo amino (IGNOU, 2018).

Figura 16. Espectro Infrarrojo de la estructura MIL-53(Al) con y sin adición de modulador

El difractograma de las estructuras moduladas mostrado en la **Figura 17**, muestra como aún con la adición de ácido 4-aminobenzoico se logra conservar las señales características de la MOF original, ver **Figura 11**. Sin embargo, presenta algunas señales adicionales a las de la MIL-53(Al). Estas se presentan en ángulos 2θ de 9,3 -12,4 y 18,7; (Jinlong Ge, Lingli Liu, Linguang Qiu, Xia Jiang, Yuhua Shen, 2016). Estas señales pueden deberse a la formación de bohemita (PDF 00-021-1307) o a la presencia de nitrato de aluminio (PDF 00-001-0435) las cuales presentan señales 2θ en los ángulos mencionados anteriormente.

Por otro lado, se observó que al aumentar la cantidad de modulador se genera una leve disminución en la intensidad de los picos, pero no se ve afectada la estructura de la MOF, ya que sus picos característicos se conservan. Además, se encontró que la mayor intensidad de los picos se obtiene para la MIL-53(Al) Modulada C2.

Figura 17. Difractograma de la MIL-53(Al) modulada con ácido *p*-aminobenzoico

6.3.2. Propiedades texturales

En la **Figura 18** se muestran las isotermas de adsorción/desorción de Ar para las muestras moduladas con ácido 4-amino benzoico y en la **Tabla 4** se resumen sus propiedades texturales. En la **Figura 18** se puede observar que, sin importar la cantidad de modulador utilizada, se conserva la estructura microporosa del material (ver distribución de tamaño de poro en **Apéndice C**) y, por ende, la forma de la isoterma, tipo I. Por otro lado, se puede observar que al aumentar la cantidad de modulador se obtiene una menor área superficial, ya que la muestra con mayor cantidad *MIL-53(Al) Modulada C1* presenta un valor de área y tamaño de poro inferior a la *MIL-53(Al)*. Del mismo modo, como se observa en la **Tabla 4**, la *MIL-53(Al) Modulada C3* logró valores de área superiores a los obtenidos con las demás cantidades de modulador; esto puede deberse al *efecto tapón* producido por el mismo modulador, el cual depende de la concentración y puede alterar la forma de partícula y el tamaño, además de que el área superficial puede verse afectada por muchos factores incluyendo la forma del poro de la MOF (Xinquan Cheng,^a Anfeng Zhang,^a Keke Hou,^a

SÍNTESIS DE MIL-53(Al) OBTENIDA A PARTIR DE MATERIALES RECICLABLES

Min Liu, Yingxia Wang, Chunshan Song, a, c, d Guoliang Zhange and Xinwen Guo, 2013). Los resultados mostrados de área externa, tamaño de poro y volumen total de poro, no se modificaron considerablemente con la adición del modulador, lo cual puede estar relacionada a la baja cantidad usada de este durante la síntesis.

La siguiente gráfica presenta un desplazamiento en el eje y, con el fin de que cada material se pueda diferenciar.

Figura 18. *Isoterma de adsorción-desorción de la MIL-53(Al) modulada con diferentes cantidades de ácido 4-amino benzoico.*

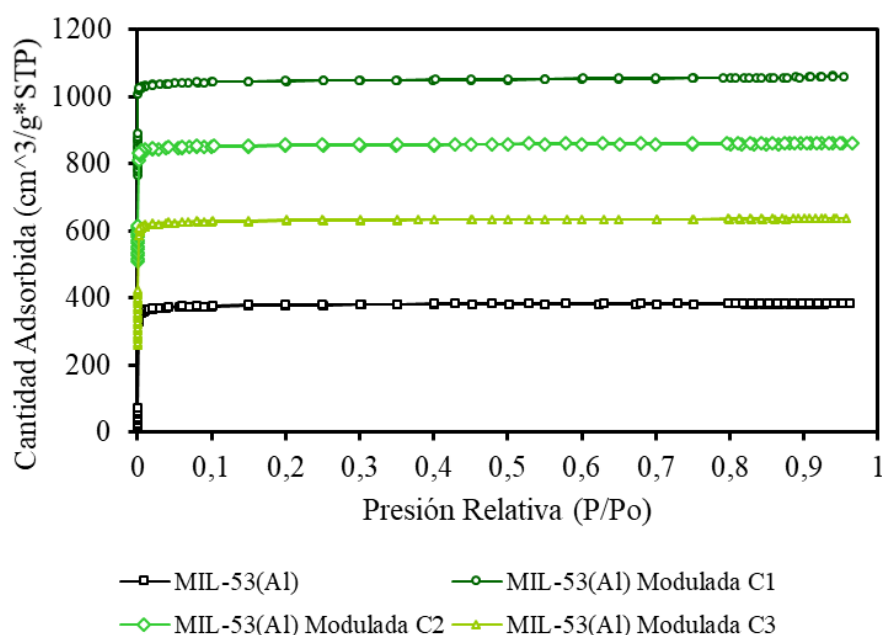


Tabla 4. *Propiedades de texturales de las MOFs sintetizadas con adición de modulador- Acido 4 amino benzoico.*

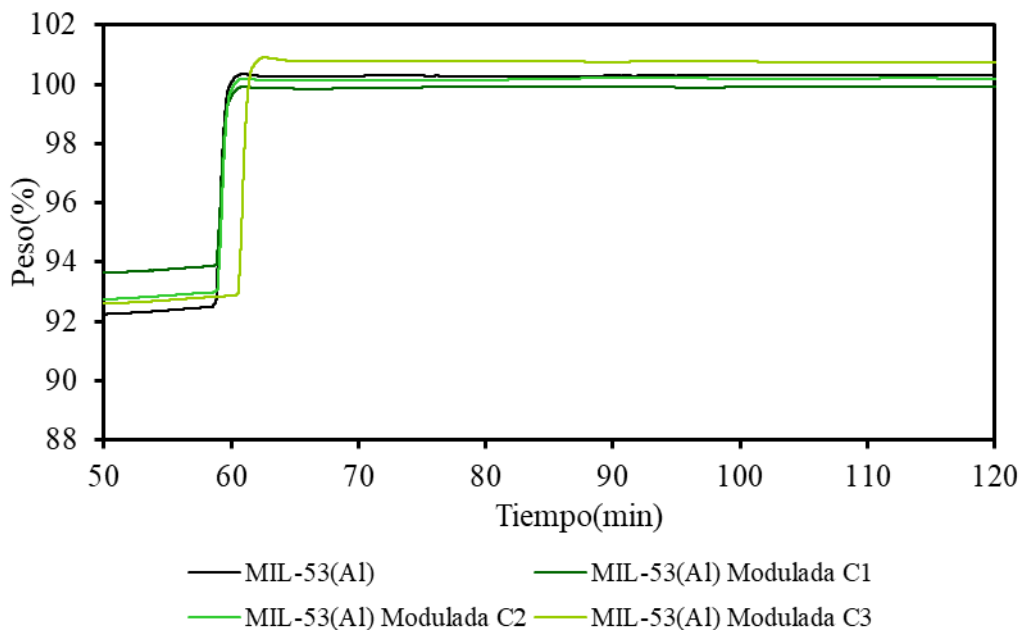
| Material Sintetizado | A-BET (m²/g) | A-Externa (m²/g) | A-Microporosa (m²/g) | Vt-DFT (cm³/g) | Tamaño de Poro (nm) |
|------------------------|--------------|------------------|----------------------|----------------|---------------------|
| MIL-53(Al) | 1393,52 | 47,78 | 1345,74 | 0,55 | 0,82 |
| MIL-53(Al) Modulada C1 | 1067,98 | 53,95 | 1014,04 | 0,43 | 0,78 |
| MIL-53(Al) Modulada C2 | 1312,63 | 49,83 | 1262,80 | 0,51 | 0,80 |
| MIL-53(Al) Modulada C3 | 1406,44 | 52,8 | 1353,64 | 0,55 | 0,78 |

