

SÍNTESIS DE MOF (Zr/Ti) FUNCIONALIZADA CON SALICILALDEHÍDO

Síntesis de una red organometálica tipo UiO-66-NH₂ (Zr/Ti) funcionalizada con Salicilaldehído

Daniel Eduardo Pardo Sanmiguel y Daniel Mauricio Santos Díaz

Trabajo de Grado para Optar al Título de Ingeniero Químico

Modalidad trabajo de investigación

Director:

Gustavo Emilio Ramírez Caballero

Ingeniero Químico, Ph.D.

Codirector:

César A. Bravo Sanabria

Magister En Ingeniería Química

Universidad Industrial de Santander

Facultad de Ingenierías Físicoquímicas

Escuela de Ingeniería Química

Bucaramanga

2023

Dedicatoria

Nuestro proyecto es dedicado en primera instancia al Dios todo poderoso quien hizo posible que hoy ya estemos culminando esta etapa de nuestra vida; después de muchos sacrificios, estando lejos de los seres queridos y todo lo que ello conlleva, pero gracias a Él hemos avanzado un peldaño más para cumplir nuestras metas.

Por mi parte (Daniel Santos) también quiero agradecer a mi familia especialmente a mi abuela (María Ofelia) por su apoyo incondicional, a mis padres (Arellys y Mauricio) que colocaron su granito de arena, cada quien aportando lo que se iba necesitando en cada semestre, a mis tíos y hermanos por siempre confiar en mí, en mis capacidades lo cual siempre me sirvió de motivación para no claudicar en momentos difíciles.

Por parte mía (Daniel Eduardo Pardo), dedico este trabajo a mi madre Sandra, por enfrentar junto a mí los diferentes obstáculos que ha puesto la vida ante nosotros, por su amor incondicional, su apoyo y los incontables sacrificios que ha hecho para que yo pueda seguir adelante, gracias por ser la luz que me guiaba cuando mi mundo se oscurecía y por tener fe en mí en cada instante, incluso en los momentos en los que no creía en mí mismo. A mi mascota, Merlín, por su cariño incondicional y por ser un ancla cuando me sentía perdido. A toda mi familia, quiero expresar mi gratitud por sus palabras de amor y apoyo, su confianza en mí me ha impulsado a dar lo mejor en cada desafío. A mis amigos, que me han regalado algunos de los recuerdos más felices de mi vida, su compañía ha hecho este arduo camino más sencillo y divertido, gracias a ellos, sin importar que tan desconcertante sea el mundo, tuve un lugar al cual pertenecer. A mi compañero de tesis, Daniel Mauricio, juntos compartimos este arduo trabajo de grado enfrentando varios obstáculos que hacían ver la meta cada vez más lejos, su dedicación, colaboración, paciencia y perseverancia han sido fundamentales para alcanzar este nuevo logro.

Agradecimientos

A nuestras respectivas familias las cuales estuvieron presentes en cada paso dado durante este trayecto con su apoyo incondicional, su cariño y comprensión, dándonos la fuerza para concluir este gran viaje y también iniciar un nuevo capítulo de nuestras vidas, ya que este logro no es solo nuestro sino de todos nosotros.

A la Universidad Industrial de Santander, la facultad de ingenierías fisicoquímicas y a nuestra escuela de ingeniería química por las incontables experiencias y recuerdos vividos durante esta etapa, siendo una parte importante de nuestras vidas.

A nuestros compañeros, por las diferentes conexiones que hicimos a lo largo de nuestra vida universitaria y por las amistades formadas, los diferentes parciales y proyectos que enfrentamos juntos y por compartir junto a nosotros varias experiencias en esta aventura.

A nuestros profesores a lo largo de la carrera, quienes fueron adicionalmente maestros de vida y con sus enseñanzas no solo nos formaron como profesionales, sino también como mejores personas listas para enfrentar los obstáculos del mundo.

Al profesor Gustavo Emilio Ramírez, a Cesar Bravo Sanabria, a Leidy Solano y a los demás integrantes del grupo de investigación en polímeros (GIP) por su guía y ayuda en esta etapa de aprendizaje de nuestras vidas, así como también por su colaboración, dedicación y por los conocimientos adquiridos que nos permitieron el desarrollo y ejecución de este proyecto.

A los laboratorios de difracción de rayos X y espectroscopia, y al Centro de Investigaciones en Catálisis (CICAT) por la prestación de sus servicios, los cuales nos permitieron avanzar en el desarrollo de este proyecto.

Finalmente, agradecemos a todo aquel que lea este trabajo, por permitirnos ser parte del proceso de divulgación de información que nos permite avanzar continuamente día tras día.

Tabla de contenido

Introducción.	10
1. Objetivos.	13
1.1. Objetivo General.	13
1.2. Objetivos Específicos.	13
2. Estado del arte.....	14
3. Metodología	21
3.1.1 Síntesis de la MOF UiO-66-NH ₂	21
3.1.2 Incorporación de Ti.....	22
3.1.3 Funcionalización con Salicilaldehído.....	23
3.2 Caracterización de los materiales.....	24
3.2.1 Determinación de la energía de Band Gap a través de la teoría de Kubelka Munk.....	25
4. Resultados.....	26
4.1 Fase 1 Incorporación de titanio.....	26
4.2 Fase 2 Funcionalización con salicilaldehído.....	35
5. Conclusiones.	44
Referencias bibliográficas.	45
Apéndices.....	51

Lista de tablas

Tabla 1. Bandas características de la UiO-66-NH ₂ en espectroscopia infrarroja.....	27
Tabla 2. Propiedades texturales de los materiales sintetizados.....	31
Tabla 3. Resultados de espectroscopia UV-Vis Fase 1.....	34
Tabla 4. Bandas características de las MOF's sintetizadas en la fase 2 en espectroscopia infrarroja.....	36
Tabla 5. Propiedades texturales de las MOFs sintetizadas en la fase 2.....	39
Tabla 6. Resultados de espectroscopia UV-Vis Fase 2.....	42

Lista de figuras

Figura 1 Mecanismo Fotocatálisis Heterogénea.....	15
Figura 2. Síntesis de la MOF UiO-66- NH ₂	18
Figura 3 Ilustración esquemática de la síntesis de UiO-66(Zr/Ti).....	19
Figura 4 Síntesis de UiO-66- NH ₂ -SA.....	20
Figura 5. Esquema metodológico	21
Figura 6. Protocolo para la síntesis de la UiO-66-NH ₂	21
Figura 7. Protocolo de la incorporación de Ti al interior de la MOF.....	22
Figura 8. Funcionalización del salicilaldehído en la MOF.....	23
Figura 9. Espectro infrarrojo de las MOFs sintetizadas en la Fase 1.....	27
Figura 10. Análisis Termogravimétrico de las MOFs sintetizadas en la Fase 1.....	28
Figura 11. Isotermas de adsorción/desorción de las MOFs sintetizadas en la fase 1.....	30
Figura 12. Difractograma de las MOFs sintetizadas en la fase 1.....	32
Figura 13. Espectro UV-Vis de las MOFs sintetizadas en la fase 1.....	33
Figura 14. Aproximación Kubelka Munk de las MOFs sintetizadas en la fase 1.....	33
Figura 15. Espectro infrarrojo de las MOFs sintetizadas en la Fase 2.....	35
Figura 16. Análisis Termogravimétrico de las MOFs sintetizadas en la Fase 2.....	37
Figura 17. Isotermas de adsorción/desorción de las MOFs sintetizadas en la fase 2.....	38
Figura 18. Difractograma de las MOFs sintetizadas en la fase 2.....	40
Figura 19. Espectro UV-Vis de las MOFs sintetizadas en la fase 2.....	41
Figura 20. Aproximación Kubelka Munk de las MOFs sintetizadas en la fase 2.....	42

Lista de apéndices

Apéndice A. Distribución del tamaño de poro microporoso por el método DFT aplicado a las MOFs de la fase 1.....51

Apéndice B. Distribución del tamaño de poro mesoporoso por el método BJH aplicado a las MOFs de la fase 1.....51

Apéndice C. Distribución del tamaño de poro microporoso por el método DFT aplicado a las MOFs de la Fase 2.....52

Apéndice D. Distribución del tamaño de poro mesoporoso por el método BJH aplicado a las MOFs de la Fase 2.....52

Resumen

Título: Síntesis de una red organometálica tipo UiO-66-NH₂ (Zr/Ti) funcionalizada con salicilaldehído. *

Autores: Daniel Eduardo Pardo Sanmiguel, Daniel M. Santos Díaz. **

Palabras clave: MOFs, UiO-66-NH₂, fotocatalisis, microondas CEM, salicilaldehído.

Descripción: Las redes organometálicas (MOFs), son sólidos porosos formados por clústeres metálicos que coordinan ligandos orgánicos. Estos materiales son atractivos en aplicaciones como la fotocatalisis por ser materiales semiconductores, sus propiedades fisicoquímicas y su área superficial. En este trabajo, se llevó a cabo la síntesis de una MOF con estructura UiO-66-NH₂, incorporando posteriormente titanio para observar el cambio de sus propiedades fisicoquímicas y Salicilaldehído con el fin de aumentar sus propiedades ópticas.

Estas MOFs se sintetizaron por un sistema de reacción por calentamiento con microondas y la adición de salicilaldehído por un sistema de reflujo. Se determinaron sus propiedades fisicoquímicas, tales como su estructura química, cristalinidad, propiedades texturales, estabilidad térmica, propiedades ópticas y a partir de la caracterización de cada material, los cuales fueron evaluados con FTIR, DRX, isotermas de adsorción/desorción de N₂, TGA con atmosfera de aire y espectroscopia UV-Vis.

De esta forma se observó que la UiO-66-NH₂ obtenida por el sistema de reacción por microondas CEM es igual en su estructura que una sintetizada por el método convencional, se comprobó la incorporación del titanio en la MOF debido a sus cambios en las propiedades fisicoquímicas, la funcionalización del salicilaldehído también se vio reflejado en sus propiedades fisicoquímicas, observando que en ambos casos se conserva la estructura original de la MOF, la adición del aldehído aumento sus propiedades ópticas lo que convierte al material en uno prometedor para el estudio de la fotocatalisis

*Trabajo de Grado

**Facultad de Ingenierías Fisicoquímicas. Escuela de Ingeniería Química. Director Prof. Gustavo Emilio Ramírez Caballero Ingeniero Químico, Ph.D. Codirector: Cesar Augusto Bravo Sanabria Magister en Ingeniería Química.

Abstract

Title: Synthesis of an organometallic framework type UiO-66-NH₂ (Zr/Ti) functionalized with salicylaldehyde. *

Authors: Daniel Eduardo Pardo Sanmiguel, Daniel M. Santos Díaz. **

Keywords: MOFs, UiO-66-NH₂, photocatalysis, microwave CEM, salicylaldehyde.

Description: Organometallic frameworks (MOFs) are porous solids formed by metal clusters that coordinate organic ligands. These materials are attractive in applications such as photocatalysis because they are semiconducting materials, their physicochemical properties and their surface area. In this work, the synthesis of a MOF with UiO-66-NH₂ structure was carried out, subsequently incorporating titanium to observe the change of its physicochemical properties and Salicylaldehyde in order to increase its optical properties.

These MOFs were synthesized by a microwave heating reaction system and the addition of salicylaldehyde by a reflux system. Their physicochemical properties were determined, such as chemical structure, crystallinity, textural properties, thermal stability, optical properties and from the characterization of each material, which were evaluated with FTIR, XRD, N₂ adsorption/desorption isotherms, TGA with air atmosphere and UV-Vis spectroscopy.

It was observed that the UiO-66-NH₂ obtained by the microwave reaction system is the same in its structure as one synthesized by the conventional method, the incorporation of titanium in the MOF was verified due to its changes in the physicochemical properties, the functionalization of the salicylaldehyde was also reflected in its physicochemical properties, observing that in both cases the original structure of the MOF is preserved, the addition of the aldehyde increased its optical properties which makes the material a promising one for the study of photocatalysis.

*Bachelor Thesis

**Facultad de Ingenierías Físicoquímicas. Escuela de Ingeniería Química. Advisor Prof. Gustavo Emilio Ramírez Caballero Chemical Engineering, Ph.D. Co-director: Cesar Augusto Bravo Sanabria Magister in Chemical Engineering

Introducción

Los compuestos orgánicos volátiles (COV, VOC en inglés) son contaminantes orgánicos típicos en la atmósfera que poseen la capacidad de evaporarse a condiciones ambientales de temperatura y presión. Los VOC, que abarcan una amplia gama de compuestos carbonados, incluyendo hidrocarburos halogenados, aldehídos, hidrocarburos aromáticos policíclicos, éteres, alcoholes, cetonas y muchos más, son los precursores más importantes del ozono y PM_{2.5}, altas concentraciones de VOC pueden provocar irritaciones, náuseas, mareos y dolores de cabeza, algunos VOC también son cancerígenos tanto para los seres humanos como para los animales (Kamal, 2016).

Ante la creciente preocupación por la contaminación del aire causada por los VOC, se han investigado y aplicado numerosas técnicas para su eliminación y control (Zhang, 2019). Estas técnicas se dividen en dos categorías principales: métodos de recuperación y métodos de destrucción. Los métodos de recuperación incluyen procesos como la separación por membrana, la absorción y la adsorción, que permiten la recuperación de los VOC para su posterior uso o tratamiento. Por otro lado, los métodos de destrucción implican la completa eliminación de los VOC mediante procesos de oxidación, biodegradación, oxidación térmica, catálisis por plasma y más (Li, 2019).

Entre las tecnologías disponibles, como lo menciona Kamal, la oxidación catalítica de VOC es la más popular debido a su versatilidad para manejar una variedad de emisiones orgánicas en condiciones de operación suaves, asimismo, la fotocatalisis ha surgido como una técnica eficaz y amigable con el medio ambiente para abordar este problema. La fotocatalisis heterogénea se basa en la absorción de fotones de luz, ya sea visible o ultravioleta, por un sólido semiconductor,

SÍNTESIS DE MOF (Zr/Ti) FUNCIONALIZADA CON SALICILALDEHÍDO

lo que inicia una serie de reacciones de oxidación en la superficie del fotocatalizador (Hincapié-Mejía, 2010).

