

**EFFECTO DE LA RELACIÓN MOLAR Y LA ADICIÓN DE ACETATO DE SODIO
DURANTE LA SINTESIS DE MOF CuBTC SOBRE LA CAPACIDAD DE
ADSORCIÓN DE DIÓXIDO DE CARBONO**

**KATHERINE VANESA LÓPEZ AMBROSIO
JHON ANDERSON MENDOZA SANTOS**

**UNIVERSIDAD INDUSTRIAL DE SANTANDER
FACULTAD DE INGENIERÍAS FISCOQUÍMICAS
GRUPO DE INVESTIGACIÓN EN POLÍMEROS
ESCUELA DE INGENIERÍA QUÍMICA
BUCARAMANGA**

2015

**EFFECTO DE LA RELACIÓN MOLAR Y LA ADICIÓN DE ACETATO DE SODIO
DURANTE LA SINTESIS DE MOF CuBTC SOBRE LA CAPACIDAD DE
ADSORCIÓN DE DIÓXIDO DE CARBONO**

**KATHERINE VANESA LÓPEZ AMBROSIO
JHON ANDERSON MENDOZA SANTOS**

**Trabajo de investigación presentado como requisito para optar al título de
INGENIERÍA QUÍMICA**

Director:

**GUSTAVO EMILIO RAMIREZ CABALLERO
Ing. Químico, PhD.**

Codirector:

**GUSTAVO ALBERTO GRANADOS ZARTA
Ing. Químico**

**UNIVERSIDAD INDUSTRIAL DE SANTANDER
FACULTAD DE INGENIERÍAS FISCOQUÍMICAS
GRUPO DE INVESTIGACIÓN EN POLÍMEROS
ESCUELA DE INGENIERÍA QUÍMICA
BUCARAMANGA**

2015

DEDICATORIA

*Este proyecto es dedicado a Dios por haberme dado fortaleza,
A mi mamá Luz Dany y mi papá Álvaro por su amor, apoyo
incondicional y su esfuerzo por brindarme esta oportunidad.
A mi hermana Karen por ser un ejemplo a seguir.*

Katherine V. López Ambrosio

Dedico este trabajo primero que todo a Dios, él me concedió una maravillosa familia, unos amigos geniales, y la oportunidad de llegar hasta donde he llegado.

A mi mamá Luz Mary, mi papá Hugo, y mi hermano Víctor por su apoyo incondicional e inigualable amor.

A mis amigos por todo lo enseñado, lo aprendido, y lo vivido durante estos años.

Jhon A. Mendoza Santos

AGRADECIMIENTOS

A la Universidad Industrial de Santander por brindarnos una formación ética y académica en el área de ingeniería química.

Al profesor Gustavo E. Ramirez C. por dirigir, incentivar y contribuir con valiosos aportes en este proyecto de investigación.

Al grupo de investigación en polímeros (GIP) por abrir sus puertas, recibirnos afectuosamente y compartir conocimiento.

Al ingeniero Gustavo A. Granados Z. por su paciencia, dedicación y valiosas enseñanzas para nuestra vida.

A los profesores José A. Henao, Carlos A. Ríos y Natalia Bedoya por la ayuda prestada y consejos brindados durante todo el desarrollo de este proyecto.

AL Centro de Investigación en Catálisis y a sus miembros por acogernos, guiarnos y brindarnos un ambiente agradable de aprendizaje. Nos hicieron sentir como en casa.

TABLA DE CONTENIDO

INTRODUCCIÓN	16
1.METODOLOGIA EXPERIMENTAL	21
1.1.PREPARACIÓN DEL MATERIAL	21
1.1.1.Reactivos y materiales	21
1.1.2.Diseño Experimental	22
1.1.3.Síntesis solvotermal de la MOF CuBTC	23
1.1.4.Filtración y secado	24
1.2.CARACTERIZACIÓN	24
1.2.1.Difracción de rayos X (DRX)	24
1.2.2.Microscopia electrónica de barrido (SEM)	25
1.2.3.Adsorción-desorción de Nitrógeno	25
1.2.4.Estabilidad térmica	25
1.3.EVALUACIÓN	25
1.3.1.Adsorción de CO ₂	25
1.3.2.Adsorción de N ₂	26
2.RESULTADOS Y DISCUSIÓN	27
2.1.CARACTERIZACIÓN	27
2.1.1.Fases del material	27
2.1.2.Microscopia electrónica de barrido (SEM)	28
2.1.3.Adsorción - desorción de N ₂	29
2.1.4.Estabilidad térmica	32
2.2.EVALUACIÓN	33
2.2.1.Adsorción gravimétrica de CO ₂	33

2.2.2.Adsorción gravimétrica de nitrógeno	37
3.TEMPERATURA DE SÍNTESIS	38
4.CONCLUSIONES.....	41
5.RECOMENDACIONES	42
BIBLIOGRAFÍA.....	43
ANEXOS	47

Lista de figuras

Figura 1: Metodología de la investigación.....	21
Figura 2: Difractogramas de MOFs CuBTC a diferentes composiciones	28
Figura 3: Microscopía Electrónica de Barrido de MOFs CuBTC sintetizados con diferentes relaciones molares. a) 1.9:0.0 b) 1.9:0.13 c) 1.9:0.5. d) 3.0:0.0 e) 3.0:0.5 f). 3.0:0.5	29
Figura 4: Isotermas de adsorción - desorción de nitrógeno de los adsorbentes 1,9:0,0 y 3,0:0,13	30
Figura 5: Estabilidad térmica del adsorbente y derivada primera del comportamiento del material con el aumento de la temperatura.	32
Figura 6: Proceso de adsorción gravimétrica de CO ₂	33
Figura 7: Resultados obtenidos de las MOFs sintetizadas. a) Adsorción de CO ₂ . b) pH de solución de síntesis. Las líneas de tendencia se presentan para guiar la vista.....	34
Figura 8: Diagrama de Pareto para la capacidad de adsorción de CO ₂	36
Figura 9: Resultados adsorción gravimétrica de todos los materiales sintetizados	37
Figura 10: Adsorción gravimétrica de CO ₂ y N ₂ para la MOF CuBTC 1.9:0.13	37
Figura 11: Evaluación muestra CuBTC 1.9:0.13 sintetizada a 85°C. a) Comparación con otras muestras. b) Adsorción de CO ₂ a diferentes temperaturas.	39
Figura 12: Evaluación de ciclos de adsorción - desorción de CO ₂ a 30°C	40

Lista de tablas

Tabla 1: Reactivos y materiales utilizados en la preparación del material	22
Tabla 2: Condiciones de estudio de Difracción de rayos X	24
Tabla 3: Propiedades texturales de diferentes adsorbentes	31
Tabla 4: Resultados prueba T	35

Lista de anexos

Anexo A: Diseño experimental.....	47
Anexo B: descripción de modelos matemáticos para adsorción de nitrógeno.....	48
Anexo C: descripción de montaje para análisis termo gravimétrico.....	51

RESUMEN

TÍTULO: EFECTO DE LA RELACIÓN MOLAR Y LA ADICIÓN DE ACETATO DE SODIO DURANTE LA SINTESIS DE MOF CuBTC SOBRE LA CAPACIDAD DE ADSORCIÓN DE DIÓXIDO DE CARBONO.¹

AUTORES: KATHERINE VANESA LÓPEZ AMBROSIO, JHON ANDERSON MENDOZA SANTOS.²

PALABRAS CLAVES: Red metal-orgánica, MOF CuBTC, síntesis solvotermal, adsorción gravimétrica de CO₂, ciclos de adsorción de CO₂, modulador.

DESCRIPCIÓN:

Se estudió el efecto de la adición de acetato de sodio, la variación de la relación molar de los precursores nitrato de cobre-ácido trimésico y la temperatura de síntesis de la red metal-orgánica CuBTC utilizando un diseño de experimentos 3². Los cristales fueron sintetizados por el método solvotermal a 85°C y 120°C durante 24h, filtrados al vacío y secados con flujo de aire seco a 120°C. Además, se caracterizaron por difracción de rayos x (DRX), microscopía electrónica de barrido (SEM), fisisorción de nitrógeno y análisis termo gravimétrico (TGA). La capacidad de adsorción de CO₂ y N₂ de los materiales se evaluó por el método gravimétrico a 30°C y presión atmosférica. El comportamiento de la MOF CuBTC frente a ciclos de adsorción-desorción también se evaluó en esta investigación.

La adición de acetato de sodio en una relación molar de acetato de sodio/ácido trimésico de 0.13 mejora las propiedades texturales de área superficial específica y volumen de poro del material. Reduce el tamaño de los cristales a escala nanométrica y aumenta la capacidad de adsorción de CO₂, además, relaciones molares mayores 1.9 y 0.13 de nitrato de cobre/ácido trimésico y acetato de sodio/ácido trimésico respectivamente aumenta el área superficial específica, el volumen de poro y la capacidad de adsorción de CO₂

¹ Proyecto de grado

² Facultad de ingenierías físico-químicas. Escuela de ingeniería química. Director: Ph.D. Gustavo Emilio Ramírez Caballero

ABSTRACT

TITLE: EFFECT OF THE MOLAR RATIO AND THE ADDITION OF SODIUM ACETATE DURING THE SYNTHESIS OF MOF CuBTC ON THE CARBON DIOXIDE CAPACITY³.

AUTHOR: KATHERINE VANESA LÓPEZ AMBROSIO, JHON ANDERSON MENDOZA SANTOS.⁴

KEYWORD: METAL-ORGANIC FRAMEWORK, SOLVOTHERMAL SYNTHESIS, GRAVIMETRIC ADSORPTION OF CO₂, ADSORPTION CYCLES OF CO₂,

DESCRIPTION:

The effect of the addition of sodium acetate and the variation of the molar ratio of copper nitrate and trimesic acid precursors on the synthesis of CuBTC metal-organic framework was studied via design of experiments 3². The crystals obtained through the solvothermal method at 85°C and 120°C for 24h were characterized with X-ray diffraction (XRD), scanning electron microscope (SEM) and thermogravimetric analysis (TGA). The adsorption capacity of CO₂ and N₂ was evaluated at 30°C and atmospheric pressure by thermogravimetric method.

The addition of sodium acetate in a molar ratio of sodium acetate/trimesic acid of 0.13 improves textural properties of the material, reducing crystal size to nanometric scale and increasing specific surface area and adsorption capacity of CO₂, besides, higher molar ratios 1.9 and 0.13 of copper nitrate/trimesic acid and sodium acetate/trimesic acid respectively decrease specific surface area, pore volume and increases adsorption capacity of CO₂

³ Degree work.

⁴ Physics-chemistry Engineering Faculty. Chemical Engineering School. Advisor: Ph.D. Gustavo Emilio Ramírez Caballero.

INTRODUCCIÓN

Durante los últimos veinticinco años se ha desarrollado progresivamente el diseño, síntesis y caracterización de una clase emergente de materiales conocida como redes metal - orgánicas (MOFs por sus siglas en inglés) o polímeros coordinados (D'Alessandro, Smit y Long 2010). Los MOFs han llamado la atención gracias a su enorme diversidad en propiedades físicas y químicas. Entre estas propiedades se encuentran la porosidad, cristalinidad, alta área superficial específica y baja densidad (D'Alessandro, Smit y Long 2010, Sarawade, Tan y Polshettiwar 2013, F, y otros 2014). Por lo anterior, el estudio de MOFs se ha convertido en uno de los campos de mayor crecimiento en el estudio de materiales (Zhou y Kitagawa 2014).