SÍNTESIS DE MIL-53(AI) OBTENIDA A PARTIR DE MATERIALES RECICLABLES

6.3.3. Capacidad de adsorción de CO₂

En la **Figura 19** se presentan los termogramas realizados en atmósfera de CO₂ de las muestras sintetizadas con modulador en diferentes cantidades y la estructura original. La **Tabla 5** presenta los valores de CO₂ adsorbido. Se puede observar que la adición de modulador genera variación en la cantidad de CO₂ adsorbido. El porcentaje de captura de CO₂ no presentó un cambio significativo para la MIL-53(AI) modulada C3 (concentración más pequeña), sin embargo, para las MIL-53(AI) moduladas C1 y C2 la adsorción disminuyó, lo que evidencia que el modulador no cumple el papel de crear afinidad con el gas. Por otro lado, se encontró una relación directa entre el área superficial del material y la cantidad de CO₂ adsorbido como se relaciona en la **Tabla 5** y la **Figura 20**, lo cual es consistente con lo reportado por Rosas Ardila (Rosas Ardila, 2019) debido a que una mayor área representa más espacio disponible para la adsorción de moléculas en la MOF.

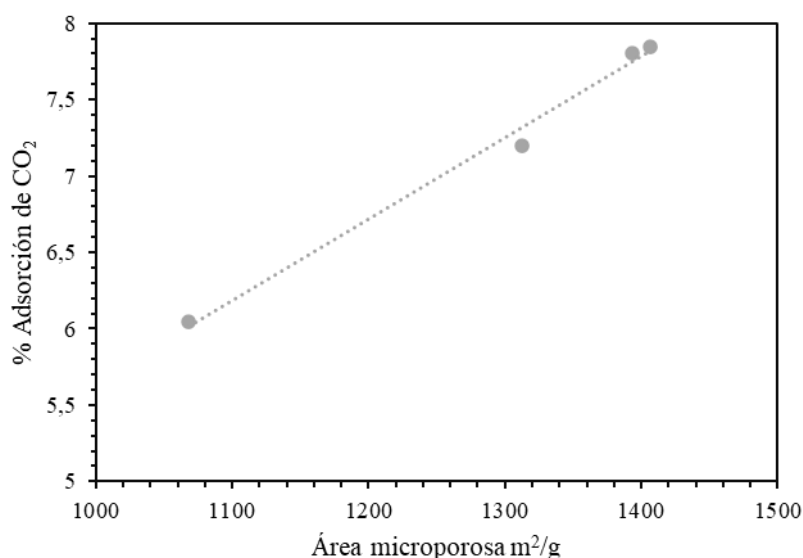
Figura 19. Termograma de la MIL-53(AL) con y sin adición de modulador



SÍNTESIS DE MIL-53(Al) OBTENIDA A PARTIR DE MATERIALES RECICLABLES

Tabla 5. Resultados obtenidos de la captura de CO₂ en muestras de MIL-53 (Al).

| Material Sintetizado | Masa inicial de la muestra (mg) | Masa total adsorbida (mg) | Masa inicial adsorbida (mg) | % CO ₂ capturado (mgCO ₂ /mg MOF) |
|------------------------|---------------------------------|---------------------------|-----------------------------|---|
| MIL-53(Al) | 10,38 | 10,41 | 9,60 | 7,80 |
| MIL-53(Al) Modulada C1 | 9,05 | 9,03 | 8,49 | 6,05 |
| MIL-53(Al) Modulada C2 | 9,64 | 9,65 | 8,95 | 7,20 |
| MIL-53(Al) Modulada C3 | 10,25 | 10,32 | 9,51 | 7,85 |

Figura 20. Recta de proporcionalidad entre el área BET y el % de CO₂ adsorbido

5.4. Efecto de la adición de surfactantes (Span 80 y Pluronic P-123) en la estructura MIL-53(Al)

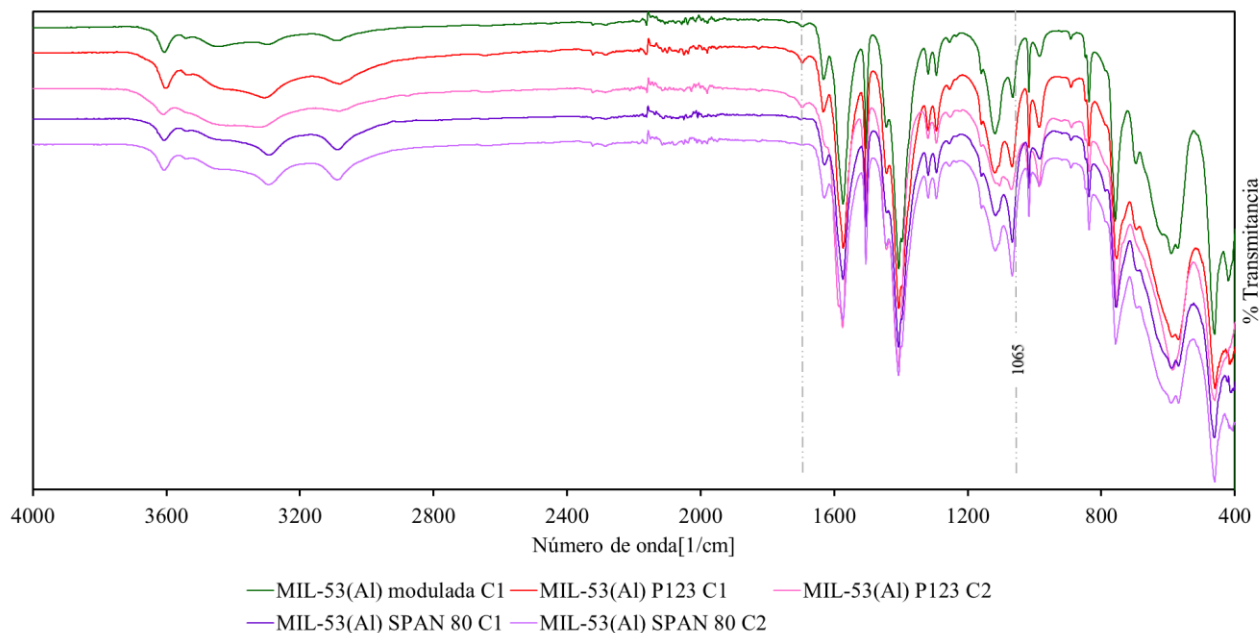
5.4.1. Estructura química

La **Figura 21** presenta el espectro IR de la estructura MIL-53(Al) modulada con adición de diferentes cantidades de dos surfactantes, Pluronic P-123 y Span 80, ver **Tabla 1**. Se observan diferentes variaciones en comparación con la estructura modulada **MIL-53(Al) Modulada C1**, bajo

