

## Plan de Gestión de Datos

<b>INFORMACION SOBRE EL PROYECTO</b>	
<b>1. – Título del Proyecto</b>	
<b>- Título del Proyecto (en castellano)</b>	
Síntesis y modulación de propiedades de nanomateriales avanzados: Redes metal-orgánicas y nano-óxidos aplicados en procesos de remediación ambiental - 85520240100149LI	
<b>- Título del Proyecto (en ingles)</b>	
Synthesis and modulation of properties of advanced nanomaterials: Metal-organic frameworks and nano-oxides applied in environmental remediation processes	
<b>-Descripción del Proyecto (en castellano) Resumen</b>	
<p>En este Proyecto se llevarán a cabo investigaciones para un desarrollo racional de redes metal-orgánicas (MOFs) y óxidos nano-estructurados basados en metales no nobles, utilizando reactivos y protocolos simples, de bajo costo y respetuosos con el medio ambiente. Se propone alcanzar una regulación fina de las propiedades fisicoquímicas de dichos sólidos, que lleven a una mejora en su desempeño para diversos procesos medioambientales. Los procesos a investigar con dichos nanomateriales serán la oxidación catalítica de CO y COProx, la reducción electrocatalítica de oxígeno (ORR), la obtención de H<sub>2</sub> a partir de la descomposición de ácido fórmico y el desarrollo de MOFs para procesos de captura de CO<sub>2</sub> a bajas presiones y temperaturas. El eje central de las investigaciones implicará el estudio de variables de síntesis y estrategias de modificación post-sintética de los materiales, el análisis de sus propiedades emergentes a través de exhaustivas caracterizaciones y la evaluación de su comportamiento. Los MOFs son sólidos con una gran diversidad de propiedades fisicoquímicas y posibilidades de funcionalización, que los han posicionado como uno de los materiales multifuncionales actuales más promisorios y algo similar ocurre con las películas de óxidos de dominio nanométrico, en las que el control de su forma y tamaño ejercen una marcada influencia en sus propiedades catalíticas. Este enfoque que aborda el proyecto, permitirá obtener conocimientos sobre aspectos fundamentales en la síntesis de MOFs y películas de nano-óxidos; regular propiedades de MOFs y películas de nano-óxidos con promotores y modificaciones post-sintéticas; alcanzar una profunda comprensión de las interrelaciones entre propiedades fisicoquímicas de los nanomateriales-sitios de interacción y su desempeño; impulsar del desarrollo de nuevos dispositivos, como micro-reactores y micro-electrodos, con importancia en procesos medioambientales.</p>	
<b>-Descripción del Proyecto (en ingles) Resumen</b>	
<p>This project will conduct research for the rational development of metal-organic frameworks (MOFs) and nanostructured oxides based on non-noble metals, using simple, low-cost and environmentally friendly reagents and protocols. It is proposed to achieve a fine regulation of the physicochemical properties of these solids, leading to an improvement in their performance for various environmental processes. The processes to be investigated with these nanomaterials will be the catalytic oxidation of CO and COProx, the electrocatalytic reduction of oxygen (ORR), the obtention of H<sub>2</sub> from the decomposition of formic acid and the development of MOFs for CO<sub>2</sub> capture at low pressures and temperatures. The central axis of the research will involve the study of synthesis variables and post-synthetic modification strategies of the materials, the analysis of their emerging properties through exhaustive characterizations and the evaluation of their behavior. MOFs are solids with a wide variety of physicochemical properties and functionalization possibilities, which have positioned them as one of the most promising multifunctional materials today. Something similar happens with nanometer domain oxide films, in which the control of their shape and</p>	

**Dependencia:** Secretaria de Ciencia,  
Arte y Tecnología

Bv. Pellegrini 2750 S3000ADQ Santa Fe  
Tel: (0342) 457 1110 int.: 195  
Email: [cienciaytecnica@unl.edu.ar](mailto:cienciaytecnica@unl.edu.ar)

size exerts a marked influence on their catalytic properties. This approach addressed by the project will allow obtaining knowledge on fundamental aspects in the synthesis of MOFs and nano-oxide films; regulating properties of said nanomaterials with promoters and post-synthetic modifications; achieving a deep understanding of the interrelations between their physicochemical properties-interaction sites and their performance, promoting the development of new devices, such as micro-reactors and micro-electrodes, with importance in environmental processes.