Los mayores avances en fotocátalisis se basan en el material semiconductor TiO_2 y su modificación (Hincapié, 2010). Sin embargo, el uso de este semiconductor presenta dificultades que conducen a una baja eficiencia fotocatalítica y poca practicidad. Aunque el TiO_2 es conocido por su durabilidad y resistencia a la corrosión, su activación requiere luz ultravioleta, lo que limita su eficiencia energética. Además, su área superficial, un factor clave para la fotoactividad, se ha identificado como un punto de mejora importante (Amador, 2016). Por lo tanto, se debe explorar materiales fotocatalíticos eficientes y rentables para reemplazar a los tradicionales (Qiu, 2018) (Shen, 2015).

Entre los diferentes materiales las redes organometálicas (MOF) son prometedoras para su uso en catálisis debido a sus propiedades físico químicas, incluyendo sus áreas superficiales ultra altas, sitios activos homogéneos y funcionalidad sintonizable (Shen, 2015). Las MOFs son sólidos cristalinos porosos construidos a partir de nodos inorgánicos y ligandos orgánicos, lo que les otorga una alta área superficial y la capacidad de alojar metales catalíticamente activos en su estructura o en su superficie. Además, las MOFs se han utilizado recientemente en una amplia variedad de aplicaciones, incluida la fotocátalisis heterogénea para la degradación de contaminantes, transformaciones orgánicas, producción de hidrógeno y reducción de CO (Alhumaimess, 2020).

Entre las MOFs utilizadas para la fotocátalisis, las MOFs de Titanio (Ti), presentan un alto rendimiento en la fotocátalisis cuando se aplica luz ultravioleta, ya que el Titanio se comporta como donante de electrones y reduce el espacio de la banda de valencia y la banda de conducción; sin embargo, presentan áreas superficiales más bajas de lo esperado (Wang, 2016). Por otro lado, las MOFs de Zr presentan alta área superficial, volumen de poros relativamente altos y su

SÍNTESIS DE MOF (Zr/Ti) FUNCIONALIZADA CON SALICILALDEHÍDO

estructura se puede funcionalizar sin afectar la topología (Zou, 2016). Diversos investigadores han explorado la incorporación de titanio en MOFs, como la MOF UiO-66, con el objetivo de mejorar sus propiedades ópticas y catalíticas. Esta estrategia busca combinar las ventajas de los metales Ti y Zr en una estructura compuesta, abriendo nuevas posibilidades en el campo de la fotocatalisis. La funcionalización post-síntesis de MOFs con aldehídos ha demostrado mejorar la actividad catalítica y la estabilidad de la red. Estas modificaciones pueden ser clave para optimizar el rendimiento de las MOFs en la eliminación de VOCs y otros procesos de degradación de contaminantes.

El trabajo de investigación tiene como finalidad sintetizar una MOF de Zirconio del tipo UiO-66-NH₂ incorporada con dicloruro de titanoceno a través de una síntesis por microondas, para luego ser funcionalizada post-síntesis con un aldehído, buscando estudiar qué tanto afecta la cantidad de titanio efectuada en la síntesis, así como las características que presenta la MOF después de ser funcionalizada y el impacto de la funcionalización en la actividad fotocatalítica de la estructura en la eliminación de VOCs.

1. Objetivos

1.1. OBJETIVO GENERAL

- Sintetizar una red organometálica tipo UiO-66-NH₂ (Zr/Ti) funcionalizada con Salicilaldehído.

1.2. OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Analizar el efecto de la incorporación de Titanio sobre las propiedades fisicoquímicas y estructurales en la MOF UiO-66-NH₂ variando la concentración de Ti.
- Evaluar el efecto de la variación de la concentración del Salicilaldehído a través de sus propiedades ópticas por medio de caracterizaciones.

2. Estado del arte

Los compuestos orgánicos volátiles (VOC en inglés) son un gran grupo de sustancias químicas a base de carbono que se evaporan fácilmente a condiciones ambientales de temperatura y presión, se considera como VOC a cualquier compuesto de carbono, excluyendo monóxido de carbono, dióxido de carbono, ácido carbónico, carburos o carbonatos metálicos y carbonato de amonio, que participa en reacciones fotoquímicas atmosféricas, ejemplos de VOC son hidrocarburos halogenados, aldehídos, compuestos aromáticos, hidrocarburos aromáticos policíclicos, alcoholes, alcanos, cetonas, olefinas y éteres.(Zhang, 2019) Los VOC se clasifican como los principales contribuyentes a la contaminación del aire. Contribuyen tanto indirectamente como precursores de ozono/smog como de forma directa siendo sustancias tóxicas para el medio ambiente. Los VOC representan una grave amenaza para el medio ambiente ecológico y la salud humana porque la mayoría de ellos son altamente tóxicos, cancerígenos y peligrosos (Kamal, 2016). En espacios cerrados, los VOC causan irritación en los ojos, la nariz y la garganta y, de manera más grave, causan mareos, dolor de cabeza, problemas de memoria y visuales e incluso la muerte.

Con el aumento persistente de la emisión de VOC, se están investigando y aplicando muchas técnicas para la degradación de los VOC. Estas técnicas se dividen en métodos de recuperación y métodos de destrucción en función de si se recuperan o no los COV. Los métodos de recuperación incluyen separación por membrana, absorción, adsorción, condensación, y las técnicas de degradación incluyen oxidación catalítica, biodegradación, oxidación térmica y catálisis por plasma, etc. (Li, 2019)

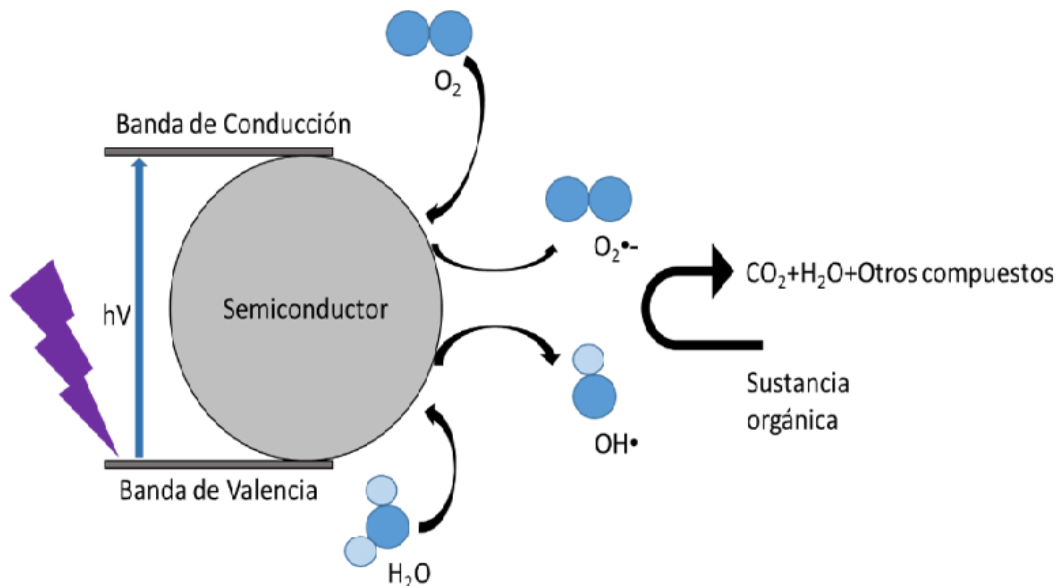
Una de las tecnologías más relevantes para la eliminación de VOCs es la fotocatalisis heterogénea, la cual ha despertado interés en los investigadores a partir de los finales de la década

SÍNTESIS DE MOF (Zr/Ti) FUNCIONALIZADA CON SALICILALDEHÍDO

de los 60, como lo describe Nevarez-Martinez (2017) en su revisión bibliográfica. Esta técnica consiste en la absorción por un sólido semiconductor de fotones de luz, visible o UV, la radiación UV genera reacciones que suceden en su superficie permiten generar especies reactivas como electrones (e^-) y huecos (h^+), que a su vez son capaces de provocar reacciones oxido-reductoras, asimismo, Hincapié-Mejía (2010) describe la fotocatalisis como la generación de radicales hidroxilos por medio de reacciones oxido-reducción que suceden en la superficie del fotocatalizador debido a la luz UV y la presencia de un agente oxidante.

Figura #1

Mecanismo Fotocatálisis Heterogénea



Nota: Adaptado de: *Evaluación de un reactor para la degradación fotocatalítica de glifosato empleando un catalizador de TiO_2-Mn* de Andres Felipe Suarez escobar et al. (2019)

Una de las características más destacables de la fotocatalisis es el hecho de que degrada contaminantes mediante un proceso de oxidación activado por energía solar (Bermejo, 2018), así como también su capacidad para eliminar la mayor parte de los contaminantes presentes en las zonas urbanas e industriales, entre ellos, los VOCs.

SÍNTESIS DE MOF (Zr/Ti) FUNCIONALIZADA CON SALICILALDEHÍDO

Los avances en fotocatalisis tomaron un nuevo rumbo desde que se empleó un monocristal de TiO_2 en hidrólisis fotoasistida del agua (Nevárez-Martínez, 2017), convirtiendo así al TiO_2 en el semiconductor más conocido en catálisis. Desde este punto se ha estudiado la actividad fotocatalítica del TiO_2 y sus propiedades; alta durabilidad, resistente a la corrosión y baja conductividad térmica. Sin embargo, este semiconductor presenta ciertos obstáculos, entre ellos la necesidad de una mayor energía para fotocatalisis debido a que se activa bajo ondas UV, y también que a escala industrial aún se requiere incrementar la eficiencia de las reacciones fotocatalíticas en su superficie. Para ello, se busca ampliar su área superficial, parámetro relacionado con la fotoactividad y nanomorfología del material (Amador, 2016).

Las estructuras organometálicas (MOF por sus siglas en inglés, término acuñado en 1999 por Yaghi et al) son estructuras porosas y cristalinas construidas a partir de nodos inorgánicos y ligandos orgánicos. Asimismo, estas pueden soportar metales activos catalíticamente como parte de sus nodos, unidas a estos, o a sus ligantes orgánicos a través de funcionalizaciones (Nguyen, 2015). Las MOFs han generado gran interés debido a sus propiedades: gran área superficial ($\geq 900 \text{m}^2/\text{g}$), estructura cristalina, tamaño de poro y funcionalidad. (Shen, 2015) Hasta la fecha, las MOFs se han empleado en diferentes aplicaciones, como catálisis (Alhumaimess, 2020), almacenamiento, separación y adsorción de gases (Luu, 2015), suministro de fármacos (Villegas-Fernandez, 2021), eliminación de contaminantes (Rozveh, 2020), etc. Entre estas aplicaciones, la catálisis ha despertado gran interés y atrae cada vez más la atención debido a que, gracias a su estructura y área superficial, permite que existan varios sitios activos en la superficie en los que ocurren estas reacciones catalíticas.

Wang et al (2016) describen que las MOFs utilizadas para nuevos materiales fotocatalíticos fueron elegidas debido a sus estados de transferencia de carga de ligando a metal. Como

SÍNTESIS DE MOF (Zr/Ti) FUNCIONALIZADA CON SALICILALDEHÍDO

fotocatalizadores han demostrado tener potencial, ya que durante la síntesis de estos materiales la estructura puede ser controlada para agregar una funcionalidad deseada ya sea en un clúster metálico o el ligando orgánico.

Entre las diferentes MOFs, las MOF-titanio han despertado interés debido a sus propiedades ópticas. La MOF basada en Ti MIL-125 (Dan-Hardi, 2009), mostró sensibilidad bajo radiación UV (Neves, 2015). Sin embargo, las Ti-MOFs presentan condiciones de síntesis que divergen mucho con respecto a otras MOFs. También, la mayoría de reactivos de los que se extrae el titanio sufren de hidrólisis severa dificultando la formación de MOFs, y finalmente, la mayoría de los carboxilatos de titanio exhiben baja simetría, dificultando la formación de redes con ligandos orgánicos (Bravo-Sanabria, 2020). Además, Las Ti-MOFs sufren de una respuesta de luz baja y tasas rápidas de recombinación de huecos de electrones, junto con escasa estabilidad y escasa conductividad electrónica que dificultan su aplicación en el campo de la fotocatalisis. (Chen, 2020)

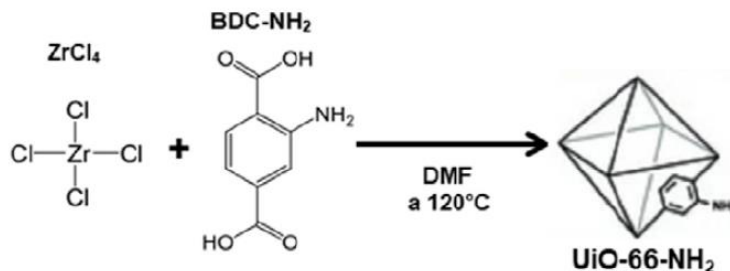
Por otro lado, las estructuras MOF a base de Zr se encuentran entre los materiales más prometedores para aplicaciones prácticas, gracias a su excepcional estabilidad y clústeres robustos, además de que en su mayoría actúan como nodos inorgánicos para sostener estructuras. (Zou, 2016) Entre este tipo de MOF, la UiO ha sido una de las más estudiadas en los últimos años debido a su alta estabilidad y a que el tamaño del poro puede variar con la longitud de los ligandos orgánicos. Entre esta familia de MOFs destaca la UiO-66 (Cavka et al 2008), sintetizada a partir de cloruro de zirconio y ácido tereftálico (BDC), muestra área superficial ($\geq 1100\text{m}^2/\text{g}$) y volumen de poros ($\geq 0.6\text{cm}^3/\text{g}$) relativamente altos y su estructura se puede funcionalizar sin afectar la topología, ya sea usando ligandos modificados o mediante modificación post-sintética. Estas características hacen que la UiO sea adecuada para una serie de aplicaciones potenciales, en particular la catálisis. (García, 2016).

