

**SÍNTESIS Y MODIFICACIÓN DE NANOCRISTALES
DE REDES METAL-ORGÁNICAS (MOFS)
PARA SU UTILIZACIÓN EN PROCESOS DE
CATÁLISIS HETEROGÉNEA**

LUIS ALEJANDRO LOZANO SOLÓRZANO



**UNIVERSIDAD NACIONAL DEL LITORAL
FACULTAD DE INGENIERÍA QUÍMICA
INCAPE
SANTA FE, ARGENTINA
2020**

UNIVERSIDAD NACIONAL DEL LITORAL
FACULTAD DE INGENIERÍA QUÍMICA
INCAPE



Tesis presentada como parte de los requisitos de la Universidad Nacional del Litoral, para la obtención del Grado Académico de:

Doctor en Ingeniería Química

En el campo de: Ciencias de los materiales y Catálisis heterogénea

Título: “*Síntesis y modificación de nanocristales de redes metal-orgánicas (MOFs) para su utilización en procesos de catálisis heterogénea*”

Lugar de trabajo: Instituto de Investigaciones en Catálisis y Petroquímica – Facultad de Ingeniería Química (UNL-CONICET)

Autor: Ing. Luis Alejandro Lozano Solórzano

Director: Dr. Juan Manuel Zamaro

Co-Directora: Dra. María Alicia Ulla

Jurados:

Dra. Griselda Narda

Dra. Ileana Lick

Dr. Sergio De Miguel

Año de presentación

-2020-

DEDICATORIA

Yo soy la vid, vosotros los sarmientos. El que permanece en mí y yo en él, ése da mucho fruto; porque separados de mí no podéis hacer nada... Juan 15, 5

A Dios, a mi Familia y Amparo De Armas por ser los forjadores de mis metas y triunfos... Gracias a ellos puedo seguir el camino que he ido trazando a lo largo de mi vida.

Luis Alejandro

*Esta página fue dejada intencionalmente en blanco, aprovéchela
para hacer sus apuntes...*

Contenido

	Página
PREÁMBULO: RESUMEN Y ESTRUCTURA DE LA TESIS	1
Resumen	1
Estructura de la Tesis	2
1 INTRODUCCIÓN	5
1.1 MOFs: síntesis y propiedades	6
1.1.1 Familia Zr-MOFs: UiO66 y MOF-808	8
1.1.2 Defectos estructurales en los MOFs	14
1.2 Modificación de nanocristales de MOFs	15
1.2.1 Incorporación de especies metálicas	15
1.2.2 NPs activas soportadas a partir de MOFs como plantilla	16
1.3 MOFs en procesos de adsorción de gases	17
1.4 MOFs en catálisis	19
1.4.1 Reacción de oxidación de CO y empleo de MOFs como nanocatalizadores	22
1.4.2 Degradación de fenol mediante la oxidación catalítica húmeda con peróxido (CWPO) y el uso de MOFs como nanocatalizadores	25
1.5 Enfoque de la propuesta de investigación	27
1.6 Objetivos	29
1.6.1 Objetivo general	29
1.6.2 Objetivos específicos	29
1.7 Bibliografía	30
2 PROCEDIMIENTOS EXPERIMENTALES	37
2.1 Dispositivos para síntesis	38
2.2 Reactivos, precursores y solventes	41
2.3 Metodología para la Síntesis de Zr-MOFs	42
2.3.1 Ruta para la síntesis de UiO-66 con calentamiento convencional	43
2.3.2 Ruta para la síntesis de UiO-66 vía microondas	45
2.3.3 Ruta para la síntesis de MOF-808	46
2.4 Metodología para la funcionalización de los Zr-MOFs	47
2.4.1 Impregnación a humedad incipiente	47
2.4.2 Generación de catalizadores basados en Zr-MOFs	50
2.5 Técnicas de caracterización	51
2.5.1 Difracción de Rayos X (XRD)	51

	Página
2.5.2 Isotermas de adsorción/desorción de nitrógeno	53
2.5.3 Microscopía electrónica de barrido (SEM)	60
2.5.4 Espectroscopia de rayos X dispersiva en energía (EDS)	61
2.5.5 Microscopía electrónica de transmisión (TEM)	62
2.5.6 Espectroscopia infrarroja con transformada de Fourier (FTIR)	64
2.5.7 Espectroscopia láser Raman (LRS)	65
2.5.8 Análisis termogravimétrico y térmico diferencial (TGA/SDTA)	66
2.5.9 Espectroscopia fotoelectrónica de rayos X (XPS)	67
2.6 Test de ensayo de los Zr-MOFs	68
2.6.1 Evaluación de las propiedades adsorptivas	68
2.6.2 Evaluación de las propiedades catalíticas	68
2.7 Bibliografía	73
3 ESTUDIOS PARA LA OBTENCIÓN SUSTENTABLE DE UiO-66	75
3.1 Síntesis de UiO-66	76
3.1.1 UiO-66 obtenido en DMF: material de referencia	76
3.1.2 UiO-66 obtenido en mezclas de disolventes: acetona-DMF y etanol-DMF	77
3.1.3 UiO-66 obtenido en medios libre de DMF	80
3.1.4 Propiedades fisicoquímicas de UiO-66 obtenido en acetona	83
3.2 Cálculos de defectos y fórmula molecular de UiO-66 a partir de TGA	94
3.3 Estudio de UiO-66 mediante ensayo test de adsorción de CO ₂	101
3.4 Conclusiones parciales	104
3.5 Bibliografía	105
4 CATALIZADORES DE Cu/UIO-66: DISPERSIÓN DE ESPECIES DE COBRE Y ANÁLISIS DEL COMPORTAMIENTO CATALÍTICO	107
4.1 Estudio de la descomposición del precursor: obtención del sistema Cu/UIO-66	108
4.2 Análisis del comportamiento de Cu/UIO-66 en la oxidación de CO en aire	111
4.3 Análisis FTIR Cu/UIO-66	113
4.4 Análisis TEM de UiO-66 y Cu/UIO-66	114
4.5 Análisis XPS de UiO-66 y Cu/UIO-66	115
4.6 Monitoreo de la transformación térmica de Cu/UIO-66 mediante T-XRD	118
4.7 Dispersión de cobre empleando el MOF como plantilla: catalizadores de Cu/ZrO ₂ derivados de Cu/UIO-66	120

	Página
4.8 Análisis TEM del material Cu/ZrO ₂ derivado de Cu/UiO-66	122
4.9 Análisis LRS del material Cu/ZrO ₂ derivado de Cu/UiO-66	127
4.10 Conclusiones Parciales	128
4.11 Bibliografía	129
5 NANOCATALIZADORES DE ÓXIDOS DISPERSOS: SISTEMAS DERIVADOS DE UIO-66	131
5.1 Catalizadores nanoestructurados de Ni/ZrO ₂ derivados de Ni/UiO-66	132
5.2 Catalizadores nanoestructurados de Fe/ZrO ₂ y Co/ZrO ₂ derivados de Fe y Co/UiO-66	136
5.3 Catalizadores nanoestructurados bimetálicos de CuCo/ZrO ₂ y CuFe/ZrO ₂ derivados de CuCo y CuFe/UiO-66	140
5.4 Oxidación preferencial de CO en corriente rica en Hidrógeno (COProx)	149
5.5 Conclusiones parciales	152
5.6 Bibliografía	153
6 SÍNTESIS DE Zr-MOFs ASISTIDA POR MICROONDAS	155
6.1 Síntesis de UiO-66 en acetona por tratamiento con microondas	156
6.1.1 Efecto de la agitación	156
6.1.2 Efecto de la temperatura	159
6.1.3 Efecto del tiempo	159
6.1.4 Efecto del volumen de mezcla de síntesis	161
6.2 Catalizador de Cu/UiO-66 para la oxidación avanzada de fenol	163
6.2.1 Caracterización del catalizador Cu/UiO-66	163
6.2.2 UiO-66 en la oxidación avanzada de fenol (CWPO)	165
6.2.3 Ensayo catalítico de Cu/UiO-66. Efecto de la dosis de H ₂ O ₂	169
6.3 Síntesis del MOF-808	177
6.3.1 Síntesis asistida por microondas del MOF-808	179
6.4 Caracterización físico-química del MOF-808	180
6.5 Comportamiento catalítico del sistema Cu/MOF-808	185
6.6 Conclusiones parciales	189
6.7 Bibliografía	190

	Página
7 CONCLUSIONES FINALES	193
PERSPECTIVAS FUTURAS	191
AGRADECIMIENTOS	201
ANEXOS	203

PREÁMBULO: RESUMEN Y ESTRUCTURA DE LA TESIS

Resumen

En los últimos años se ha incrementado el interés en la utilización de redes metal-orgánicas (MOFs: "Metal-Organic Frameworks") para aplicaciones en catálisis, siendo actualmente un tópico de intensa investigación dado que estos materiales ofrecen amplias posibilidades de dispersar especies activas en su entorno poroso ordenado. En esta Tesis se combinan varios aspectos de investigación en metal-MOFs con la intención de hacer una contribución en el área de síntesis y aplicación de estos materiales en catálisis. Se tiene como finalidad indagar sobre la potencialidad de este tipo de nanomateriales, como nuevos catalizadores factibles de usarse en sistemas de reacción heterogéneos que se lleven a cabo a temperaturas moderadas. Además, se tiene como objetivo generar conocimientos sobre las interrelaciones estructura del catalizador-cualidad-desempeño, que permitan aportar al avance de MOFs aplicados en este ámbito. En particular, se desarrollan investigaciones tomando Zr-MOFs como plataforma de análisis, principalmente sobre el material UiO-66, el cual es un MOF que viene siendo intensamente estudiado dada su fortaleza en el sentido de la estabilidad térmica y química en comparación con materiales de su misma especie. Los estudios se enfocan en los protocolos de síntesis de este MOF, analizando su obtención con procedimientos más benignos medioambientalmente que los actualmente reportados, estudiando las cualidades fisicoquímicas de los sólidos y explorando la incorporación en éstos de especies dispersas de metales no nobles. Las mejoras logradas en la síntesis de UiO-66, también se aplican posteriormente para la obtención del MOF-808. Finalmente, se caracteriza catalíticamente el comportamiento de los materiales en reacciones test de oxidación, llevadas a cabo en tanto en fase gas como en fase líquida.

Estructura de la Tesis

En el **Capítulo 1** se exponen las generalidades y estado del arte a modo de introducción sobre los distintos aspectos abarcados en la Tesis. En este sentido, se presenta el tipo de materiales de estudio, es decir las redes metal-orgánicas (MOFs), enfocando en particular sobre los Zr-MOFs UiO-66 y MOF-808, así como sus antecedentes en catálisis. También, dado que la reacción principal tomada como ensayo test es la oxidación de monóxido de carbono, se presentan las características básicas de esta reacción y los catalizadores basados en metales no nobles que han sido estudiados para la misma. Además, se comentan las generalidades de la reacción de oxidación catalítica húmeda con peróxido, que se utiliza como otro test de ensayo para algunos de los materiales sintetizados.

En el **Capítulo 2** se presentan los reactivos, materiales y protocolos de síntesis empleados para la obtención de los MOFs, como también de su modificación por introducción de especies activas y las condiciones de los ensayos catalíticos. Se mencionan los equipos utilizados durante las diferentes etapas de síntesis de los MOFs y los de sus ensayos catalíticos. También, se indican y describen brevemente todas las técnicas de caracterización empleadas para analizar las cualidades fisicoquímicas de los sólidos sintetizados y de las especies introducidas en éstos a lo largo de todas las etapas de estudio. Asimismo, se incluye una breve descripción y condiciones instrumentales empleadas en los sistemas de reacción estudiados: oxidación de CO, y oxidación catalítica de fenol en medio acuoso con H₂O₂ (CWPO), que se utilizan para evaluar las propiedades catalíticas en diferentes condiciones de operación.

En el **Capítulo 3** se presentan y discuten los estudios sobre la formación del MOF UiO-66, analizando su metodología de síntesis con el objeto de reemplazar el solvente tóxico actualmente utilizado (N,N-Dimetilformamida), como así también emplear condiciones solvotérmicas más suaves. Esto implica estudios de variables en las condiciones de pre-síntesis (mezcla de los reactivos, proporciones, entre otras) y de síntesis propiamente (tiempo, temperatura y solvente). Se analiza la utilización de

solventes comunes, de bajo costo y toxicidad como etanol, acetona y agua. Basados en estos estudios se optimiza un nuevo protocolo de síntesis de UiO-66.

En el **Capítulo 4**, se analiza la factibilidad de introducir y dispersar especies de metales no nobles en la estructura del MOF, empleando procedimientos clásicos para la obtención de catalizadores convencionales, como la impregnación de precursores y posterior tratamiento de activación. El empleo de metales no nobles dispersos en MOFs es un tópico poco desarrollado en la literatura, siendo que además estas especies metálicas son activas en las reacciones de estudio, se busca ofrecer una alternativa al empleo mayoritario de metales nobles. La intención es obtener información del comportamiento fisicoquímico y catalítico de los metal-MOFs, no siendo la finalidad principal maximizar la conversión sino analizar su potencialidad como catalizador.