Las MOFs están formadas por iones metálicos coordinados con moléculas orgánicas. El núcleo metálico puede ser Zn(II), Cu(II), Ni(II), Cr(III), Fe(III), entre otros metales. El ligando orgánico debe ser poli funcional para permitir el crecimiento de la red en tres dimensiones. Generalmente la función química del ligando está dada por grupos carboxilato (López Núñez y Serna 2012). La diversidad estructural y química de esta clase de adsorbentes los hacen prometedores para aplicaciones en catálisis heterogénea, administración de fármacos, separación de hidrocarburos, almacenamiento de hidrógeno, y especialmente adsorción de gases, entre los que se destaca el metano (CH₄), el monóxido de carbono (CO), y el dióxido de carbono (CO₂) (Schlichte, Kratzke y Kaskel, Improved synthesis, thermal stability and catalytic properties of the metal-organic framework compound Cu₃(BTC)₂ 2004, Chowdhury, y otros 2012, Lamia, y otros 2009).

El CO₂ es un gas de efecto invernadero antropogénico y se presume que es el responsable del aumento del 60% de la temperatura atmosférica promedio ligada

al calentamiento global (Sayaria, Belmabkhouta y Serna-Guerrero 2011). Este gas se produce principalmente de la combustión de hidrocarburos fósiles asociados a satisfacer la demanda energética que aumenta vertiginosamente por el crecimiento económico mundial, el desarrollo (Van der Hoeven 2013), y el aumento de la población (Hofmann, Butler y Tans 2009). En el año 2011 las emisiones globales de CO₂ alcanzaron las 31,3 giga toneladas con tendencia a aumentar exponencialmente (Van der Hoeven 2013). Por esto, la industria ha adoptado medidas para controlar la emisión de este gas al medio ambiente. Entre los procesos utilizados destaca la remoción por enfriamiento y presurización de gases de chimenea, y la absorción en lechos fluidizados por el que se hace pasar una solución acuosa de alcalo-aminas (Millward y Yaghi 2005). Sin embargo, estos procesos presentan deficiencias debido a altos gastos energéticos asociados a la regeneración del absorbente o al daño de los equipos involucrados por corrosión. (Chaffee, y otros 2007, Audus 1997). Estas desventajas incentivan la búsqueda de nuevas rutas alternativas enfocadas en la disminución de costos asociados a la captura, almacenamiento y utilización de CO₂ (CSU) (F, y otros 2014).

Adicionalmente, este gas tiene aplicaciones industriales que incentivan la búsqueda de mejores medios de transporte y almacenamiento (D'Alessandro, Smit y Long 2010). La producción de urea, la producción de metanol, el envasado de alimentos, la soldadura, y en extintores son algunas de las aplicaciones del CO₂ (Metz, y otros 2005).

Investigaciones recientes se han centrado en la síntesis, caracterización y evaluación de MOFs que permitan reducir los costos asociados a la fase de captura (estimado en dos tercios del costo global de la operación) de CO₂ (D'Alessandro, Smit y Long 2010). Millward *et al.* (Millward y Yaghi 2005) reportan que la MOF CuBTC (también conocido como HKUST-1) posee una capacidad de adsorción de CO₂ cercana a los 400 mg/g en condiciones de baja presión (entre 2

y 4 bar) y temperatura ambiente. Esta capacidad de adsorción es mayor o similar a la de otras MOFs comparadas en este artículo. Adicionalmente Rowsell *et al.* (Rowsell y Yaghi 2006) reportan que la utilización de Cu^{2+} es atractiva, porque al eliminar las moléculas huésped se exponen sitios metálicos que pueden aumentar la energía de atracción local de los adsorbatos. La MOF CuBTC además ofrece propiedades como condiciones suaves de regeneración, estabilidad térmica a las condiciones de operación, cinéticas de adsorción y difusión rápida, alta área superficial, procedimiento de síntesis simple, reactivos relativamente económicos, tolerancia a impurezas, y alta capacidad de adsorción de CO_2 (F, y otros 2014, Sayaria, Belmabkhouta y Serna-Guerrero 2011). Sin embargo, este material presenta problemas de selectividad y afinidad con otros vapores también presentes en los gases de chimenea como el CO , H_2O , y N_2 (D'Alessandro, Smit y Long 2010). Además es importante estudiar más a fondo las condiciones de regeneración del material y optimizar su método de síntesis (Schlichte, Kratzke y Kaskel, Improved synthesis, thermal stability and catalytic properties of the metal-organic framework compound $\text{Cu}_3(\text{BTC})_2$ 2004, Liu, y otros 2007).

La MOF CuBTC se sintetiza convencionalmente a partir de ácido 1, 3, 5 bencentricarboxílico (también conocido como ácido trimésico o BTC) como ligando orgánico, y nitrato de cobre hemipenta o tri-hidratado (Cu) como fuente de los iones metálicos. La estequiometría de la reacción indica que tres iones de cobre reaccionan con dos moléculas de ácido trimésico (relación molar Cu/BTC de 1.5) para formar la unidad más simple de MOF CuBTC. Típicamente se reportan relaciones molares entre el nitrato de cobre y el BTC en un rango de 1.5 a 3.6, pero bajo diferentes condiciones de síntesis (Rowsell y Yaghi 2006, Liu, y otros 2007, Nobar y Farooq 2012, Lee, Li y Jagiello 2005, Wang, y otros 2002, Chui, y otros 1999). Chui *et al.* (Chui, y otros 1999) sintetizaron por primera vez este material en 1999 a 180°C por doce horas y relación molar Cu/BTC de 1.8 en un autoclave de sello hermético para síntesis solvotermal. El material obtenido presentó formación de óxidos de cobre atribuidos a la temperatura de síntesis. Lee

et al. (Lee, Li y Jagiello 2005) reportaron la preparación de la MOF a menor temperatura (130°C). La caracterización por fisisorción de hidrógeno del adsorbente obtenido permitió observar la presencia de micro poros con diámetro aproximado de 7Å. Liu *et al.* (Liu, y otros 2007) presentaron una revisión bibliográfica en la que se observó que la síntesis en condiciones solvotermales permitió obtener material con mayor área superficial. La síntesis solvothermal consiste en la dilución de componentes poco solubles en medios líquidos, llevar la mezcla a recipientes de sello hermético y calentarlos por encima del punto de ebullición para generar presiones superiores a la atmosférica y facilitar su disociación. Este método de síntesis ofrece ventajas como montaje simple y no permite la interacción con agentes externos (Mesa s.f.).

El proceso de síntesis da como resultado sólidos altamente cristalinos y con forma bien definida (Chowdhury, y otros 2009). Sin embargo, recientes trabajos se han enfocado en el control del tamaño y la forma de los cristales desde su síntesis para así obtener un material nano estructurado. Estas nano MOFs presentan propiedades como caminos cortos de difusión, mayor accesibilidad a sitios activos, y la posibilidad de funcionalizar su superficie externa, haciéndolos más atractivos para diferentes aplicaciones en áreas como la nanotecnología y la bioquímica (Pham, y otros 2012). Sin embargo, rutas y mecanismos que permitan la obtención de nano cristales de MOF hasta el momento empiezan a ser estudiados (Sarawade, Tan y Polshettiwar 2013, Li-yan, y otros 2012).

La modulación por coordinación es un método teórico de síntesis que permite controlar el crecimiento del cristal adicionando un agente modulador con similar función química a la del ligando. El modulador y el ligando orgánico compiten por los iones metálicos y así truncan el crecimiento del cristal (Li-yan, y otros 2012). Al reaccionar el modulador con los iones de cobre se puede reducir el tamaño de micro a nano cristales. El acetato de sodio se presenta como un buen agente modulador ya que en dilución tiene la misma funcionalidad química del ácido

trimésico y además aumenta levemente el pH de la solución (Guo, Zhu, y otros 2012). El aumento del pH facilita la deprotonación de los grupos carboxilato del ligando orgánico, y en consecuencia aumenta la cinética de la reacción. Una mayor cinética facilita la formación de mayor cantidad de cristales de menor tamaño, aumentando el área superficial externa por gramo de material (Pham, y otros 2012). Sin embargo el efecto individual de sólo aumentar el pH no permite obtener nanocristales (Guo, Zhu, y otros 2012).

Hasta el momento, los trabajos encontrados en la literatura se han centrado en encontrar una ruta de síntesis óptima enfocados únicamente en la caracterización de propiedades texturales, o en la evaluación y comparación entre diferentes tipos de redes metal-orgánicas, pero ninguno se ha enfocado en evaluar el efecto directo de variar condiciones de síntesis. Por tanto, el objetivo es evaluar el efecto de la composición de los precursores y la adición de acetato de sodio como agente modulador sobre la morfología, propiedades texturales y capacidad de adsorción de dióxido de carbono del adsorbente tipo MOF CuBTC. Se estudió si existe relación directa entre propiedades como el área superficial y la capacidad de adsorción de CO₂, y determinar el efecto del agente modulador sobre el tamaño del grano.

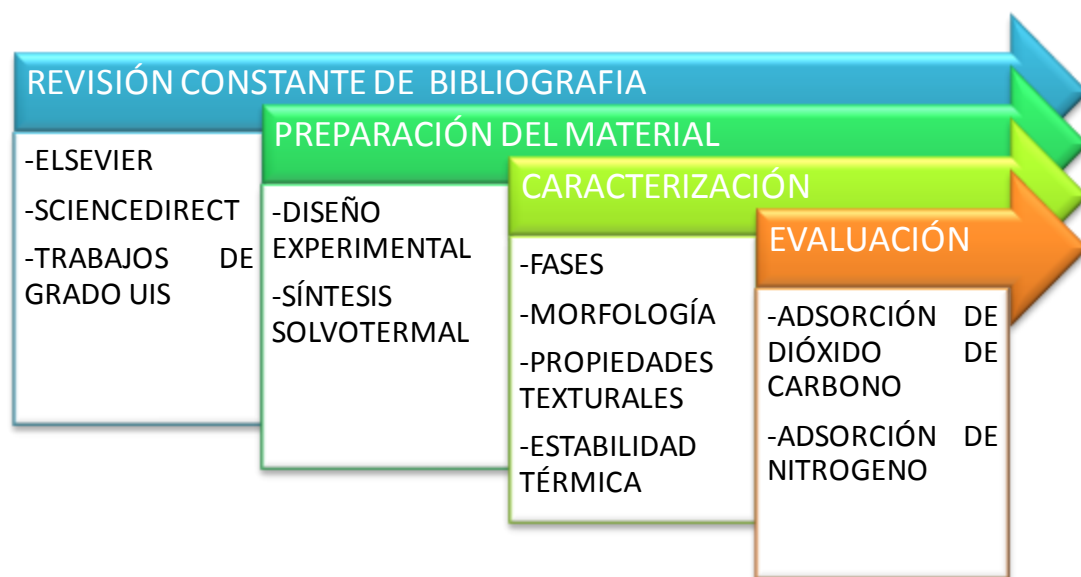
Adicionalmente se pretende observar efecto de la temperatura de síntesis sobre las propiedades del material, y estudiar el comportamiento del adsorbente ante ciclos de adsorción – desorción a los que se presume será expuesto en la mayoría de sus posibles aplicaciones.

1. METODOLOGIA EXPERIMENTAL

En este capítulo se presenta la metodología que se siguió en el desarrollo de esta investigación. Además se describe el proceso de síntesis, caracterización y evaluación de los adsorbentes.

En la figura 1. Se muestra la metodología de trabajo bajo el cual se rigió la investigación para el cumplimiento de los objetivos.

Figura 1: Metodología de la investigación.

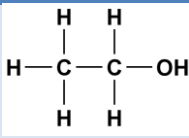
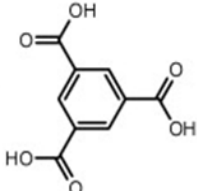
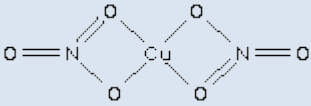
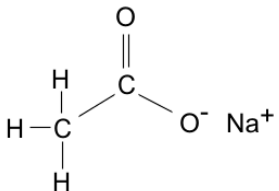
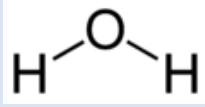


1.1. PREPARACIÓN DEL MATERIAL

1.1.1. Reactivos y materiales

Para la síntesis de los adsorbentes se utilizaron los reactivos que se presentan en la tabla 1. Estos reactivos se utilizaron con la pureza especificada por el fabricante.