SÍNTESIS DE MIL-53(Al) OBTENIDA A PARTIR DE MATERIALES RECICLABLES

la suposición de que, a mayor cantidad de modulador agregado, mayor cantidad de modulador fijado a la estructura. Una de las variaciones se da en la disminución de la intensidad para los picos 3292 y 3084 cm^{-1} , reportados anteriormente (ver **Figura 16**). Adicional a esto, la vibración en 1065 cm^{-1} cambia significativamente su intensidad. La muestra con Pluronic P-123 C2 pierde intensidad en los picos de vibraciones con enlaces OH-Al 1115 y 1628 cm^{-1} , (ver **Tabla 3**). Al realizar una comparación entre los espectros obtenidos y algunos tomados de la literatura no se encuentran picos característicos con gran intensidad de los surfactantes empleados, de lo cual se hace la suposición de que el lavado del surfactante fue realizado correctamente, información que se ha de verificar con el análisis de otras técnicas (Bala et al., 2009; Fu et al., 2015)

Figura 21. Espectro infrarrojo de la MIL-53(Al) con adición de surfactantes

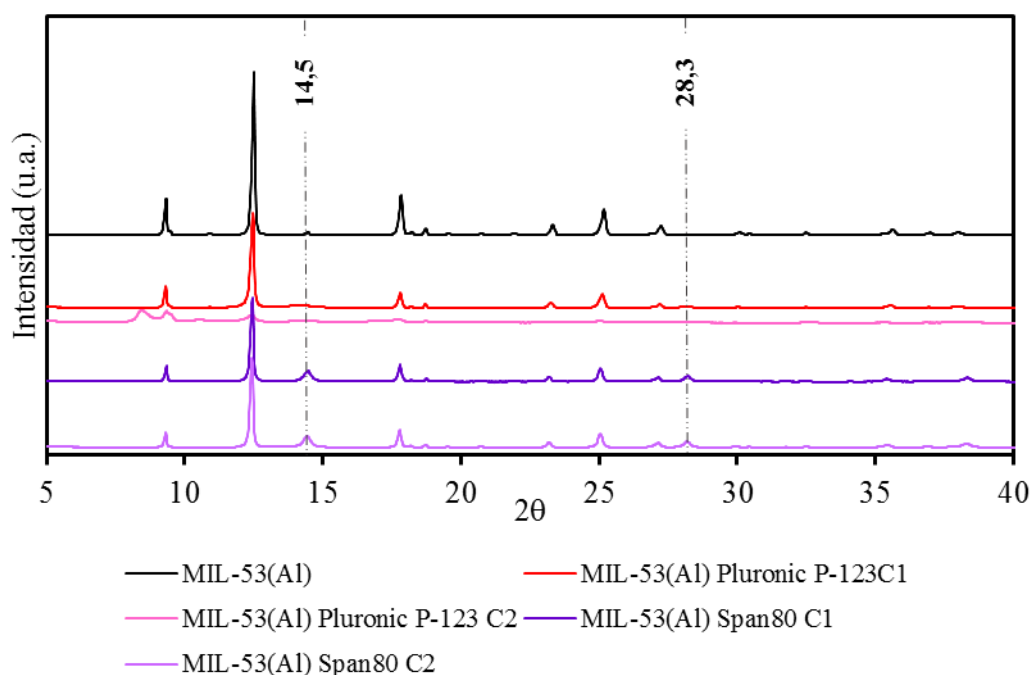


En la **Figura 22** se muestran los difractogramas de rayos X de las MOFs modificadas con los surfactantes. Sin importar el tipo de surfactante usado, se conservaron los picos característicos de la estructura MIL-53(Al), ver **Figura 11**, lo cual indica que se conserva la estructura del material. Una excepción se presenta en la muestra *MIL-53(Al)-P123-C2* donde se usó Pluronic P-123 como

SÍNTESIS DE MIL-53(Al) OBTENIDA A PARTIR DE MATERIALES RECICLABLES

surfactante, ver **Figura 22**. Esto puede deberse a que, al adicionar una mayor cantidad del surfactante durante la síntesis de la MOF, la manipulación de la muestra se dificulta, por lo que presenta un cambio en la estructura cristalina. Esto puede deberse a que el Pluronic tiene una consistencia viscosa y que a su vez presenta propiedades hidrofóbicas, lo que dificulta su manipulación y genera problemas operacionales, los cuales pueden llevar a la no formación de la estructura (Merck KGaA, 2023). Por otro lado, las señales nuevas en los difractogramas de las muestras con Span 80, *MIL-53(Al) Span 80 C1* y *MIL-53(Al) Span80 C2* en los ángulos 2θ en 14,5 y 28,3 pueden relacionarse a la presencia de surfactante en la estructura que no fue eliminado correctamente o a señales correspondientes a la presencia de nitrato de aluminio (PDF 00-001-0435). Finalmente, se percibe como en ambos casos, existe un cambio en la intensidad de los picos con respecto a la MOF original, lo cual podría indicar una pérdida en la cristalinidad del material al adicionar el surfactante.

Figura 22. Difractograma de las MIL-53(Al) con adición de surfactantes Pluronic P-123 y Span 80.