### **-Palabras Clave descriptivas del Proyecto (en castellano)**

Redes metal-orgánicas; Películas de nano-óxidos,  
Nanomateriales multifuncionales

### **- Palabras Clave descriptivas del Proyecto (en ingles)**

Metal-organic frameworks; nano-oxide films,  
Multifunctional nanomaterials

## **2 – Datos del Director/ar del Proyecto**

**- Juan Manuel Zamaro**

**- Unidad Académica: Facultad de Ingeniería Química**

**- Teléfono oficial de contacto: +54 342 4536861**

**-Teléfono movil de contacto: 342 5 034 800**

**-E-mail del Director/a del Proyecto: zamaro@fiq.unl.edu.ar**

## **DATOS RESULTANTES DE LA EJECUCIÓN DEL PROYECTO**

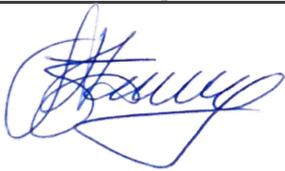
### **-Describa la toma de muestras / datos a realizar**

El desarrollo de las actividades del proyecto, seguirá el siguiente diseño del plan de investigación:

1. Síntesis de redes metal-orgánicas
2. Síntesis de películas de óxidos nano-estructurados
3. Modificación post-sintética de MOFs y nano-óxidos
4. Caracterizaciones físicoquímicas
5. Ensayos de los materiales

El desarrollo de la metodología consignada en el inciso anterior, se llevará a cabo según las siguientes técnicas:

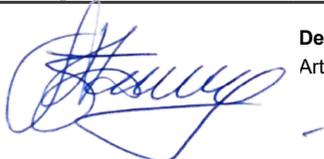
1. Síntesis de cristales MOFs: la síntesis de nanocristales de algunos de los MOFs propuestos se están realizando actualmente (Cu-MOFs, Zr-MOFs) las cuales se continuarán investigando/modificando y adaptando a fin de obtener otros MOFs y/o películas de MOFs de interés. Se obtendrán cristales de MOFs basados en metales de interés para las aplicaciones a ensayar, a saber: Cu-MOF (Cu-MOF-74), Ni-MOF (Ni-MOF-74) y Zr-MOF (MOF-808). Esto se efectuará mediante variaciones en los protocolos de síntesis, modificando ligandos y precursores metálicos acorde a cada caso, variando la temperatura de síntesis, relaciones molares de reactivos/solvente y adición de moduladores (acetatos, ácidos carboxílicos). Una vez preparada la mezcla de síntesis, ésta se homogenizará por agitación y se someterá a tratamiento solvotérmico en autoclave de teflón con estufa convencional que cuenta con control preciso de temperatura ( $\pm 0,5$  °C). También, con las mismas mezclas de síntesis, se realizarán tratamientos en un horno de calentamiento asistido por microondas (Milestone flexiWAVE) con sensores de temperatura infrarrojo y fibra óptica para un control preciso de la temperatura, agitación magnética y carrusel automático para ejecutar múltiples reacciones en paralelo. Se efectuarán síntesis por diferentes tiempos (1-48 h) y temperaturas (25-150 °C).



**Dependencia:** Secretaria de Ciencia,  
Arte y Tecnología

Bv. Pellegrini 2750 S3000ADQ Santa Fe  
Tel: (0342) 457 1110 int.: 195  
Email: [cienciaytecnica@unl.edu.ar](mailto:cienciaytecnica@unl.edu.ar)