Tabla 1: Reactivos y materiales utilizados en la preparación del material

Reactivo	Formula química	Pureza	Proveedor
Etanol	 C_2H_6O		Merck
Ácido trimésico (BTC)	 $C_9H_6O_6$	95%	Aldrich chemistry
Nitrato de cobre (Cu)	 $Cu(NO_3)_2 \cdot 2.5H_2O$	98.9%	Baker analyzed reagent
Acetato de sodio anhidro (AcNa)	 CH_3COONa	99%	Carlo Erba
Agua desionizada	 H_2O		Laboratorio de micología UIS.

1.1.2. Diseño Experimental

Los adsorbentes se sintetizaron siguiendo un diseño factorial 3^2 con dos factores que correspondieron a la relación molares entre el nitrato de cobre y el ácido trimésico (Cu/BTC), y a la relación molar entre acetato de sodio y ácido trimésico (AcNa/BTC). Para cada factor se evaluaron tres niveles con sus respectivas replicas, para un total de dieciocho experimentos. Los niveles de relación molar Cu/BTC fueron 1.9, 2.5, 3.0. Estos niveles se seleccionaron a partir de la

bibliografía y la estequiometría de la reacción. La relación molar Cu/BTC 1.9 es ampliamente utilizada en la literatura, la relación Cu/BTC 3.0 corresponde a añadir el doble de la relación estequiométrica según lo sugieren Lee *et al.* (Lee, Li y Jagiello 2005). La relación Cu/BTC 2.5 se propuso para tener un punto intermedio que permitiera determinar mejor el efecto de la adición de acetato de sodio en los materiales. Los niveles de relación molar AcNa/BTC fueron 0.13, 0.3, y 0.5. El nivel bajo se seleccionó a partir de lo reportado por Guo *et al.* (Guo, Zhu, y otros 2012). Pruebas preliminares usando relaciones molares AcNa/BTC cercanas a 2 arrojaron como resultado pérdida de la estructura cristalina, por lo cual se seleccionaron los niveles 0.3 y 0.5 para evaluar su efecto.

Adicionalmente, para verificar si la adición de acetato de sodio es significativa, se decidió realizar 3 síntesis adicionales con sus respectivas réplicas, estos materiales se sintetizaron para los tres niveles de relación molar Cu/BTC pero sin adición de acetato de sodio. Finalmente, se propuso realizar 12 síntesis, para un total de 24 con sus respectivos duplicados.

1.1.3. Síntesis solvotermal de la MOF CuBTC

Se pesó la cantidad de ácido trimésico (BTC), nitrato de cobre (Cu) y el acetato de sodio (AcNa) según el diseño de experimentos que se encuentra en el Anexo A. Se disolvió el BTC en 28mL de etanol y se agitó 10 minutos. El Cu y el AcNa se diluyeron en 14mL de agua desionizada. Para los solventes se mantuvo una relación volumétrica de 2:1 respectivamente. Posteriormente se adicionó gota a gota la solución de ácido trimésico sobre la de nitrato de cobre y acetato de sodio. Se agitó por 20 minutos a 200 rpm en condiciones ambiente y se midió el pH.

La mezcla se depositó en una autoclave de teflón de 100 ml recubierta en acero inoxidable. Se llevó a un horno donde se calentó a 2°C/min hasta 120°C y se mantuvo a esta temperatura por 24 horas.

Para las síntesis de los materiales sin acetato de sodio se siguió el mismo procedimiento.

1.1.4. Filtración y secado

La solución obtenida se filtró al vacío para recuperar el precipitado en un papel filtro franja azul. El material se lavó 3 veces con etanol para retirar las moléculas de solvente ocluidas en la red. Los cristales resultantes se secaron parcialmente en un horno a 80°C por 50 minutos para extraer el exceso de humedad. El secado total fue realizado por un periodo de 12 horas a 120°C bajo un flujo de aire seco de 100ml/min.

1.2. CARACTERIZACIÓN

1.2.1. Difracción de rayos X (DRX)

Las fases cristalinas del material se identificaron a partir del difractor de polvo marca BRUKER modelo D8 ADVANCE con Geometría DaVinci bajo las condiciones listadas en la tabla 2:

Tabla 2: Condiciones de estudio de Difracción de rayos X

Voltaje	30kV
Corriente	15 mA
Rendija de divergencia	0.6mm
Rendija soller primario	2.5°
Muestreo	0.01526° 2 theta
Rango de medición	0.5-50° 2theta
Radiación	CuK α 1
Filtro	Niquel
Detector	Lineal LynxEve
Tipo de barrido	A pasos
Tiempo de muestreo	0.4 segundos

1.2.2. Microscopia electrónica de barrido (SEM)

La morfología y granulometría del material se estudió en el equipo QUANTA FEG 650 con un detector LFD (large field detector) a 5Kv, 8Kv y 15Kv de voltaje en modo de operación de bajo vacío.

1.2.3. Adsorción-desorción de Nitrógeno

Los datos de las isothermas de adsorción de N₂ se obtuvieron a 77 K con el 1,31*10⁻⁸ atm durante 18 horas para remover residuos presentes en la estructura porosa. El área superficial específica se determinó por los métodos RLRS-BET y Langmuir. El volumen y diámetro de poro se calculó por el método Horváth-Kawazoe con la modificación de Saito-Foley. El procedimiento que se siguió para estos cálculos se encuentra en el Anexo B.

1.2.4. Estabilidad térmica

La estabilidad térmica se estudió utilizando el equipo analizador termogravimétrico TA2050. Se midió la pérdida de peso del material en función de la temperatura con un flujo de nitrógeno de 50mL/min. La temperatura inicial fue de 30°C y se aumentó a 5°C/min hasta llegar a los 400°C. Un estudio detallado de la técnica se presenta en el Anexo C.

1.3. EVALUACIÓN

1.3.1. Adsorción de CO₂

La capacidad de adsorción del material se evaluó utilizando el método gravimétrico en el equipo analizador termogravimétrico TA2050. Este método consiste en cuantificar la ganancia de peso de la muestra con una microbalanza aislada del ambiente para evitar la interacción con agentes externos. La ganancia de peso es el resultado de someter la muestra a una atmósfera de CO₂ hasta alcanzar la saturación. Para esta prueba se pesó entre 10-15mg de muestra en un porta muestras y se programó el siguiente ciclo: para garantizar una atmosfera

inerte se mantuvo un flujo de N₂ de 50mL/min. Con el objetivo de eliminar cualquier impureza adsorbida durante la preparación de la muestra, la temperatura se incrementó 5°C/min desde 30°C hasta 200°C y se dejó por 20 minutos. Luego se disminuyó la temperatura a 10°C/min hasta 30°C y se cambió el flujo de N₂ por CO₂ para iniciar el proceso de adsorción. Las condiciones se mantuvieron por 90 minutos, tiempo que se estimó para la saturación del adsorbente. Finalmente a los 90 minutos se desmontó la muestra del equipo. Los resultados obtenidos fueron expresados en miligramos de CO₂ adsorbido por gramos de muestra. La descripción de este proceso se encuentra detallado en el Anexo C.

1.3.2. Adsorción de N₂

La capacidad de adsorción de N₂ del material se evaluó utilizando el método gravimétrico en el equipo analizador termogravimétrico TA2050. Para esta prueba se pesó entre 10-15mg de muestra en un porta muestras y se programó el siguiente ciclo: para garantizar una atmosfera inerte se mantuvo un flujo de N₂ de 50mL/min. Con el objetivo de eliminar cualquier impureza adsorbida durante la preparación de la muestra, la temperatura se incrementó 5°C/min desde 30°C hasta 200°C y se dejó por 20 minutos. Luego se disminuyó la temperatura a 10°C/min hasta 30°C para iniciar el proceso de adsorción. Las condiciones se mantuvieron por 90 minutos, tiempo que se estimó para la saturación del adsorbente. Los resultados obtenidos fueron expresados en miligramos de N₂ adsorbido por gramos de muestra.

2. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

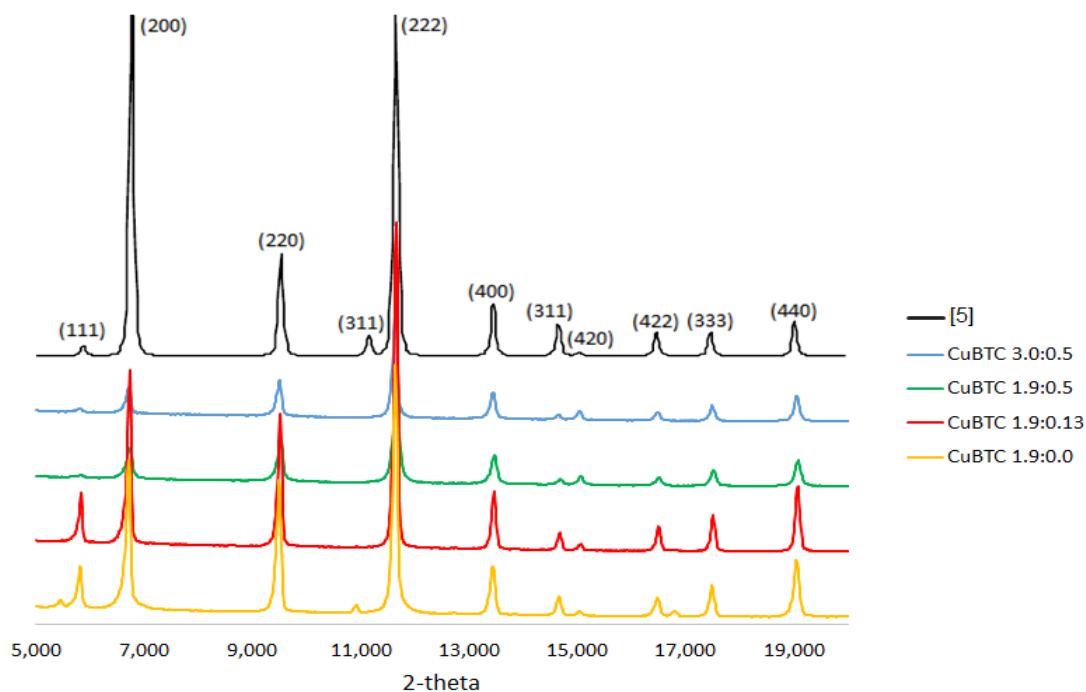
2.1. CARACTERIZACIÓN

2.1.1. Fases del material

Las fases y cristalinidad del material sintetizado en el laboratorio con adición de agente modulador y en ausencia del mismo presentan difractogramas característicos y propios del material, en la figura 2 se puede observar los patrones para las relaciones molares 1,9:0,0; 1,9:0,13; 1,9:0,5 y 3,0:0,5. Se realizó una comparación entre el difractograma de una MOF CuBTC simulado (Guo, Zhu, y otros 2012) y los materiales sintetizados en el laboratorio encontrándose los mismos picos. La única diferencia en el patrón fue la intensidad de los picos, que según Schlichte et al. (Schlichte, Kratzke y Kaskel, Improved synthesis, thermal stability and catalytic properties of the metal-organic framework compound $\text{Cu}_3(\text{BTC})_2$ 2004) se atribuye a diferentes grados de hidratación de las muestras. De igual forma se compararon con patrones mostrados en la literatura (Schlichte, Kratzke y Kaskel, Improved synthesis, thermal stability and catalytic properties of the metal-organic framework compound $\text{Cu}_3(\text{BTC})_2$ 2004) y se comprobó que la cantidad de acetato de sodio (modulador) utilizado no afecta la cristalinidad del material.

De la figura 2 se puede deducir que la competencia entre el ligando orgánico y el modulador por el ion metálico, la rápida deprotonación y la adición en cantidades molares de AcNa/BTC de 0.13, 0.3, 0.5 no afecta las fases del material (Guo, Zhu, y otros 2012).