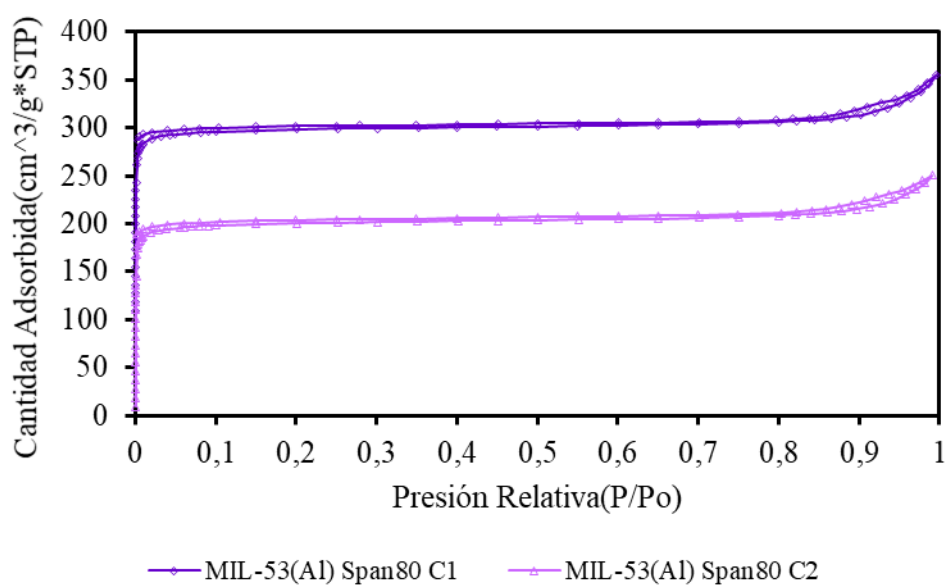


6.4.2. Propiedades texturales

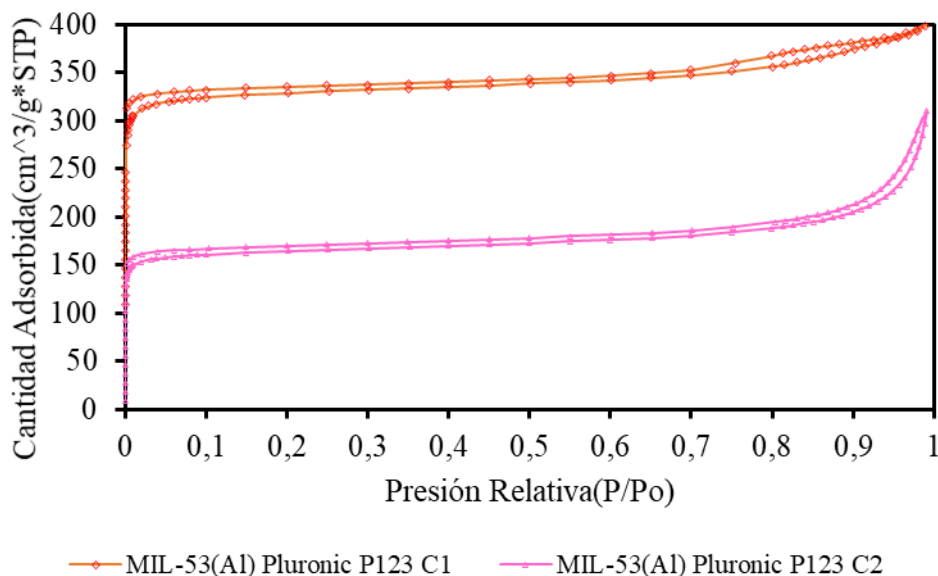
La **Figura 23** presenta las isotermas de adsorción/desorción de las muestras sintetizadas con los surfactantes Span 80 y la **Figura 24** las sintetizadas con Pluronic P-123. Adicionalmente, la **Tabla 6** presenta las propiedades texturales de los materiales sintetizados con la adición de surfactantes.

La **Figura 23** muestra que los materiales sintetizados con Span 80 presentan una isoterma tipo I, lo que permite ratificar que no existe presencia de mesoporos en la superficie (Daniela Rosas Ardila, 2019). Del mismo se puede apreciar que para ambos casos la isoterma no cierra completamente, esto puede deberse a que las condiciones del proceso de desgasificación no permitieron el retiro completo del solvente utilizado en la síntesis lo cual imposibilita que se cierre la isoterma para este caso. A su vez, de acuerdo con el **Apéndice E**, se puede comprobar a partir de la gráfica de distribución de tamaño de poro, que este material presenta ausencia de mesoporos, al tomar valores de tamaño de poro de 0,95 nm en ambas concentraciones.

Figura 23. Isotermas de adsorción-desorción de la MIL-53(Al) con Surfactante Span 80.



SÍNTESIS DE MIL-53(Al) OBTENIDA A PARTIR DE MATERIALES RECICLABLES

Figura 24. Isotermas de adsorción-desorción de la MIL-53(Al) con Surfactante Pluronic-P123.**Tabla 6.** Propiedades texturales de las MOFs sintetizadas con Surfactantes Pluronic P-123 y Span 80.

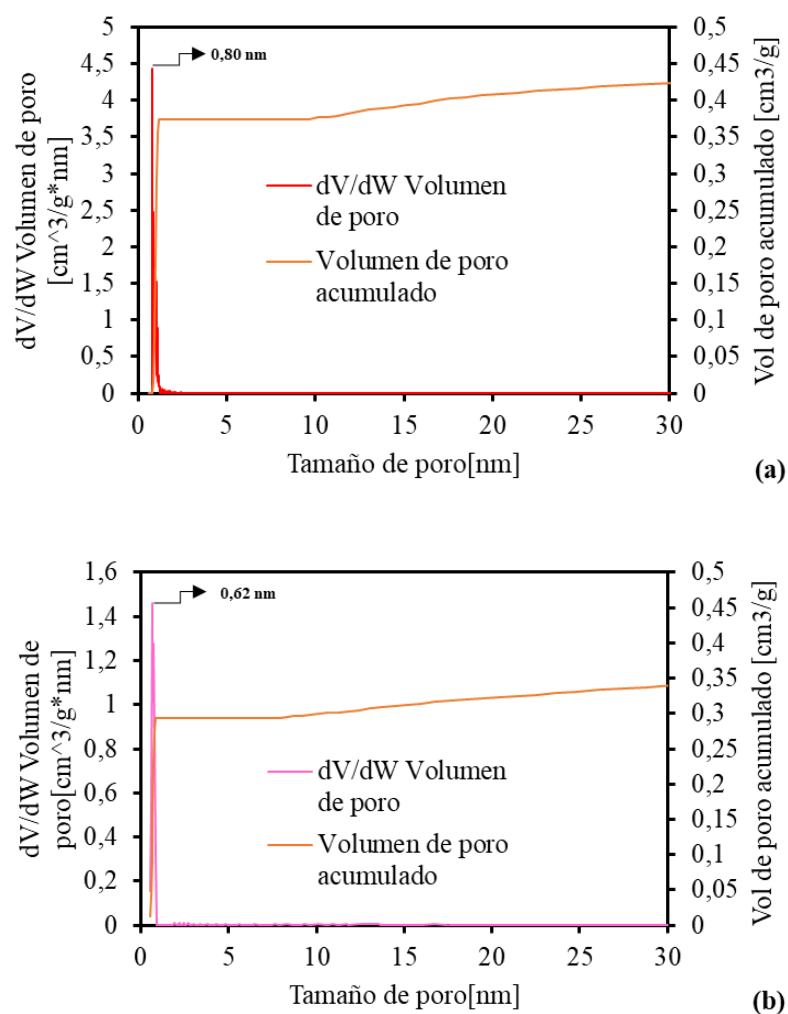
| Material Sintetizado | A-BET (m ² /g) | A-Externa (m ² /g) | A-Microporosa (m ² /g) | Vt-DFT (cm ² /g) | Tamaño de Poro (nm) |
|------------------------------------|---------------------------|-------------------------------|-----------------------------------|-----------------------------|---------------------|
| MIL-53(Al) | 1393,52 | 47,78 | 1345,74 | 0,55 | 0,82 |
| MIL-53(Al) Pluronic P-123 C1 | 920,280 | 102,45 | 817,83 | 0,45 | 0,86 |
| MIL-53(Al) Pluronic P-123 C2 | 660,12 | 77,83 | 582,3 | 0,43 | 0,7 |
| MIL-53(Al) Span 80 C1 | 1040,93 | 49,75 | 991,19 | 0,37 | 0,84 |
| MIL-53(Al) Span 80 C2 | 1065,17 | 49,18 | 1015,99 | 0,37 | 0,84 |

Por el contrario, la **Figura 24**, permite observar que la muestra con la mayor concentración de Pluronic P-123 presenta una combinación de isotermas tipo I y II característica de sólidos no-porosos o de adsorbentes macroporosos (Daniel Cristopher Obregón Valencia, 2012). También, la

SÍNTESIS DE MIL-53(Al) OBTENIDA A PARTIR DE MATERIALES RECICLABLES

Figura 25 que presenta la distribución de tamaño de poro para el surfactante Pluronic P-123 señala una pequeña pendiente en el rango de mesoporosidad, lo que podría indicar la formación de mesoporos en la estructura del material. Esto sucede en ambas concentraciones de Pluronic P-123.

Figura 25. Distribución de tamaño de poro y volumen de poro acumulado de la MIL-53(Al) con surfactante Pluronic-P123. (a) MIL-53(Al) Pluronic P-123 C1 (b) MIL-53(Al) Pluronic P-123 C2.



El área superficial de las muestras sintetizadas usando como surfactante el Pluronic P-123 varía considerablemente al aumentar su concentración, esto puede deberse a la consistencia del

surfactante y a su vez a la dificultad para manipular y adicionar la cantidad exacta en el momento de la síntesis. Por el contrario, las muestras las muestras sintetizadas usando Span 80, no muestran un cambio significativo entre ellas, a pesar de que en ambos casos llegan a perder un gran % de área con relación a la MIL-53(AI). Por otro lado, de acuerdo con la **Tabla 6**, la segunda concentración de Pluronic P-123 permite un aumento en el área externa de la MOF. Sin embargo, este aumento es muy bajo en relación con el área total.