2. Síntesis de películas de óxidos nano-estructurados  
Se confeccionarán microrreactores con los sustratos a estudiar para ser empleados en las reacciones en fase gas. Se utilizarán dos configuraciones de sustratos: i) láminas con microcanales y ii) empaquetado fibras metálicas. En el primer caso se empleará alpaca (Cu-Zn-Ni), una aleación de fácil asequibilidad y bajo costo, en consonancia con el planteo del proyecto. En el segundo caso fibras delgadas de hierro. En el caso de láminas, se utilizarán de 100  $\mu\text{m}$  de espesor sobre las cuales se confeccionarán microcanales plegados (200  $\mu\text{m}$  de profundidad), como se viene realizando en nuestro grupo de investigación. También, se emplearán láminas lisas que serán pulidas, para analizar por AFM las etapas iniciales de evolución los óxidos. En primer lugar, el sustrato se limpiará con solvente orgánico, agua con ultrasonido y luego con solución de HCl 5 % por 10 min. Luego se obtendrán películas de óxidos en la superficie aplicando oxidaciones controladas mediante vapores oxidantes, siguiendo una metodología optimizada en el grupo. El sustrato se expondrá a vapores de mezclas de  $\text{NH}_4\text{OH}$  y  $\text{H}_2\text{O}_2$  y se modificará el tiempo de contacto y temperatura. Especialmente, se analizarán tiempos cortos de exposición (1-60 min) para estudiar el mecanismo inicial de crecimiento y evolución de las diferentes fases de óxidos e hidróxidos. También, se efectuarán oxidaciones de sustratos de alpaca sometidos a pretratamientos de de-aleación utilizando soluciones de  $\text{HNO}_3$ , con la finalidad de alterar las proporciones superficiales de los componentes de la aleación. Se realizará por diferentes tiempos y se buscará lixiviar selectivamente una mayor proporción de alguno de los tres elementos de la aleación, para analizar el efecto en las composiciones, morfologías y respuestas catalíticas de los óxidos crecidos. Se obtendrán películas nanoestructuradas con fases activas de mezclas de  $\text{CuO}_x$ ,  $\text{ZnO}$  y  $\text{NiO}_x$  y  $\text{FeO}_x$ , en distintas proporciones, con variada morfología y tamaño, procurando su firme anclaje al sustrato y estructura superficial que permita la posterior modificación con NPs de promotores.
3. Modificación post-sintética de nano-óxidos  
En estas películas se efectuarán impregnaciones a humedad incipiente con: i) nanopartículas (NPs) y ii) soluciones de metales precursores. En el caso de películas de óxidos crecidos en alpaca, se efectuarán infiltraciones suspensiones de NPs de ceria de origen comercial mediante la técnica de dipcoating. Este enfoque permite definir claramente el tamaño de partícula y las cualidades del promotor de ceria, simplificando la posterior interpretación del desempeño catalítico de las películas. Se trabajará con suspensiones coloidales de  $\text{CeO}_2$  de diferentes tamaños medios (20 nm, 10 nm, 5 nm), lo cual permitirá variar el número de interfaces nano-óxidos/ceria y analizar los efectos de sinergia catalítica. Se regulará la concentración de la suspensión, el número de inmersiones, como así también las condiciones de secado y calcinación (tiempos, temperaturas, rampas). Estas últimas, determinan la distribución de NPs por fuerzas capilares, su fijación y la eliminación del contraíón de la suspensión, respectivamente. En la etapa de calcinación se analizará el uso de diferentes atmósferas (reductores, oxidantes) y su alternancia consecutiva, dado que permiten modificar la dispersión y estado de las interfaces fase activa-promotor. Por otro lado, en el caso de las películas de óxidos de hierro crecidas en las fibras de hierro, se efectuarán impregnaciones a humedad incipiente de soluciones de precursores de cobre. Se analizará la concentración y tipo de precursor (acetato, nitrato) y condiciones de secado/calcinación (tiempo, temperatura, rampa), para regular la dispersión de las especies y las interfaces de contacto  $\text{CuO}_x$ - $\text{FeO}_x$ .  
Modificación post-sintética de MOFs  
En el caso de los sólidos Cu,Ni-MOF-74, como variante a la exploración del comportamiento intrínseco del propio MOF, se recurrirá al concepto de molde de sacrificio aplicando tratamientos térmicos en atmósfera controlada para su descomposición gradual, generando nanopartículas dispersas en íntimo contacto. En el grupo se tiene experiencia sobre este proceso, que debe regularse en función de la labilidad particular de cada ión metálico y el ligando orgánico de la red del MOF. Se efectuarán tratamientos controlados de degradación de la estructura del MOF en distintas atmósferas ( $\text{H}_2$ , aire, He), controlando parámetros como rampas de calentamiento, temperaturas y tiempos. El sistema de nanopartículas generados será estudiado en la reacción de descomposición de ácido fórmico en fase vapor.
4. Caracterizaciones fisicoquímicas  
Se caracterizarán las cualidades fisicoquímicas, naturaleza e interacción de los sitios activos-promotores de los materiales sintetizados, mediante diferentes técnicas instrumentales. La morfología de los cristales y películas se estudiará mediante FE-SEM y por AFM se analizará las etapas iniciales del crecimiento de las películas. Las fases cristalinas desarrolladas se evaluarán por difracción de rayos X (XRD). Mediante FE-SEM se evaluarán parámetros microestructurales de las películas como intercrecimiento, continuidad, homogeneidad y espesor, empleando la técnica en sus modos de electrones secundarios y de retrodispersión para analizar diferencias composicionales. Se efectuarán microanálisis químicos elementales (EDS) por line scan y mapeos, para conocer la composición y distribución de los elementos químicos. Las cualidades texturales, particularmente de MOFs, se determinarán por isotermas de adsorción-desorción de  $\text{N}_2$ . Se verificará la estabilidad y especies huésped mediante TGA, monitoreando analizando los gases de elución mediante FTIR on-line. Se evaluará la estabilidad mecánica de las películas mediante ensayos por ultrasonido, ya optimizado en el grupo. La evolución de las fases y especies