Figura 2: Difractogramas de MOFs CuBTC a diferentes composiciones

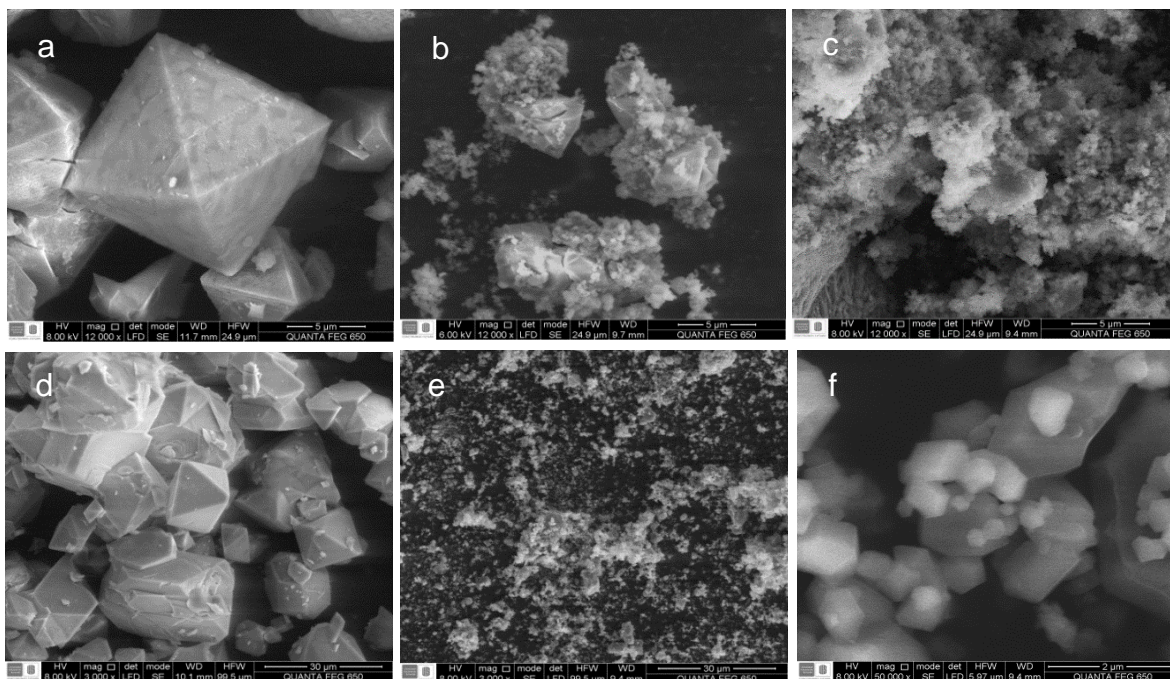


2.1.2. Microscopia electrónica de barrido (SEM)

La morfología y la granulometría del material CuBTC sin adición del agente modulador con relación 1.9:0.0, 2.5:0.0 y 3.0:0.0 tienen una forma octaédrica completamente definida con una longitud de lado promedio de 15,6 μ m como se puede observar en las figuras 3.a. y 3.d.

Para los materiales sintetizados con agente modulador de relación 1.9:0.13, 1.9:0.5, 3.0:0,5 (figura 3.b. 3.c. 3.e. 3.f.) no se observó una estructura definida pero si una disminución significativa en el tamaño del material. Por consiguiente, para constatar que las síntesis fueron exitosas se realizó pruebas de difracción de rayos X, obteniendo CuBTC cristalinos.

Figura 3: Microscopía Electrónica de Barrido de MOFs CuBTC sintetizados con diferentes relaciones molares. a) 1.9:0.0 b) 1.9:0.13 c) 1.9:0.5. d) 3.0:0.0 e) 3.0:0.5 f). 3.0:0.5



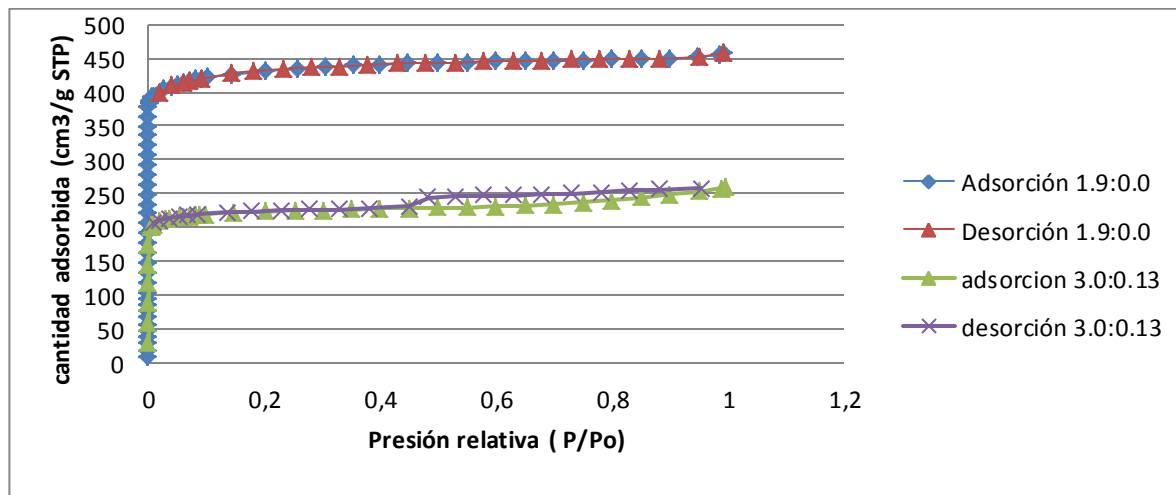
Si se comparan las figuras 3.d. y 3.e. con resolución de $10\mu\text{m}$ correspondientes a los materiales sintetizados 0.0 Y 0.5 de relación molar AcNa/BTC respectivamente, se observa que la adición de acetato de sodio afecta el tamaño de los cristales. Este cambio en el tamaño del material puede atribuirse a la adición del agente modulador, que al facilitar la deprotonación de moléculas de BTC para la coordinación con los iones de Cu, acelera la nucleación y en consecuencia ocasiona inhibición en el crecimiento, formando cristales de menor tamaño (Guo, Zhu, y otros 2012).

2.1.3. Adsorción - desorción de N_2

Las isothermas de adsorción-desorción N_2 presentadas por los adsorbentes 1,9:0,0 y 3,0:0,13 se muestran en la figura 4. Para todos los adsorbentes se observó el mismo tipo de isoterma. Estas están clasificadas como tipo I según la clasificación IUPAC, y corresponden a materiales microporosos con diámetro de poro menor a 2nm (Chowdhury, y otros 2012, Wang, y otros 2002, Sing, y otros 1985). Algunos

de los adsorbentes presentaron histéresis. Esto se puede atribuir a que algunos de los microporos del material tienen acceso restringido por lo que el fenómeno de adsorción difiere del fenómeno de desorción (Sarawade, Tan y Polshettiwar 2013, Condon 2006).

Figura 4: Isotermas de adsorción - desorción de nitrógeno de los adsorbentes 1,9:0,0 y 3,0:0,13



El área superficial específica se determinó utilizando el método Rouquerol-Llewellyn-Rouquerol-Snurr (RLRS-BET) y el método Langmuir (anexo B). Se realizó el cálculo por el método Langmuir para poder comparar con la literatura (Rowell y Yaghi 2006, Liu, y otros 2007). Este método no se debe usar en la determinación del área superficial en los materiales microporosos, porque fue establecido específicamente para el fenómeno de quimisorción, donde la adsorción de las moléculas de gas se produce en los sitios activos del sólido (Rouquerol 2007). El método RLRS-BET es una modificación del método BET estándar, se utiliza en materiales microporosos en el intervalo de bajas presiones relativas donde el intercepto C_{BET} sea positivo y $V_{Ads} = (1 - P/P^0)$ aumente (Hammond y Curtis Conner 2013). No es apropiado utilizar el método BET estándar en los materiales microporosos porque infringe y omite las restricciones para el C_{BET} y no se ajusta al comportamiento de una isoterma tipo I (Hammond y Curtis Conner 2013, Sabouni 2013). El método de Horvath-Kawazoe (HK) con la modificación de Saito-Foley se utilizó para calcular el volumen de poro y diámetro

de poro, ya que se adapta al comportamiento de los adsorbentes microporosos que se llenan con el adsorbato antes de que la superficie externa este cubierta (Hammond y Curtis Conner 2013).

En la tabla 3 se muestran los resultados de las MOFs CuBTC con relaciones molares de 1.9:0.0, 1.9:0.13, 1,9:0.5, 3.0:0.0, 3.0:0.13 y 3.0:0.5 se puede observar una tendencia similar para el área superficial y el volumen de poro. También se encuentra un máximo local en la relación AcNa/BTC de 0.13, y un mínimo en la relación AcNa/BTC de 0.5 resultado de la interacción entre el ligando orgánico, el modulador y el núcleo metálico. Al analizar los datos se puede comprobar que al adicionar la menor cantidad de AcNa/BTC 0.13 en la síntesis del adsorbente se aumenta el área superficial y el volumen de poro pero al agregar cantidades mayores ocurre una disminución en las mismas. Este comportamiento puede atribuirse a que al adicionar pequeñas cantidades de modulador se forman más cristales de menor tamaño debido a la competencia entre ligando orgánico y modulador como se verificó en la figura 3, y se manifiesta en un aumento cuantitativo de las propiedades texturales de volumen de poro y área superficial específica, sin embargo, al agregar cantidades mayores de modulador se produce un desordenamiento en la red, reflejado en un área superficial y volumen de poro menor. Se puede apreciar además, que la relación de Cu/BTC de 1.9 es la adecuada para sintetizar las MOFs CuBTC porque al tener el reactivo de Cu en exceso se disminuyen las propiedades texturales del adsorbente.

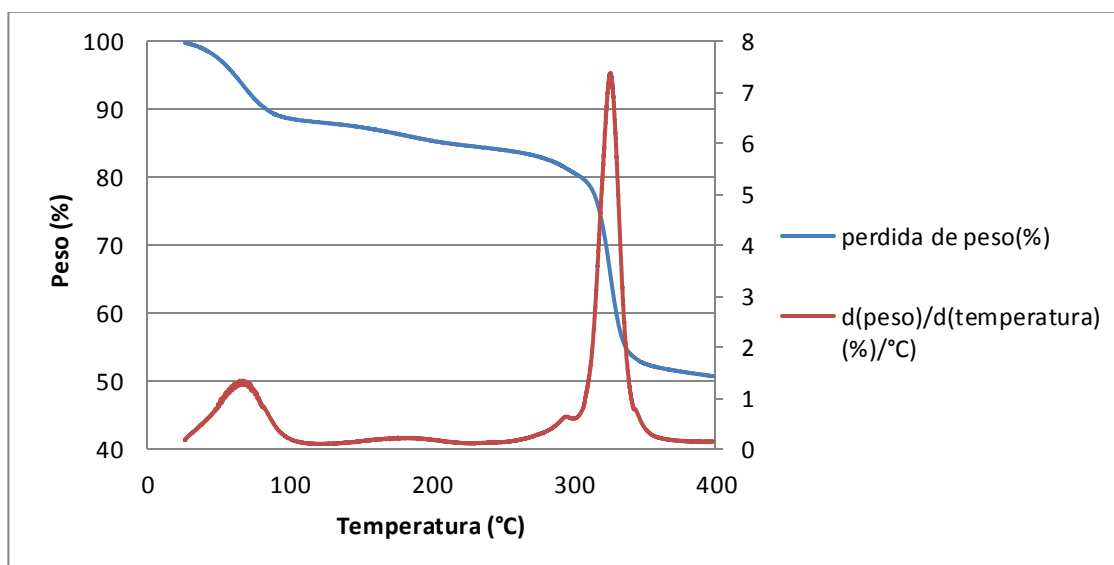
Tabla 3: Propiedades texturales de diferentes adsorbentes

RELACIÓN MOLAR Cu/BTC:AcNa/BTC	ÁREA SUPERFICIAL ESP. RLRS-BET [m ² /g]	ÁREA SUPERFICIAL ESP. Langmuir [m ² /g]	DIÁMETRO DE PORO HK [Å]	VOLUMEN DE PORO HK [cm ³ /g]
1.9:0.0	938.4±1.7	1186.2± 20.2	6.745	0.364
1.9:0.13	1366.3±1.2	1604.1± 6.7	6.746	0.525
1.9:0.5	783.3±1.07	898.4± 4.5	6.563	0.299
3.0:0.0	580.8±1.09	723.7± 8.5	6.500	0.223
3.0:0.13	888±1.8	1077 ± 10.4	6.556	0.341
3.0:0.5	480±0.8	581.7 ± 6.2	6.546	0.184

2.1.4. Estabilidad térmica

Todos los materiales presentan un comportamiento similar con respecto a la temperatura. La variación entre las relaciones molares de los reactivos o la adición de acetato de sodio (modulador) no afecta la temperatura de descomposición.