En el **Capítulo 5**, se efectúa un estudio detallado de la utilización de UiO-66 como plantilla para la generación de óxidos nanoestructurados. Se analiza la obtención de catalizadores derivados de UiO-66 tras su impregnación con precursores de metales no nobles, para conseguir nanopartículas de estos óxidos dispersas en una matriz de soporte derivado del MOF. Luego, se investiga la impregnación sucesiva de precursores para obtener mezclas íntimas bimetálicas de nano-óxidos dispersas en el soporte. Los materiales se caracterizan exhaustivamente y se estudia su comportamiento catalítico en la oxidación de CO y en la oxidación preferencial de CO en corrientes ricas en hidrógeno (COProx), vinculando con la dispersión y estado de las especies activas.

En el **Capítulo 6** se profundiza el estudio de síntesis de Zr-MOFs priorizando una aproximación sustentable mediante la utilización de calentamiento asistido por microondas. Para esto, se analiza el protocolo sintético desarrollado en el Capítulo 3 y bajo esta condición de tratamiento, se estudian tiempos, temperaturas y volúmenes de mezcla de reacción, entre otras. Se logra optimizar las condiciones del método vía microondas que permiten reducir a una tercera parte el tiempo de

síntesis a la vez que se escala la producción a cantidades del orden del gramo y posibilita la obtención de cantidades suficiente del MOF para su aplicación como soporte de catalizador. Finalmente, en los sólidos obtenidos por esta metodología se dispersan especies de cobre para preparar catalizadores de Cu/UiO-66, que se evalúan en la oxidación avanzada de fenol en fase líquida.

En el **Capítulo 7** final, se presentan las conclusiones globales de la Tesis, resumiendo los resultados y conclusiones parciales obtenidas en cada etapa del estudio. Se comenta la información más relevante conseguida sobre las variables preparativas y síntesis de UiO-66, la optimización de un nuevo protocolo para su obtención y su capacidad de utilización como soporte de dispersión de especies de metales no nobles. Se brinda una opinión sobre la potencialidad del empleo de estos Zr-MOFs en los procesos de catálisis analizados, comentando las ventajas y desventajas de estos materiales. Se finaliza la Tesis proponiendo una perspectiva futura en relación a los puntos más interesantes para continuar investigando, que puedan aportar al desarrollo de la aplicación de MOFs en catálisis y otras aplicaciones.

1 INTRODUCCIÓN

En esta Tesis se estudia la síntesis de redes metal-orgánicas, conocidas por su nombre en inglés como metal-organic frameworks (MOFs) y su funcionalización con especies metálicas como fases activas para aplicaciones en catálisis heterogénea. Se tomó como base una familia de MOFs seleccionada por su elevada estabilidad térmica y diferente topología, pero con la misma naturaleza de nodos de coordinación. El estudio se inscribe en el marco del desarrollo y aplicación de nuevos nanomateriales en los procesos mencionados, con el objetivo global de generar conocimientos que impulsen la utilización de MOFs en este campo. Se plantea como hipótesis obtener MOFs térmica y químicamente robustos, investigando sus protocolos de síntesis y desarrollando nuevas metodologías sustentables. Posteriormente, estudiar estrategias de modificación con especies activas y analizar las relaciones propiedades-comportamiento en una reacción modelo de catálisis sólido-gas de relevancia medioambiental como es la oxidación de CO. Además, con algunos materiales se analiza su potencial aplicación en procesos de catálisis en fase líquida, como la degradación de fenol mediante la oxidación catalítica húmeda con peróxido (CWPO). Estas hipótesis sustentan el valor científico del estudio, dado lo novedoso de los materiales y los aspectos particulares de éstos que aún no han sido analizados. Seguidamente, se describen los antecedentes más relevantes sobre dichos puntos.

1.1 MOFs: síntesis y propiedades

Las redes metal-orgánicas (MOFs) son un nuevo tipo de materiales desarrollados en los últimos años, con gran potencial de aplicación en procesos de catálisis y adsorción, entre otros. Estos materiales son híbridos orgánicos-inorgánicos con características cristalinas que se generan por la asociación de iones metálicos o clústeres, que actúan como nodos de coordinación y que son enlazados entre sí por moléculas orgánicas (ligandos) para formar redes de diferentes dimensiones. Estos materiales poseen una serie de propiedades, como altas superficies específicas, gran flexibilidad de diseño en cuanto a su arquitectura porosa desde el rango microporoso hasta el mesoporoso [1] y diferentes opciones de funcionalización. El estudio de los parámetros y protocolos de síntesis para poder ajustar con precisión la composición, morfología y propiedades físicas de los MOFs es una tarea compleja [2], pero al mismo tiempo es una oportunidad para que los científicos abocados a la síntesis desarrollen nuevas ideas creativas apuntadas a diferentes aplicaciones [3].

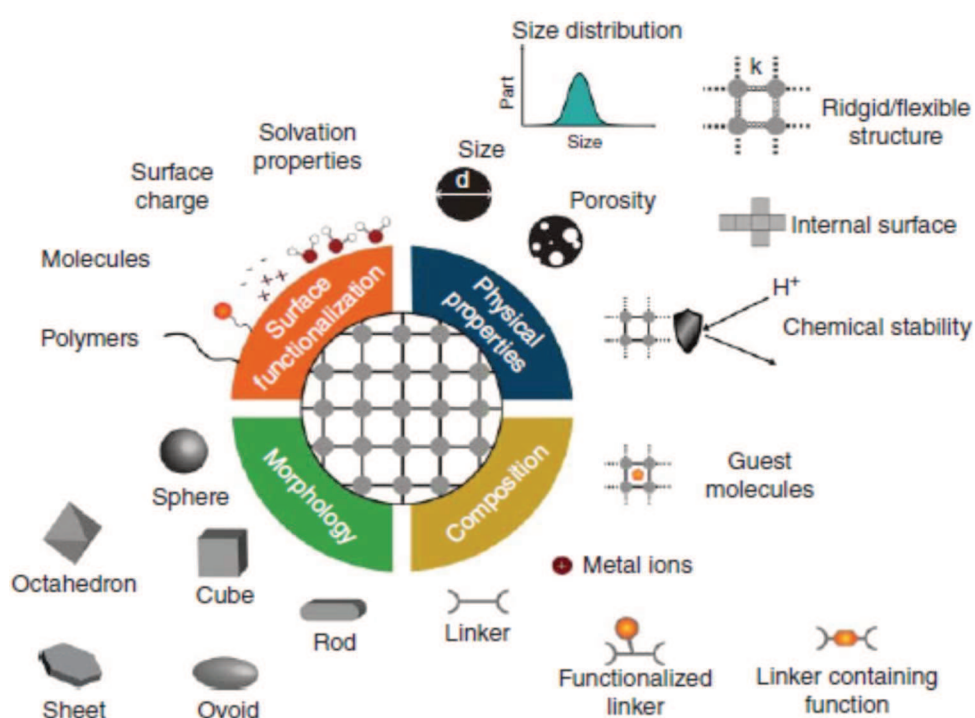


Figura 1. Resumen de los parámetros de diseño más importantes para la síntesis de MOFs. Tomado de la referencia [3].

Como se puede ver, los MOFs tienen la ventaja de poder presentar en su composición una diversidad de metales de transición, como así también de estructuras y naturaleza de los ligandos orgánicos. Esto los torna particularmente atractivos para aplicaciones en catálisis, siendo actualmente un campo en creciente desarrollo. No obstante, la mayor parte de las investigaciones de MOFs en este campo se han dado en catálisis heterogénea para reacciones orgánicas en fase líquida, existiendo menos antecedentes de estudios en catálisis sólido-gas [4]. En particular, la oxidación de CO es una reacción apropiada para ser tomada como modelo ya que permite un análisis simplificado del comportamiento catalítico de nuevos materiales. Además, es una reacción de gran interés ambiental porque las corrientes de H₂ empleadas en celdas de combustibles deben contener pocas ppm de CO y también por tratarse de la eliminación de un gas tóxico sobre el cual se conducen numerosas investigaciones [4, 5].

Dentro de las formulaciones catalíticas que se han estudiado para esta reacción, se encuentran aquellas basadas en especies activas soportadas en materiales microporosos de elevada superficie específica, como las zeolitas [7]. La versatilidad química-estructural de los MOFs sumado a una superficie específica que puede triplicar a la de las zeolitas y su naturaleza poco explorada, da marco a la hipótesis de esta Tesis. Se propone sintetizar y estudiar MOFs robustos como nuevas fases de dispersión de especies activas para aplicar en catálisis. Las redes metal-orgánicas, al ser sólidos con estructura nano-porosas pueden otorgar ventajas a la hora de lograr dispersiones elevadas de sitios activos inmovilizados. Detrás de esta simplicidad conceptual, existen una cantidad de aspectos cuyo estudio es incipiente en la literatura y que justamente pone de manifiesto el interés que motivó el trabajo de esta Tesis. Dichos aspectos involucran la incorporación y estabilización de especies activas en la porosidad de los MOFs, planteando estrategias compatibles con sus propiedades fisicoquímicas ya sea en los procesos de carga y activación de dichas especies, como en su comportamiento condiciones de reacción. También, otro aspecto de interés es el análisis de los protocolos de síntesis y modificación post-sintética, persiguiendo nuevas metodologías sustentables y que permitan optimizar la estructura del MOF para la incorporación de especies activas, respectivamente.

Además, las Redes metal-orgánicas también pueden ser usadas como plantillas para generar nanopartículas (NPs) a partir de una degradación controlada de su propia estructura, lo cual permite brindar sólidos muy activos en diferentes reacciones.

1.1.1 Familia Zr-MOFs: UiO-66 y MOF-808

UiO-66. Dentro de la familia Zr-MOFs se encuentra el UiO-66 (nombre derivado en noruego de Universitetet i Oslo), que es un tereftalato de circonio microporoso sintetizado por primera vez en 2008 por Cavka liderado por Lillerud [8]. Consiste en un clúster de átomos de circonio, oxígeno e hidróxido que están conectados entre sí por moléculas de bencenodicarboxilatos (BDC), formando un material con un arreglo tridimensional de topología fcu. Este MOF tiene cualidades fisicoquímicas interesantes, como alta estabilidad térmica (~ 400 °C), química y mecánica [8, 9], como así también elevada superficie específica (~ 1000 m²/g) otorgada por un sistema de poros compuesto por dos jaulas o “cages” con diámetros libres de aproximadamente 11 Å y 8 Å, respectivamente, conectadas a través de ventanas triangulares de unos 6 Å [8, 10]. Estas propiedades han posicionado a este material como uno de los Zr-MOF con mayor potencial de aplicación en diversos procesos, como adsorción y almacenamiento de gases [9-11], separación de gases [12], liberación de fármacos [13], sensores [14] y catálisis [15, 16], entre otros. En la Figura 2 se describe la estructura del UiO-66 y sus unidades de formación. En general, para la síntesis de MOFs además de los métodos solvotérmicos convencionales también se han estudiado otros enfoques como los que emplean pequeñas cantidades de solvente [17] o libres de solvente como mecano-síntesis [18] y también protocolos que requieren una temperatura más baja o un menor tiempo de reacción como sonocristalización [19], síntesis con microondas [20] o síntesis mediante microfluídica [21]. Sin embargo, actualmente la mayoría de los procedimientos informados para obtener MOFs, y en particular UiO-66, implican tratamientos solvotérmicos empleando N,N-dimetilformamida (DMF) como solvente y temperaturas de 120 °C [8-16]. En esta línea, se han llevado a cabo estudios para obtener diferentes Zr-MOFs y sus protocolos sintéticos en general involucran tratamientos solvotérmicos a altas temperaturas y presiones [22].