**Dependencia:** Secretaría de Ciencia,  
Arte y Tecnología

Bv. Pellegrini 2750 S3000ADQ Santa Fe  
Tel: (0342) 457 1110 int.: 195  
Email: [cienciaytecnica@unl.edu.ar](mailto:cienciaytecnica@unl.edu.ar)

en las películas de óxidos y MOFs se estudiarán mediante DRIFTs aplicando tratamientos en temperatura bajo flujo de distintas atmósferas (N<sub>2</sub>, aire). El análisis de la naturaleza fisicoquímica de los sitios activos, distribución localizada y nano-morfología, se estudiará su mediante HRTEM, efectuando análisis de los planos cristalinos para determinar la identidad de pequeños dominios cristalinos. La interacción entre las especies activas y promotores se analizarán mediante DRIFT admitiendo CO y CO<sub>2</sub> como moléculas sonda. También se identificarán mediante LRS las películas de nano-óxidos e hidróxidos dispersos. En tanto, el tipo de especies superficiales, su estado de oxidación y proporción relativa, se estudiará mediante XPS. Por voltametría cíclica se evaluará la capacidad de óxido/reducción de los materiales, y de sus propiedades de transporte y porosidad. Todas las caracterizaciones, permitirán determinar las propiedades estructurales y composicionales de los MOFs y nano-óxidos, para efectuar ajustes en las condiciones de síntesis y/o pretratamientos post-sintéticos y correlacionar sus propiedades y el desempeño en cada una de las aplicaciones estudiadas.

5. Ensayos de los materiales

5.a. Oxidación de CO (en aire y COProx)

Las películas de nano-óxidos se evaluarán en un sistema módulo micro-reactor. A este reactor se acopla un sistema de flujo de gases, termocuplas y sistemas de control de temperatura. El módulo micro-reactor cuenta con calefacción directamente bajo las unidades catalíticas, permitiendo un control muy preciso de la temperatura. Los reactivos utilizados (CO, H<sub>2</sub>, O<sub>2</sub>, He) serán dosificados mediante controladores de flujo másico, mientras que la cuantificación de la conversión se realizará con un cromatógrafo gaseoso en línea. Este sistema se encuentra en operación actualmente. Los ensayos se realizarán a diferentes temperaturas y parámetros operacionales como velocidad espacial y concentración de reactivos. Se efectuarán mediciones en barridos ascendentes y descendentes, analizando la presencia de histéresis y efectos cinéticos o de modificación de los sitios activos durante la reacción. También se analizará la estabilidad de los materiales, manteniéndolos en reacción a elevados niveles de conversión por períodos prolongados. Los ensayos se efectuarán con atmósferas en exceso de hidrógeno (CO-Prox), como también en aire.

5.b. Reacción de reducción electroquímica de oxígeno (ORR)

Se estudiará la actividad electrocatalítica de películas de Cu-MOFs sobre carbón vítreo. El estudio estará orientado a comparar la actividad aparente de los materiales entre sí y respecto a materiales conocidos (Pt) y desarrollar estudios fundamentales que permitan conocer el comportamiento electroquímico y electrocatalítico definido por la propia naturaleza de conducción de electrones y capacidad redox de los Cu-MOFs. Se utilizará una configuración de electrodo que permita reproducir las condiciones de análisis sobre los distintos materiales. En este sentido, para garantizar condiciones de transporte de masa bien definidas se utilizará un método que define estado estacionario mediante convección forzada como es el caso del electrodo de disco rotante (EDR). Este sistema se encuentra en operación actualmente. La rro será evaluada sobre los electrodos EDR con las películas de Cu-MOF mediante curvas de polarización estacionarias densidad de corriente (j) vs. sobrepotencial ( $\eta$ ), luego de efectuar la caracterización de los mismos por voltametría cíclica. Se realizarán estudios en soluciones de electrolito saturadas en nitrógeno y también saturadas con O<sub>2</sub> (rro).