Finalmente, se puede decir que la adición de ambos surfactantes no permitió la formación de mesoporos dentro de la estructura. Esto puede deberse a que ambos requieren la formación de micelas, las cuales se forman por encima de ciertas concentraciones, como la concentración micelar crítica (CMC) y ciertas temperaturas, pues su aumento o disminución pueden cambiar la morfología y generar un reordenamiento en la estructura (Maria Fernanda Bautista Pérez, 2019). Estos parámetros no se tuvieron en cuenta durante la síntesis ya que el fin de este proyecto solo era la incorporación de los surfactantes en la estructura organometálica original y, a su vez, la temperatura de síntesis al ser tan elevada no permitió lograr la presencia de estas micelas en la MOF. Por lo cual, esto pudo afectar las propiedades texturales de los materiales sintetizados. Por otro lado, se puede notar que la pérdida de área superficial del material también fue consistente con la pérdida de cristalinidad observada en la **Figura 22**.

En la **Figura 26** se presentan los termogramas realizados en atmósfera de CO₂ para las muestras sintetizadas con adición de los dos surfactantes. En ambos casos se notó una disminución considerable en la cantidad de CO₂ capturado. Esto puede deberse a la relación directa entre la capacidad de adsorción de CO₂ y el área de la superficie de la MOF (Q. Gerardo Antonio Gonzalez Martinez, 2017). Lo anterior coincide con los datos reportados en la **Tabla 7**, dado que las muestras con menor área superficial son las que presentan menor capacidad de captura de CO₂, como lo es

la MIL-53(Al) con la mayor cantidad de Pluronic P-123. La estructura con mayor cantidad de Pluronic P-123 es la que ad

sorbe menor cantidad de CO₂, esto es atribuido a su baja cristalinidad.

Figura 26. Termograma en presencia de CO₂ de la MIL-53(Al) con adición de surfactantes.

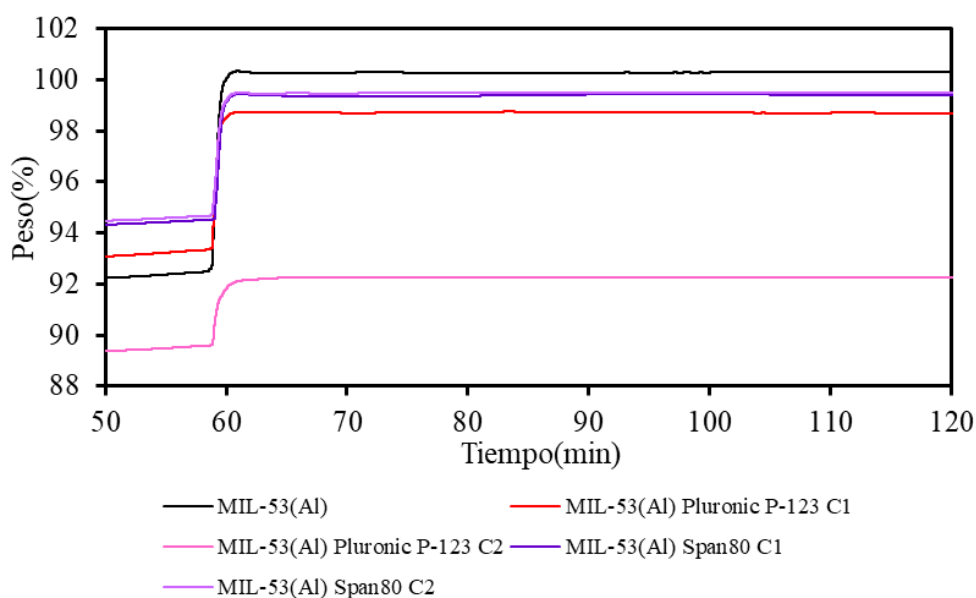


Tabla 7. Resultados obtenidos de la captura de CO₂ en las muestras preparadas con diferentes cantidades de Pluronic P-123 y Span 80 como surfactantes.

| Material Sintetizado | Masa inicial de la muestra (mg) | Masa total adsorbida (mg) | Masa inicial adsorbida (mg) | % CO ₂ capturado (mgCO ₂ /mg MOF) |
|------------------------------|---------------------------------|---------------------------|-----------------------------|---|
| MIL-53(Al) | 10,38 | 10,41 | 9,60 | 7,80 |
| MIL-53(Al) Pluronic P-123 C1 | 9,82 | 9,7 | 9,17 | 5,40 |
| MIL-53(Al) Pluronic P-123 C2 | 10,45 | 9,65 | 9,37 | 2,67 |
| MIL-53(Al) Span 80 C1 | 10,48 | 10,41 | 9,90 | 4,90 |
| MIL-53(Al) Span 80 C2 | 9,84 | 9,79 | 9,32 | 4,81 |

6. Conclusiones

La evidencia recolectada en este trabajo demostró la factibilidad para el estudio y síntesis de la red organometálica MIL-53(Al) sintetizada a partir del método solvotérmico. Además, se demostró la formación fisicoquímica de los precursores a partir del uso de materiales reciclables tales como el PET y papel aluminio. En base a los resultados obtenidos en la caracterización de los materiales se logró evidenciar el éxito de su síntesis.

A partir de este estudio, se logró analizar el efecto del modulador (4-ácido amino benzoico) en tres cantidades diferentes. Con esto se observó que este si afecta las propiedades texturales de la MIL-53(Al) y a su vez su presencia no genera pérdida de cristalinidad con base a la estructura original. Sin embargo, con las cantidades usadas de modulador, no se logró una variación significativa en valores de área y tamaño de poro para estos materiales sintetizados. De la misma manera, al ser directamente proporcional el aumento de área con la capacidad de adsorción de CO₂ de las MOFs, se puede concluir que no se contribuyó en gran medida a la adsorción de CO₂; ya que esto puede estar relacionado a la no incorporación del grupo amino en la estructura MIL-53(Al).

Finalmente, de acuerdo con el estudio del impacto en las propiedades texturales de la adición de surfactantes, fue posible observar el comportamiento de la estructura MIL-53(Al) al adicionar por separado dos surfactantes no iónicos (Span 80 y Pluronic P-123) variando su concentración. Se observó que en ambos casos las propiedades texturales de la MOF son alteradas, sin embargo, no es posible corroborar que se haya generado el efecto plantilla esperado dado que no hubo formación de mesoporos, esto debido a la no formación de micelas de surfactante durante la síntesis. De lo cual se concluye que con el protocolo seguido y con las condiciones de síntesis utilizadas no es posible obtener estructuras MIL-53(Al) con porosidad jerárquica.

7. Recomendaciones

Se propone previamente a la síntesis de la red organometálica la unión funcional del modulador con el ligando orgánico, esto con el fin de asegurar la presencia de este en la estructura. Adicional a esto se recomienda utilizar diferentes tipos de aminoácidos para analizar su comportamiento en la MOF.

Realizar una consulta previa de los parámetros necesarios para el surgimiento de micelas al adicionar surfactantes en la síntesis de MOFs, los cuales son la CMC (*Concentración Micelar Crítica*), la temperatura de trabajo de síntesis y el tipo de surfactante. Estos son indispensables, ya que la no formación de micelas genera aglomeración en las moléculas de surfactante, imposibilitando la generación del efecto plantilla y a su vez la ausencia de mesoporos en la estructura.