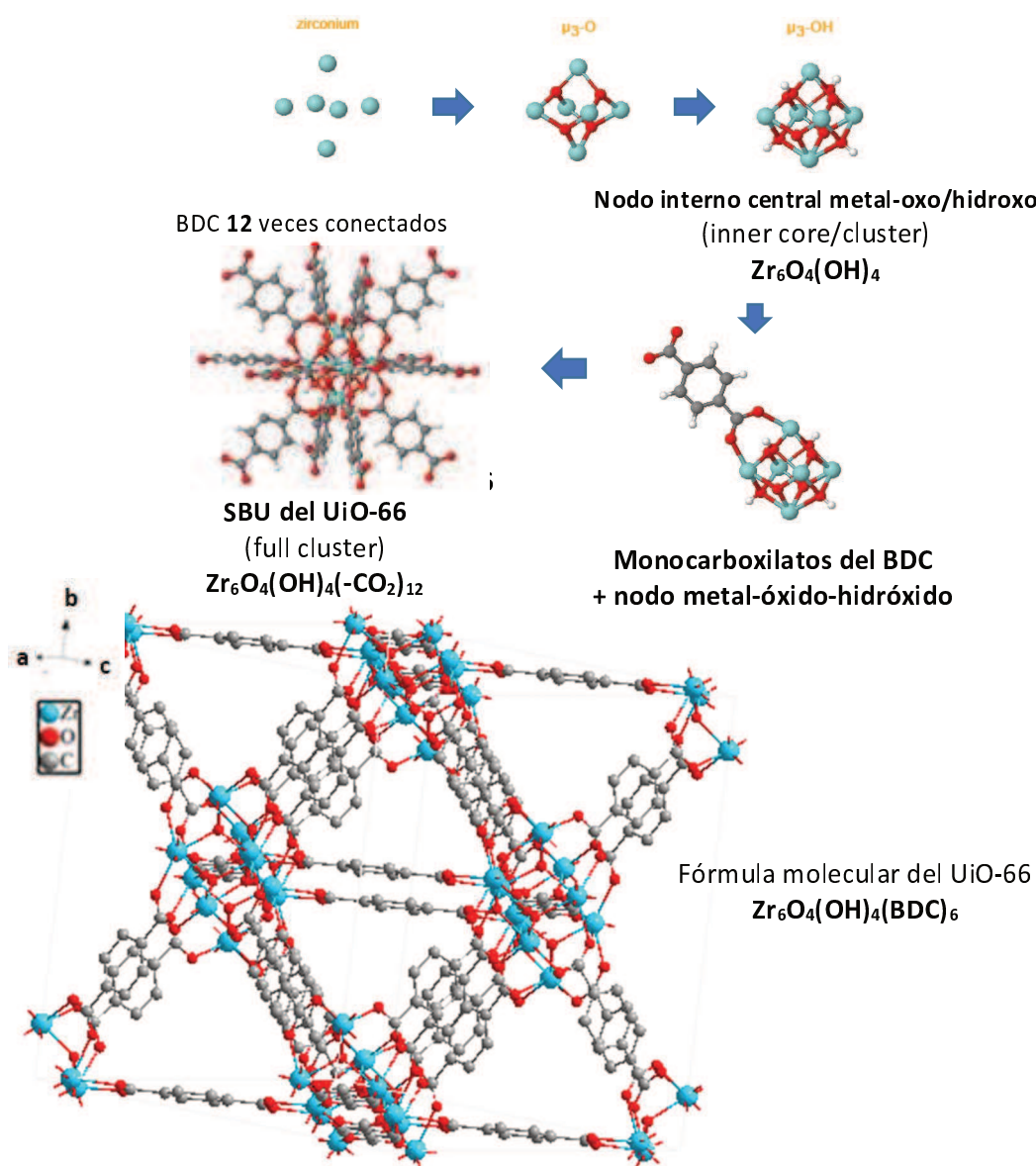


Figura 2. Arriba: unidades de formación de UiO-66. Abajo: celda unitaria simulada a partir del archivo CCDC 733458 empleando el software Diamond 3.2. El MOF UiO-66, está constituido por un grupo de 6 átomos de circonio, que se enlazan con 4 átomos de oxígeno y 4 grupos hidróxidos para generar el nodo estructural central metal-oxido-hidróxido $\text{Zr}_6\text{O}_4(\text{OH})_4$. Éstos, son puenteados por monocarboxilatos provenientes del BDC (ligando) hasta saturar su periferia para formar el clúster completo (full cluster) o unidades de construcción secundarias (SBU, Secondary Building Unit). Esta a su vez se conecta con otras SBUs hasta formar su arreglo de red tridimensional característico. La fórmula general del UiO-66 obtenido por Cavka es $\text{Zr}_6\text{O}_4(\text{OH})_4(\text{BDC})_6$. Adaptado de la referencia [8].

La inclusión de aditivos en la mezcla de síntesis, como agua [23], ácidos (HCl, benzoico, acético, trifluoroacético, fórmico y fluorhídrico) [24 - 28] y bases (NH₄OH) [29], se ha utilizado para optimizar la síntesis y mejorar sus propiedades, en todos los casos empleando DMF como solvente. Se ha estudiado la relación cuantitativa entre las características de estos aditivos (llamados moduladores) y las propiedades del MOF [30]. En sólo dos estudios se analizó el empleo de otro solvente, como etanol [31] o mezclas 40-60% v/v ácido acético-agua en reflujo [32], brindando UiO-66 con menores superficies específicas (700-800 m² g⁻¹), impurezas de BDC y defectos estructurales, respectivamente. En este contexto, emerge como un aspecto de interés, optimizar el protocolo sintético de este MOF teniendo en cuenta criterios ecológicos y económicos, tales como el empleo de solventes menos tóxicos y más económicos que la DMF, así como condiciones de tratamiento más suaves. La DMF es tóxica y aunque aún no se ha clasificado como cancerígeno para los seres humanos, de acuerdo con evidencia sustancial causa defectos de nacimiento, afecta al sistema nervioso, así como el hígado y el riñón [33]. Además, debido a su baja presión de vapor (3,87 mm Hg a 25 °C) y un diámetro cinético de aprox. 0,55 nm [34], después de uso en la síntesis del MOF son necesarios ciertos pasos de activación, incluyendo largos tiempos de contacto con otros solventes volátiles como el cloroformo [11, 29], metanol [12], o etanol [35] y luego un secado controlado en estufas de vacío, para obtener la porosidad permanente de material. Éstas son operaciones delicadas porque pueden causar bloqueo parcial o colapso de los canales del MOF [35] o inducir defectos intercristalinos [34], con lo cual es mejor evitarlas.

Por otra parte, la síntesis de MOFs empleando radiación de microondas tiene ventajas como una mayor rapidez de síntesis, obtención de tamaño de cristales menores y control de morfología. Sumado a esto, la conversión de la radiación en calor suele ser eficiente y uniforme en toda la muestra, permitiendo reducir el consumo de energía y mejorando la transferencia de calor dentro de la mezcla. Por lo tanto, el uso de microondas acelera la cristalización de materiales porosos, ejecutando procesos que requerían varios días a solo algunas horas. Se encuentran dos trabajos de la síntesis de este Zr-MOF, en un caso para obtener UiO-66 [36] y en otro para obtener el derivado NH₂-UiO-66 [37], pero en ambos empleando DMF.

MOF-808. Modificación del ligando BDC en UiO-66. En la búsqueda de Zr-MOFs con elevada estabilidad en sistemas acuosos, se desarrollaron algunos que tienen su unidad de construcción secundaria (SBU, secondary building units) muy similar a la del UiO-66, esto es $Zr_6O_4(OH)_4(-CO_2)_n$, pero utilizando diferentes ligandos carboxílicos [38]. Uno de éstos es el MOF-808, cuya síntesis se basa en modificar el ligando BDC del UiO-66. Por ende, el MOF-808 es una red metal-orgánica de circonio cuya estructura está conformada por SBUs similares a las de UiO-66, pero que están unidas a ligandos de 1,3,5-ácido bencenotricarboxílico (también llamado como ácido trimésico o BTC) y modulado por un ácido monoprótico. Los moduladores son sustancias químicas que regulan el equilibrio de coordinación entre el ligando orgánico y el nodo metálico debido a que tienen el mismo grupo de anclaje al clúster ($-CO_2$). En la figura 3 se observan algunas diferencias estructurales entre UiO-66 y el MOF-808. Furukawa y col. [38] sintetizaron por primera vez el MOF-808 modulando con ácido fórmico y en forma simultánea Liang y col. [39] obtuvieron un material isoestructural usando un grupo modulador de formiato en lugar del acetato.

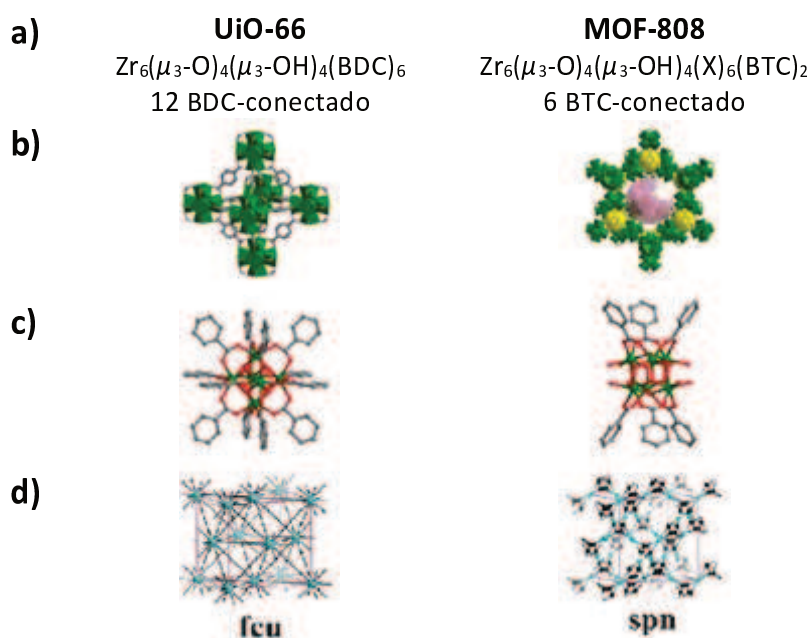


Figura 3. Diferencias estructurales entre UiO-66 y el MOF-808. a) Denotación y fórmula de los MOFs; b) Motivo estructural; c) Entornos de coordinación de los nodos de Zr_6 ; d) tipología de red. X: es el modulador acetato, formiato o propionato. Adaptado de las referencias [8, 39].

Liang y col. [39] pudieron modificar el ligando BDC analizando la estructura del UiO-66, la cual se compone de una jaula (cage) octaédrica central con 8 supertetraedros (ST) compartiendo sus caras, los cuatro vértices del ST están cada uno ocupados por un grupo Zr_6 -oxo con bordes formados por los ligandos BDC. En lugar que esos bordes sean ocupados por dicho ligando, Liang y col [39] plantearon construir el ST ubicando en sus caras el ácido trimésico (BTC). Como resultado, obtuvieron una estructura basada en SBUs conectados por seis carboxilatos del BTC, mientras que las otras posiciones de coordinación de los iones de Zr son saturadas por puentes de moléculas de acetato. Después esta se ensambla con otras SBUs y forma una red 3D con topología spn y que exhibe supertetraedros de aprox. 6 Å de diámetro (Figura 3). Esta disposición forma grandes cavidades esféricas con un diámetro de ≈ 16 Å, tapadas por las cuatro caras del ST. Los poros son accesibles a través de cuatro ventanas hexagonales con aberturas de aprox. 10 Å [39] (Figura 4). Las cualidades estructurales del MOF-808 le brindan las propiedades fisicoquímicas características de la familia Zr-MOFs, como su cristalinidad, alta superficie específica, estabilidad térmica, química y mecánica. Esto le otorga la posibilidad de ser usado en similares aplicaciones demostradas para esta familia como lo son la adsorción y catálisis heterogénea [38, 39]. El MOF-808 presenta la ventaja de que su modulador de ácido monoprótico puede ser removido de la estructura por un simple lavado con solvente o mediante tratamientos térmicos suaves para dejar dos vacancias de coordinación en cada sitio metálico, que podría aprovecharse para funcionalizarlo. Además, inspirado en el hecho que este tipo de materiales poseen defectos en los nodos de Zr, sumado a conexiones incompletas con los ligandos (missing linkers), quizás estos Zr-MOFs con un ligando tritópico puedan tener una mayor cantidad de sitios de interacción que mejoren una posterior funcionalización. Es decir, algo similar a lo visto en UiO-66-2COOH que utiliza un ligando multitópico (ácido bencenotetracarboxílico) para formar su arreglo y dejar dos grupos carboxílicos no coordinados en la estructura, a los que se le han incorporado algunos cationes [40]. Además, en las citas indicadas anteriormente [38, 39] se sintetizaron los nanocristales del MOF-808 por método solvotérmico, con DMF, altas temperaturas (120-150 °C) y largos tiempos de reacción (1-7 días). Por lo cual también es de interés obtener el MOF-808 mediante rutas más simples, eficientes y económicas.