Figura 5: Estabilidad térmica del adsorbente y derivada primera del comportamiento del material con el aumento de la temperatura.



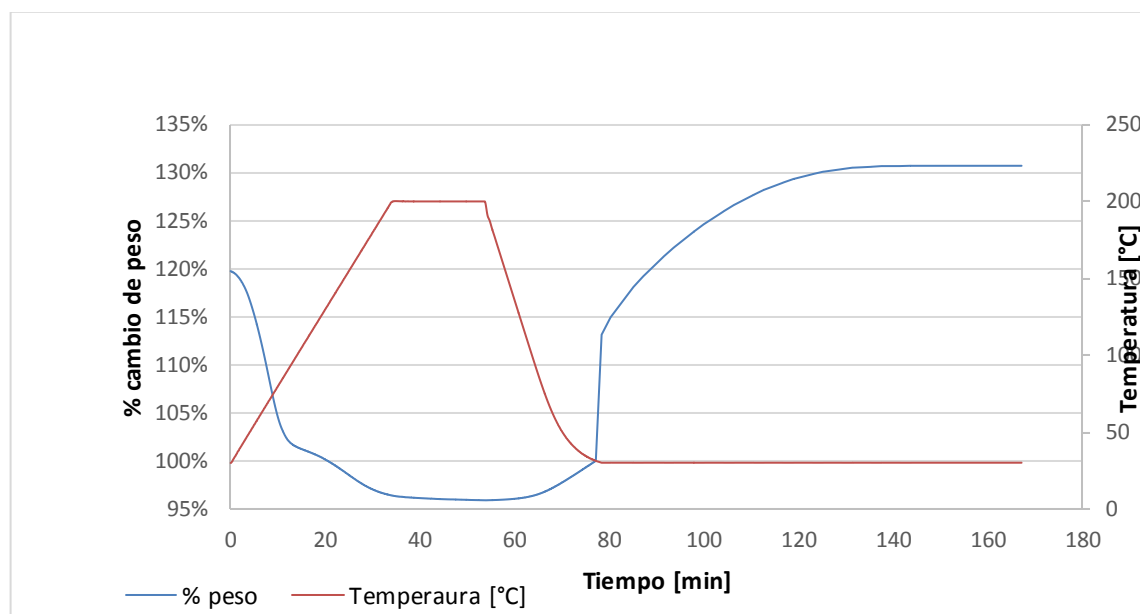
La estabilidad térmica característica de los materiales presenta tres etapas que se visualizan con la derivada de la pérdida de peso con respecto a la temperatura en la Figura 5. De la gráfica se puede observar una primera etapa donde ocurre una pérdida de peso del 22% entre las temperaturas de 30°C-100°C. Esto sucede por la liberación de las moléculas de gases adsorbidos de la atmosfera al momento de preparar el material para el análisis como humedad, CO₂, entre otros. La segunda etapa se encuentra en el intervalo de temperatura de 100°C-290°C y se da pérdida de peso es del 10%. Este comportamiento se debe a la liberación de las moléculas de solventes e impurezas ocluidas al interior de la estructura que no fue posible extraer con el proceso de secado. Sin embargo, se encuentra que en las dos primeras etapas no ocurre ningún daño en la estructura del material, por lo que se

determina que la temperatura de trabajo debe ser menor o igual a 290°C. La última etapa pertenece a la descomposición del material que pasa a transformarse en óxidos de cobre por temperaturas superiores a los 290°C (Schlichte, Kratzke y Kaskel, Improved synthesis, thermal stability and catalytic properties of the metal-organic framework compound Cu₃(BTC)₂ 2004).

2.2. EVALUACIÓN

2.2.1. Adsorción gravimétrica de CO₂

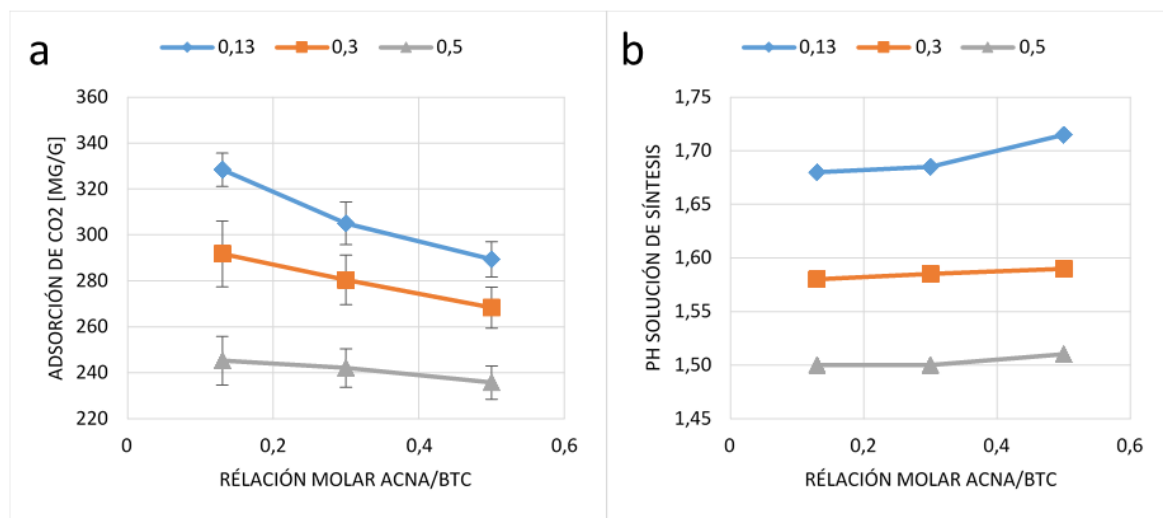
Figura 6: Proceso de adsorción gravimétrica de CO₂



En la Figura 6 se muestra el comportamiento de la variación de la temperatura y el porcentaje de pérdida o ganancia de peso en función del tiempo. En general, los materiales evaluados presentan curvas similares. Se observa que entre los 75 y los 80 minutos del proceso, etapa en la cual inicia la isoterma a 30°C bajo una atmósfera de CO₂, hay una rápida ganancia de peso. Este aumento puede atribuirse a la adsorción del gas en el área superficial externa del material. La

siguiente etapa consiste en el llenado de los poros internos del material, haciéndose más lenta probablemente por las resistencias asociadas a fenómenos de transporte. Esto se da entre los 80 y 150 minutos del proceso. En la tercera etapa, el material se satura y la adsorción se detiene.

Figura 7: Resultados obtenidos de las MOFs sintetizadas. a) Adsorción de CO₂. b) pH de solución de síntesis. Las líneas de tendencia se presentan para guiar la vista.



En la figura 7.a. se puede observar las diferentes cantidades de CO₂ (en mg de CO₂/g de material) que adsorben las MOFs sintetizadas con adición de acetato de sodio. El aumento de la relación molar de Cu/BTC desfavorece la adsorción de CO₂. Esto podría explicarse debido a que bajo las condiciones de síntesis, incrementar la concentración de iones Cu²⁺ en la solución inicial facilita que el ligando orgánico reaccione con el ion metálico más próximo a él, disminuyendo así la probabilidad de que un mismo ion se una a dos cadenas de ácido trimésico y deformando de esta manera el crecimiento de la red. Finalmente, una red desordenada presenta un área superficial interna baja como se puede constatar en el literal 2.1.3, lo que conlleva a menos sitios de cobre disponibles en el material, disminuyendo así la capacidad de adsorción de CO₂.

Para verificar que los datos son estadísticamente diferentes se realizó una prueba T para dos muestras suponiendo varianzas iguales en Microsoft Excel (Ireton s.f.). Los resultados de la prueba T se presentan a continuación en la Tabla 4.

Tabla 4: Resultados prueba T

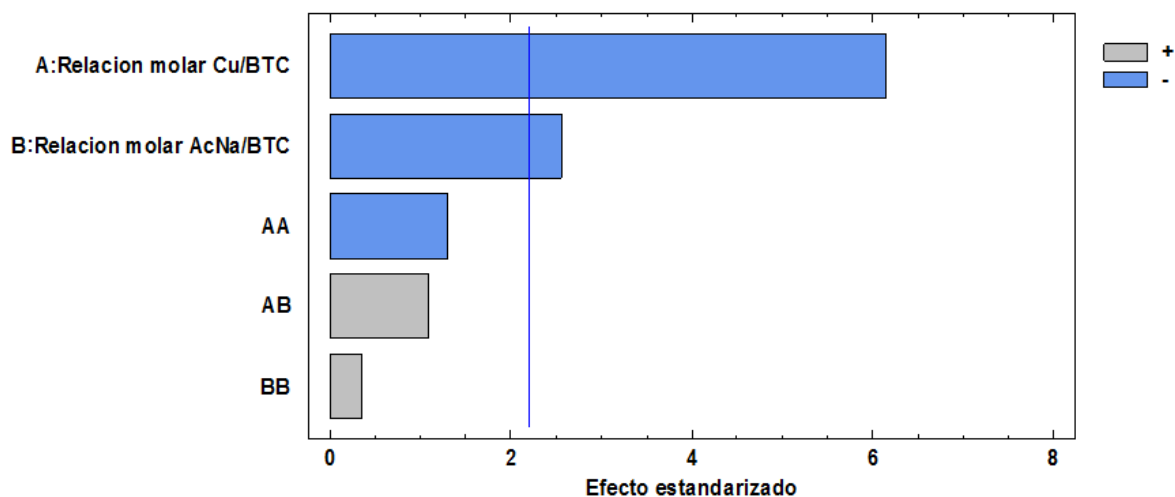
Muestras Comparadas		Estadístico T (absoluto)	T crítico	Significancia
1.9:0.13	1.9:0.30	2.812	2.282	15%
1.9:0.30	1.9:0.50	2.833	2.282	15%
3.0:0.13	3.0:0.30	0.333	2.282	15%
3.0:0.30	3.0:0.50	0.805	2.282	15%
1.9:0.13	2.5:0.13	2.404	2.282	15%

De la prueba T suponiendo varianzas iguales, se puede observar que el valor absoluto del Estadístico T es mayor al valor crítico de T para las muestras 1.9:0.13, 1.9:0.30 y 1.9:0.50. Esto indica que los resultados obtenidos son estadísticamente diferentes con una significancia del 15%. Para las muestras 3.0:0.13, 3.0:0.30 y 3.0:0.50 el Estadístico T fue menor al valor crítico de T con una significancia del 15%. Contrario al caso anterior, esto indica que no hay diferencia estadística entre los resultados obtenidos. Del mismo modo, se comprueba que los resultados obtenidos para la MOF 1.9:0.13 son estadísticamente diferentes a sus vecinos, las MOFs 2.5:0.13 y 1.9:0.30. Esto permite concluir que la MOF 1.9:0.13 es un óptimo local.