Referencias Bibliográficas

- Abhaya Kumar Mishra and Jarugu Narasimha Moorthy. (2017, febrero 18). *Supporting InformationMechanochemical catalytic oxidations in the solid state with in situ-generated modified IBX from 3,5-di-tert-butyl-2-iodobenzoic acid (DTB-IA)/Oxone*. 45.
- Ahadi, N., Askari, S., Fouladitajar, A., & Akbari, I. (2022). Facile synthesis of hierarchically structured MIL-53(Al) with superior properties using an environmentally-friendly ultrasonic method for separating lead ions from aqueous solutions. *Scientific Reports*, 12(1), 2649. <https://doi.org/10.1038/s41598-022-06518-8>
- Alberto Camilo Guapisaca Siguenza , Fabián Andres Pintado Barbecho. (2019). *Valoración de métodos químicos para obtener ácido tereftálico a partir de tereftálato de polietileno PET*. [Investigación, Universidad Politécnica Salesiana-Sede Cuenca]. <https://dspace.ups.edu.ec/bitstream/123456789/17631/1/UPS-CT008380.pdf>
- Alexandra Elizabeth Padilla Alomoto. (2014). *Diseño del proceso para la obtención de resina poliéster insaturada mediante el reciclaje químico de desechos de plietilentereftalato(PET)*. Escuela Politécnica Nacional.
- Ali Ali-Ahmad, Tayssir Hamieh , Thibault Roques-Carmes, , Mohamad Hmadeh, & and Joumana Toufaily. (2023, enero). Effect of Modulation and Functionalization of UiO-66 Type MOFs on Their Surface Thermodynamic Properties and Lewis Acid–Base Behavior. *Catalysts*. <file:///D:/Users/User/Downloads/catalysts-13-00205.pdf>
- Arpal Alu. (2013). *Reciclado de aluminio*. http://www.exyge.eu/blog/wp-content/uploads/2014/02/medioambiente_aluminio.pdf
- Bala, T., Gunning, R. D., Venkatesan, M., Godsell, J. F., Roy, S., & Ryan, K. M. (2009). Block copolymer mediated stabilization of sub-5 nm superparamagnetic nickel nanoparticles in

an aqueous medium. *Nanotechnology*, 20(41), 415603. <https://doi.org/10.1088/0957-4484/20/41/415603>

Ballesteros, H. O. B., & Aristizabal, G. E. L. (2007). *Gases de efecto invernadero y el cambio climatico*.

Blázquez, P. R. (2018). *Síntesis y caracterización de redes metalo- orgánicas del tipo UiO-66 y UiO-67 intercambiadas con titanio y sus derivados de carbono*.

Cluster, impresión y packaging. (2019, julio). Colombia entierra anualmente 2 billones de pesos en plásticos que se pueden reciclar. *Cluster, impresión y packaging*. <https://www.ccb.org.co/Clusteres/Cluster-Impresion-y-Packaging/Noticias/2019/Julio-2019/Colombia-entierra-anualmente-2-billones-de-pesos-en-plasticos-que-se-pueden-reciclar#:~:text=El%20PET%20s%C3%AD%20es%20reciclable&text=En%20Colombia%20los%20C3%ADndices%20de,gaseosas%2C%20aguas%20y%20bebidas%20hidratantes>.

D. Riou, G. Férey. (1998). *Hybrid open frameworks (MIL-n). Part 3 Crystal structures of the HT and LT forms of MIL-7: A new vanadium propylenediphosphonate with an open framework. Influence of the synthesis temperature on the oxidation state of vanadium within the same structural type*. <https://www.semanticscholar.org/paper/Hybrid-open-frameworks-%28MIL-n%29.-Part-3-Crystal-of-%3A-Riou-F%3%A9rey/adb131879125c4a72380651c9d107915da40817d>

Daniela Rosas Ardila. (2019). *Redes organo-metálicas de Zirconio con tamaño de poro ajustable obtenidas a partir de la síntesis asistida por emulsificantes para el desarrollo de catalizadores ácidos heterogénos*. Universidad Industrial de Santander.

Debashis Panda, Soumyadip Patra, Mahendra K. Awasthi & Sanjay Kumar Singh. (2020).

Supporting Information for Lab Cooked MOF for CO₂ Capture: A Sustainable Solution to Waste Management. 35.

Diosdado Aguirre Eloy, Marin Sanchez Jorge Elias, & Rodriguez Prieto Alejandro. (1997).

OBTENCIÓN Y PURIFICACIÓN DE ACIDO TEREFTÁLICO [UNIVERSIDAD AUTÓNOMA METROPOLITANA UNIDAD IZTAPALAPA].

<http://148.206.53.231/tesiuami/UAM5713.pdf>

Do Xuan-Dong, Hoang Vinh-Thang, Serge Kaliaguine. (2010, julio 3). *MIL-53(Al)*

mesostructured metal-organic framework. 5.

Elmira Ghamary, Mir Mohammad Alavi Nikje, *, Seyedeh Leila Rahmani Andabil, & Lida

Sarchami. (2018). *Recovery of Terephthalic Acid by employing magnetic nanoparticles as a solid support.* 5.

Ensuncho, A. E., G. Madera, C. J., & Robles, J. R. (2017). Estudio computacional de la interacción

N \cdots C en sistemas moleculares (R)_nN-CO₂ (n=1,2,3). *Química Nova.*

<https://doi.org/10.21577/0100-4042.20170105>

Felipe Gándara. (2012). *Metal-organic frameworks: Nuevos materiales con espacios llenos de posibilidades.* Real sociedad española de Química.

[file:///D:/Users/User/Downloads/Dialnet-](file:///D:/Users/User/Downloads/Dialnet-MetalorganicFrameworksNuevosMaterialesConEspaciosL-4042828%20(8).pdf)

[MetalorganicFrameworksNuevosMaterialesConEspaciosL-4042828%20\(8\).pdf](file:///D:/Users/User/Downloads/Dialnet-MetalorganicFrameworksNuevosMaterialesConEspaciosL-4042828%20(8).pdf)

Fernando Rodríguez Bescansa. (2014). *Optimización y escalado de la síntesis de metal organic*

frameworks (MOFs) y obtención de nanocomposites mediante su descomposición térmica.

[Trabajo de Grado, UNIVERSIDADE DA CORUÑA].

https://ruc.udc.es/dspace/bitstream/handle/2183/13895/RodriguezBescansa_Fernando_TFG_2014.pdf?sequence=2&isAllowed=y

Fu, X., Kong, W., Zhang, Y., Jiang, L., Wang, J., & Lei, J. (2015). Novel solid–solid phase change materials with biodegradable trihydroxy surfactants for thermal energy storage. *RSC Advances*, 5(84), 68881-68889. <https://doi.org/10.1039/C5RA11842E>

Guy Jones. (2014, septiembre 17). *Modulating the MOF*. CrystEngComm Blog. [https://blogs.rsc.org/ce/2014/09/17/modulating-the-mof/?doing_wp_cron=1674495107.4582879543304443359375#:~:text=Modulating%20agents%20\(usually%20monocarboxylic%20acids,crystallinity%20of%20the%20final%20product.](https://blogs.rsc.org/ce/2014/09/17/modulating-the-mof/?doing_wp_cron=1674495107.4582879543304443359375#:~:text=Modulating%20agents%20(usually%20monocarboxylic%20acids,crystallinity%20of%20the%20final%20product.)

Haruo, O., & Chihara, T. (1988). *Infrared Spectrum of Terephthalic Acid Absorbed in Alumina Surface*. 40, 51-55.