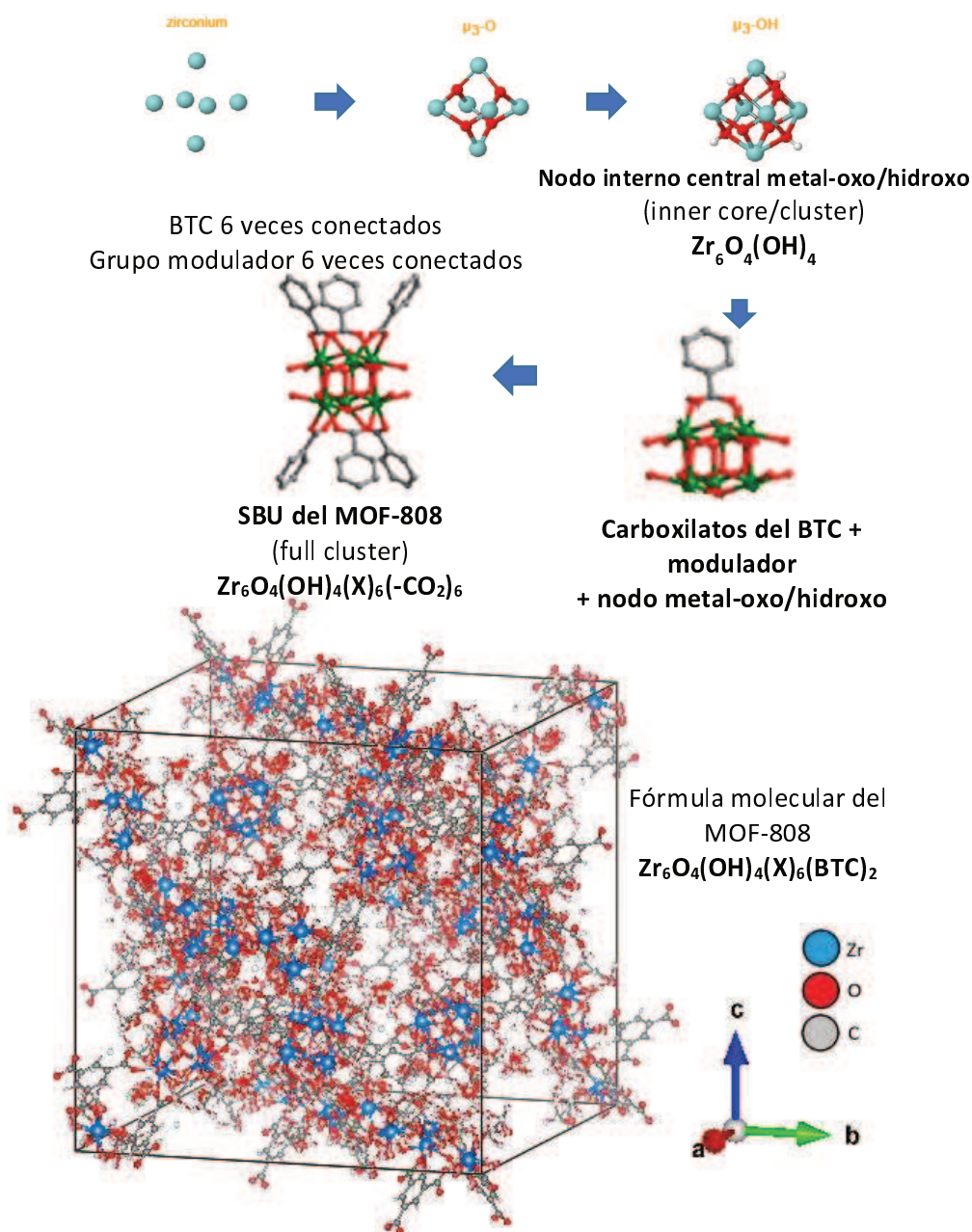


Figura 4. Arriba: unidades de formación del MOF-808. Abajo: celda unitaria simulada a partir del archivo CCDC 1002672 empleando el software libre Vesta. El MOF-808 está constituido por un clúster igual al de UiO-66, $\text{Zr}_6\text{O}_4(\text{OH})_4$, los cuales son puenteados por 6 carboxilatos del BTC (ligando) y 6 del modulador monoprótico hasta saturar su periferia hasta formar el clúster completo (full cluster) o unidades de construcción secundaria (SBU, Secondary Building Unit). A su vez, ésta se conecta con otras SBUs hasta formar su arreglo tridimensional característico. La fórmula molecular de los MOFs isoestructurales Zr-BTC es $\text{Zr}_6\text{O}_4(\text{OH})_4(\text{X})_6(\text{BTC})_2$, donde X puede ser formiato, propionato o acetato. Adaptado de la referencia [39].

1.1.2 Defectos estructurales en los MOFs

El conocimiento de la estructura ideal de las redes metal-orgánicas, en la que sus elementos (metal, ligando orgánico o cavidades) se disponen de forma periódica y regular en toda su red, permite predecir sus propiedades y desempeño en ciertas aplicaciones, basándose en modelos que representen sus componentes de forma ideal. No obstante, cuando este arreglo regular se interrumpe por la introducción (espontánea o controlada) de “defectos”, es de esperarse que sus características fisicoquímicas se modifiquen debido a la presencia de otras fases (cristalinas o amorfas) o a las vacantes que dejan los ligandos orgánicos o unidades básicas de construcción (SBUs) ausentes. Por esto, muchos investigadores no ven esta particularidad como “defectos”, sino más bien como una oportunidad para potenciar sus propiedades que repercuten en mejoras de su desempeño en las aplicaciones deseadas. Esta filosofía es compartida por el autor y bajo ese concepto se hace referencia a los “defectos” en los MOFs.

Se ha determinado que el método de síntesis, el uso de aditivos, temperatura y tiempo de síntesis, relaciones de reactivos, influyen en el tipo de defectos y la cantidad que presenta el material final. Estos defectos pueden ser evidenciados por diferentes técnicas analítica de caracterización; sin embargo, el análisis termogravimétrico (TGA) es el más usado para su determinación. Por ejemplo, mediante TGA se ha observado que UiO-66 por lo general presenta deficiencia de ligandos; mientras que en la estructura cristalina ideal cada SBU está unida a 12 ligandos de BDC en el material real existen defectos de coordinación debido a que algunos de los ligandos enlazados al nodo inorgánico $Zr_6O_4(OH)_4$ se hallan ausentes. Esto es conocido como “missing linkers” o deficiencia de ligandos. Muchas veces, la deficiencia de ligandos no compromete la estabilidad del material debido a la elevada conectividad del nodo metálico, como es el caso de UiO-66 y a pesar de contener este tipo de defectos el material continúa presentando una notable estabilidad térmica y mecánica.

Es evidente que los defectos en MOFs, ya sea generados durante o post síntesis tanto accidental como controladamente, pueden modificar sus propiedades [41] como las catalítica y adsorptivas, entre otras. Por lo tanto, el control de estos defectos proporciona una herramienta muy potente para el diseño y optimización de materiales en determinadas aplicaciones.

1.2 Modificación de nanocristales de MOFs

1.2.1 Incorporación de especies metálicas

Para funcionalizar la estructura porosa de MOFs, básicamente se han explorado tres alternativas. Una consiste en utilizar la coordinación alrededor del centro metálico o de defectos estructurales que no estén comprometidos con la estructura del material y puedan actuar como centros activos [42]. Otra alternativa, es el empleo del ligando como centro activo, dado que usualmente en la construcción de MOFs se emplean tereftalatos o tricarboxilatos en los que pueden adicionarse grupos funcionales ácidos o básicos [43]. En tercer lugar, pueden incorporarse especies activas alojadas en el amplio volumen interno disponible en estos materiales [44]. En esta Tesis se explorará esta última alternativa, acudiendo a una de las técnicas generales más utilizadas para la incorporación de metales en la preparación de catalizadores con soportes porosos, como es la impregnación. Se han empleado MOFs como matrices de alojamiento y estabilización de especies metálicas, dado que proveen un espacio confinado que limita su crecimiento e impide su aglomeración. Por ejemplo, se ha utilizado infiltración de soluciones seguida de descomposición o reducción para obtener NPs de Au [45] y Pd [46] en MOFs. También se ha utilizado infiltración en fase vapor con vapores de (CO)AuCl y posterior descomposición, como estrategia para dispersar NPs de Au [47]. Sin embargo, la incorporación de metales no nobles es una temática poco explorada. En vista de esto, la combinación de diferentes alternativas de impregnación con precursores de metales no nobles y el control posterior del tratamiento, regulando atmósferas y temperaturas, permitiría regular dispersión, tamaño y ubicación de dichas especies en el MOF.

1.2.2 NPs activas soportadas a partir de MOFs como plantilla

Tradicionalmente, en la obtención de NPs se usan métodos que involucran agentes que dirigen la estructura, moldes rígidos de difícil desaparición y/o surfactantes de autoensamblaje. Otro método alternativo que ha surgido en los últimos años es el uso de MOFs como plantilla que, de acuerdo a sus iones metálicos y unidades orgánicas, pueden generar carbones porosos, metales/óxidos metálicos nanoestructurados o sus materiales híbridos. La formación de diversos materiales depende de las alternativas de destrucción del MOF, como la atmósfera y temperatura en condiciones de termólisis, el uso de solventes que causen un detrimento de su estructura, u otros post-tratamientos especiales [48]. Por lo tanto, recientemente se han estudiado a los MOFs como moldes (templates) y/o precursores que, mediante su fácil descomposición térmica, generan especies metálicas y óxidos bien dispersos sobre nanoestructuras porosas uniformes [49, 50]. En esta Tesis se plantea que, dada las altas superficies específicas de los MOFs, éstos permitirían lograr una buena dispersión de precursores metálicos en la etapa de impregnación. Luego, al calcinar y colapsar el MOF, se llegaría a una alta dispersión de los metales incorporados y en íntimo contacto con el soporte inorgánico.

A continuación, se citan algunos ejemplos del uso de esta metodología para generar NPs, descritas en el review de Sun y Xu [48]: i) Obtención de nanorings hexagonales de Co_3O_4 por calcinación de un MOF basado en estructuras de Co y aminas; ii) Obtención de nanorods de $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ y Fe_3O_4 controlando las condiciones de calcinación de Fe-MIL-88B; iii) Síntesis de carburos de hierro altamente dispersos en una matriz de carbón poroso a partir del MOF comercial de hierro Basolite F300; iv) Producción de óxidos metálicos dispersos: se obtuvo $\text{Cr}_2\text{O}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ mesoporoso con gran superficie específica y volumen de poros utilizando MIL-101 como precursor de cromo y al mismo tiempo como una plantilla de hospedaje de isopropóxido de aluminio para generar el soporte de Al_2O_3 ; v) Obtención de NPs de otros óxidos metálicos porosos por descomposición térmica, incluyendo CuO , $\gamma\text{-MnO}_2$, ZnO e In_2O_3 .

Por último, recientemente se ha empleado UiO-66 como plantilla morfológica y precursor de circonio para producir ZrO_2 por descomposición térmica en aire (Figura 5). Es de resaltar el ZrO_2 derivado heredó la morfología original del precursor y mostró una fase tetragonal pura con una estructura mesoporosa y pequeñas nanopartículas [50], características que en la obtención de estos soportes con otros métodos tradicionales resulta muy difícil de lograr.

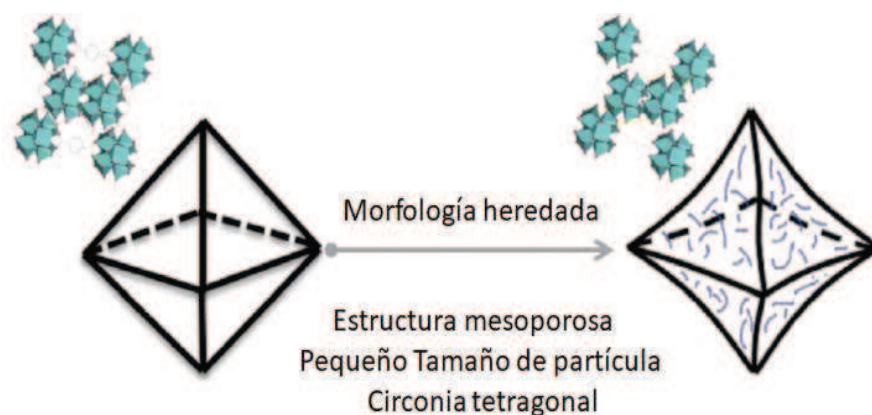


Figura 5. Esquema del mecanismo de formación de $t-ZrO_2$ con morfología octaédrica a partir de la descomposición térmica de UiO-66. Adaptado de la referencia [50].

1.3 MOFs en procesos de adsorción de gases

Anteriormente se han mencionado las características de los MOF para ser considerados en procesos de adsorción, almacenamiento y separación de gases. Sin embargo, se resalta que debido a su alta porosidad, baja densidad y la fácil elución del compuesto retenido, los MOFs han ganado popularidad como adsorbentes [9]. Con el fin de mejorar fuerzas de fisisorción relativamente débiles en estos materiales, los investigadores han hecho esfuerzos para ajustar el tamaño de los poros, modificar la química de éstos y generar sitios de metales coordinativamente insaturados. Además, la combinación de nanopartículas metálicas y óxidos de metal con los MOFs pueden aumentar las interacciones con adsorbatos que normalmente serían extremadamente débiles con las superficies de los poros, como el hidrógeno y los gases nobles [51].