En la literatura (Sarawade, Tan y Polshettiwar 2013, Li-yan, y otros 2012, Guo, Zhu, y otros 2012) se reporta que aumentos de pH pueden permitir una reducción en la temperatura y el tiempo de síntesis, así como obtener cristales de menor tamaño a los obtenidos típicamente sin adición de agente externos. En la figura 7.b. se observa que aumentar la cantidad de acetato de sodio aumenta levemente el pH de la solución de síntesis. Los resultados indican que aumentos en el pH desfavorecen la capacidad de adsorción de CO₂ de los materiales sintetizados.

Una posible explicación a esto puede ser que aumentos de pH acelera la formación del material, obteniendo finalmente un material menos cristalino y de menos área superficial interna.

Figura 8: Diagrama de Pareto para la capacidad de adsorción de CO₂

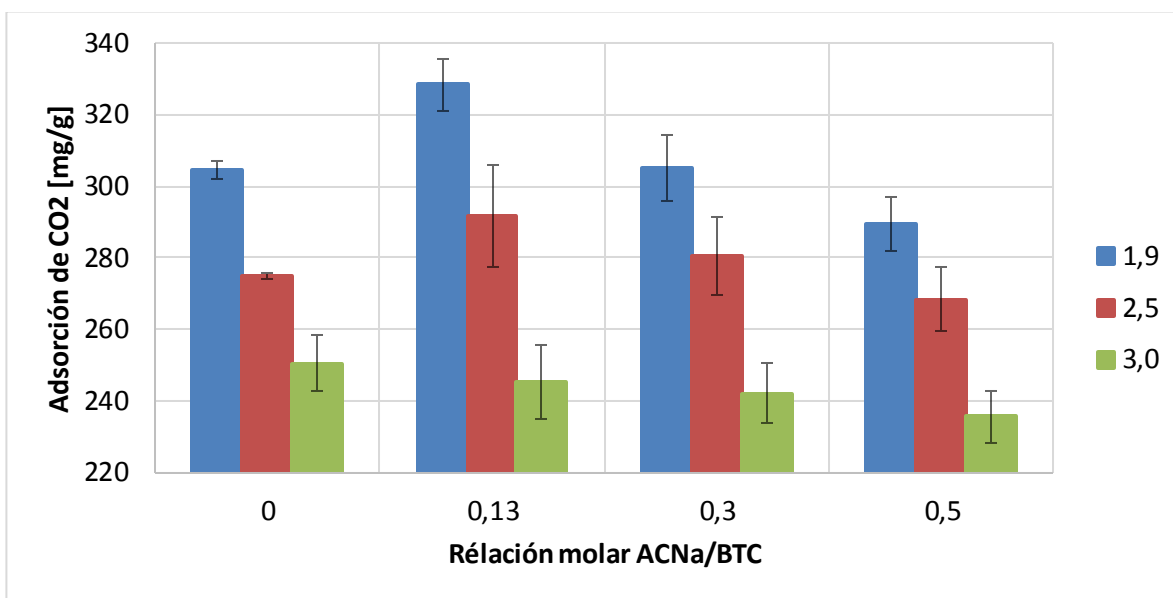


El diagrama de Pareto, resultado de un análisis ANOVA con el software *Stat Graphis* se presenta en la Figura 8. Se observa que los dos efectos significativos son la relación molar Cu/BTC y la relación molar AcNa/BTC, teniendo ambas un efecto negativo sobre la capacidad de adsorción de CO₂. Estos indican que la mejor capacidad de adsorción se obtiene a bajas relaciones molares Cu/BTC y AcNa/BTC.

En la Figura 9 se incluyen los resultados de adsorción gravimétrica de CO₂ de las tres síntesis llevadas a cabo sin adición de acetato de sodio realizadas para evaluar si la adición del mismo era significativa. Se observa que para las relaciones molares Cu/BTC de 1.9 (barras azules) y 2.5 (barras rojas) la adición de bajas cantidades de acetato de sodio aumenta la capacidad de adsorción del material. Los resultados de las pruebas de fisisorción de nitrógeno para el cálculo del área superficial y volumen de poro de los materiales presentan similar

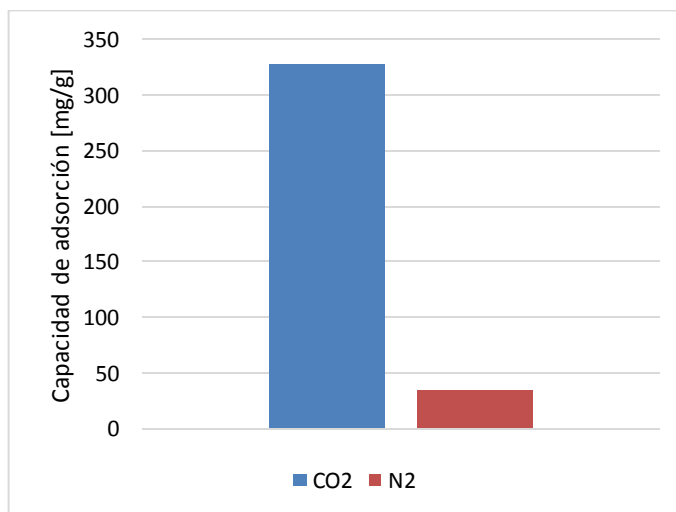
tendencia. Podría entenderse entonces que el área superficial del material está relacionado directamente con la capacidad de adsorción de CO₂ de los adsorbentes sintetizados.

Figura 9: Resultados adsorción gravimétrica de todos los materiales sintetizados



2.2.2. Adsorción gravimétrica de nitrógeno

Figura 10: Adsorción gravimétrica de CO₂ y N₂ para la MOF CuBTC 1.9:0.13



Para verificar la selectividad de los materiales sintetizados, se realizó una prueba de adsorción de nitrógeno a la muestra CuBTC 1.9:0,13. En la Figura 10 se

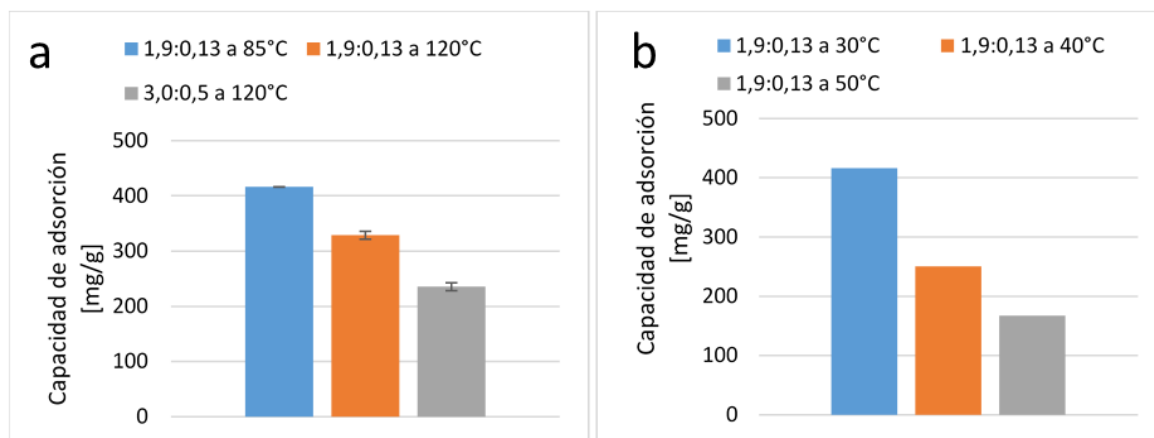
muestra una comparación entre la capacidad de adsorción de N₂ y CO₂ (mg de gas/g de muestra) para el mismo material. Se observa que la adsorción de N₂ es cerca de un 90% menor a la adsorción de CO₂. Es posible concluir que el adsorbente es menos selectivo hacia las moléculas de N₂, uno de los gases más abundantes en los desechos de chimenea (D'Alessandro, Smit y Long 2010).

3. TEMPERATURA DE SÍNTESIS

La síntesis de MOFs CuBTC en medio solvotermal es un proceso de una sola etapa, en donde la selección de las condiciones de reacción juega un papel importante en la estructura y desempeño final del material obtenido (Mesa s.f.). Resultados de un proyecto de maestría junto con pruebas preliminares permitieron seleccionar una temperatura de síntesis de 120°C por 24 horas a presión autógena. Las condiciones fueron establecidas además basándose en resultados encontrados en la literatura. Sin embargo, los resultados de DRX evidencian formación de óxidos de cobre. Chui *et al.* (Chui, y otros 1999) atribuyen la formación de óxidos de cobre a altas temperaturas de síntesis, por tal motivo se decide sintetizar la MOF CuBTC 1.9:0.13 a 85°C dejando las demás condiciones de síntesis constantes.

En la Figura 11.a. se compara la capacidad de adsorción de CO₂ (mg de CO₂/g de muestra) de la MOF CuBTC 1.9:0.13 sintetizada a 85°C, y la 1.9:0.13 y 3.0:0.5 sintetizadas a 120°C. Se aprecia un aumento significativo de la capacidad de adsorción del material al disminuir la temperatura de síntesis, llegando a ser cerca de un 26% mayor a su homóloga sintetizada a 120°C. Es posible que una temperatura más baja de lugar a un crecimiento más lento y ordenado de la estructura cristalina del material, terminando esto en cristales con mayor área superficial específica y en consecuencia mayor capacidad de adsorción de CO₂.

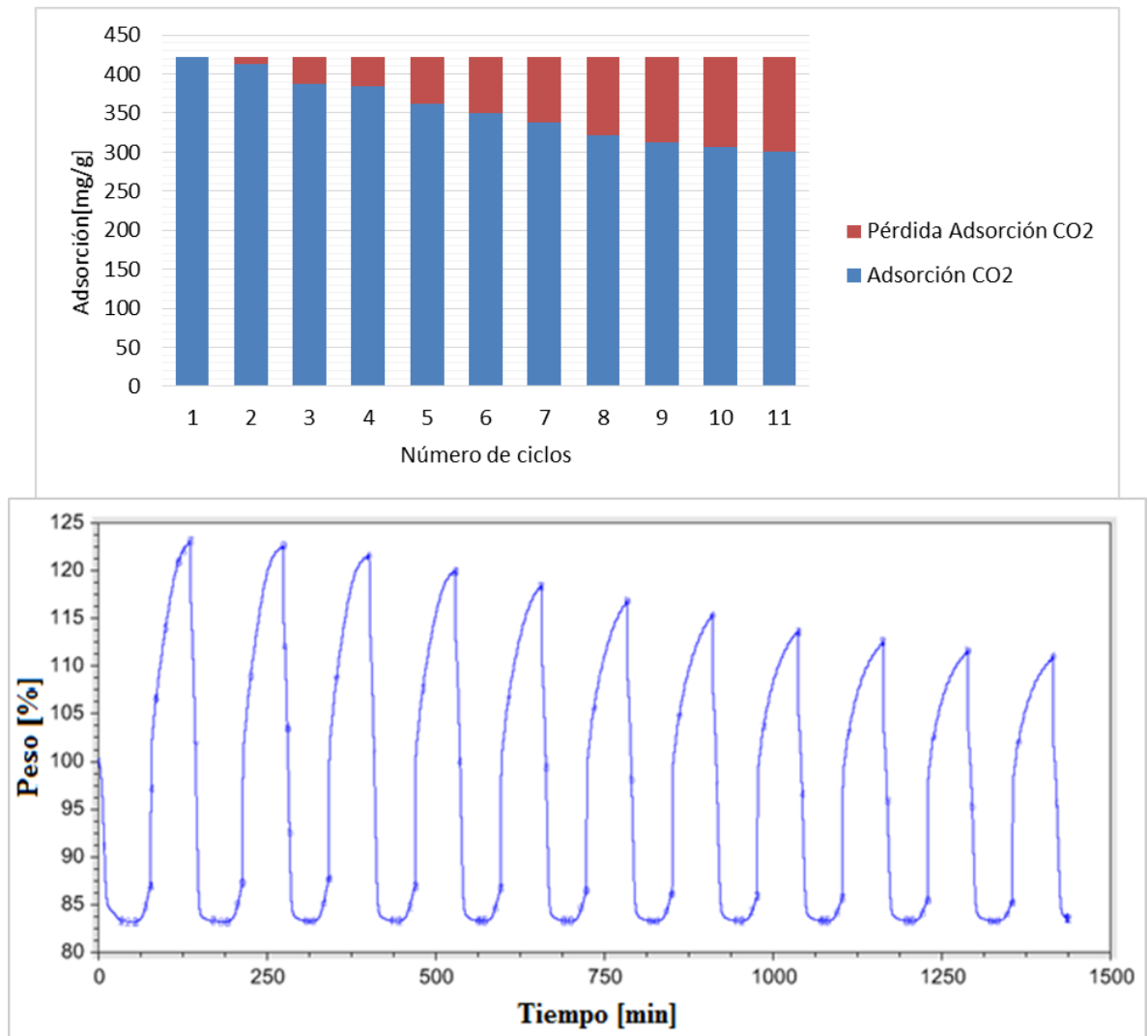
Figura 11: Evaluación muestra CuBTC 1.9:0.13 sintetizada a 85°C. a) Comparación con otras muestras. b) Adsorción de CO₂ a diferentes temperaturas.