SÍNTESIS DE MOF (Zr/Ti) FUNCIONALIZADA CON SALICILALDEHÍDO

Entre los derivados de la UiO-66, la UiO-66- NH₂, sintetizada por primera vez por Garibay et al. (2010), es una estructura tridimensional de grupos de Zirconio-Oxo que posee grupos amina no coordinados, la cual presenta un área superficial de aproximadamente 1112 m²/g, esta MOF destaca de otras sintetizadas en el mismo trabajo por Garibay debido a que fue la que mostró valores más cercanos a los presentados por la UiO-66 sin alterar su topología. Esta MOF es sintetizada a través de un ligando modificado, siendo en este caso sintetizada a partir de cloruro de zirconio y ácido aminotereftálico (BDC- NH₂). A parte, los clústeres de Zr formados la hacen muy resistente ante diferentes solventes como agua, benceno y etanol (Kardanpour, 2015). Además, los grupos amino poseen una gran actividad para reacciones con muchos otros grupos como el grupo aldehído, anhídrido, grupo epoxi, etc. (Guo, 2020)

Figura# 2.

Síntesis de la MOF UiO-66- NH₂



Nota: Adaptado de: *Variaciones en el método de síntesis de UiO-66- NH₂ para la esterificación catalítica del ácido levulínico*. Por Daiana A. Bravo Fuchineco (2021)

Debido al potencial de la UiO-66 y sus diferentes derivados, tales como la UiO-66- NH₂, se han descrito varios enfoques para preparar dicha MOF en una gama bastante amplia de condiciones, siendo el método más convencional un procedimiento patentado que requiere calentamiento durante 24 h a 120 °C en condiciones solvotermales (Taddei, 2015). Por lo cual una

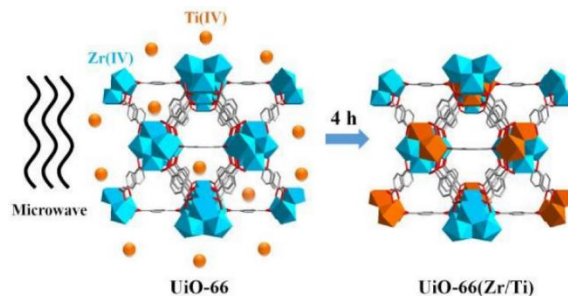
SÍNTESIS DE MOF (Zr/Ti) FUNCIONALIZADA CON SALICILALDEHÍDO

reducción en el tiempo de síntesis implica una mejora notable, además de que también hay que considerar cuestiones como la eficiencia energética y la calidad del producto. Taddei, en su investigación, logró sintetizar la MOF UiO-66 a través de un calentamiento por microondas en el que la conversión de la radiación en calor fue eficiente y uniforme en toda la muestra, lo que permite reducir el consumo de energía y minimizar la necesidad de transferencia de calor dentro de la mezcla, asimismo, reduciendo el tiempo de calentamiento en más de un 90%.

De esta manera, se han realizado diferentes investigaciones en las que se sintetizaron MOFs de Ti/Zr, las cuales combinan las propiedades de estos dos metales. una de ellas es la de Wang y colaboradores (2016) en la que se sintetizó la MOF(Uio-66-Ti) con titanio usando UiO-66 como sustrato, el titanio se comportó como donante de electrones a través de la formación de clústeres Zr-Ti y por lo tanto conduce a propiedades ópticas mejoradas en comparación con el UiO-66 original. También Jiping (2017), logró incorporar Titanio en UiO-66 a través de calentamiento por microondas comprobando que este método no solo es aplicable a la síntesis de MOFs, sino también a funcionalizaciones post-síntesis sobre estas mismas. Por otro lado, Nguyen (2015) exploró el efecto de soporte en la MOF a través de tres catalizadores de Ti, mostrando que las actividades y selectividades variaron drásticamente entre sí, por lo que también se deben considerar los efectos del anclaje de Ti.

Figura #3

Ilustración esquemática de la síntesis de UiO-66(Zr/Ti)



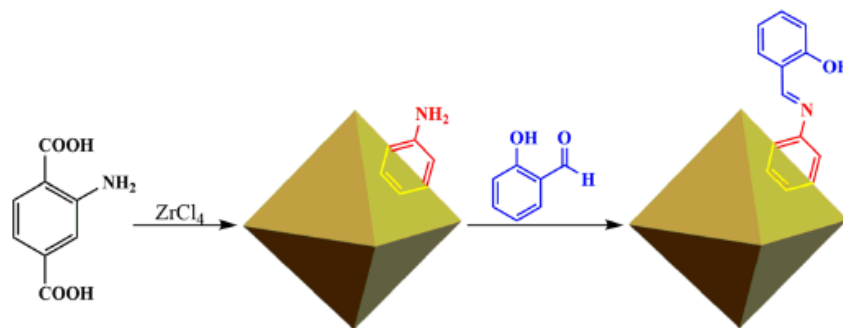
SÍNTESIS DE MOF (Zr/Ti) FUNCIONALIZADA CON SALICILALDEHÍDO

Nota: Adaptado de: *Microwave-induced Fast Incorporation of Titanium in UiO-66 Metal-organic Frameworks for Enhanced Photocatalytic Properties*. Por Jiping Tu et al. (2017)

En adición a estos avances, también se han realizado investigaciones en las que se realizaron funcionalizaciones post-síntesis de MOFs de Zr con aldehídos, resaltando así la de Kardanpour (2015) en la que salicilaldehído fue agregado a la MOF UiO-66- NH₂ incorporando posteriormente un complejo de Molibdeno para obtener catalizadores eficientes en la epoxidación de alquenos cíclicos y lineales, también, Guo (2020) sintetizó membranas de UiO-66- NH₂ con salicilaldehído en tubos porosos para la separación de H₂. En ambos trabajos se pudo observar un aumento en la actividad catalítica y la estabilidad de la red, así como también una mejora en el rendimiento de la separación de gases.

Figura #4

Síntesis de UiO-66- NH₂-SA



Nota: Adaptado de: *Highly Selective Visible-Light Photocatalytic Benzene Hydroxylation to Phenol Using a New Heterogeneous Photocatalyst UiO-66-NH₂-SA-V* de Yunxia Fang (2019)

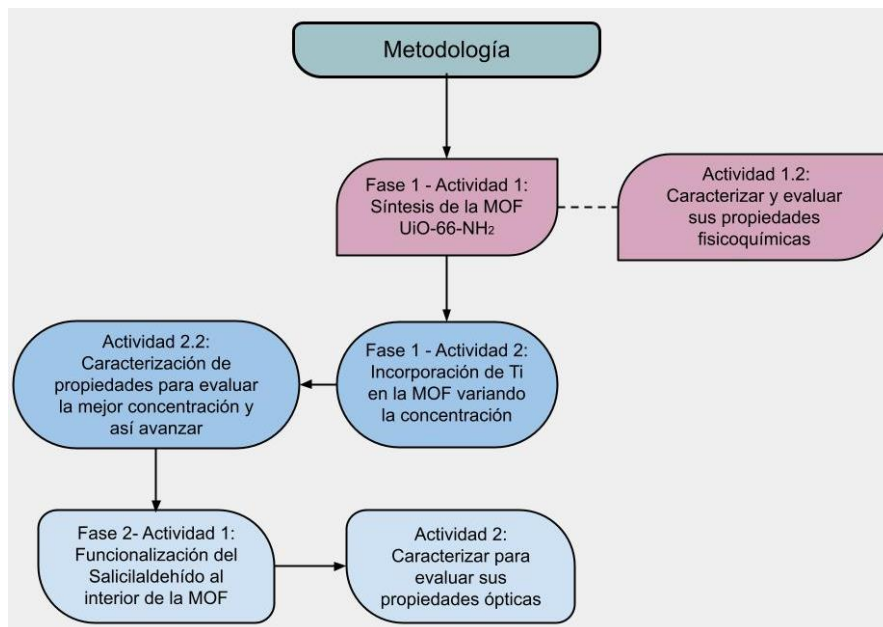
Comprendiendo que es posible sintetizar MOFs de Zr/Ti, también se puede la funcionalización post-síntesis en MOFs de zirconio, es necesario estudiar el efecto que tendría una funcionalización post-síntesis en este tipo de estructura Zr/Ti para comprobar si puede ser un fotocatalizador eficiente en el tratamiento de VOCs.

3. Metodología

Para el desarrollo del proyecto se planteó la siguiente metodología mostrada en la figura #5.

Figura #5

Esquema metodológico.



3.1.1 Síntesis de la MOF UiO-66-NH₂

Figura #6

Protocolo para la síntesis de la UiO-66-NH₂



SÍNTESIS DE MOF (Zr/Ti) FUNCIONALIZADA CON SALICILALDEHÍDO

La síntesis de la MOF UiO se realizó siguiendo el protocolo de Taddei (2015), intercambiando el ácido tereftálico (BDC) por el ácido aminotereftálico (NH₂-BDC) para obtener la MOF deseada, el método de síntesis fue por medio de un sistema de reacción por microondas CEM Discover y el software Synergy, se realizó por medio de este sistema para tener un calentamiento más uniforme y obtener el material en menores tiempos que los métodos convencionales, realizando así algunas modificaciones que se muestran a continuación:

Los reactivos ZrCl₄ (97 mg) y NH₂-BDC (75,48 mg) se introducen en un reactor de 10 ml que contenía N,N-dimetilformamida (3,334 ml) ácido acético (0,7 ml) y agua desionizada (0,045 ml) la mezcla se agitó durante 30 min, se ingresa al microondas a una temperatura de 120 °C durante 1 hora con agitación constante, una vez terminada la síntesis se lava con N,N-dimetilformamida (100 ml) y luego metanol (100 ml) posteriormente se ingresa al horno para su secado obteniendo la MOF UiO-66-NH₂.

3.1.2 Incorporación de Ti

Figura #7

Protocolo de la incorporación de Ti al interior de la MOF



SÍNTESIS DE MOF (Zr/Ti) FUNCIONALIZADA CON SALICILALDEHÍDO

En esta fase se incorpora el Ti a la MOF obtenida mediante el protocolo de Tu Jiping (2017), usando el reactivo dicloruro de titanoceno (TiCp_2Cl_2), esto con el fin de obtener una MOF tipo UiO-66-NH₂ (Zr/Ti) con una variación en la concentración del TiCp_2Cl_2 , la concentración 1 obtenida del protocolo y la segunda aumentando la primera en un 50 %.

Los reactivos UiO-66-NH₂ (34,58 mg) y TiCp_2Cl_2 con 2 concentraciones (C1=31,25 mg y C2=46,88 mg) se introducen a un reactor de 10 ml que contenía N,N-dimetilformamida (5 ml) la mezcla se agitó por 15 min, se ingresa al microondas a una temperatura de 120 °C durante 1 hora con agitación constante, una vez terminada la síntesis se lava con N,N-dimetilformamida (50 ml) y luego etanol (50 ml) posteriormente se ingresa al horno para su secado obteniendo las MOFs UiO-66-NH₂(Zr/Ti)-C1 y UiO-66-NH₂(Zr/Ti)-C2.

3.1.3 Funcionalización con Salicilaldehído

Figura #8

Funcionalización del Salicilaldehído en la MOF



SÍNTESIS DE MOF (Zr/Ti) FUNCIONALIZADA CON SALICILALDEHÍDO

Como fase final se realizó la funcionalización con el Salicilaldehído dentro de la MOF por medio del protocolo de Kardanpour (2015), variando la concentración del aldehído utilizando la MOF seleccionada a través de los resultados obtenidos en la fase anterior, la concentración 1 sacada del protocolo y la segunda de 150% la anterior queriendo ver el efecto de un gran aumento de este aldehído en el material.

A una solución de Salicilaldehído (C1=0,2 ml y C2=0,5 ml) y etanol (30 ml), se agrega UiO-66-NH₂ (Zr/Ti) (0,3 g), la mezcla resultante fue agitada a 80 °C por 20 h en un sistema de reflujo, el material resultante fue lavado con abundante etanol y secado a 50 °C dando como resultado las MOFs UiO-66-NH₂-SA(Zr/Ti)-C1 y UiO-66-NH₂-SA(Zr/Ti)-C2.

3.2 Caracterización de los materiales

La estructura química de los materiales se analizó por espectroscopia 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 4-70, 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), tomadas en un equipo 3Flex de Micromeritics en un rango de presiones relativas de 1,29x10⁻⁶ a 0,996 con intervalos de estabilización de 10 s. Los espectros de reflectancia difusa (200–700 nm) se midieron en un espectrofotómetro UV-Vis-NIR Cary 5000 Varian.