5.c. Descomposición catalítica de ácido fórmico

Los cristales de Cu,Ni-MOF-74 y derivados de éste por degradación controlada, serán investigados en esta reacción. Las mediciones de actividad se efectuarán con fase de vapor en un reactor de flujo de lecho fijo convencional. Los sólidos se pretratarán en flujo de inerte a 200 °C por 1 h y luego de enfriar se alimenta al reactor una corriente de AF diluida con N<sub>2</sub> mediante un arrastre en saturador-condensador a 15 °C. Se fijará la corriente de vapor en inerte a un flujo de 25 ml min<sup>-1</sup> y se evaluarán 75 mg de catalizador. El reactivo y los productos se analizarán con un cromatógrafo de gases con una columna Carboxen TM 1000 60/80 y un detector de conductividad térmica (TCD). Dicho cromatógrafo se encuentra instalado en el grupo y actualmente se está montando el sistema de cañerías y válvulas para efectuar la reacción. Se llevarán a cabo medidas de conversión a temperaturas crecientes, midiendo la actividad en estado estacionario a cada temperatura. Los principales productos de esta reacción, además de H<sub>2</sub> son CO y CO<sub>2</sub>, por lo que la conversión total de AF se determinará como la suma de las concentraciones de CO y CO<sub>2</sub> en relación a la concentración inicial de AF. Además, se determinará la selectividad hacia CO<sub>2</sub> y los catalizadores se estudiarán en ciclos consecutivos de calentamiento y finalmente se evaluará su estabilidad, manteniendo en reacción por 24 h a una temperatura seleccionada.

5.d. Captura de CO<sub>2</sub> a baja temperatura

Los sólidos en polvo de MOF-808 se investigarán en su capacidad de interacción con CO<sub>2</sub>. Se adquirirán isotermas de adsorción a bajas presiones y temperatura ambiente en un equipo de adsorción de equilibrio estático en el que se admitirán dosis creciente de CO<sub>2</sub>, luego de una evacuación previa a 473 K, 2h en vacío dinámico. También se obtendrán isotermas de adsorción a 273 K hasta mayores presiones relativas (P/P<sub>0</sub>) ~ 0,03 en una unidad Micromeritics ASAP 2020, previa desgasificación 473 K y vacío dinámico. Los datos experimentales se analizarán mediante ajustes con los modelos Langmuir, BET y Dubinin-Astakhov, para obtener parámetros de



Dependencia: Secretaría de Ciencia,  
Arte y Tecnología

Bv. Pellegrini 2750 S3000ADQ Santa Fe  
Tel: (0342) 457 1110 int.: 195  
Email: cienciaytecnica@unl.edu.ar

interacción de ambos tipos de MOF con el CO<sub>2</sub>. Se complementarán los resultados de las isothermas, con experimentos de desorción de CO<sub>2</sub> a temperatura programada (CO<sub>2</sub>-TPD) en un reactor de lecho fijo convencional. Antes de la exposición a CO<sub>2</sub>, el sólido se tratará a 473 K por 1 h en N<sub>2</sub> para evacuar y luego de enfriar en N<sub>2</sub> se expondrá a una corriente de CO<sub>2</sub> (50% en volumen de CO<sub>2</sub> en Ar) por 1 h. Luego de la saturación, el sólido se limpiará con flujo de N<sub>2</sub> para eliminar el CO<sub>2</sub> débilmente absorbido y luego efectuará el TPD (10 K min<sup>-1</sup>, N<sub>2</sub>, 313-773 K). El CO<sub>2</sub> eluido se convertirá en metano y analizará con un detector FID (CG Shimadzu GC-8A). También se analizará la capacidad de regeneración y estabilidad de los materiales, efectuando repeticiones de los ciclos de captura y desorción.

**– Datos: ¿Existe alguna razón por la cual los datos declarados no deban ser puestos a disposición de la comunidad / ser de acceso público? (marque X)**

**NO**

**SI. Elija una de las opciones:**

se encuentra en evaluación de protección por medio de patentes  
no se inició el proceso de evaluación de patentabilidad, pero podría ser protegible  
existe un contrato con un tercero que impide la divulgación  
Otro. Justifique.

**– Período de Confidencialidad: Es el periodo durante el cual los datos no deberían ser publicados, contado a partir del momento de la toma de los mismos. El periodo máximo para la no publicación es de 5 (CINCO) años posteriores a su obtención. Luego de este periodo, los datos estarán disponibles para la comunidad / serán de acceso público.**

**Si Ud. considera que este tiempo es insuficiente, y necesita prorrogar el período de confidencialidad, indique sus motivos y la cantidad de años adicionales que considera necesarios. Marque su opción con “X”.**

**1 (UN) año**

**2 (DOS) años**

**3 (TRES) años**

**4 (CUATRO) año**

**5 (CINCO) años**

**Otro.**

**Motivos:**