Sin embargo, por simple inspección se observó una disminución en el rendimiento de la reacción. Es recomendable estudiar más a fondo el efecto de la temperatura para así llegar a condiciones óptimas que permitan la síntesis de materiales con área superficial sintonizable (de acuerdo a la aplicación o necesidad), con altos rendimientos, y baja formación de subproductos.

En la Figura 11.b. se muestra el efecto de la temperatura sobre la capacidad de adsorción de CO₂ para la MOF CuBTC 1.9:0.13 sintetizada a 85°C. Esta prueba se realizó en el equipo termogravimétrico TA2050 partiendo del método de adsorción gravimétrico de CO₂ descrito en el literal 1.3.1 pero variando la temperatura a la cual se da la adsorción. Es apreciable que mayores temperaturas disminuyen la capacidad de adsorción del material. Esto es un fenómeno típico de materiales con adsorción física.

Figura 12: Evaluación de ciclos de adsorción - desorción de CO₂ a 30°C



La Figura 12 presenta los resultados obtenidos de la evaluación de ciclos de vida útil de adsorción de CO₂. Esta prueba se realizó en el equipo termogravimétrico TA2050 basándose en la repetición del método de adsorción gravimétrico de CO₂ descrito en el literal 1.3.1. De esta prueba se observa que conforme ocurren ciclos de adsorción-desorción, el material pierde capacidad de retener moléculas de CO₂. Esto puede explicarse por las condiciones de regeneración del material, que al tener alta temperatura y no dejar suficiente tiempo entre ciclos para que la red se relaje, se causan daños estructurales como colapso de los canales.

4. CONCLUSIONES

La síntesis de cristales MOF CuBTC en medio solvotermal fue exitosa para todos los experimentos planteados en el diseño, bajo condiciones de 24 horas a 120 °C, presión autógena, y volúmenes definidos de solventes.

La adición de acetato de sodio como agente modulador permite reducir el tamaño de los cristales de micro a nanómetros, logrando así un aumento del área superficial específica cuando se utilizó una relación molar de AcNa/BTC de 0.13, es decir, una baja cantidad de modulador.

El área superficial específica, el volumen de poro y la capacidad de adsorción de CO₂ presentan la misma tendencia ante las diferentes relaciones molares de AcNa/BTC y Cu/BTC. Aumentar la cantidad de nitrato de cobre en la síntesis provoca una disminución de estas características, al igual que utilizar grandes cantidades de acetato de sodio a nuestras condiciones de síntesis.

La modificación de la temperatura de síntesis a 85°C permite obtener materiales con menos impurezas. Además se da una cinética más lenta, lo que provoca un crecimiento ordenado, evidenciado en mayor área superficial específica y mayor capacidad de adsorción de CO₂.

5. RECOMENDACIONES

Se recomienda utilizar otros posibles agentes moduladores ácidos como el ácido benzoico o el ácido acético, estos cumplirían su papel sin llegar a modificar el pH. De esta forma se podría mejorar las propiedades del material sin el desorden asociado al aumento de la cinética que ocasiona el pH.

Se aconseja hacer un estudio del efecto de la temperatura de síntesis sobre el rendimiento de la reacción y las propiedades texturales de los materiales sintetizados.

Se aconseja optimizar el material para volverlo hidrofóbico y así mejorar la selectividad en los gases de chimenea.

BIBLIOGRAFÍA

- Audus, Harry. "Greenhouse gas mitigation technology: an overview of the CO₂ capture and and further activities of the IEA Greenhouse Gas R&D Programme." *Energy* 22 (1997): 217-221.
- Chaffee, Alan L., Gregory P. Knowles, Zhijian Liang, and Jun Zhang. "CO₂ capture by adsorption: Materials and process development." *International Journal of Greenhouse Gas Control* 1 (2007): 11-18.
- Chowdhury, Pradip, Samuel Mekala, Frieder Dreisbach, and Sasidhar Gummaa. "Adsorption of CO, CO₂ and CH₄ on Cu-BTC and MIL-101 metal organic frameworks: Effect of open metal sites and adsorbate polarity." *Microporous and Mesoporous Materials* 152 (2012): 246-252.
- Chowdhury, Pradip, Chaitanya Bikkinaa, Dirk Meisterb, Frieder Dreisbachb, and Sasidhar Gumma. "Comparison of adsorption isotherms on Cu-BTC metal organic frameworks synthesized from different routes." *Microporous and Mesoporous Materials* 117 (2009): 406-413.
- Chui, Stephen S. Y., Samuel M. F. Lo, Jonathan P. H. Charmant, A. Guy Orpen, and Ian D. Williams. "A Chemically Functionalizable Nanoporous Material [Cu₃(TMA)₂(H₂O)₃]_n." *Science* 283 (1999): 1148-1150.
- Condon, James B. *Surface area and porosity determinations by physisorption measurements theory*. 2006.
- D'Alessandro, Deanna M, Berend Smit, and Jeffrey R. Long. "Carbon dioxide capture: prospects for new materials." *Angewandte Chemie International Edition* 49, no. 35 (2010): 6058-6082.
- F, Raganatia, Gargiulob V, Ammendolab P, Alfeb M, and Chironeb R. "CO₂ capture performance of HKUST-1 in a sound assisted fluidized bed." *Chemical Engineering Journal* 239 (2014): 75-86.
- Guo, Hailing, Yongzhong Zhu, Song Wang, Shengqun Su, Liang Zhou, and Hongjie Zhang. "Combining Coordination Modulation with Acid–Base Adjustment for the Control over Size of Metal–Organic Frameworks." *Chemistry of Materials* 24 (2012): 444-450.

- Guo, Hailing, Zhu Yongzhong, Song Wang, Shengqun SU, Liang Zhou, and Hongjie Zhang. "Combining Coordination Modulation with Acid-Base Adjustment for the Control over Size of Metal-Organic Frameworks." *ACS Publications* 24 (2012): 444-450.
- Hammond, Karl, and Wm Curtis Conner. "Analysis of catalyst surface structure by physical sorption." *Advances in Catalysis* 56 (2013).
- Hofmann, David J., James H. Butler, and Pieter P. Tans. "A new look at atmospheric carbon dioxide." *Atmospheric Environment* 43 (2009): 2084-2086.
- Instruments, TA. *TGA thermogravimetric analyzer: Q series getting started guide*. New Castle: TA Instruments, 2006.
- Ireton, Marie-José. *Comparacion de Dos Grupos de Datos Paramétricos, Pruebas F y T*. Bogotá: Universidad Nacional de Colombia, n.d.
- Lamia, Nabil, Miguel Jorge, Miguel A. Granato, Filipe A. Almeida Paz, Hubert Chevreau, and Alírio E. Rodrigues. "Adsorption of propane, propylene and isobutane on a metal-organic framework: Molecular simulation and experiment." *Chemical Engineering Science* 64 (2009): 3246-3259.
- Lee, Jeong Yong, Jing Li, and Jacek Jagiello. "Gas sorption properties of microporous metal organic frameworks." *Journal of Solid State Chemistry* 178 (2005): 2527-2532.
- Liu, Jinchun, et al. "Experimental and Theoretical Studies of Gas Adsorption in Cu₃(BTC)₂: An Effective Activation Procedure." *Journal Of Physical Chemistry* 111, no. 26 (2007): 9305-9313.
- Li-yan, Na, Hua Rui-nian, Ning Gui-ling, and Ou Xiao-xia. "Nano/Micro HKUST-1 Fabricated by Coordination Modulation Method at Room Temperature." *Chemical Research in Chinese Universities* 28, no. 4 (2012): 555-558.
- López Núñez, María de Lourdes, and Sandra Loera Serna. "Redes metalorgánicas: materiales que respiran." *Materiales Avanzados* 18 (2012): 27-33.

- Lu, Chun-Mei, Jun Liu, Kefeng Xiao, and Andrew T. Harrisb. "Microwave enhanced synthesis of MOF-5 and its CO₂ capture ability at moderate temperatures across multiple capture and release cycles." *Chemical Engineering Journal* 156 (2010): 465-470.
- Martin, Jose M. *Adsorción física de gases y vapores por carbones*. Alicante, 1990.
- Mesa, Jose Luis. "Síntesis Hidrotermal." n.d.
- Metz, Bert, Ogunlade Davidson, Heleen de Coninck, Manuela Loos, and Leo Meyer. *La captación y el almacenamiento de dióxido de carbono*. Grupo Intergubernamental de Expertos sobre el Cambio Climático, 2005.
- Millward, Andrew R., and Omar M. Yaghi. "Metal–Organic Frameworks with Exceptionally High Capacity for Storage of Carbon Dioxide at Room Temperature." *Journal of the American Chemical Society is published by the American Chemical* 127, no. 51 (2005): 17998-17999.
- Nobar, S. Najafi, and S. Farooq. "Experimental and modeling study of adsorption and diffusion of gases in Cu-BTC." *Chemical Engineering Science* 84 (2012): 801-813.
- Pham, Minh-Hao, Gia-Thanh Vuong, Frédéric-Georges Fontaine, and Trong-On Do. "Rational Synthesis of Metal–Organic Framework Nanocubes and Nanosheets Using Selective Modulators and Their Morphology-Dependent Gas-Sorption Properties." *Crystal Growth and Design* 12 (2012): 3091.3095.
- Rouquerol, J. Llewellyn, Rouquerol. F. "is the BET equation applicable to microporous materials." *Studies in surface science and catalysis* 160, 2007: 49-56.
- Rowsell, Jesse L. C., and Omar M. Yaghi. "Effects of Functionalization, Catenation, and Variation of the Metal Oxide and Organic Linking Units on the Low-Pressure Hydrogen Adsorption Properties of Metal-Organic Frameworks." *Journal of American Chemical Society* 128 (2006): 1304-1315.
- Sabouni, Rana. *Carbon dioxide adsorption by metal organic frameworks (synthesis, testing and modeling)*. London: The University of Western Ontario, 2013.

- Sarawade, Pradip, Hua Tan, and Vivek Polshettiwar. "Shape- and Morphology-Controlled Sustainable Synthesis of Cu, Co, and In Metal Organic Frameworks with High CO₂ Capture Capacity." *ACS Sustainable Chem. Eng.* 1, no. 1 (2013): 66-74.
- Sayaria, Abdelhamid, Youssef Belmabkhouta, and Rodrigo Serna-Guerrero. "Flue gas treatment via CO₂ adsorption." *Chemical Engineering Journal* 171 (2011): 760-774.
- Schlichte, Klaus, Tobias Kratzke, and Stefan Kaskel. "Improved synthesis, thermal stability and catalytic properties of the metal-organic framework compound Cu₃(BTC)₂." *Microporous and Mesoporous Materials* 73 (2004): 81-88.
- Schlichte, Klaus, Tobias Kratzke, and Stefan Kaskel. "Improved synthesis, thermal stability and catalytic properties of the metal-organic framework compound Cu₃(BTC)₂." *Microporous and Mesoporous Materials* 73 (2004): 81-88.
- Sing, K.S.W., et al. *Pure appl. chem*, 1985: 603.
- Van der Hoeven, Maria. *Co₂ Emissions From Fuel Combustion Highlights*. Paris: International Energy Agency, 2013.
- Wang, Qing Min, et al. "Metallo-organic molecular sieve for gas separation and purification." *Microporous and Mesoporous Materials* 55 (2002): 217-230.
- Zhoua, Hong-Cai, and Susumu Kitagawa. "Metal–Organic Frameworks (MOFs)." *Chemical Society Reviews* 43 (2014): 5415-5418.