Son muchos los antecedentes de MOFs empleados en procesos adsortivos, sin embargo, se quiere resaltar particularmente la familia de Zr-MOFs. Es importante tener en cuenta que el uso de las redes metal-orgánicas en procesos adsortivos reales está supeditado a su estabilidad y algunos de los materiales más conocidos no parecen ser lo suficientemente estables a la humedad. Con lo cual, la familia Zr-MOFs es prometedora para resolver dicha dificultad [10]. Por lo tanto, UiO-66 a pesar de ser un MOF que se ha sintetizado recientemente, ya ha demostrado su uso en el almacenamiento de hidrogeno y dióxido de carbono [6], exhibiendo una adsorción selectiva de CO₂ sobre CH₄ y N₂ en corrientes de gas natural y de combustión [52], como también en la adsorción y separación de n-hexano y ciclohexano [12]. Como ya se explicó, otro aspecto importante es la presencia de defectos en el Zr-MOF que pueden influenciar sus propiedades adsortivas al disponer de nuevos sitios de adsorción, como lo demuestran Thornton y col. [41].

En particular, las redes metal-orgánicas podrían servir como una plataforma en el desarrollo de la nueva generación de materiales para la adsorción de CO₂. La habilidad de ajuste estructural y químico de sus componentes, le dan la posibilidad de lograr una gran capacidad de adsorción y una superficie interna de poros con afinidad al CO₂. En los últimos años se han realizado importantes esfuerzos para mejorar el desempeño de MOFs en la adsorción de CO₂ e incluso estos materiales se han evaluado en sistemas industriales de captura de CO₂. Sumida y col. [53] resumen las diferentes tecnologías aplicadas a algunos de MOFs para hacerlos funcionales hacia la adsorción de CO₂. La familia de Zr-MOFs tiene gran potencial para ser considerada en dichos procesos de adsorción de CO₂, debido a que su red presenta muy buena estabilidad térmica, química y mecánica, actuando en condiciones exigente como altas presiones y corrientes húmedas [54].

Por último, esta breve introducción sobre la adsorción de CO₂ en los MOFs, y principalmente Zr-MOFs, se hizo con el fin entrar en contexto con el tema, ya que se realizarán ensayos de adsorción como pruebas que permitan caracterizar los materiales obtenidos en esta Tesis.

1.4 MOFs en catálisis

La aplicación de MOFs en catálisis heterogénea es un campo en creciente desarrollo debido a sus capacidades de adsorción, posibilidad de alta dispersión de componentes activos, tamaño de poros de orden molecular y naturaleza híbrida intrínseca de estos materiales. La función catalítica puede provenir del propio MOF (centro metálico o ligando orgánico) o bien su espacio poroso puede servir como lugar para alojar especies activas. Además, la dimensión de los poros de algunos MOFs puede variar sin romperse los enlaces químicos de la estructura. Esta propiedad denominada *breathing effect* o *gate phenomenon*, implica la apertura y contracción de los poros durante la adsorción de una molécula y se han reportado resultados sobresalientes en la separación selectiva de gases [55]. Sin embargo, ha sido apenas explorada en catálisis, pudiendo ser beneficiosa para ésta. Por ejemplo, en reacciones alimentadas con corrientes compuestas por moléculas de similar diámetro cinético y pequeñas diferencias en sus propiedades físicas, donde se necesite catalizadores selectivos las cualidades de apertura/contracción de poros podría ser una buena alternativa. Otro beneficio, sería en la preparación de catalizadores soportados ya que brindaría un soporte que pueda expandirse para aceptar en su interior especies activas más grandes que su tamaño normal del poro y volver a contraerse.

A pesar de estas propiedades novedosas, los MOF también poseen algunas debilidades para su aplicación catalítica, como por ejemplo la estabilidad química y térmica si se los compara con sólidos porosos totalmente inorgánicos. Aunque se han encontrado algunos MOFs estables, otros son altamente sensibles a la humedad e inestables a la atmósfera provocando su hidrólisis, amorfización o transformación de fases, incluso a temperatura ambiente [55]. Cabe destacar además que estos materiales han sido estudiados principalmente para reacciones en fase líquida (aplicaciones en síntesis orgánica o química fina), probablemente debido a la baja temperatura que resisten en general.

En contraste, menos estudios han investigado el uso de MOFs para reacciones heterogéneas en fase gas. Los primeros reportes de nanopartículas/MOFs empleados en este sentido datan del 2009 y emplean precisamente la reacción de CO como reacción test [56].

Por lo anteriormente explicado y a modo de resumen, para que un MOF sea empleado en catálisis heterogénea requiere composiciones y estructuras que interaccionen con los reactivos, pero que puedan soportar las condiciones de reacción sin sufrir daños estructurales irreversibles, permitiendo su reúso. El UiO-66 se encuentra entre los MOFs que cumplirían con estos criterios, por su alta estabilidad estructural y robustez, combinada con una gran superficie específica que le permite la difusión de reactivos a través de su interior y capacidad de hospedar diferentes especies activas.

García y col. [57] resumen el uso de UiO-66 en catálisis heterogénea de acuerdo al tipo, ubicación y naturaleza de los sitios catalíticos presentes. Mencionan ejemplos como: i) Clúster metálico como sitio activo. Se han aprovechados los nodos como sitios de acidez Lewis y otros casos donde se emplearon como catalizadores redox; ii) Funcionalización del BDC. Se preparó UiO66-SO₃H como sólido ácido sustituyendo parte del ligando por SO₃H, y generando sitios ácidos de Brønsted. También, se ha remplazado parcialmente el BDC por grupos amino (UiO-66-NH₂), generando una proximidad de los sitios ácidos de Lewis y los grupos amino básicos en su interior, favoreciendo el proceso de esterificación del ácido levulínico con etanol, iii) UiO-66 como hospedador. Ha demostrado tener sitios de anclaje para diferentes NPs metálicas (Pt, Pd, Cu, Au, Ru, Ag, Fe) y también ha permitido modificaciones post-sintéticas para favorecer la recepción de dichas especies.

Sin embargo, el uso de UiO-66 como catalizador heterogéneo puede presentar algunas limitaciones [58] y es que en algunos casos, la esfera de coordinación de iones Zr⁴⁺ en el clúster puede estar bloqueada por los ligandos de carboxilatos, haciendo que carezca de vacantes de coordinación disponibles para la unión de especies catalíticas. Una segunda limitación es que cuenta con un sistema

de poros relativamente estrecho, accesible a través de ventanas de aprox. 6 Å, que limita en gran medida las especies reactivas que pueden alcanzar los sitios activos en la superficie interna. Como propuesta para intentar superar estas dos limitaciones de UiO-66 (falta de vacantes de coordinación y sistema de poros estrechos), conservando sus atractivos catalíticos, aparece el MOF-808 [58].

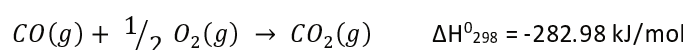
El MOF-808, también tiene Zr_6 -oxo agregados formando una red tridimensional con cavidades de 18,4 Å y aberturas de 14 Å. En su estructura, cada nodo está conectado por 6 ligandos trimesato, mientras que las otras posiciones de coordinación de los iones de Zr se saturan mediante la unión con otro ligando de monocarboxilato como formiato, acetato, o propionato. Estas últimas, se pueden eliminar mediante un simple lavado con solventes o un tratamiento térmico suave, dejando así dos vacantes de coordinación en cada sitio de metal. Los beneficios de tener con el MOF-808 un sistema de poros más grande y mayor concentración de sitios Zr^{4+} coordinadamente insaturados, en comparación con UiO-66, se han evidenciado mediante la reducción de cetonas de diferente tamaño, y en la reducción de los compuestos carbonílicos con alcohol como agente reductor [58]. Sin embargo, son pocos los estudios de reacción en fase sólido-gas en los que emplean este material, como también de empleo como soporte de NPs activas en la reacción de oxidación de CO.

Por último, recientemente se ha incrementado el empleo de los MOFs como plantillas para generar NPs o soportes catalíticos usados en diferentes reacciones. Esta estrategia resulta interesante en comparación con los métodos tradicionales para obtener óxidos metálicos de dimensiones nanométricas, activos en la oxidación de CO [58] y en los cuales se destaca el uso esta familia de Zr-MOFs como molde.

1.4.1 Reacción de oxidación de CO y empleo de MOFs como nanocatalizadores

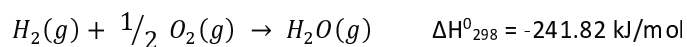
La reacción de oxidación de monóxido de carbono, además de presentar por sí misma un interés medioambiental, es altamente exotérmica, simple y adecuada para ser empleada como ensayo test. El CO es uno de los principales contaminantes de ambientes interiores e industriales, es un gas incoloro e inodoro que, debido a su alta afinidad con la hemoglobina, es muy tóxico para los animales y el ser humano. En el mundo se emiten enormes cantidades de monóxido de carbono que son generadas principalmente por la combustión incompleta de combustibles fósiles (petróleo y derivados, carbón, gas natural), siendo la principal fuente de emisión los motores de combustión interna de los vehículos y en menor medida la actividad industrial y doméstica [5]. Por esta razón existen numerosos estudios sobre la eliminación catalítica de CO a bajas temperaturas en diversos tipos de corrientes gaseosas, presentando una gran relevancia en la actualidad.

Por otro lado, la oxidación de CO en corrientes de hidrógeno (COProx), es una de las alternativas más aceptadas para llevar a cabo la purificación final de H₂ para utilizar en celdas de combustible. Este es un proceso simple, efectivo y poco costoso, en el cual se logran concentraciones de CO menores a 10 ppm [6]. Pero además de su connotación ambiental, como se mencionó anteriormente, la oxidación de CO puede ser considerada una reacción sonda interesante para la caracterización catalítica de nuevos materiales y por lo tanto es una reacción importante tanto en aplicaciones prácticas como en investigación básica. La reacción de oxidación de CO a CO₂ es la siguiente:



Normalmente, en los procesos industriales de purificación de hidrógeno suele proporcionarse un exceso de oxígeno, alrededor de un factor de dos, para logra transformar aprox. el 90% del CO. En una segunda etapa, se emplea un exceso de oxígeno sustancialmente mayor (un factor de 4) que luego se procesa con el CO restante para reducir la concentración de CO a menos de 10 ppm.

En un sistema COProx, puede suceder que el oxígeno alimentado reaccione con el hidrógeno, lo cual es indeseado:



Por lo tanto, es importante que el sistema sea selectivo de O₂ hacia CO₂ y se evite la oxidación de H₂. Para lograr la eliminación de CO ya sea a bajas temperaturas como también en procesos de oxidación selectiva, es necesario catalizar su oxidación. Una de las funciones del catalizador es concentrar el contaminante en su superficie, lo que permite que la reacción de oxidación proceda a una velocidad suficientemente alta. Hace unas décadas atrás, se destacó la excepcional actividad de metales preciosos como el Au, Pt, Pd, Rh y Ru en la oxidación de CO. No obstante, debido al elevado costo y escasez de los metales nobles, se han comenzado a estudiar metales más abundantes y menos costosos tales como Cu, Co, Ag, Mn y Ce. [60, 61]. Actualmente, se considera que el uso de metales preciosos no es sustentable en comparación con los metales más abundantes en la corteza terrestre, los cuales están disponibles en cantidades mayores en órdenes de magnitud [62]. Además, los metales de transición del primer período, como cobre, hierro y cobalto, son de especial interés ya que no solo son más económicos y abundantes, sino además menos tóxicos en comparación con los del segundo y tercer período [63].

También, se conoce que la deposición de estas especies activas en soportes optimiza su uso, favorece la interacción y el desempeño catalítico. Como se mencionó anteriormente, los MOFs serían una excelente alternativa para ser usados como matrices de alojamiento y estabilización de especies activas para la oxidación de CO. Un MOF estudiado en esta reacción fue el MIL-53(Al) (tereftalato de aluminio microporoso), como soporte de NPs de Pd, Ag, Cu y óxidos de cobalto [64-66] y también el MIL-101 con la incorporación de Pt, Pd, Cu [56, 67, 68]. Además, Kleist y col. [69] estudiaron el MOF-5 modificado (MIXMOF) en el cual se sustituyen algunos de los ligandos por otros que le proporcionan mayor dispersión a partículas de Pd como especies activas [69]. Recientemente, se ensayaron en la oxidación de CO tres

MOFs isomórficos de UiO-67 a los que se les dispersó Pt [70], como así también el MOF HKUST-1 con especies de Cu₂O y Au [71]. También, se ha utilizado el Zeolitic Imidazolate Framework ZIF-8 conteniendo Au y Pt [72, 73]. Se resalta que a la fecha, son pocos los antecedentes encontrados acerca del empleo de los MOFs a estudiar en la Tesis aplicados en esta reacción y funcionalizados con especies activas de metales no nobles.

Por otra parte, para la generación in-situ de NPs a partir de la propia red del MOF se ha demostrado que tratamientos térmicos y atmósferas controladas permiten una gradual segregación de partículas que pueden ser muy activas. Esta metodología puede tratarse de dos maneras. Por un lado, efectuar tratamientos para obtener una segregación parcial de NPs desconectadas del MOF pero manteniendo la estructura global de éste [74]. En tanto, si los tratamientos llevan a la destrucción del MOF se puede generar un sólido de NPs del componente inorgánico del MOF. En nuestro grupo hemos obtenido un material muy activo en la oxidación de CO basado en NPs de CuO y sistemas CuO-CeO₂ provenientes de la degradación de HKUST-1 [59].