3.2.1 Determinación de la energía de Band Gap a través de la teoría de Kubelka Munk

Para calcular la energía de Band Gap utilizando los espectros de refracción difusa registrados se utiliza la teoría de Kubelka-Munk propuesta en 1931 (Abdullahi, 2016). Originalmente, la teoría describe el comportamiento de la luz que viaja dentro de una muestra de dispersión de luz y se basa en dos ecuaciones diferenciales:

$$-di = -(S + K)idx + Sjdx \quad (1)$$

$$dj = -(S + K)jdx + Sidx \quad (2)$$

Aquí i y j son las intensidades de la luz que viaja dentro de la muestra hacia sus superficies iluminadas y no iluminadas, respectivamente; dx es la parte diferencial a lo largo del camino de la luz; S y K son los coeficientes de dispersión y absorción, respectivamente. La teoría de Kubelka-Munk es válida para un tamaño de partícula comparable o menor que la longitud de onda de la luz incidente. Cuando el espesor de la muestra se encuentra en el rango relevante de limitación, no hay influencia de la reflectancia, por lo tanto, la ecuación para cualquier longitud de onda se puede escribir de la siguiente manera:

$$\frac{K}{S} = \frac{(1 - R_{\infty})^2}{2R_{\infty}} = F(R_{\infty}) \quad (3)$$

donde R_{∞} es la reflectancia difusa y $F(R_{\infty})$ es la función de Kubelka-Munk. La relación entre la energía de Band Gap (E_g) y el coeficiente de absorción es conocida como relación Tauc:

$$\alpha hv = A(hv - E_g)^n \quad (4)$$

Donde α es el coeficiente de absorción lineal, v es la frecuencia de la luz y A es una constante de proporcionalidad. El valor de n se toma como $\frac{1}{2}$ para materiales con band gap directo. Cuando la radiación incidente se dispersa de manera perfectamente difusa, el coeficiente de absorción K se vuelve igual a 2α . En este caso, considerando el coeficiente de dispersión S como

$$(5)$$

SÍNTESIS DE MOF (Zr/Ti) FUNCIONALIZADA CON SALICILALDEHÍDO

constante con respecto a la longitud de onda, la función de Kubelka Munk es proporcional al coeficiente de absorción α , aplicando la ecuación (3) obtenemos la relación:

$$[F(R_{\infty})hv]^2 = A(hv - E_g)$$

Aplicando estas transformaciones a los datos obtenidos a través de la espectrofotometría UV-Vis se puede realizar una gráfica αhv^2 vs hv y extrapolamos la parte más recta de la curva obtenida, asumiendo que $(R_{\infty}) = 0$, así encontramos la intersección con el eje de las abscisas (hv), que corresponde al valor del ancho de Band Gap (E_g).

4. Resultados y discusión

En las siguientes páginas se expondrán los resultados y análisis de las caracterizaciones realizadas a los materiales sintetizados.

4.1 Fase 1: Incorporación de Titanio

A continuación, se presentan los resultados de los análisis de FTIR, 3Flex, DRX, TGA y UV-Vis realizados a las MOF'S UiO-66-NH₂ y a las 2 concentraciones de la UiO-66-NH₂ (Zr/Ti).

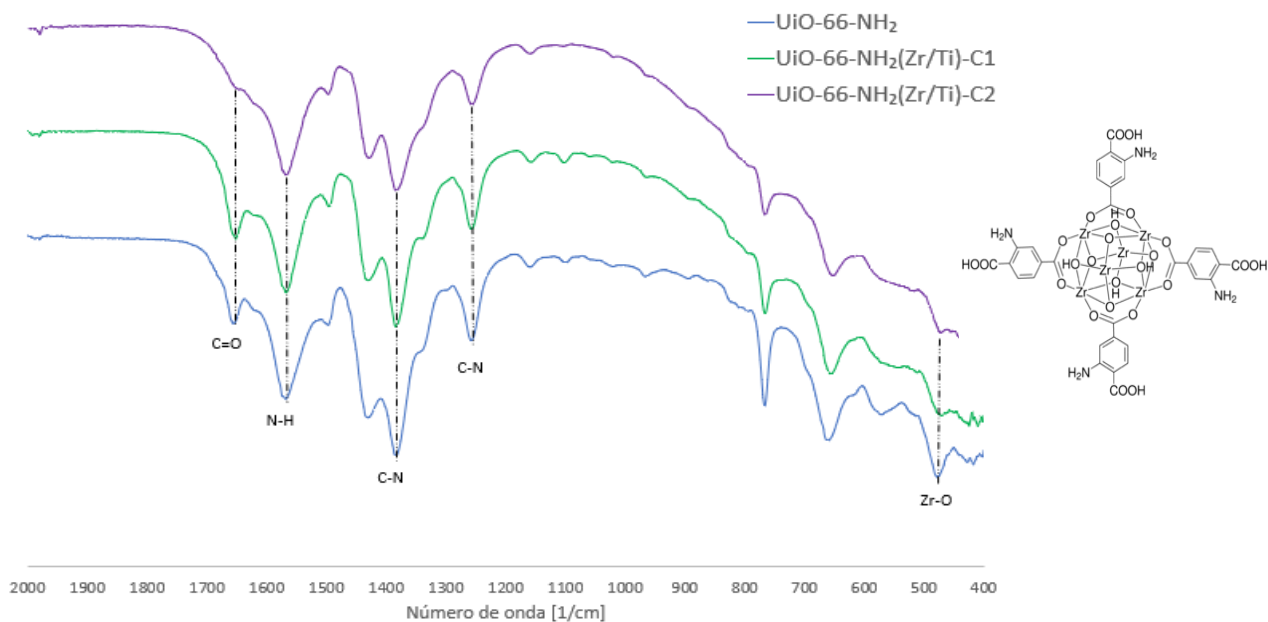
4.1.1 Propiedades fisicoquímicas

Inicialmente se obtuvo un espectro infrarrojo para verificar si la estructura sintetizada correspondía a la UiO-66-NH₂. En la figura #6 se señalan los picos característicos de una MOF con estructura UiO-66-NH₂, los cuales se relacionan en la Tabla 1. La presencia de estas señales permite determinar que la síntesis del material fue exitosa; también se comprueban los efectos que presenta la incorporación de Ti en estos picos característicos.

SÍNTESIS DE MOF (Zr/Ti) FUNCIONALIZADA CON SALICILALDEHÍDO

Figura #9

Espectro infrarrojo de las MOFs sintetizadas en la Fase 1.



Nota: Imagen de la molécula obtenida de CD particles Drug Delivery. <https://www.cd-bioparticles.net/p/9155/nh2-uio-66>

Tabla 1.

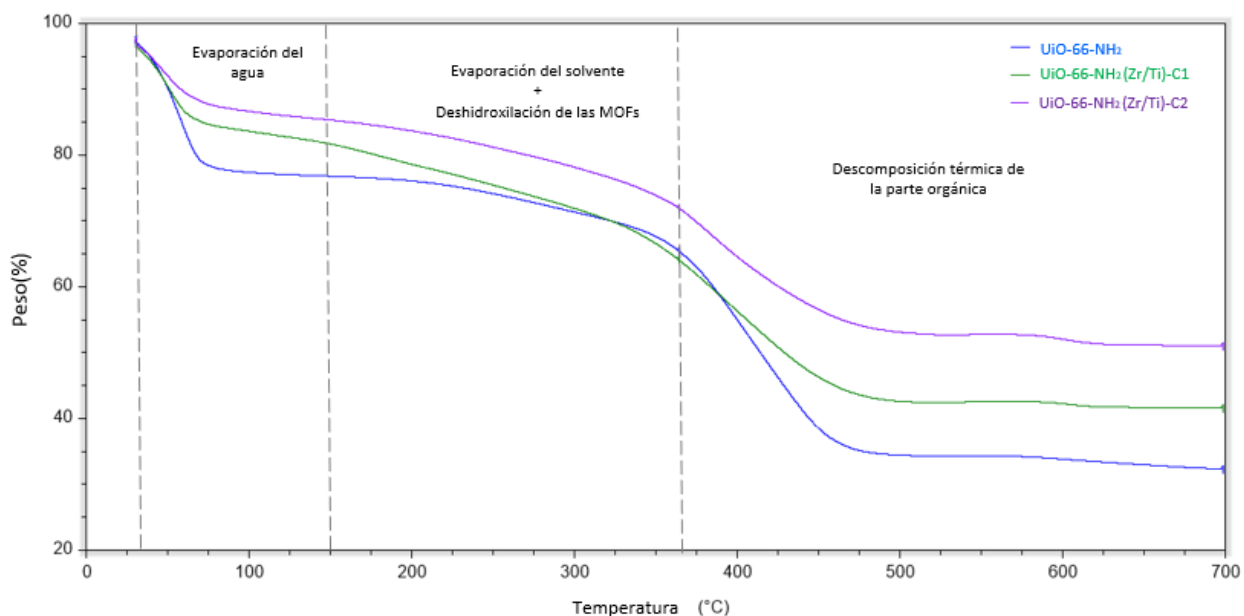
Bandas características de la UiO-66-NH₂ en espectroscopia infrarroja.

Número de Onda cm ⁻¹	Grupo Funcional	Referencias
1652	C=O - Ácido carboxílico	Bravo Fuchineco et al.
1567	N-H (Flexión) - amina	Fang, Xun et al.
1382	C-N - ácido amino tereftálico	Kardanpour et al.
1256	C-N (Tensión) - amina aromática	Fang, Xun et al.
475	Zr- O (Vibraciones)	Fang, Xun et al.

En la figura #9 se pueden observar picos característicos de la MOF UiO-66-NH₂, los cuales también están presentes en otras investigaciones, esto indica que en su mayoría, la incorporación de Ti no afecta a la topología de la estructura, es decir, no afecta en gran medida a la conectividad de la estructura; Sin embargo, también se puede observar una reducción significativa en el pico que representa Zr-O alrededor de 475 cm⁻¹, esto puede ser debido a las interacciones entre el Zr y el Ti agregado; también se puede considerar que el mecanismo de incorporación del titanio es en el clúster, lo que podría significar la reducción de esta banda característica. Bravo et al (2020), estudiaron la incorporación de titanio en una MOF de Zr, donde el pico se ve afectado debido a ligandos no coordinados unidos a los nuevos clústeres Zr/Ti. A partir de diferentes evidencias se mostró que una reducción de este grupo significaría que parte del Zirconio se estaría eliminando al incorporar el Titanio

Figura #10

Análisis Termogravimétrico de las MOFs sintetizadas en la Fase I.



SÍNTESIS DE MOF (Zr/Ti) FUNCIONALIZADA CON SALICILALDEHÍDO

La estabilidad térmica de las MOF sintetizadas fue analizada por medio de un análisis termogravimétrico como se muestra en la figura #10. Las MOF mostraron tres pasos similares de pérdida de peso. El primer paso ocurrió entre 30 y 150 °C relacionado con la evaporación del agua (Luu, 2020). En el segundo paso, comprendido entre 150 y 360 °C, se puede atribuir tanto a la eliminación de moléculas del solvente como a la deshidroxilación de las MOFs. Finalmente, de 360 a 500 °C se observó la descomposición térmica de la parte orgánica del material, dando paso a la formación de los óxidos inorgánicos (Bravo-Sanabria, 2020). Todas las muestras presentaron buena estabilidad térmica con una temperatura de descomposición superior a 350 °C. Además, cabe señalar que los compuestos con titanio poseen una estabilidad térmica relativamente mayor, Zhang (2016) menciona que esto se debe a que la cantidad de DMF y de ligandos en descomposición disminuyen a medida que aumenta la cantidad de Titanio en la MOF.

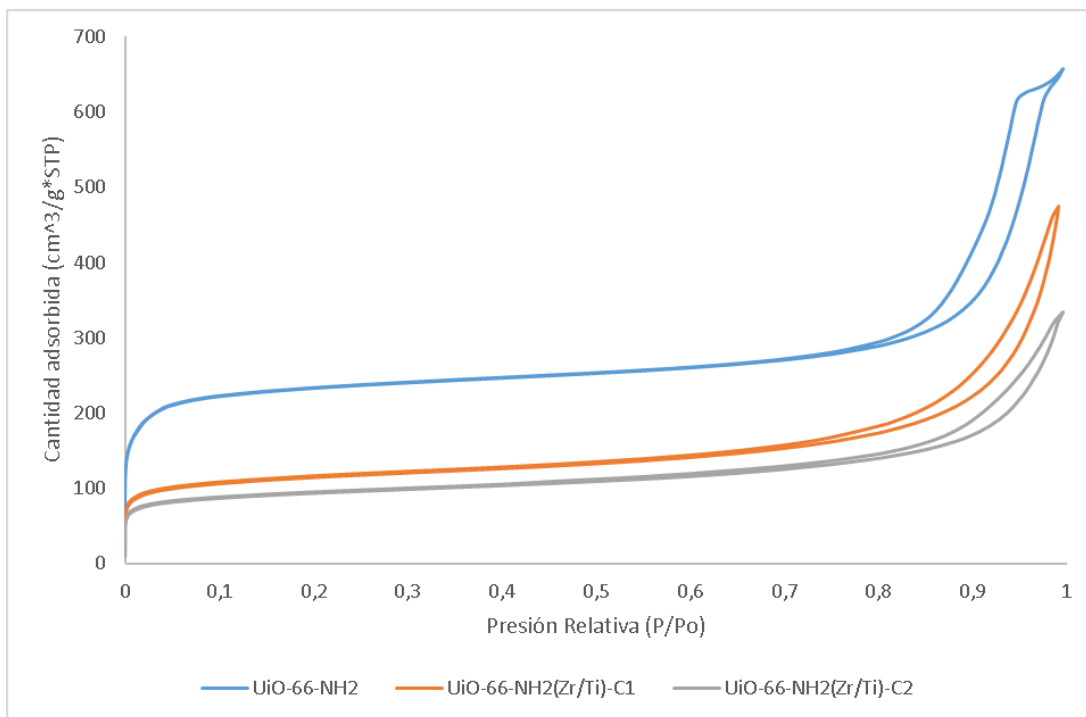
4.1.2 Propiedades Texturales

Con el fin de observar las propiedades texturales de los materiales como su área superficial, tamaño de poro, etc. se realizó un análisis de isothermas de adsorción/desorción de nitrógeno (77K). La figura #11 presenta las isothermas de adsorción/desorción, según la clasificación de la IUPAC, los materiales presentan una combinación de una isoterma tipo I, que a presiones bajas adsorbe altas cantidades y es característica de materiales microporosos y una tipo IV, que presenta un incremento de la cantidad adsorbida a presiones intermedias y es característica de los materiales mesoporosos (Rouquerol, 2014), las isothermas presentan ciclos de histéresis esto nos representa la forma del poro del material, la UiO-66-NH₂ presenta una histéresis tipo H1 los cuales suelen tener una forma tubular y las UiO-66-NH₂ (Zr/Ti) presentan una tipo H3 las cuales son características de poros en forma de cuña (Zhang, 2019), este cambio en la forma de poro se puede deber a la incorporación del Ti.