IGNOU. (2018). *Experiment 7. Characterization of functional groups using IR spectroscopy*.

James, S. L. (2003). Metal-organic frameworks. *Chemical Society Reviews*, 32(5), 276. <https://doi.org/10.1039/b200393g>

Jesús A. Claudio-Rizo, Lucia F. Cano Salazar, Tirso E. Flores-Guia, & Denis A. Cabrera-Munguia. (2021, marzo 3). *Nanostructured metal-organic frameworks (MOFs) applied to controlled drug delivery*. 14(26). <https://doi.org/10.22201/ceiich.24485691e.2021.26.69634>

JI WANG, QINGYIN WANG, & GONGYING WANG. (2022). *MIL-53(Al) catalytic synthesis of poly(ethylene terephthalate)*. 46(4), 11.

Jinlong Ge, Lingli Liu, Linguang Qiu, Xia Jiang, Yuhua Shen. (2016). *Facile synthesis of amine-functionalized MIL-53(Al) by ultrasound microwave method and application for CO2 capture*. 9.

- John Henry Castro. (2016). *Integración de los procesos heterogéneos en el análisis de la cinética de producción de biodiésel usando enzimas inmovilizadas en un reactor por lotes* [Universidad Nacional de Colombia].
https://www.researchgate.net/publication/316148428_Integracion_de_los_procesos_heterogeneos_en_el analisis_de_la_cinetica_de_produccion_de_biodiesel_usando_enzimas_inmovilizadas_en_un_reactor_por_lotes
- José María Moreno Rodríguez. (2018). *SÍNTESIS DE MATERIALES HÍBRIDOS METAL-ORGÁNICOS ESTRUCTURADOS A PARTIR DE UNIDADES UNIDIMENSIONALES. ESTUDIO DE SUS PROPIEDADES Y APLICACIONES*. [Doctoral]. Universidad Politécnica de Valencia.
- Maria Fernanda Bautista Pérez. (2019). *Estudio de la formación de micelas mixtas del tensioactivo no iónico (Tween80) y un copolímero tribloque (P-123) en fase acuosa*. [Instituto Politécnico Nacional].
<https://tesis.ipn.mx/xmlui/bitstream/handle/123456789/29333/Bautista%20P%c3%a9rez%20Mar%c3%ada%20Fernanda%202019%20%20MC%20en%20IQ.pdf?sequence=1&isAllowed=y>
- Mathieu Bosch, Xing Sun, Shuai Yuan, Ying-Pin Chen, Qi Wang, Xuan Wang & and Hong-Cai Zhou. (2016). *Modulated Synthesis of Metal-Organic Frameworks through Tuning of the Initial Oxidation State of the Metal*. 6.
- Medina, M. A. L. (2011). *OBTENCION DEL ACIDO TEREFTALICO A PARTIR DE RESIDUOS DE PET*.

- Merck KGaA. (2023). *Pluronic P123*. https://www.sigmaaldrich.com/CO/es/search/pluronic-p123?focus=products&page=1&perpage=30&sort=relevance&term=pluronic%20p123&type=product_name
- Nejat Redwan Habib ,b, , Raquel Sainz, , Abi M. Tadesse b, & , Isabel Diaz ,. (2021, julio 22). *The effect of non-ionic surfactants on the sustainable synthesis of selected MOFs. Catalysis Today Volumes*. <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2021.09.028>
- O. M. Yaghi and Hailian Li. (1995). *Hydrothermal Synthesis of a Metal-Organic Framework Containing Large Rectangular Channels*. <https://pubs.acs.org/doi/pdf/10.1021/ja00146a033>
- Panda, D., Patra, S., Awasthi, M. K., & Singh, S. K. (2020). Lab Cooked MOF for CO₂ Capture: A Sustainable Solution to Waste Management. *Journal of Chemical Education*, 97(4), 1101-1108. <https://doi.org/10.1021/acs.jchemed.9b00337>
- Q. Gerardo Antonio Gonzalez Martinez. (2017). *CAPTURA DE CO2 EN EL MATERIAL MIL-53 (A1): LA INFLUENCIA DE LA PRE-ADSORCIÓN DE ALCOHOLES [UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MEXICO]*. <http://132.248.9.195/ptd2017/octubre/0766696/0766696.pdf>
- Quintana, L. A. M. (2007). *ESTUDIO DEL PROCESO DE TRANSFERENCIA DE CALOR CONVECTIVO EN NANOFLUIDOS*.
- Rodríguez Escobar, L. Á. (2002). Hacia la gestión ambiental de residuos sólidos en las metrópolis de América Latina. 20, 12. http://www.scielo.org.co/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S0121-50512002000200008
- Roque Viadas, L. (2020). *Span 80: Estudios de extracción y caracterización [Universidad de Burgos]*. <https://doi.org/10.36443/10259/5587>

- Rosas Ardila, D. (2019). *Redes organo-metálicas de Zirconio con tamaño de poro ajustable obtenidas a partir de la síntesis asistida por emulsificantes para el desarrollo de catalizadores ácidos heterogéneos* [Trabajo de grado de maestría]. Universidad Industrial de Santander.
- Ross S. Forgan. (2020). *Modulated self-assembly of metal–organic frameworks*. 17.
- Rubén Felipe Martínez Fuentes. (2020). *Síntesis, caracterización y aplicación de redes metal orgánicas con ácido trimésico o ácido tereftálico para inhibir la agregación de una proteína modelo de amiloidogénesis*. Universidad Autónoma Metropolitana Unidad Cuajimalpa.
- Rubén, M. (2020). *Síntesis, caracterización y aplicación de redes metal orgánicas con ácido trimésico o ácido tereftálico para inhibir la agregación de una proteína modelo de amiloidogénesis*.
- Salcedo, P., & Horcajada, P. (2021). Redes Metal-Orgánicas Tipos, síntesis, modificaciones y materiales compuestos. *Anales de Química*.
- Saska Michael-All Rights Reserved. (1984). *CRYSTALLIZATION OF TEREPHTHALIC ACID*. 300.
- Seoane, B., Dikhtiarenko, A., Mayoral, A., Tellez, C., Coronas, J., Kapteijn, F., & Gascon, J. (2015). Metal organic framework synthesis in the presence of surfactants: Towards hierarchical MOFs? *CrystEngComm*, 17(7), 1693-1700.
<https://doi.org/10.1039/C4CE02324B>
- Serrato, J. G. G. (2016). *DIAGNÓSTICO DEL IMPACTO DEL PLÁSTICO - BOTELLAS SOBRE EL MEDIO AMBIENTE: UN ESTADO DEL ARTE*.