El marco teórico y el estado del arte antes discutido remarcan la motivación de esta Tesis en investigar el empleo de MOFs para catálisis heterogénea, pudiendo brindar incrementos en la eficiencia y selectividad con el control del tipo y geometría local de los sitios activos en estos materiales que poseen un alto grado de orden estructural y elevadas superficies específicas. En particular, se propone estudiar la introducción de NPs de metales no nobles como el Cu, Fe, Co y Ni mediante metodologías simples, que empleen condiciones fácilmente asequibles, similares a las tradicionalmente empleadas para preparar catalizadores con soportes inorgánicos. Se plantea el empleo de técnicas clásicas de impregnación basadas en precursores metálicos en fase líquida y su posterior descomposición en la estructura del MOF o con el uso de este como molde precursor para generar especies activas en alta dispersión.

1.4.2 Degradación de fenol mediante la oxidación catalítica húmeda con peróxido (CWPO) y empleo de MOFs como nanocatalizadores

El fenol es ampliamente utilizado como materia prima e intermediario en la industria química, petroquímica y farmacéutica. Sin embargo, su uso tiene una connotación ambiental debido a su efecto tóxico en ecosistemas acuáticos, incluso a concentraciones bajas [75]. Los Procesos de Oxidación Avanzados (POA) abarcan un conjunto de tratamientos para la degradación de compuestos orgánicos, como el fenol, en efluentes acuosos. Los POAs se caracterizan por generar radicales oxidantes, altamente reactivos, capaces de degradar un número importante de compuestos orgánicos a H_2O , CO_2 y minerales a través de un proceso denominado mineralización [76]. Es importante tener en cuenta que la oxidación de fenol genera más compuestos aromáticos hidroxilados que pueden oxidarse a quinonas, mientras que la oxidación adicional proporciona una mezcla compleja de compuestos orgánicos como se informa esquemáticamente en la Figura 6.

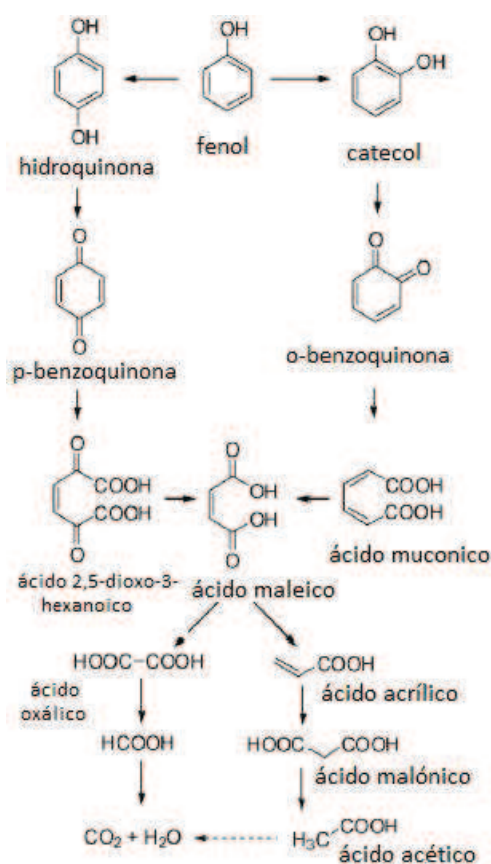
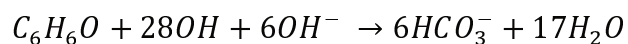
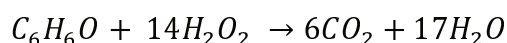


Figura 6. Esquema de la oxidación del fenol. Adaptado del trabajo de Liotta y col. [77].

Por lo tanto, se quiere que en forma global un proceso POA sea capaz de degradar el fenol y eliminar dichos compuestos intermedios formados (que pueden ser igual o más tóxicos que el inicial), mediante la siguiente reacción [78]:



En teoría, se necesitan 14 moles de H_2O_2 para oxidar 1 mol de C_6H_6O [79]:



Entre los procesos POAs se destacan: fotocatalisis, UV/ H_2O_2 , ozonización, oxidación húmeda con aire y oxidación catalítica húmeda con aire o con peróxido (CWPO “Catalytic Wet Peroxide Oxidation”), siendo esta última de interés en esta Tesis. El H_2O_2 es un oxidante “verde” que mejora el rendimiento y las condiciones requeridas ($T < 80^\circ C$, P atmosférica) [80], no es tóxico ni forma subproductos nocivos en la reacción. En tanto, la CWPO de fenol se ha optimizado con catalizadores sólidos con propiedades redox, fácilmente recuperables y reutilizables, destacándose formulaciones con metales de transición principalmente hierro y cobre soportados/intercalados sobre/en óxidos, tamices moleculares mesoporosos, zeolitas, arcillas, carbón y resinas [81].

Por otra parte, las propiedades de los MOFs como su alta superficie específica, volumen y tamaño de poros ajustable, han llevado a su investigación como catalizador en la CWPO. Sin embargo, puede estar limitado por la baja estabilidad hidrotérmica y poca resistencia a pH ácidos, condiciones necesarias para optimizar la reacción. Por ejemplo, se han estudiado MOFs de cobre como $Cu_3(BTC)_2$ y $Cu(BDC)$ [82], siendo promisorios los resultados, aunque en algunos casos se compromete su estabilidad. En este contexto, una nueva alternativa de nanocatalizador para CWPO es la dispersión de especies de cobre en UiO-66 ya que este MOF podría facilitar altas superficie de contacto entre los sitios activos y los reactivos, siendo que además es hidrofílico y resiste pH bajos (entre 2 y 5) [83], como exigen las condiciones de esta reacción.

1.5 Enfoque de la propuesta de investigación

La discusión de los antecedentes bibliográficos, como se indicó anteriormente, resaltan los aspectos a investigar que lo hacen diferente de lo ya existente y conocido en el área. Hasta nuestro conocimiento existían muy pocos antecedentes, a la fecha de inicio de esta Tesis, sobre el estudio sistemático del reemplazo del solvente de síntesis en la obtención de MOFs. También, de su empleo como soportes de NPs para ser aplicados en reacciones heterogéneas. Por otra parte, sobre algunos aspectos vinculados a dicha temática también se requiere de mayores estudios, como ser la modificación de MOFs mediante el reemplazo del ligando o su utilización como molde o plantilla para obtener catalizadores de óxidos nanoparticulados. Los MOFs en general, han sido estudiados principalmente para reacciones en fase líquida, probablemente debido a la baja temperatura que resisten en general.

En resumen, el estado del arte sobre síntesis y modificación de MOFs para ser aplicados en reacciones catalíticas heterogéneas se encuentra en etapas de creciente investigación, lo cual impulsó el trabajo propuesto. En esta Tesis se combinan varios aspectos de investigación en metal-MOFs, que se pueden resumir como sigue:

i) Investigación de los protocolos de obtención de los MOFs de estudio. Se optimiza su metodología de síntesis con el objeto de reemplazar el solvente tóxico actualmente utilizado (N,N-Dimetilformamida), como así también emplear medios solvotérmicas más suaves. Esto implica el estudio de las condiciones de pre-síntesis (mezcla de los reactivos, proporciones, entre otros) y de síntesis (tiempo, temperatura y solvente) empleando solventes comunes, de bajo costo y toxicidad como etanol, acetona y agua. Mediante ensayos test de adsorción de CO₂, se demuestran las buenas propiedades de los materiales obtenidos. Además, se investiga el empleo de síntesis por microondas con la intención de reducir los tiempos de tratamiento.

ii) Análisis del reemplazo del ligando. Empleando el protocolo optimizado desarrollado para UiO-66, se reemplaza el ligando ditópico BDC por el tritópico BTC, obteniendo un MOF-808 alternativo, con la intención de dotar al MOF con mayor cantidad de centros de interacción que puedan mejorar el desempeño en las aplicaciones deseada, pero principalmente su funcionalización con NPs activas.

iii) Incorporación de NPs de metales no nobles. Se estudia la introducción de especies de Cu, Ni, Fe y Co mediante procedimientos de impregnación de sus precursores y posterior tratamiento térmico de activación. Se analiza la fisicoquímica de los materiales luego de aplicar estos procedimientos y su potencial como soporte de dispersión de especies de óxidos. El empleo de dichos metales no nobles y sus óxidos se encuentran poco discutido en la literatura de estos MOFs y además dichas especies son activas en las reacciones de estudio, ofreciendo una alternativa al empleo de metales nobles.

iv) Utilización de los MOFs como plantilla para la generación de óxidos nanoparticulados. Se analiza la obtención de catalizadores derivados de los MOFs, luego de su impregnación con precursores de metales no nobles, para obtener NPs de éstos dispersas en el óxido originado a partir de la degradación de los MOFs.

v) Evaluación de los metal-MOFs y metal-óxidos derivados de los MOFs en reacciones catalíticas heterogéneas, principalmente en fase gas. El estudio de la reacción de oxidación de CO permite caracterizar catalíticamente y correlacionar el desempeño del material con la dispersión y estado de las especies activas incorporadas. También se prueban los metal-MOFs en la reacción de oxidación avanzada de fenol (en fase líquida) en las que el sólido está exigido ante difíciles condiciones de reacción, permitiendo conocer su desempeño en este tipo de oxidación.

1.6 Objetivos

A continuación, se resumen los objetivos que se plantean en la Tesis.

1.6.1 Objetivo general

El estudio de la síntesis de redes metal-orgánicas (MOFs), su modificación, la incorporación de nanopartículas y su aplicación en catálisis. Principalmente, se tiene como finalidad indagar sobre la potencialidad de este tipo de nanomateriales, como nuevos catalizadores factibles de aplicar en reacciones heterogéneas que se lleven a cabo a temperaturas moderadas. Además, se tiene como objetivo generar conocimientos sobre las interrelaciones entre estructura de los materiales-cualidad-desempeño, que permitan aportar al avance de MOFs aplicados en este ámbito.

1.6.2 Objetivos específicos

- 1) Estudiar y desarrollar protocolos sustentables de síntesis de redes metal-orgánicas de interés (Zr-MOFs) y caracterizar la estructura química y morfológica de los materiales.

- 2) Investigar tratamientos y modificaciones de los MOFs con componentes activos y promotores basados en nanopartículas de óxidos y/o especies de Cu, Ni, Fe y Co.

- 3) Efectuar caracterizaciones fisicoquímicas de cada material, analizando las propiedades de los MOFs y materiales derivados de éstos, y la potencial interacción entre su estructura y los componentes activos.

- 4) Evaluar los materiales en ensayos test, principalmente de catálisis heterogénea.