SÍNTESIS DE MOF (Zr/Ti) FUNCIONALIZADA CON SALICILALDEHÍDO

Figura #11

Isotermas de adsorción/desorción de las MOFs sintetizadas en la fase 1.



De acuerdo con los apéndices #1 y #2 realizadas por los modelos DFT en adsorción y BJH en desorción para conocer la distribución de poro, podemos confirmar la combinación de los 2 tipos de isotermas al observar que la concentración de los microporos se encuentra entre 0,5 y 2 nm y la de los mesoporos se da entre 2 y 40 nm

Tabla 2.*Propiedades texturales de los materiales sintetizados.*

Material Sintetizado	Área superficial (m ² /g)	A-BET (m ² /g)	A-Microporosa (m ² /g)	Volumen de poro (cm ³ /g)	Tamaño de poro (nm)
UiO-66-NH ₂	875,0223	886,8883	649,8667	0,254897	17,5688
UiO-66-NH ₂ (Zr/Ti)-C1	415,6515	424,9884	245,237	0,097396	17,5203
UiO-66-NH ₂ (Zr/Ti)-C2	340,7659	347,5999	201,017	0,080071	13,8696

Como se puede observar en la tabla 2, el tamaño de poro de los materiales se ajusta al rango reconocido por la IUPAC de 2 a 50 nm correspondiente a la clasificación de mesoporo; también se puede ver una disminución de aproximadamente un 50% en el área superficial de la MOF base con respecto a la primera concentración de Ti y alrededor de un 60% de pérdida en la segunda concentración, esto se puede deber a que al incorporarse el Ti este rompe la estructura del material.

4.1.3 *Cristalinidad*

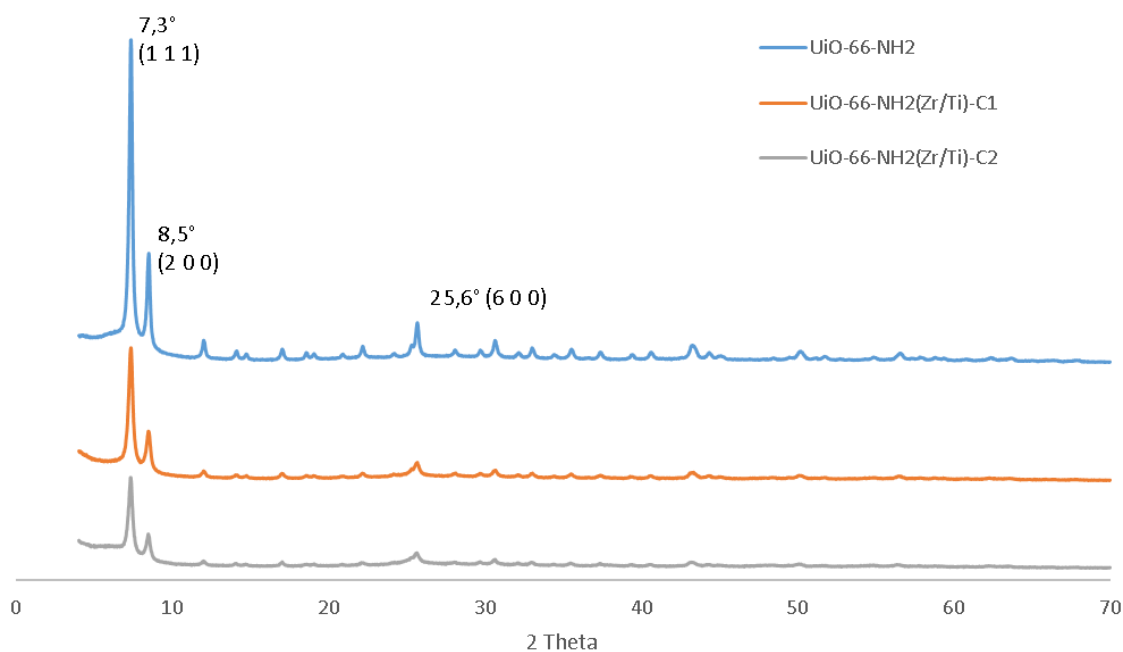
La figura #12 Presenta los patrones característicos de un DRX de la UiO-66-NH₂ en $2\theta=7,3^\circ$, $8,5^\circ$ y $25,6^\circ$ como se refleja también en el trabajo de (Bravo Fuchineco, 2021), estos picos asociados a los planos cristalinos (1 1 1), (2 0 0) y (6 0 0), respectivamente (Cancino Poza, 2019). Sin embargo, se puede observar que la intensidad de los picos disminuye a medida que aumenta la cantidad de Ti agregado, esta disminución es de alrededor del 50 % respecto a la primera concentración y de un 70% con la segunda, la pérdida de intensidad puede estar relacionada con que el material está perdiendo cristalinidad por ende se vuelve amorfo; se piensa que el Ti ingresó al interior del material por lo cual está dañando la estructura del mismo reemplazando algunos Zr

SÍNTESIS DE MOF (Zr/Ti) FUNCIONALIZADA CON SALICILALDEHÍDO

como le sucedió a (Aoning Wang, 2016), esto también se ve reflejado en su disminución de área superficial.

Figura #12

Difractograma de las MOFs sintetizadas en la fase 1.



4.1.4 Espectrometría UV-Vis

Las propiedades ópticas de las MOFs sintetizadas fueron medidas a través de espectroscopia UV-Vis. Las mediciones se realizaron en modo de reflectancia difusa para las muestras de la fase 1, de 200 a 700 nm. Los resultados se muestran en las figuras #13 (Longitudes de onda) y #14 (Band Gap), así como también en la tabla 3, las dos MOFs con Ti incorporados mostraron cambios con respecto a la MOF base (UiO-66-NH₂); Para la MOF UiO-66-NH₂ se pueden observar dos regiones de absorción, uno en la región UV y otro en la región visible. En comparación con UiO-66-NH₂, la adsorción óptica de las dos MOFs incorporadas con Titanio se movió hacia longitudes de ondas más largas, lo que sugiere una disminución del Band Gap y un aumento de la actividad de reacción en luz visible, para poder determinar la energía de Band Gap

SÍNTESIS DE MOF (Zr/Ti) FUNCIONALIZADA CON SALICILALDEHÍDO

se utilizó el método de Kubelka Munk, con una aproximación de Band Gap indirecto, como las utilizadas por Fang (2019) y Solís (2021)

Figura #13

Espectro UV-Vis de las MOFs sintetizadas en la fase 1.

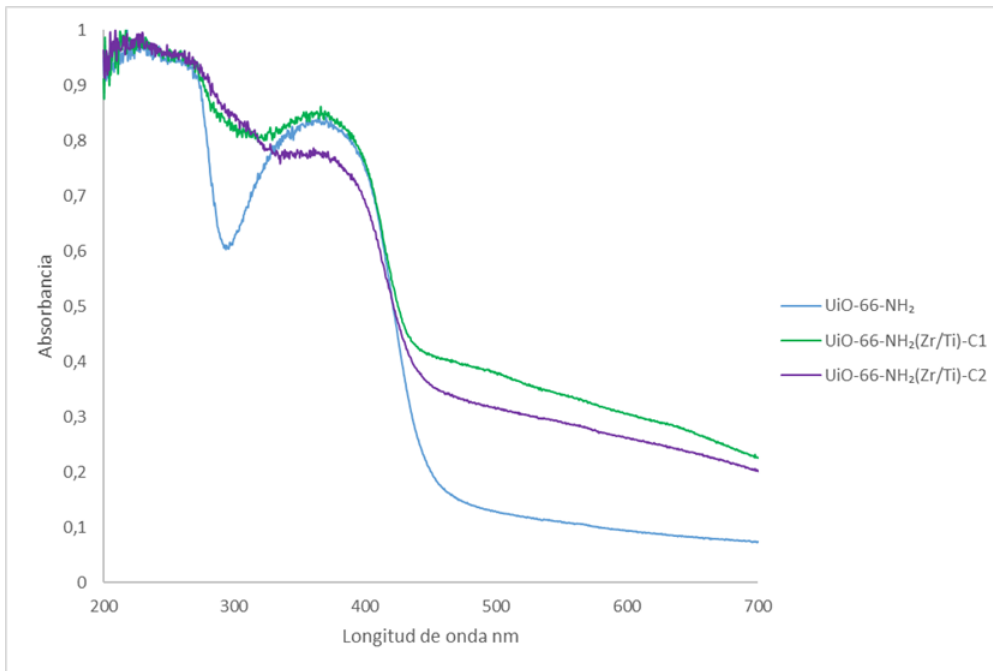


Figura #14

Aproximación Kubelka Munk de las MOFs sintetizadas en la fase 1.

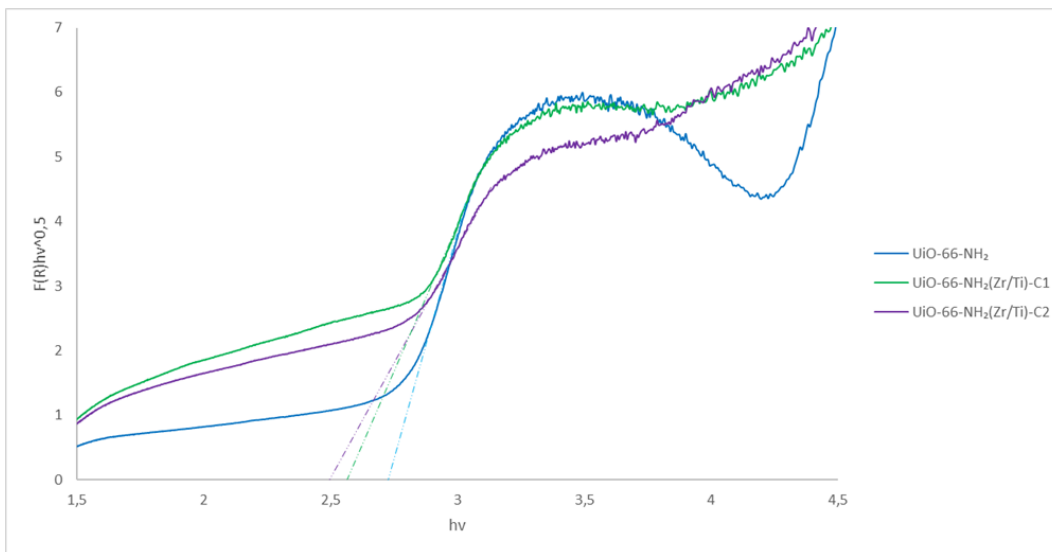


Tabla 3.*Resultados de espectroscopia UV-Vis Fase 1.*

	Energía de Band Gap (eV)	Longitud de Onda (nm)
UiO-66-NH₂	2,71	470,33
UiO-66-NH₂(Zr/Ti)-C1	2,58	500,92
UiO-66-NH₂(Zr/Ti)-C2	2,44	522,13

En la figura #13 se pueden observar dos bandas de absorción en la curva que representa a la UiO-66-NH₂, una ubicada entre 250 y 350 nm la cual, como comenta Solís et al. (2021) en su trabajo, esta banda se puede atribuir a la transferencia de carga del ligando al clúster Zr-Oxo. También Solís menciona que la banda que se observa superior de 400 nm se debe a la interacción del par de electrones del grupo amino proveniente del ligando con el anillo de benceno. Sin embargo, al momento de agregar Titanio se puede observar que solo se muestra una brecha de banda de absorción con longitudes de onda superiores a 500nm (500,92 para la concentración 1 y 522,13 para la concentración 2), comportamiento observado también en Bravo et al. (2020), esto se correlaciona con el hecho de que el titanio se incorpora dentro del clúster reemplazando algunos zirconios y colapsando la estructura, por lo que es lógico que la banda asociada a las interacciones Zr-Oxo disminuya. También se puede observar que al aumentar la concentración de titanio las absorciones ópticas se movieron a longitudes de onda más largas y que hubo disminución de la energía de Band Gap, lo que sugiere un aumento en la actividad de reacción en luz visible y menor necesidad energética de activación

4.2 Fase 2: Funcionalización con Salicilaldehído

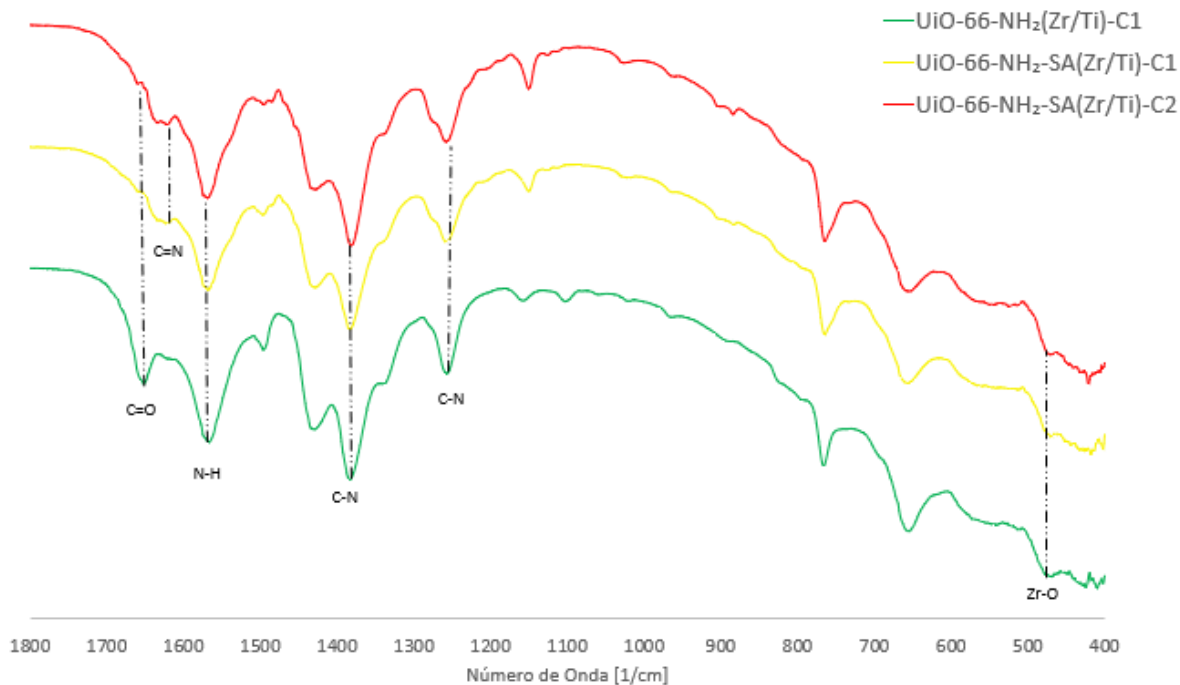
A continuación, se presentan los resultados de los análisis de FTIR, 3Flex, DRX, TGA y UV-Vis realizados a la MOF UiO-66-NH₂(Zr/Ti) elegida previamente en la Fase 1 y a las 2 concentraciones de la UiO-66-NH₂-SA(Zr/Ti).