ANEXOS

DISEÑO EXPERIMENTAL PROPUESTO

Tabla A1: Cantidad de material utilizado por síntesis

Relación molar Cu/BTC	Relación molar AS/BTC	BTC [g]	Cu [g]	AcNa [g]
3.0	0.00	1.0526	3.3577	0.0000
3.0	0.13	1.0526	3.3577	0.0495
3.0	0.30	1.0526	3.3577	0.1177
3.0	0.50	1.0526	3.3577	0.1962
2.5	0.00	1.0526	2.7981	0.0000
2.5	0.13	1.0526	2.7981	0.0495
2.5	0.30	1.0526	2.7981	0.1177
2.5	0.50	1.0526	2.7981	0.1962
1.9	0.00	1.0526	2.1234	0.0000
1.9	0.13	1.0526	2.1234	0.0495
1.9	0.30	1.0526	2.1234	0.1177
1.9	0.50	1.0526	2.1234	0.1962

La notación de cada MOF se hará con la palabra CuBTC, seguida de la relación molar Cu/BTC y la relación molar AcNa/BTC separadas por dos puntos. A manera de ejemplo, la MOF sintetizada con relación Cu/BTC 1.9 y relación AcNa/BTC 0.3 será llamada CuBTC 1.9:0.3

ANEXO B

DESCRIPCIÓN DE MODELOS MATEMÁTICOS PARA ADSORCIÓN DE NITRÓGENO

Método RLRS-BET

El método RLRS-BET con pronunciación “rollers-bee-ee-tee” es una modificación de la teoría de Brunauer-Emmett-Teller propuesta por Rouquerol-Llewellyn-Rouquerol-Snurr. Funciona específicamente para fisisorción de materiales microporosos con adsorbato nitrógeno o argón (Hammond y Curtis Conner 2013).

Esta teoría se basa en que las fuerzas de vander waals son las responsables del proceso de adsorción. La región de la isoterma que se necesita utilizar en RLRS-BET debe tener como objetivo un valor de intercepto C_{BET} positivo y un rango de presiones parciales que aumente con $V_{Ads} = (1 - \frac{P}{P_0})$. La ecuación que se utiliza para hallar el área superficial específica es la de BET estándar lo que cambia es el intervalo de estudio (Hammond y Curtis Conner 2013).

Para el cálculo del área superficial se utiliza la ecuación BET que se presenta a continuación:

$$\frac{P/P_0}{n_a(1 - P/P_0)} = \frac{1}{n_m C} + \frac{C - 1}{n_m C} * \left(\frac{P}{P_0}\right)$$

Dónde:

P/P_0 Es la presión relativa de equilibrio

n_a Es el número de moles del adsorbato por gramo de adsorbente (mol/g)

n_m Es la capacidad específica de la monocapa de adsorbato. Es la cantidad de adsorbato que se necesita para cubrir la superficie con una monocapa de moléculas (mol/g)

C Es el parámetro de la fuerza de interacción adsorbente-adsorbato.

Se grafican los datos de P/P_0 vs $P/(n_a (P_0 - P))$, se calcula C y n_m . En el caso en que el adsorbato sea N_2 el área molecular (a_m) a 77K es igual a 0.162 nm^2 y se procede a calcular el área superficial

$$AS_{RLRS-BET} = n_m a_m L$$

Donde L es el número de Avogadro ($6.022 * 10^{-3} \text{ mol}^{-1}$)

Método de Langmuir

El método Langmuir creado en 1918 considera que la superficie del sólido a estudiar contiene una serie de centros activos bidimensionales capaces de adsorber una molécula de adsorbato por sitio activo. Este método es aplicable fundamentalmente a la quimisorción y se centra en la adsorción de la monocapa (Martin 1990).

El procedimiento con que se halla el área superficial específica se basa en:

Primero calcular la transformación de Langmuir (L)

$$L = \frac{P_{rel}}{N_{ads}}$$

Luego con P_{rel} , L se realiza una gráfica y se obtiene la pendiente (S) y el intercepto de la ecuación (Y_{int}). después de haber obtenidos esos datos ya se puede proceder a calcular el área superficial con la ecuación de Langmuir.

$$AS_{lang} = \frac{N_A CSA}{v_{mol} S}$$

Dónde:

N_A Es el número de Avogadro

CSA Es el área de sección transversal del adsorbato. En el caso de nitrógeno

$CSA = 1,62E-19 \text{ m}^2$

v_{mol} es el volumen ocupado por un mol de gas ideal a condiciones de temperatura y presión estándar.

Método de Horváth-Kawazoe con la modificación Saito-Foley

El método creado por Géza Horváth y Kunitaro Kawazoe se utiliza para hallar la distribución efectiva de tamaño de poro, volumen de poro y diámetro de poro de materiales microporosos. Saito-Foley añadieron a este método una modificación utilizando la suposición de que los poros son cilíndricos de radio r_p (Hammond y Curtis Conner 2013). El modelo propuesto se presenta con la siguiente ecuación:

$$\log\left(\frac{P}{P_0}\right) = \frac{N_E A_{A-E} + 3\pi N_A A_{A-A}}{4\kappa T d_0^4} \sum_{j=0}^{\infty} \left[\frac{1}{j+1} \left(1 - \frac{d_0}{r_p}\right)^{2j} \left(\frac{21}{32} \alpha_j \left[\frac{d_0}{r_p}\right]^{10} - \beta_j \left[\frac{d_0}{r_p}\right]^4 \right) \right]$$

Dónde:

N_A Es la densidad por unidad de área del adsorbato.

N_E Es la densidad por unidad de área del adsorbente.

A_{A-A} Es una constante de fuerza entre adsorbato-adsorbente.

A_{A-E} Es una constate de fuerza entre el adsorbato y el adsorbente.

d_0 Es el diámetro aritmético entre los átomos de adsorbato y las moléculas del adsorbente.

α_j y β_j son constantes definidas por la función gamma.

$$\alpha_j = \left(\frac{\tau(-4.5)}{\tau(-1.5-j)\tau(j+1)} \right)^2 \quad \beta_j = \left(\frac{\tau(-1.5)}{\tau(-1.5-j)\tau(j+1)} \right)^2$$

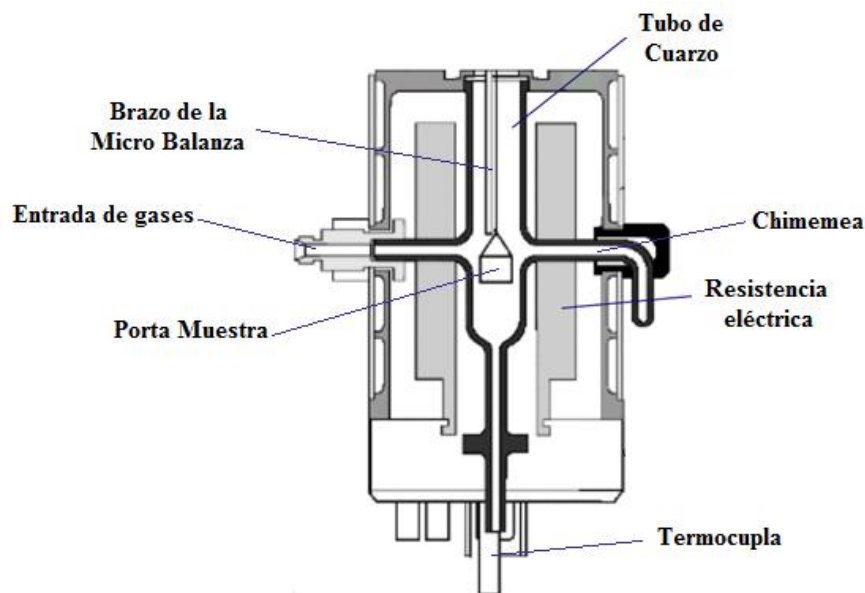
$$\tau(x) = \int_0^{\infty} t^{x-1} e^{-t} dt$$

ANEXO C

DESCRIPCIÓN MONTAJE TERMOGRAVIMÉTRICO

El equipo TA2050 es una micro balanza con control de temperatura, consta de un porta muestras que se suspende por medio de un brazo conectado a la micro balanza, en un tubo de cuarzo. Alrededor del tubo de cuarzo se encuentran las resistencias eléctricas encargadas de calentar la muestra. En la figura C1 se observa un esquema sencillo de los componentes del horno de calentamiento de la micro balanza.

Figura C1: Cantidad de material utilizado por síntesis



Fuente: TA Instriments (Instruments 2006).

La alimentación de gas (normalmente nitrógeno por ofrecer una atmosfera inerte) se hace por dos motivos, el primero es de ellos es porque permite homogenizar la temperatura en todo el horno, y el segundo motivo es porque con el aumento de la temperatura pueden evaporarse compuestos volátiles de la muestra analizada y el flujo de gas los retira por la chimenea del horno. Cabe mencionar que el tubo de

cuarzo se sella herméticamente una vez se inicia la prueba para así evitar la interacción con agentes externos que puedan afectar la prueba.

Comúnmente este equipo se utiliza para calcular la temperatura de descomposición de la muestra a analizar. Sin embargo ofrece la posibilidad de ser programado con diferentes métodos de corrida. Cada método debe ser una secuencia de pasos determinados por el equipo, entre los que se encuentra rampas de calentamiento, rampas de enfriamiento, isotermas, cambios de gas, entre otras opciones.

ESTABILIDAD TÉRMICA

Para establecer el método a programar en el equipo TA2050 para evaluar la estabilidad térmica se verificó en la literatura la temperatura de descomposición del MOF CuBTC reportada por diferentes autores (Millward y Yaghi 2005, Liu, y otros 2007, Nobar y Farooq 2012). Se establece entonces que la temperatura máxima del método será 400°C sabiendo que la temperatura de descomposición oscila entre los 300 y los 350°C. La rampa de calentamiento se fija en 5°C/min teniendo en cuenta que rampas muy rápidas son difíciles de controlar por el equipo. El flujo de nitrógeno como gas de arrastre se fija en 50mL/min según sugerencia de la persona a cargo del equipo.

ADSORCIÓN DE DIÓXIDO DE CARBONO

Para estudiar la adsorción gravimétrica de CO₂ se sigue el procedimiento descrito por Lu *et al.* (Lu, y otros 2010). Ellos describen un proceso cíclico en el que evalúan la adsorción de CO₂ de la MOF 5. A partir del método propuesto por ellos, se establecieron los parámetros de la secuencia que se utilizó tanto para las pruebas de adsorción simples como para los ciclos de adsorción.

La primera etapa corresponde a la eliminación de las moléculas huésped que se encuentran en la estructura interna del material. Para esto el material se calienta

hasta 200°C con una rampa de 5°C/min bajo flujo de nitrógeno para que arrastre los vapores resultantes. El siguiente paso es mantener estas condiciones por 20 minutos para garantizar que las moléculas fueron removidas. La etapa tres corresponde al enfriamiento del material a 10°C/min hasta la temperatura deseada (30°C, 40°C o 50°C dependiendo de la prueba) ya que a esta temperatura es que se evaluará la adsorción de CO₂. Finalmente, cuando la temperatura es la deseada, el N₂ es cambiado por CO₂ e inicia el proceso de adsorción. Durante este evento la temperatura se mantuvo constante durante 90 minutos, tiempo en el que se observa saturación del material.