1.7 Bibliografía

- [1] H.C. Zhou, J.R. Long, O.M. Yaghi, Introduction to metal-organic frameworks, *Chem. Rev.*, 112 (2012) 673-674.
- [2] N. Stock, S. Biswas, Synthesis of Metal-Organic Frameworks (MOFs): Routes to Various MOF Topologies, Morphologies, and Composites, *Chem. Rev.*, 112, 2 (2012) 933-969.
- [3] S. Kaskel, *The Chemistry of Metal-Organic Frameworks: Synthesis, Characterization, and Applications*, 2 Volume Set, ed. Wyle. 1ra edición. parte 3. (2016) 491–520.
- [4] D. Farrusseng, S. Aguado, C. Pinel, Metal-organic frameworks: opportunities for catalysis, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 48 (2009) 7502-7513.
- [5] E. Green, S. Short, L.K. Shuker, P.T.C. Harrison, Carbon Monoxide Exposure in the Home Environment and the Evaluation of Risks to Health - A UK Perspective, *Indoor. Built. Environ.*, 8 (1999) 168-175.
- [6] H. Igarashi, T. Fujino, M. Watanabe, Hydrogen electro-oxidation on platinum catalysts in the presence of trace carbon monoxide, *J Electroanal. Chem.*, 391 (1995) 119-123.
- [7] J.M. Zamaro, A.V. Boix, A. Martínez-Hernández, CO oxidation over Au supported on Mn-ZSM5 and Mn-MOR, *Catal. Commun.*, 69 (2015) 212-216.
- [8] J.H. Cavka, S. Jakobsen, U. Olsbye, N. Guillou, C. Lamberti, S. Bordiga, K.P. Lillerud, A new Zirconium inorganic building brick forming metal organic frameworks with exceptional stability, *J. Am. Chem. Soc.*, 130 (2008) 13850-13851.
- [9] S. Chavan, J.G. Vitillo, D. Gianolio, O. Zavorotynska, B. Civalleri, S. Jakobsen, M.H. Nilsen, L. Valenzano, C. Lamberti, K.P. Lillerud, S. Bordiga, H₂ storage in isostructural UiO-67 and UiO-66 MOFs, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 14 (2012) 1614-1626.
- [10] A.D. Wiersum, E. Soubeyrand-Lenoir, Q. Yang, B. Moulin, V. Guillermin, M.B. Yahia, S. Bourrelly, A. Vimont, S. Miller, C. Vagner, M. Daturi, G. Clet, C. Serre, G. Maurin, P.L. Llewellyn, An evaluation of UiO-66 for gas-based applications, *Chem. Asian. J.*, 6 (2011) 3270-3280.
- [11] H.R. Abid, H. Tian, H.-M. Ang, M.O. Tade, C.E. Buckley, S. Wang, Nanosize Zr-metal organic framework (UiO-66) for hydrogen and carbon dioxide storage, *Chem. Eng. J.*, 187 (2012) 415-420.
- [12] B. Bozbiyik, T. Duerinck, J. Lannoeye, D.E. De Vos, G.V. Baron, J.F.M. Denayer, Adsorption and separation of n-hexane and cyclohexane on the UiO-66 metal-organic framework, *Micropor. Mesopor. Mat.*, 183 (2014) 143-149.
- [13] X. Zhu, J. Gu, Y. Wang, B. Li, Y. Li, W. Zhao, J. Shi, Inherent anchorages in UiO-66 nanoparticles for efficient capture of alendronate and its mediated release, *Chem. Commun.*, 50 (2014) 8779-8782.
- [14] Z. Lu, M. Wu, S. Wu, S. Yang, Y. Li, X. Liu, L. Zheng, Q. Cao, Z. Ding, Modulating the optical properties of the AIE fluorophore confined within UiO-66's nanochannels for chemical sensing, *Nanoscale*, 8 (2016) 17489-17495.
- [15] M.N. Timofeeva, V.N. Panchenko, J.W. Jun, Z. Hasan, M.M. Matrosova, S.H. Jung, Effects of linker substitution on catalytic properties of porous zirconium terephthalate UiO-66 in acetalization of benzaldehyde with methanol, *Appl. Catal. A Gen.*, 471 (2014) 91-97
- [16] S.-N. Kim, Y.-R. Lee, S.-H. Hong, M.-S. Jang, W.-S. Ahn, Pilot-scale synthesis of a zirconium-benzenedicarboxylate UiO-66 for CO₂ adsorption and catalysis, *Catal. Today.*, 245

(2015) 54-60.

[17] S. Gökpınar, T. Diment, C. Janiak, Environmentally benign dry-gel conversions of Zr-based UiO metal-organic frameworks with high yield and the possibility of solvent re-use, *Dalton Trans.*, 46 (2017) 9895-9900.

[18] C. Zou, S. Vagin, A. Kronast, B. Rieger, Template mediated and solvent-free route to a variety of UiO-66 metal-organic frameworks, *RSC Adv.*, 6 (2016) 102968-102971.

[19] B. Seoane, J.M. Zamaro, C. Téllez, J. Coronas, Sonocrystallization of zeolitic imidazolate frameworks (ZIF-7, ZIF-8, ZIF-11 and ZIF-20), *CrystEngComm*, 14 (2012) 3103-3107.

[20] Y. Li, Y. Liu, W. Gao, L. Zhang, W. Liu, J. Lu, Z. Wang, Y.-J. Deng, Microwave-assisted synthesis of UiO-66 and its adsorption performance towards dyes, *CrystEngComm*, 16 (2014) 7037-7042.

[21] M. Faustini, J. Kim, G.Y. Jeong, J.Y. Kim, H.R. Moon, W.S. Ahn, D.P. Kim, Microfluidic approach toward continuous and ultrafast synthesis of metal-organic framework crystals and hetero structures in confined microdroplets, *J. Am. Chem. Soc.*, 135 (2013) 14619-14626.

[22] Y. Bai, Y. Dou, L.H. Xie, W. Rutledge, J.R. Li, H.C. Zhou, Zr-based metal-organic frameworks: design, synthesis, structure, and applications, *Chem. Soc. Rev.*, 45 (2016) 2327-2367.

[23] F. Ragon, P. Horcajada, H. Chevreau, Y.K. Hwang, U.H. Lee, S.R. Miller, T. Devic, J.S. Chang, C. Serre, In situ energy-dispersive X-ray diffraction for the synthesis optimization and scale-up of the porous zirconium terephthalate UiO-66, *Inorg. Chem.*, 53 (2014) 2491-2500.

[24] A. Schaate, P. Roy, A. Godt, J. Lippke, F. Waltz, M. Wiebcke, P. Behrens, Modulated synthesis of Zr-based metal-organic frameworks: From nano to single crystals, *Chem. Eur. J.*, 17 (2011) 6643-6651.

[25] M.J. Katz, Z.J. Brown, Y.J. Colón, P.W. Siu, K.A. Scheidt, R.Q. Snurr, J.T. Hupp, O.K. Farha, A facile synthesis of UiO-66, UiO-67 and their derivatives, *Chem. Commun.*, 49 (2013) 9449-9451.

[26] F. Vermoortele, B. Bueken, G. Le Bars, B. Van de Voorde, M. Vandichel, K. Houthoofd, A. Vimont, M. Daturi, M. Waroquier, V. Van Speybroeck, C. Kirschhock, D.E. De Vos, Synthesis modulation as a tool to increase the catalytic activity of metal-organic frameworks: the unique case of UiO-66(Zr), *J. Am. Chem. Soc.*, 135 (2013) 11465-11468.

[27] J. Ren, H.W. Langmi, B.C. North, M. Mathe, D. Bessarabov, Modulated synthesis of zirconium-metal organic framework (Zr-MOF) for hydrogen storage applications, *Int. J. Hydrogen Energ.*, 39 (2014) 890-895.

[28] Y. Han, M. Liu, K. Li, Y. Zuo, Y. Wei, S. Xu, G. Zhang, C. Song, Z. Zhang, X. Guo, Facile synthesis of morphology and size-controlled zirconium metal-organic framework UiO-66: the role of hydrofluoric acid in crystallization, *CrystEngComm*, 17 (2015) 6434-6440.

[29] H.R. Abid, G.H. Pham, H.M. Ang, M.O. Tade, S. Wang, Adsorption of CH₄ and CO₂ on Zr-metal organic frameworks, *J. Colloid. Interf. Sci.*, 366 (2012) 120-124.

[30] Hu, I. Castano, S. Wang, Y. Wang, Y. Peng, Y. Qian, C. Chi, X. Wang, D. Zhao, Modulator effects on the water-based synthesis of Zr/Hf metal-organic frameworks: quantitative relationship studies between modulator, synthetic condition, and performance, *Cryst. Growth Des.*, 16 (2016) 2295-2301.

[31] Q. Zhao, W. Yuan, J. Liang, J. Li, Synthesis and Hydrogen storage studies of metal-organic framework UiO-66, *Int. J. Hydrogen. Energ.*, 38 (2013) 13104-13109.

- [32] Z. Hu, Y. Peng, Z. Kang, Y. Qian, D. Zhao, A modulated hydrothermal (MHT) approach for the facile synthesis of UiO-66-type MOFs, *Inorg. Chem.*, 54 (2015) 4862-4868.
- [33] C.A. Redlich, W.S. Beckett, J. Sparer, K.W. Barwick, C.A. Riely, H. Miller, S.L. Sigal, S.L. Shalat, M.R. Cullen, Liver disease associated with occupational exposure to the solvent dimethylformamide, *Ann. Intern. Med.*, 108 (1988) 680-686.
- [34] X. Dong, K. Huang, S. Liu, R. Ren, W. Jin, Y.S. Lin, Synthesis of zeolitic imidazolate framework-78 molecular-sieve membrane: defect formation and elimination, *J. Mater. Chem.*, 22 (2012) 19222.
- [35] M. Kandiah, M.H. Nilsen, S. Usseglio, S. Jakobsen, U. Olsbye, M. Tilset, C. Larabi, E.A. Quadrelli, F. Bonino, K.P. Lillerud, Synthesis and stability of tagged UiO-66 Zr-MOFs, *Chem. Mater.*, 22 (2010) 6632-6640.
- [36] M. Taddei, P.V. Dau, S.M. Cohen, M. Ranocchiari, J.A. van Bokhoven, F. Costantino, S. Sabatini, R. Vivani, Efficient microwave assisted synthesis of metal-organic framework UiO-66: optimization and scale up, *Dalton Trans.*, 44 (2015) 14019-14026.
- [37] J. Ge, L. Liu, Y. Shen, Facile synthesis of amine-functionalized UiO-66 by microwave method and application for methylene blue adsorption, *J. Porous Mater.*, 24 (2016) 647-655.
- [38] H. Furukawa, F. Gandara, Y.B. Zhang, J. Jiang, W.L. Queen, M.R. Hudson, O.M. Yaghi, Water adsorption in porous metal-organic frameworks and related materials, *J. Am. Chem. Soc.*, 136 (2014) 4369-4381.
- [39] W. Liang, H. Chevreau, F. Ragon, P.D. Southon, V.K. Peterson, D.M. D'Alessandro, Tuning pore size in a zirconium-tricarboxylate metal-organic framework, *CrystEngComm*, 16 (2014) 6530-6533.
- [40] B. Mortada, T.A. Matar, A. Sakaya, H. Atallah, Z. Kara Ali, P. Karam, M. Hmadeh, Postmetalated Zirconium metal organic frameworks as a highly Potent bactericide, *Inorg. Chem.*, 56 (2017) 4740-4745.
- [41] A. W. Thornton, R. Babarao, A. Jain, F. Trouseletc, F.-X. Coudert, Defects in Metal-Organic Frameworks: A compromise between adsorption and stability?, *Dalton Trans.*, 45 (2016) 4352-4359.
- [42] F. Vermoortele, R. Ameloot, L. Alaerts, R. Matthessen, B. Carlier, E.V.R. Fernandez, J. Gascon, F. Kapteijn, D.E. De Vos, Tuning the catalytic performance of metal-organic frameworks in fine chemistry by active site engineering, *J. Mater. Chem.*, 22 (2012) 10313-10321.
- [43] T. Lescouet, E. Kockrick, G. Bergeret, M. Pera-Titus, D. Farrusseng, Engineering MIL-53(Al) flexibility by controlling amino tags, *Dalton Trans.*, 40 (2011) 11359-11361.
- [44] J. Juan-Alcañiz, J. Gascon, F. Kapteijn, Metal-organic frameworks as scaffolds for the encapsulation of active species: state of the art and future perspectives, *J. Mater. Chem.*, 22 (2012) 10102-10118.
- [45] H.L. Jiang, T. Akita, T. Ishida, M. Haruta, Q. Xu, Synergistic catalysis of Au@Ag core-shell nanoparticles stabilized on metal-organic framework, *J. Am. Chem. Soc.*, 133 (2011) 1304-1306.
- [46] M. Sabo, A. Henschel, H. Fröde, E. Klemm, S. Kaskel, Solution infiltration of palladium into MOF-5: synthesis, physisorption and catalytic properties, *J. Mater. Chem.*, 17 (2007) 3827-3832.
- [47] M. Müller, S. Turner, O.I. Lebedev, Y. Wang, G. van Tendeloo, R.A. Fischer, Au@MOF-5 and Au/MOx@MOF-5 (M = Zn, Ti; x = 1, 2): preparation and microstructural characterisation,

Eur. J. Inorg. Chem., (2011) 1876-1887.

[48] J-K. Sun, Q. Xu, Functional materials derived from open framework templates/precursors: synthesis and applications, *Energy Environ. Sci.*, 7 (2014) 2071-2100.

[49] Y. Song, X. Li, L. Sun, L. Wang, Metal/metal oxide nanostructures derived from metal-organic frameworks, *RSC Adv.*, 5 (2015) 7267-7279.

[50] X. Yan, N. Lu, B. Fan, J. Bao, D. Pan, M. Wang, R. Li, Synthesis of mesoporous and tetragonal zirconia with inherited morphology from metal-organic frameworks, *CrystEngComm*, 17 (2015) 6426-6433.

[51] P. Falcaro, R. Ricco, A. Yazdi, I. Imaz, S. Furukawa, D. Maspoch, R. Ameloot, J. D. Evans, C. J. Doonan, Application of metal and metal oxide nanoparticles@MOFs, *Coordin. Chem. Rev.*, 307 (2016) 237-254.

[52] P. Li, Y. Shen, D. Wang, Y. Chen, Y. Zhao, Selective Adsorption-Based Separation of Flue Gas and Natural Gas in Zirconium Metal-Organic Frameworks Nanocrystals, *Molecules*, 24 (2019) 1822-1834 .

[53] K. Sumida, D. L. Rogow, J. A. Mason, T. M. McDonald, E. D. Bloch, Z. R. Herm, T-H. Bae, J. R. Long, Carbon Dioxide Capture in Metal-Organic Frameworks, *Chem. Rev.*, 112 (2012) 724-781.