4.2.1 Propiedades fisicoquímicas

Se obtuvo un espectro infrarrojo para observar qué cambios presentaron las bandas características de la MOF al momento en el que fue agregado el Salicilaldehído. En la Figura #15 se señalan los picos característicos de las MOFs involucradas en la fase 2, los cuales se relacionan en la Tabla 4.

Figura #15

Espectro infrarrojo de las MOFs sintetizadas en la Fase 2.



SÍNTESIS DE MOF (Zr/Ti) FUNCIONALIZADA CON SALICILALDEHÍDO

Tabla 4.

Bandas características de las MOFs sintetizadas en la fase 2 en espectroscopia infrarroja.

Número de Onda cm-1	Grupo Funcional	Referencias
1652	C=O - Ácido carboxílico	Bravo Fuchineco et al.
1621	C=N - Azometino (imina)	Kardanpour et al.
1567	N-H (Flexión) - amina	Fang, Xun et al.
1382	C-N - ácido amino tereftálico	Kardanpour et al.
1256	C-N (Tensión) - amina aromática	Fang, Xun et al.
475	Zr- O (Vibraciones)	Fang, Xun et al.

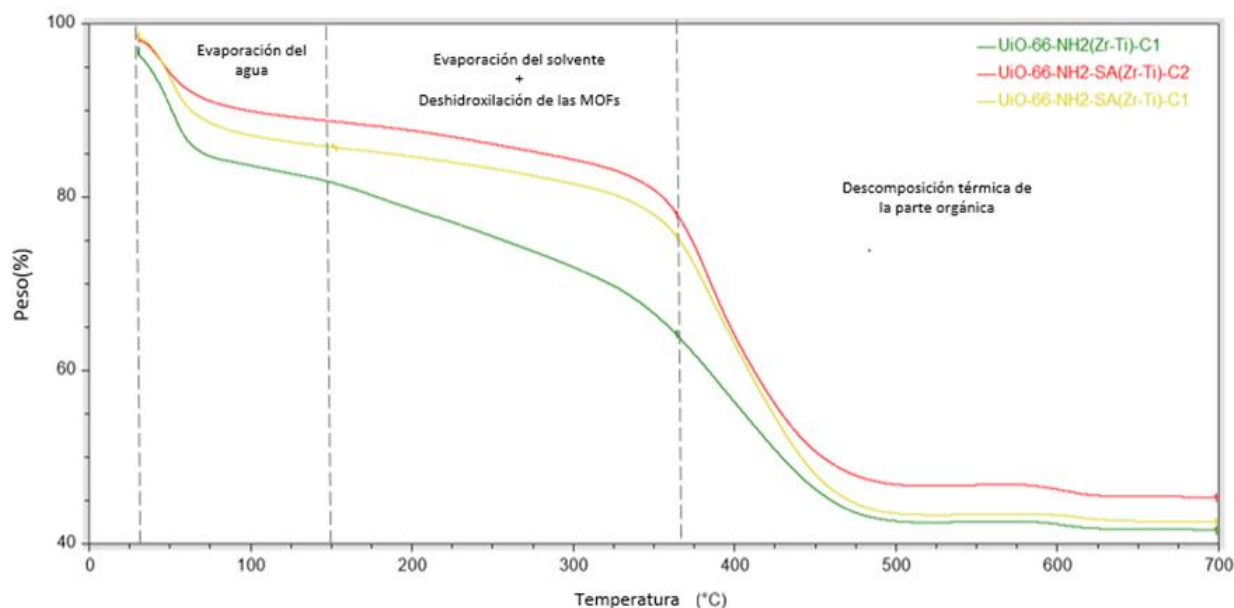
Al igual que en la fase anterior, se pueden identificar ciertas bandas características, como por ejemplo las asociadas al ligando (1382 y 1567 nm), así como también se puede observar la reducción del Zr-Oxo en aproximadamente 475 nm; sin embargo, en este caso la espectroscopia IR no es tan útil, ya que como menciona Kardanpour (2015), se presenta una interferencia entre las bandas de -C=O y -NH₂ relacionadas con el ácido amino tereftálico y las bandas -C=N y O-H de la imina preparada, lo que dificulta identificarlas. Asimismo, estas interferencias con el ligando no permiten identificar otro pico característico del salicilaldehído alrededor de aproximadamente 3060 nm como lo menciona Kardanpour (2015). Aun así, se puede observar una reducción en la banda -C=O, como también una pequeña señal que representa la banda del grupo azometino (-C=N) indicando la formación de una imina, este grupo funcional, también conocido como base de

SÍNTESIS DE MOF (Zr/Ti) FUNCIONALIZADA CON SALICILALDEHÍDO

Schiff, es el producto entre una amina primaria con una cetona o un aldehído. La formación de la imina muestra que el aldehído agregado reacciona con el enlace amina proveniente del ligando.

Figura #16

Análisis Termogravimétrico de las MOFs sintetizadas en la Fase 2.



De manera similar a la fase anterior Las MOFs mostraron tres pasos similares de pérdida de peso. El primer paso (entre 30 y 150 °C), asociado a la evaporación del agua (Bravo-Sanabria, 2020) (Luu, 2020). En el segundo paso (150 y 360 °C), atribuido a la deshidroxilación de las MOFs y la evaporación del solvente. Y finalmente (360 a 500 °C) la descomposición térmica del material. Todas las muestras presentaron buena estabilidad térmica con una temperatura de descomposición superior a 350 °C; también se puede observar como las dos MOFs con aldehído tienen una estabilidad térmica ligeramente mayor a la de la MOF con titanio. Así como menciona Zhang (2016), los compuestos con funcionalizados con salicilaldehído presentan mayor estabilidad térmica, con una pérdida de masa relacionada tanto al solvente como al ligando relativamente menor, esto se debe principalmente a la reacción del aldehído con el enlace imina del ligando utilizado en la MOF principal UiO-66-NH₂. Además, como menciona Guo et al. (2020), estas

SÍNTESIS DE MOF (Zr/Ti) FUNCIONALIZADA CON SALICILALDEHÍDO

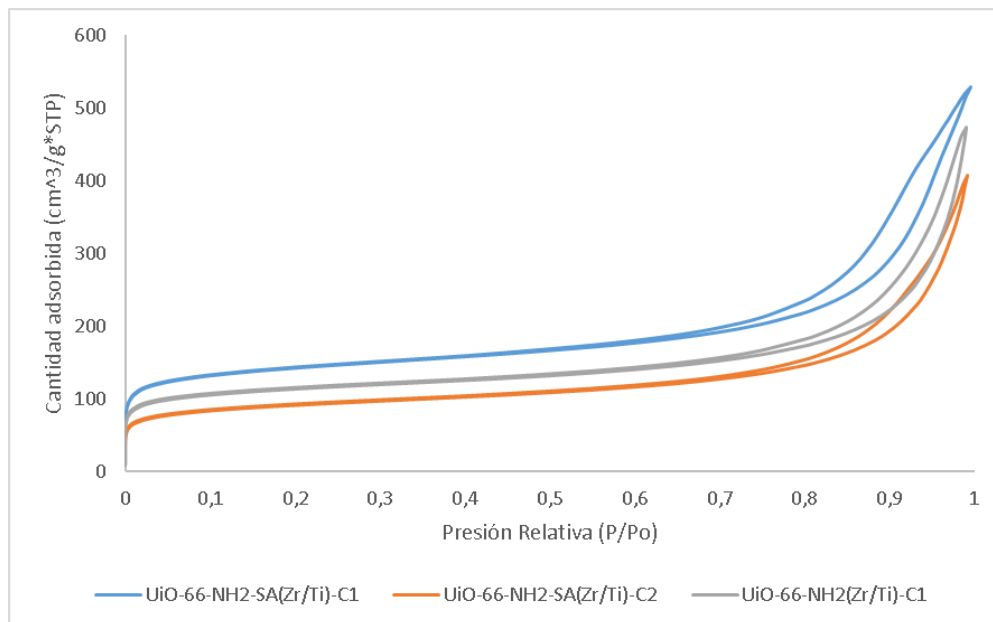
MOFs presentan mayor estabilidad debido tanto a pérdida de solvente como al cambio químico en el ligando principal.

4.2.2. *Propiedades Texturales*

La figura #16 representa las isotermas de adsorción/desorción de nitrógeno (77K) de los materiales caracterizados en la fase 2, estas presentan las mismas combinaciones de isotermas que se han mostrado en las anteriores siendo de tipo I y IV (Rouquerol, 2014), también cuentan con ciclos de histéresis siendo del tipo H3 poro en forma de cuña (Zhang, 2019), en este caso la adición del salicilaldehído no afecto la forma del poro.

Figura #17

Isotermas de adsorción/desorción de las MOFs sintetizadas en la fase 2



De acuerdo con los apéndices #3 y #4 realizadas por los modelos DFT en adsorción y BJH en desorción para saber la distribución de poro, podemos confirmar la combinación de los 2 tipos de isotermas al observar que la concentración de microporos se encuentra en un rango de 2 nm y la de los mesoporos se da entre 2 y 35 nm.

Tabla 5.*Propiedades texturales de las MOFs sintetizadas en la fase 2.*

Material Sintetizado	Área superficial (m ² /g)	A-BET (m ² /g)	A-Microporosa (m ² /g)	Volumen de poro (cm ³ /g)	Tamaño de poro (nm)
UiO-66-NH ₂ (Zr/Ti)-C1	415,6515	424,9884	245,237	0,097396	17,5203
UiO-66-NH ₂ -SA(Zr/Ti)-C1	516,4336	530,5449	297,8976	0,118263	14,2107
UiO-66-NH ₂ -SA(Zr/Ti)-C2	329,2862	335,5248	167,8378	0,067843	16,5064

En la tabla 5 se puede ver las distintas propiedades texturales de los nuevos materiales sintetizados, comparados con la MOF de Ti que se escogió de la fase 1; se vuelve a confirmar la combinación de isoterma por su tamaño de poro promedio, que pertenece a los mesoporosos, con respecto a la primera concentración de aldehído agregado se observa un incremento en el área superficial de aproximadamente un 25%, se cree que esto se da a la nueva aparición de componentes ligando, reparando la estructura que anteriormente el Ti había destruido aumentando así el área; a su vez la segunda concentración tiene el efecto contrario con una disminución del 20% del área superficial.

4.2.3 Cristalinidad

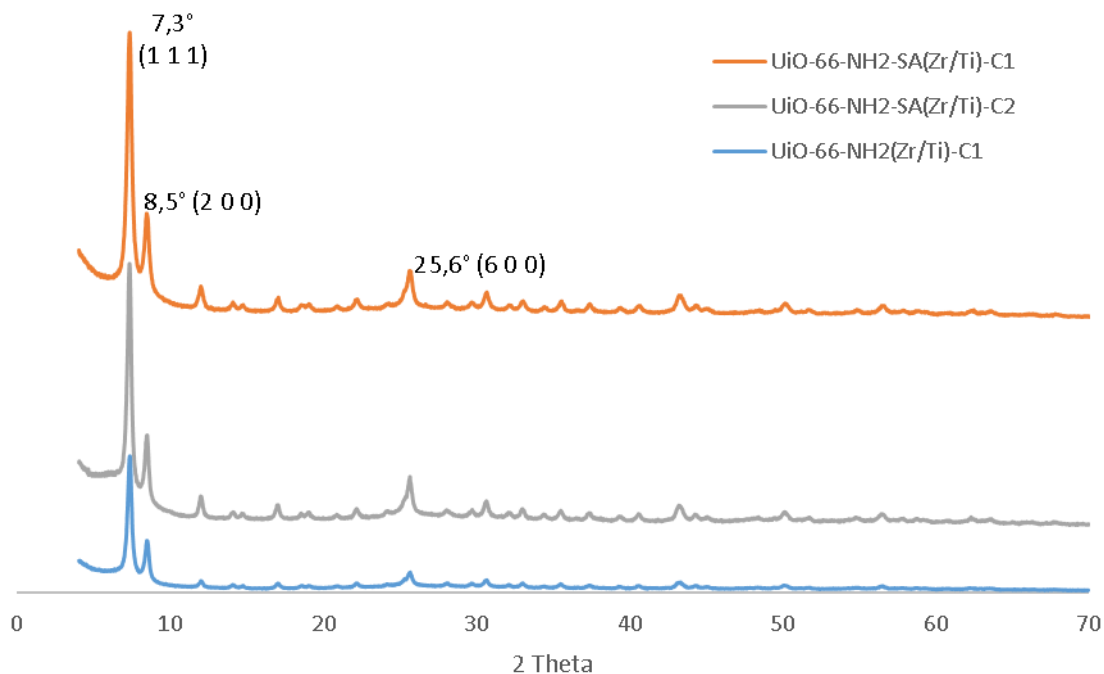
En la figura #18 aún se presenta los picos característicos de la UiO-66-NH₂ en $2\theta=7,3, 8,5$ y $25,6$, lo que nos dice que la estructura inicial de la MOF no se pierde a medida de los procesos post sintéticos realizados esto nos reafirma la estabilidad de las MOFs de Zr al no tener modificaciones importantes en su morfología (Ruiz Blázquez, 2017), también podemos recalcar que

SÍNTESIS DE MOF (Zr/Ti) FUNCIONALIZADA CON SALICILALDEHÍDO

la adición del salicilaldehído aumenta la intensidad de los picos unas 170 veces respecto a la MOF usada para su síntesis, lo que nos significa que los materiales son más cristalinos, más estables estructuralmente a comparación de la MOF de Ti utilizada para su síntesis.