Sochor, B. (2021). *Dissertation zur Erlangung des naturwissenschaftlichen Doktorgrades der Julius-Maximilians-Universität Würzburg.*

Susumu Kitagawa, Shinji Matsuyama, Megumu Munakata and Tsunehiko Emori. (1991). *Synthesis and crystal structures of novel one-dimensional polymers, $[M(bpen)X]_{\infty}$ [$M = CuI, X = PF_6^-; M = AgI, X = ClO_4^-; bpen = trans-1,2-bis(2-pyridyl)ethylene$] and $[Cu(bpen)(CO)(CH_3CN)(PF_6)]_{\infty}$].*

<https://pubs.rsc.org/en/content/articlelanding/1991/dt/dt9910002869>

Trivedi, M. K., & Dahryn Trivedi, A. B. (2015). Spectroscopic Characterization of Disodium Hydrogen Orthophosphate and Sodium Nitrate after Biofield Treatment. *Journal of Chromatography & Separation Techniques*, 06(05). <https://doi.org/10.4172/2157-7064.1000282>

Villegas-Fernández, M. H., Carpio-Granillo, M., Vargas-Hernández, E., Zuno-Cruz, F. J., & Sánchez-Cabrera, G. (2021). Una revisión general de las estructuras metal-orgánicas (MOF) dentro de la química inorgánica. *Pädi Boletín Científico de Ciencias Básicas e Ingenierías del ICBI*, 8(16), 18-29. <https://doi.org/10.29057/icbi.v8i16.5775>

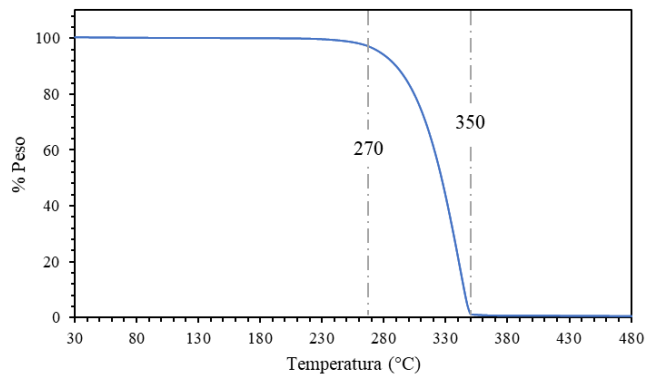
Wang, Y., Kretschmer, K., Zhang, J., Mondal, A. K., Guo, X., & Wang, G. (2016). Organic sodium terephthalate@graphene hybrid anode materials for sodium-ion batteries. *RSC Advances*, 6(62), 57098-57102. <https://doi.org/10.1039/C6RA11809G>

Xinquan Cheng,^a Anfeng Zhang,^a Keke Hou,^a Min Liu, Yingxia Wang,^c Chunshan Song,^{a,c,d} Guoliang Zhange and Xinwen Guo. (2013). *Size- and morphology-controlled NH₂-MIL-53(Al) prepared in DMF–water mixed solvents.* 9.

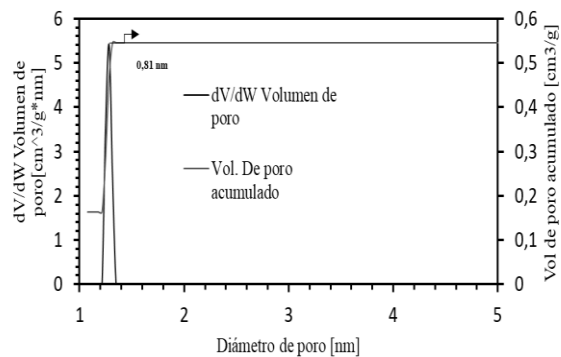
- Zehua Li, Yi-nan Wu, Jie Li, Yiming Zhang, Xin Zou y Fengting Li. (2015). *El marco orgánico de metal MIL-53 (Al) construido a partir de múltiples fuentes de metal: Alúmina, hidróxido de aluminio y boehmita*. 9.
- Zhou, H.-C., Long, J. R., & Yaghi, O. M. (2012). Introduction to Metal–Organic Frameworks. *Chemical Reviews*, 112(2), 673-674. <https://doi.org/10.1021/cr300014x>
- Zikmund, W. G., & Stanton, W. J. (1971). *Recycling Solid Wastes: A Channels-of-distribution Problem*.

Apéndices

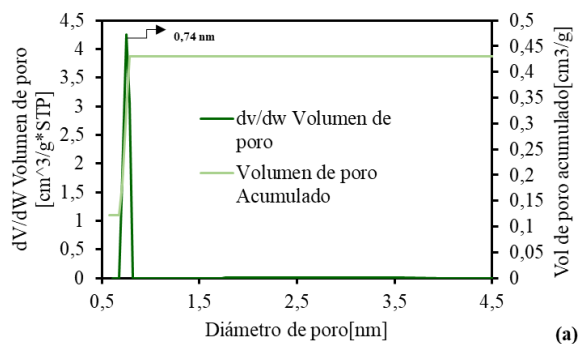
Apéndice A. Análisis termogravimétrico del ácido tereftálico.

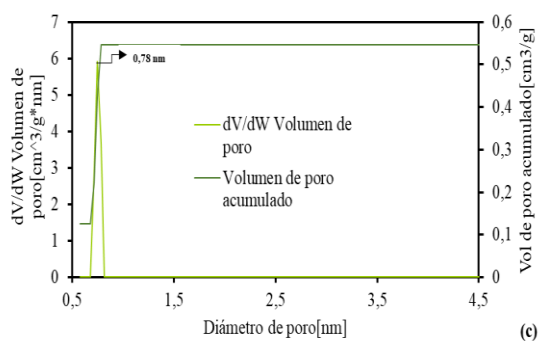
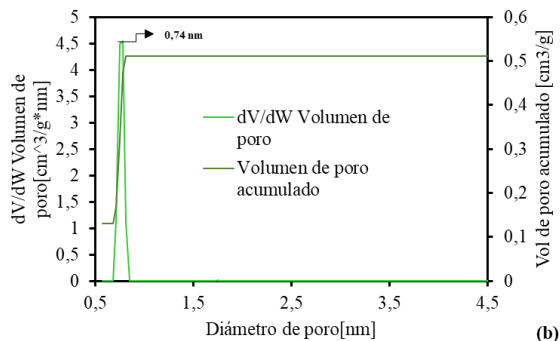


Apéndice B. Distribución de tamaño de poro y volumen de poro acumulado de la MIL-53(Al).

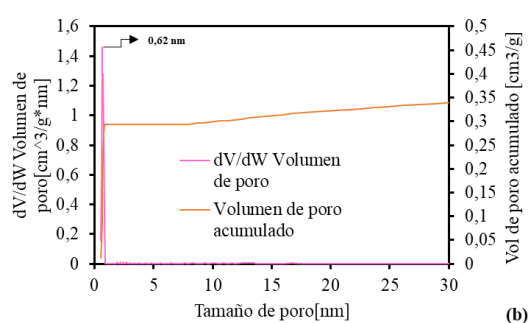
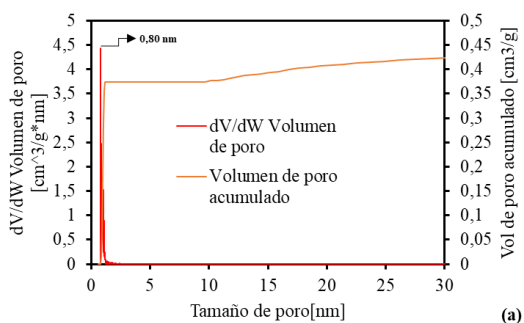


Apéndice C. Distribución de tamaño de poro y volumen de poro acumulado de la MIL-53(Al) con adición de modulador (Ácido 4-amino benzoico). (a) MIL-53(Al) Modulada C1 (b) MIL-53(Al) Modulada C2 (c) MIL-53(Al) Modulada C3.





Apéndice D. Distribución de tamaño de poro y volumen de poro acumulado de la MIL-53(Al) con surfactante Pluronic-P123. (a) MIL-53(Al) Pluronic P-123 C1 (b) MIL-53(Al) Pluronic P-123 C2.



Apéndice E. Distribución de tamaño de poro y volumen de poro acumulado de la MIL-53(Al) con surfactante Span80. (a) MIL-53(Al) Span 80 C1 (b) MIL-53(Al) Span 80 C2.