Figura #18

Difractograma de las MOFs sintetizadas en la fase 2.



4.2.4 Espectrometría UV-Vis

Las mediciones de espectroscopia UV-Vis se realizaron en modo de reflectancia difusa para las muestras de la fase 1, de 200 a 700 nm. Los resultados se muestran en las figuras #19 (Longitudes de onda) y #20 (Band Gap), así como también en la tabla 6. Las dos MOFs con salicilaldehído incorporado, mostraron cambios con respecto a la MOF seleccionada en la Fase 1. En comparación con UiO-66-NH₂(Zr/Ti), la adsorción óptica de las dos MOFs incorporadas con salicilaldehído se movió hacia longitudes de onda más largas, lo que sugiere una disminución del Band Gap y un aumento de la actividad de reacción en luz visible; sugiriendo una mejoría en las

SÍNTESIS DE MOF (Zr/Ti) FUNCIONALIZADA CON SALICILALDEHÍDO

propiedades ópticas gracias al aldehído; Sin embargo, se puede observar que la MOF con menor energía de Band Gap es la de la primera concentración de salicilaldehído, sugiriendo que aunque la incorporación del aldehído en la MOF ayuda en la mejora de estas propiedades, existe la posibilidad de que no todo el aldehído utilizado se haya incorporado correctamente.

Figura #19

Espectro UV-Vis de las MOFs sintetizadas en la fase 2.

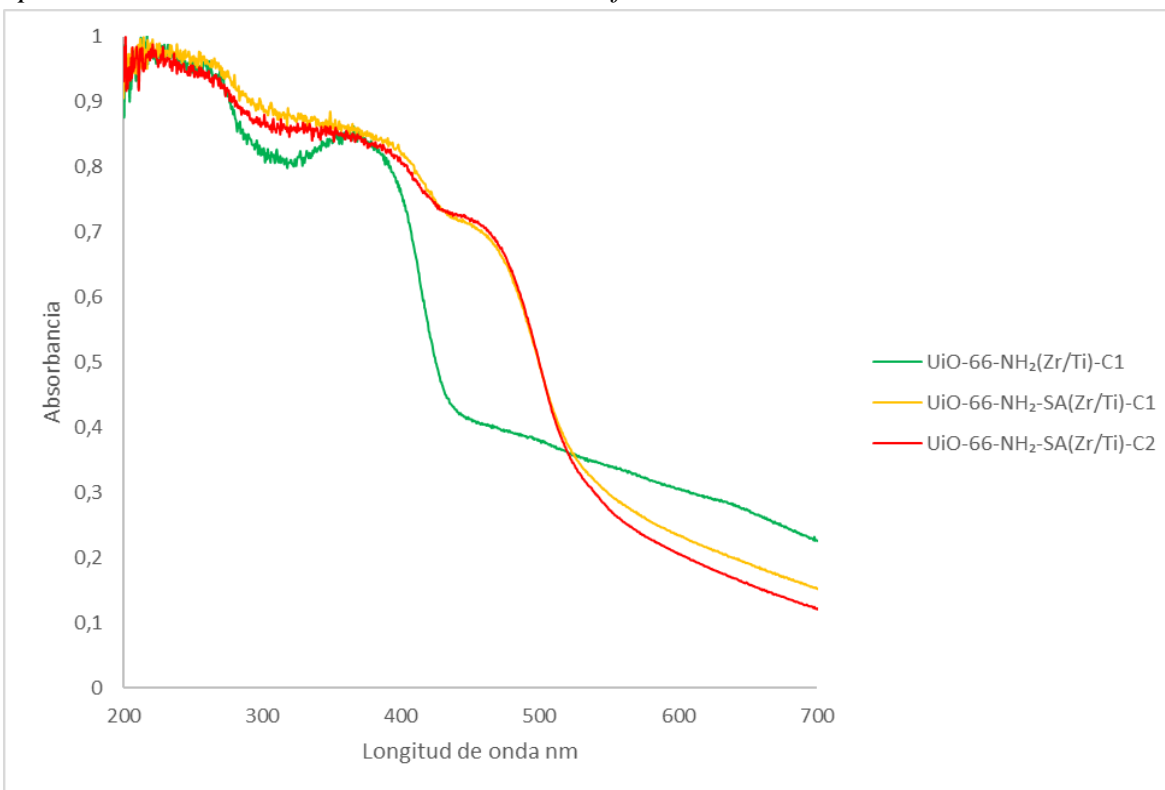


Figura #20

Aproximación Kubelka Munk de las MOFs sintetizadas en la fase 2.

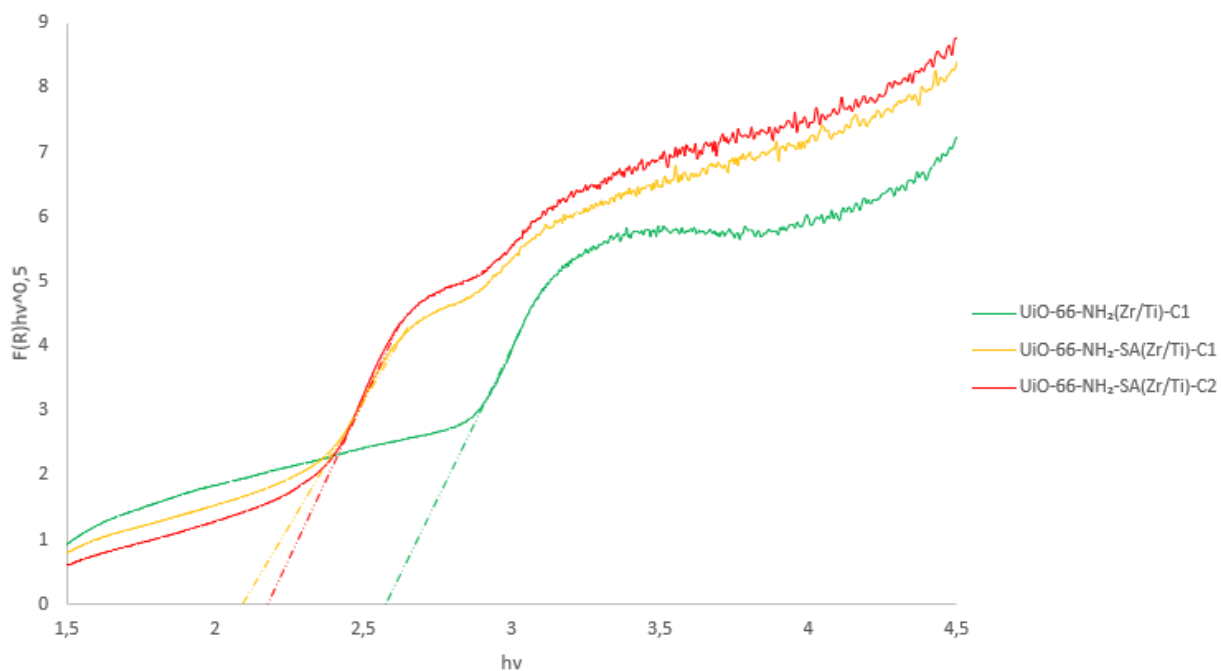


Tabla 6. Resultados de espectroscopia UV-Vis Fase 2.

	Energía de Band Gap (eV)	Longitud de Onda (nm)
UiO-66-NH₂-(Zr/Ti)-C1	2,58	500,92
UiO-66-NH₂-SA(Zr/Ti)-C1	2,11	616,96
UiO-66-NH₂-SA(Zr/Ti)-C2	2,17	594,56

En la figura #19 se puede observar como la funcionalización con aldehído causa que las absorciones ópticas se movieron a longitudes de onda más largas y que hubo disminución de la energía de Band Gap, lo que sugiere un aumento en la actividad de reacción en luz visible y menor necesidad energética de activación; Sin embargo, hay dos cosas a destacar en este escenario, la

SÍNTESIS DE MOF (Zr/Ti) FUNCIONALIZADA CON SALICILALDEHÍDO

primera es que, a diferencia de Kardanpour(2015), las MOFs funcionalizadas presentan solo una banda de absorción, principalmente debido al hecho a que el precursor de estas MOFs fue una MOF resultante de la primera fase, en la cual hubo disminución de la primera banda, esto da a entender que el aldehído reacciona directamente con el grupo funcional relacionado al ligando, sin afectar la topología de la MOF. También se puede observar que, a diferencia de la fase anterior, una mayor concentración del compuesto agregado no resulta en mayores propiedades ópticas, esto se puede deber a la posible existencia de un límite en la incorporación del aldehído, lo que implica que el exceso del salicilaldehído puede afectar a los poros causando que se presenten propiedades menores a las esperadas.

5. Conclusiones

Al incorporar Titanio en la MOF se puede observar una disminución del Band Gap de un 5% y 10% con respecto a las concentraciones C1 y C2, un aumento de la actividad de reacción en luz visible de 30 nm y 50 nm respectivamente, sin embargo, también se observó que la estructura pierde cristalinidad en un 50% respecto a C1 y 70% con C2, en el área superficial tiene una pérdida en alrededor el 50% con C1 y un 60 % con C2, sugiriendo que el Ti irrumpe en el clúster. La variación de la concentración cambia las propiedades fisicoquímicas del material lo que sugiere que al momento de hacer una elección de alguna concentración se debe tener en cuenta que propiedades se han de priorizar.

Al agregar el aldehído se pudo observar que la absorción óptica de las dos MOFs incorporadas con salicilaldehído se desplazó hacia longitudes de onda más largas siendo 616,96 nm para la UiO-66-NH₂-SA(Zr/Ti)-C1 y 594,56 nm de la UiO-66-NH₂-SA(Zr/Ti)-C2, implicando menor Band gap y mayor reactividad ante la luz visible, también se pudo observar un aumento en el área superficial en la MOF con menor cantidad de aldehído siendo de aproximadamente 25%, una mejor estabilidad térmica y la cristalinidad aumentó 170 veces; Sin embargo, la MOF que presentó propiedades altas fue aquella con menor concentración del aldehído, esto podría ser un indicio de que hay un límite en la cantidad que se puede agregar a la UiO-66-NH₂(Zr/Ti).). A partir de lo anterior se observa que las MOF's sintetizadas en este trabajo presentan propiedades favorables para el estudio en fotocatalisis en el tratamiento de VOC's.

Referencias Bibliográficas

- Abdullahi, Sabiu et al (2016). Simple Method For The Determination of Band Gap of a Nanopowdered Sample Using Kubelka Munk Theory. Journal of the Nigerian Association of Mathematical Physics. 35. 241-246.
- Alhumaimess, M. S. (2020). Metal–Organic Frameworks and their Catalytic Applications. Journal of Saudi Chemical Society. doi: 10.1016/j.jscs.2020.04.002 10.1016/j.jscs.2020.04.002
- Amador, R. N. (2016, 20 diciembre). Sorption and photodegradation under visible light irradiation of an organic pollutant by a heterogeneous UiO-67–Ru–Ti MOF obtained by post-synthetic exchange. Pubs.Rsc.
<https://pubs.rsc.org/en/content/articlelanding/2017/RA/C6RA26552A>
- Bravo Fuchineco, D. A., Heredia, A. C., Rodríguez Castellón, E., & Crivello, M. E. (2021). Variaciones en método de síntesis de UiO-66-NH₂ para esterificación catalítica del ácido levulínico. Revista Tecnología Y Ciencia, (42), 27–40.
<https://doi.org/10.33414/rtyc.42.27-40.2021>
- Bravo-Sanabria C. et al. (2020,21 Mayo), Incorporation of a dioxo-molybdenum (VI) complex into a titanium-functionalized Zr(IV)-Based metal-organic framework,
<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1387181120303620>
- Bermejo F., M. (2018). Fotocatálisis y su capacidad descontaminante. aplicación en gran vía.
<http://oa.upm.es/49612/>
- Cancino Poza (2019) Estudio de catalizadores de Níquel soportados en UiO-66-NH₂ sobre la actividad de metanación de CO₂.
https://repositorio.uchile.cl/bitstream/handle/2250/173982/cf-cancino_gp.pdf?sequence=1

SÍNTESIS DE MOF (Zr/Ti) FUNCIONALIZADA CON SALICILALDEHÍDO

- Cavka, J. (2008) A New Zirconium Inorganic Building Brick Forming Metal Organic Frameworks with Exceptional Stability *Journal of the American Chemical Society* 2008 130 (42), 13850-13851. Pubs.Rsc. <https://pubs.acs.org/doi/10.1021/ja8057953>
- Chen, X. et al. (2020). Recent advances in titanium metal–organic frameworks and their derived materials: features, fabrication, and photocatalytic applications. *Chemical Engineering Journal*, 395, 125080. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2020.125080>
- Dan-Hardi, M., Serre, C., Frot, T., Rozes, L., Maurin, G., Sanchez, C., & Férey, G. (2009). A New Photoactive Crystalline Highly Porous Titanium(IV) Dicarboxylate. *Journal of the American Chemical Society*, 131(31), 10857–10859. <https://doi.org/10.1021/ja903726m>
- Fang, Xun et al. (2020). High-efficiency adsorption of norfloxacin using octahedral UiO-66-NH₂ nanomaterials: Dynamics, thermodynamics, and mechanisms. *Applied Surface Science*. 518. 146226. [10.1016/j.apsusc.2020.146226](https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2020.146226).
- Fang, Yunxia & Liuxue, Zhang & Zhao, Qianqian & Wang, Xiulian & Jia, Xu. (2019). Highly Selective Visible-Light Photocatalytic Benzene Hydroxylation to Phenol Using a New Heterogeneous Photocatalyst UiO-66-NH₂-SA-V. *Catalysis Letters*. 149. 1-7. [10.1007/s10562-019-02842-3](https://doi.org/10.1007/s10562-019-02842-3).
- García, F. (2016). Desarrollo de materiales metal-orgánicos (MOFs) como catalizadores heterogéneos para reacciones en una o varias etapas (Tesis 11 Doctoral). Universidad Politecnica de Valencia. <https://riunet.upv.es/bitstream/handle/10251/64071/-Garc%C3%ADa%20-%20Desarrollo%20de%20materiales%20MetalOrg%C3%A1nicos%20%28MOFs%29%20como%20catalizadores%20heterog%C3%A9neos%20para%20rea....pdf?sequence=1>

SÍNTESIS DE MOF (Zr/Ti) FUNCIONALIZADA CON SALICILALDEHÍDO

- Garibay, S. J. et al. (2010). Isorecticular synthesis and modification of frameworks with the UiO-66 topology. *Chemical Communications*, 46(41), 7700. doi:10.1039/c0cc02990d
- Guo, H. et al. (2020). Post-synthetic modification of highly stable UiO-66-NH₂ membranes on porous ceramic tubes with enhanced H₂ separation. *Microporous and Mesoporous Materials*, 110823. doi:10.1016/j.micromeso.2020.1108
- Hincapié-Mejía, G. (2010, 06 octubre) Fotocatálisis Heterogénea y Foto-Fenton Aplicadas al Tratamiento de Aguas de Lavado de la Producción de Biodiesel Pub.Rsc. https://www.scielo.cl/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S0718-07642011000200005&lng=en&nrm=iso&tlng=en
- Kamal, M. S., Razzak, S. A., & Hossain, M. M. (2016). Catalytic oxidation of volatile organic compounds (VOCs) – A review. *Atmospheric Environment*, 140, 117–134. doi:10.1016/j.atmosenv.2016.05.03
- Kardanpour, R. (2015, Marzo) Efficient alkene epoxidation catalyzed by molybdenyl acetylacetonate supported on aminated UiO-66 metal–organic framework. *Journal of Solid State Chemistry*, 226, 262–272. doi:10.1016/j.jssc.2014.11.020
- Li, X., Zhang, L., Yang, Z., Wang, P., Yan, Y., & Ran, J. (2019). Adsorption materials for volatile organic compounds (VOCs) and the key factors for VOCs adsorption process: A review. *Separation and Purification Technology*, 116213. doi:10.1016/j.seppur.2019.116213
- Luu, Cam Loc et al 2015 Synthesis, characterization and adsorption ability of UiO-66-NH₂ *Adv. Nat. Sci: Nanosci. Nanotechnol.* 6 025004 DOI 10.1088/2043-6262/6/2/025004
- Neves P. et al. Incorporation of a dioxomolybdenum(VI) complex in a ZrIVbased Metal–Organic Framework and its application in catalytic olefin epoxidation, <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1387181114005496>

SÍNTESIS DE MOF (Zr/Ti) FUNCIONALIZADA CON SALICILALDEHÍDO

- Nevárez-Martínez, M. (2017, 04 diciembre). Revisión Bibliográfica: Fotocatálisis: inicio, actualidad y perspectivas a través del TiO₂. Pubs.Rsc. <https://dialnet.unirioja.es/servlet/articulo?codigo=6274258>
- Nguyen H. (2015, 30 Junio). Comparative study of titanium-functionalized UiO66: support effect on the oxidation of cyclohexene using hydrogen peroxide. Pubs.Rsc. Comparative study of titanium-functionalized UiO-66: support effect on the oxidation of cyclohexene using hydrogen peroxide - Catalysis Science & Technology (RSC Publishing)
- Qiu, J. (2018, 13 Marzo). Modified metal-organic frameworks as photocatalysts <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0926337318302388>
- Rozveh, Z. S. et al. (2020). Effect of functionalization of metal-organic frameworks on anion sensing. Polyhedron 183, 114514. <https://doi.org/10.1016/j.poly.2020.114514>
- Ruiz Blázquez, P. (2017). Síntesis y caracterización de redes metalo- orgánicas del tipo UiO-66 y UiO-67 intercambiadas con titanio y sus derivados de carbono. Uib.es. https://dspace.uib.es/xmlui/bitstream/handle/11201/147245/Ruiz_Patricia.pdf?sequence=1&isAllowed=y
- Shen, L. (2015, 20 Diciembre). Strategies for engineering metal-organic frameworks as efficient photocatalysts <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1872206715609846>
- Solís, R. et al. (2021). Highly stable UiO-66-NH₂ by the microwave-assisted synthesis for solar photocatalytic water treatment. Journal of Environmental Chemical Engineering. 10. 107122. 10.1016/j.jece.2021.107122.
- Suarez, A. et al. (2019). Evaluación de un reactor para la degradación fotocatalítica de glifosato empleando un catalizador de TiO₂-Mn. Revista Colombiana de Química. 48. 19-25. 10.15446/rev.colomb.quim.v48n3.76918.

SÍNTESIS DE MOF (Zr/Ti) FUNCIONALIZADA CON SALICILALDEHÍDO

- Such-Basáñez, I. (2015). Inmovilización de complejos organometálicos en soportes sólidos para aplicación en catálisis. URI: <http://hdl.handle.net/10045/47349>
- Taddei, M. (2015, 07 julio) Efficient microwave assisted synthesis of metal– organic framework UiO-66: optimization and scale up Pubs.Rsc. Efficient microwave assisted synthesis of metal–organic framework UiO-66: optimization and scale up - Dalton Transactions (RSC Publishing)
- Tu, J., Zeng, X., Xu, F., Wu, X., Tian, Y., Hou, X., & Long, Z. (2017). Microwave-induced fast incorporation of titanium into UiO-66 metal–organic frameworks for enhanced photocatalytic properties. *Chemical Communications*, 53(23), 3361–3364. <https://doi.org/10.1039/c7cc00076f>
- Villegas-Fernández, M. H. et al. (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, A. (2016, 4 enero). Titanium incorporated with UiO-66(Zr)-type Metal– Organic Framework (MOF) for photocatalytic application. *Pubs Rsc*. <https://pubs.rsc.org/en/content/articlelanding/2016/RA/C5RA24135A>
- Yaghi et al. Design and synthesis of an exceptionally stable and highly porous metal-organic framework. *Nature* 402, 276–279 (1999). <https://doi.org/10.1038/46248>
- Zhang, Y. Hu, J. Qin, Z. Yang, M. Fu, TiO₂-UiO-66-NH₂ nanocomposites as efficient photocatalysts for the oxidation of VOCs, *Chemical Engineering Journal* (2019), doi: <https://doi.org/10.1016/j.cej.2019.123814>

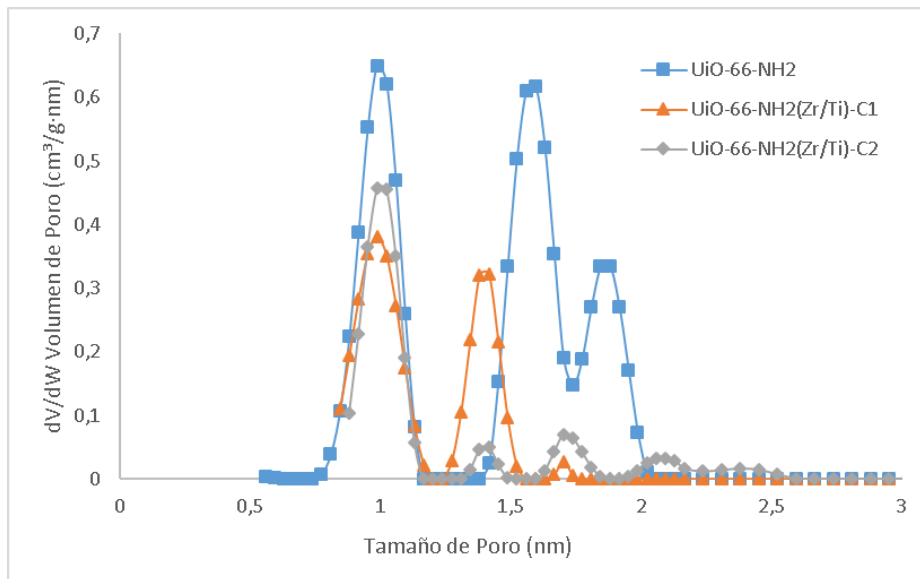
SÍNTESIS DE MOF (Zr/Ti) FUNCIONALIZADA CON SALICILALDEHÍDO

Zou, L. (2016, 26 enero). A versatile synthetic route for the preparation of titanium metal–organic frameworks. Pubs.Rsc.

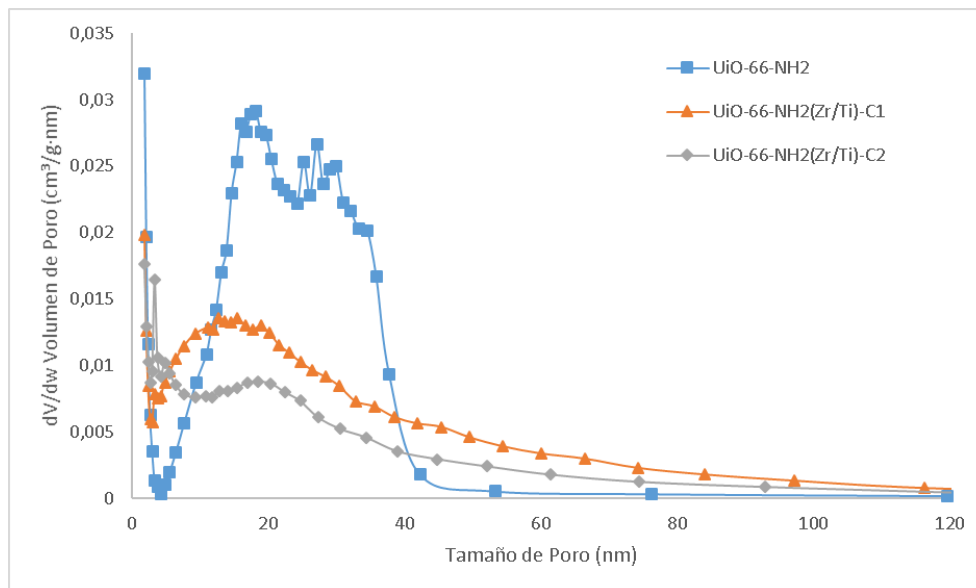
<https://pubs.rsc.org/en/content/articlelanding/2016/SC/C5SC03620H>

Apéndices

Apéndice A Distribución del tamaño de poro microporoso por el método DFT aplicado a las MOFs de la fase 1

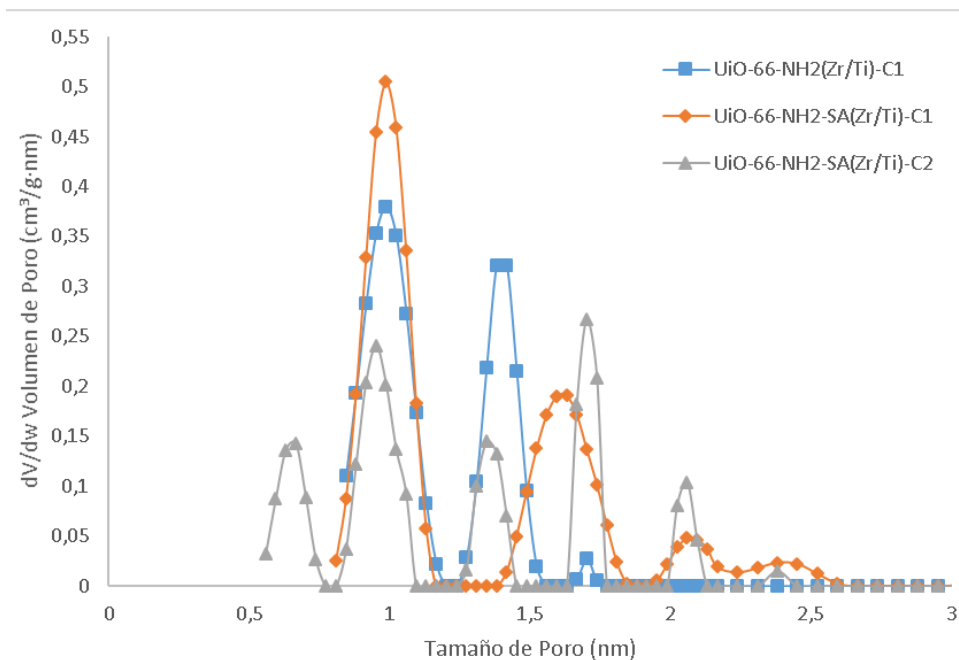


Apéndice B Distribución del tamaño de poro mesoporoso por el método BJH aplicado a las MOFs de la fase 1



SÍNTESIS DE MOF (Zr/Ti) FUNCIONALIZADA CON SALICILALDEHÍDO

Apéndice C Distribución del tamaño de poro microporoso por el método DFT aplicado a las MOFs de la Fase 2



Apéndice D Distribución del tamaño de poro mesoporoso por el método BJH aplicado a las MOFs de la Fase 2