[54] A.J. Howarth, Y. Liu, P. Li, Z. Li, T.C. Wang, J. T. Hupp, O. K. Farha, Chemical, thermal and mechanical stabilities of metal-organic frameworks, *Nat. Rev. Mater.*, 1 (2016) 1-15.

[55] J. Gascon, A. Corma, F. Kapteijn, F.X. Llabre i Xamena, Metal Organic Framework Catalysis : Quo vadis?, *ACS Catal.*, 4 (2014) 361-78.

[56] M.S. El-Shall, V. Abdelsayed, A.E.R.S. Khder, H.M.A. Hassan, H.M. El-Kaderi, T.E. Reich, Metallic and bimetallic nanocatalysts incorporated into highly porous coordination polymer MIL-101, *J. Mater. Chem.*, 19 (2009) 7625-7631.

[57] A. Dhakshinamoorthy, A. Santiago-Portillo, A. M. Asiri y H. Garcia, Engineering UiO-66 Metal Organic Framework for Heterogeneous Catalysis, *ChemCatChem*, 11 (2019) 899-923.

[58] H-H. Mautschke, F. Drache, I. Senkovska, S. Kaskelb and F. X. Llabrés i Xamena, Catalytic properties of pristine and defect-engineered Zr-MOF-808 Metal Organic Frameworks, *Catal. Sci. Technol.*, 8 (2018) 3610-3616.

[59] J.M. Zamaro, N.C. Pérez, E.E. Miró, C. Casado, B. Seoane, C. Téllez, J. Coronas, HKUST-1 MOF: A matrix to synthesize CuO and CuO-CeO₂ nanoparticle catalysts for CO oxidation, *Chem. Eng. J.*, 195-196 (2012) 180-187.

[60] S. Royer and D. Duprez, Catalytic Oxidation of Carbon Monoxide over Transition Metal Oxides, *ChemCatChem*, 3 (2011) 24-65.

[61] N. Bion, F. Epron, M. Moreno, F. Mariño, D. Duprez, Preferential oxidation of carbon monoxide in the presence of hydrogen (PROX) over noble metals and transition metal oxides: Advantages and drawbacks, *Top. Catal.*, 51 (2008) 76-88,.

[62] R. Morris Bullock, Reaction: Earth-Abundant Metal Catalysts for Energy Conversions, *Chem*, 2 (2017) 444-446.

[63] J.R. Ludwig, C.S. Schindler, Catalyst: Sustainable Catalysis, *Chem*, 2 (2017) 313-316.

[64] Q. Liang, Z. Zhao, J. Liu, Y.C. Wei, G.Y. Jiang, A.J. Duan, Pd nanoparticles deposited on metal-organic framework of MIL-53(Al): an active catalyst for CO oxidation, *Acta Phys-Chim Sin.*, 30 (2014) 129-134.

- [65] X. Qian, Z. Zhong, B. Yadian, J. Wu, K. Zhou, J.S.-k. Teo, L. Chen, Y. Long, Y. Huang, Loading MIL-53(Al) with Ag nanoparticles: synthesis, structural stability and catalytic properties, *Int. J. Hydrogen Energ.*, 39 (2014) 14496-14502.
- [66] Z.-D. Tan, H.-Y. Tan, X.-Y. Shi, J. Zhuan, Y.-F. Yan, Z. Yin, Metal-organic framework MIL-53(Al)-supported copper catalyst for CO catalytic oxidation reaction, *Inorg. Chem. Commun.*, 61 (2015) 128-131.
- [67] S. Bhattacharjee, C. Chen, W.S. Ahn, Chromium terephthalate metal-organic framework MIL-101: synthesis, functionalization, and applications for adsorption and catalysis, *RSC Adv.*, 4 (2014) 52500-52525.
- [68] A. Aijaz, A. Karkamkar, Y.J. Choi, N. Tsumori, E. Ronnebro, T. Autrey, H. Shioyama, Q. Xu, Immobilizing highly catalytically active Pt nanoparticles inside the pores of metal-organic framework: a double solvents approach, *J. Am. Chem. Soc.*, 134 (2012) 13926-13929.
- [69] W. Kleist, M. Maciejewski, A. Baiker, MOF-5 based mixed-linker metal-organic frameworks: synthesis, thermal stability and catalytic application, *Thermochim Acta*, 499 (2010) 71-78.
- [70] G.-l. Zhuang, J.-q. Bai, X. Zhou, Y.-f. Gao, H.-l. Huang, H.-q. Cui, X. Zhong, C.-L. Zhong, J.-g. Wang, The effect of n-containing supports on catalytic CO oxidation activity over highly dispersed Pt/UiO-67, *Eur. J. Inorg. Chem.*, (2017) 172-178.
- [71] Y. Liu, T. Liu, L. Tian, L. Zhang, L. Yao, T. Tan, J. Xu, X. Han, D. Liu, C. Wang, Cu₂O-directed in situ growth of Au nanoparticles inside HKUST-1 nanocages, *Nanoscale*, 8 (2016) 19075-19085.
- [72] H.-L. Jiang, B. Liu, T. Akita, M. Haruta, H. Sakurai, Q. Xu, Au@ZIF-8: CO oxidation over Gold nanoparticles deposited to metal-organic framework, *J. Am. Chem. Soc.*, 131 (2009) 11302-11303.
- [73] G. Lu, S. Li, Z. Guo, O.K. Farha, B.G. Hauser, X. Qi, Y. Wang, X. Wang, S. Han, X. Liu, J.S. DuChene, H. Zhang, Q. Zhang, X. Chen, J. Ma, S.C. Loo, W.D. Wei, Y. Yang, J.T. Hupp, F. Huo, Imparting functionality to a metal-organic framework material by controlled nanoparticle encapsulation, *Nat. Chem.*, 4 (2012) 310-316.
- [74] A. Doménech, H. García, M.T. Doménech-Carbó, F. Llabrés-i-Xamena, Electrochemistry nanometric patterning of MOF particles: anisotropic metal electrodeposition in Cu/MOF, *Electrochem. Commun.*, 8 (2006) 1830-1834.
- [75] A. Fortuny, J. Font, A. Fabregat, Wet air oxidation of phenol using active carbon as catalyst, *Appl. Catal. B-Environ.*, 19 (1998) 165-173.
- [76] Y. Deng, R. Zhao. Advanced Oxidation Processes (AOPs) in Wastewater Treatment, *Curr. Pollution Rep.*, 1 (2015) 167-176.
- [77] L. F. Liotta, M. Gruttadauria, G. Di Carlo, G. Perrini, V. Librando, Heterogeneous catalytic degradation of phenolic substrates: Catalysts activity, *J. Hazard. Mater.*, 162 (2009) 588-606.
- [78] H. Li, X. Yu, H. Zheng, Y. Li, X. Wang, M. Huo, Catalytic wet peroxide oxidation of phenol by [C₁₆H₃₃(CH₃)₃N]₄H₂SiV₂W₁₀O₄₀ catalyst, *RSC Adv.*, 4 (2014) 7266-7274.
- [79] C. Moreno-Castilla, M. V. López-Ramón, M. A. Fontecha-Cámara, M. A. Álvarez, L. Mateus, Removal of Phenolic Compounds from Water Using Copper Ferrite Nanosphere Composites as Fenton Catalysts, *Nanomaterials*, 9 (2019) 901-918.
- [80] N. Inchaurredo, J. Cechini, J. Font, P. Haure. Strategies for enhanced CWPO of phenol solutions, *Appl. Catal. B-Environ.*, 111-112 (2012) 641-648.

- [81] K.M. Valkaj, O. Wittine, K. Margeta, T. Granato, A. Katovic, S. Zrn'cevic', Phenol oxidation with hydrogen peroxide using Cu/ZSM5 and Cu/Y5 catalysts, *Pol. J. Chem. Tech.*, 13 (2011) 28-36.
- [82] K. Huang, Y. Xu, L. Wang, D. Wu, Heterogeneous catalytic wet peroxide oxidation of simulated phenol wastewater by copper metal-organic frameworks, *RSC Adv.*, 5 (2015) 32795
- [83] C. Piscopo, A. Polyzoidis, M. Schwarzer, S. Loebbecke, Stability of UiO-66 under acidic treatment: Opportunities and limitations for post-synthetic modifications, *Micropor. Mesopor. Mat.* 208 (2015) 30-35.

*Esta página fue dejada intencionalmente en blanco, aprovéchela
para hacer sus apuntes...*

2 PROCEDIMIENTOS EXPERIMENTALES

La etapa experimental de esta Tesis se divide básicamente en tres partes. En un primer segmento se desarrollan los experimentos relacionados con la optimización de la síntesis de los MOFs. En una segunda parte, una vez obtenidos los materiales, se lleva a cabo la modificación de los cristales mediante la incorporación de NPs y para emplear los MOFs como plantillas para generar catalizadores. El tercer segmento involucra los ensayos test realizados para caracterizar el comportamiento adsorptivo y catalítico de los materiales obtenidos. Cada segmento experimental está ligado a caracterizaciones fisicoquímicas de las muestras, como control de los objetivos.

A continuación, se especifican los dispositivos, precursores, reactivos y solventes, así como las metodologías y condiciones utilizadas para la síntesis de los Zr-MOFs y su funcionalización. Se describen los equipos de evaluación y condiciones de los ensayos catalíticos y adsorptivos. Posteriormente, se presentan las técnicas de caracterización utilizadas, mencionando brevemente sus principios de operación e indicando aspectos particulares del análisis respecto a las muestras estudiadas.

2.1 Dispositivos para síntesis

A continuación se presentan en orden alfabético, los dispositivos experimentales que se emplearon en esta Tesis para realizar las síntesis de los MOFs, describiendo las principales características de dichos instrumentos.

Autoclave: consiste básicamente en un cilindro, con tapa a rosca y fondo móvil, de acero inoxidable y de espesor de pared lo suficientemente grueso para soportar altas presiones (Figura 1). Dentro de éste, se coloca un recipiente cilíndrico concéntrico que ajusta perfectamente en el interior del cuerpo de acero. Este recipiente con tapa, de teflón, y es donde se colocan los materiales para realizar las síntesis solvotérmicas.



Figura 1. Autoclave utilizada en la síntesis de MOFs por calentamiento en estufa.

Baño ultrasónico: se utilizó para la preparación de las mezclas de síntesis de MOF antes de llevarlas a tratamientos térmicos y en la disolución de sales precursoras de los metales empleados en la funcionalización. Este equipo genera una cavitación en el medio líquido, y en un simple resumen de la cavitación [1]: las ondas ultrasónicas del fondo del baño penetran en el líquido creando burbujas microscópicas que colapsan liberando gran cantidad de energía que llega a los componentes químicos a disolver, rompe sus interacciones interpartículas, permite la reducción del tamaño de esta, y mejora su distribución en el medio; lo que conlleva a homogenizar la mezcla. Se empleó un equipo de limpieza ultrasónica con calentamiento térmico marca TESTLAB modelo tb04tdcd (potencia de 160 W, frecuencia de 40 KHz, potencia calefactora de 100 W).

Centrifuga de laboratorio: para separar los sólidos dispersos en las mezclas de síntesis de MOFs después del tratamiento solvotérmico y de los medios (solventes) de lavados. Se utilizó el equipo marca HERMLE modelo Z326, con velocidad de centrifugación regulable hasta 18000 min^{-1} y 4 espacios para centrifugar volúmenes máximos de 70 ml.

Estufa: para efectuar las síntesis con un control preciso de temperatura, se utilizó una estufa marca DALVO modelo Sp343-PID, con controlador de temperatura electrónico digital PID (versión 3.0x, precisión de $0,1^\circ\text{C}$). Esta estufa también se utilizó para el secado/evacuación moléculas huésped de los materiales obtenidos.

Horno de síntesis por microondas: En la síntesis asistida por microondas, una mezcla de reactivos en un solvente adecuado se transfiere a un recipiente de teflón, se sella y se coloca en la unidad de microondas, y se calienta durante el tiempo y temperatura establecida. El aprovechamiento de las microondas, donde un campo eléctrico oscilante aplicado se acopla con el momento dipolar permanente de las moléculas en el medio de síntesis, induce rotaciones moleculares que da como resultado un rápido calentamiento de la fase líquida [2]. El equipo de microondas deberá proporcionar salidas de potencia ajustables en función de la temperatura. En esta Tesis, se empleó el equipo marca Milestone modelo flexiWAVE, el cual posee un sistema dual de magnetrones de frecuencia 2450 MHz y potencia de salida $2 \times 950 \text{ W}$ para la emisión microonda. Además, este equipo posee sensores de infrarrojo y fibra óptica para el control de la temperatura, agitador magnético automático y carrusel de rotación de alta presión con 16 posiciones, que proporcionan instalaciones para ejecutar múltiples reacciones sintéticas en paralelo (Figura 2). Los recipientes con el que opera el equipo son de teflón modificado (TFM), permitiéndole usar solventes de bajo punto de ebullición, soportar temperatura y presión máximas de 300°C y 100 bar (1500 psi) con un volumen de hasta 100 ml.

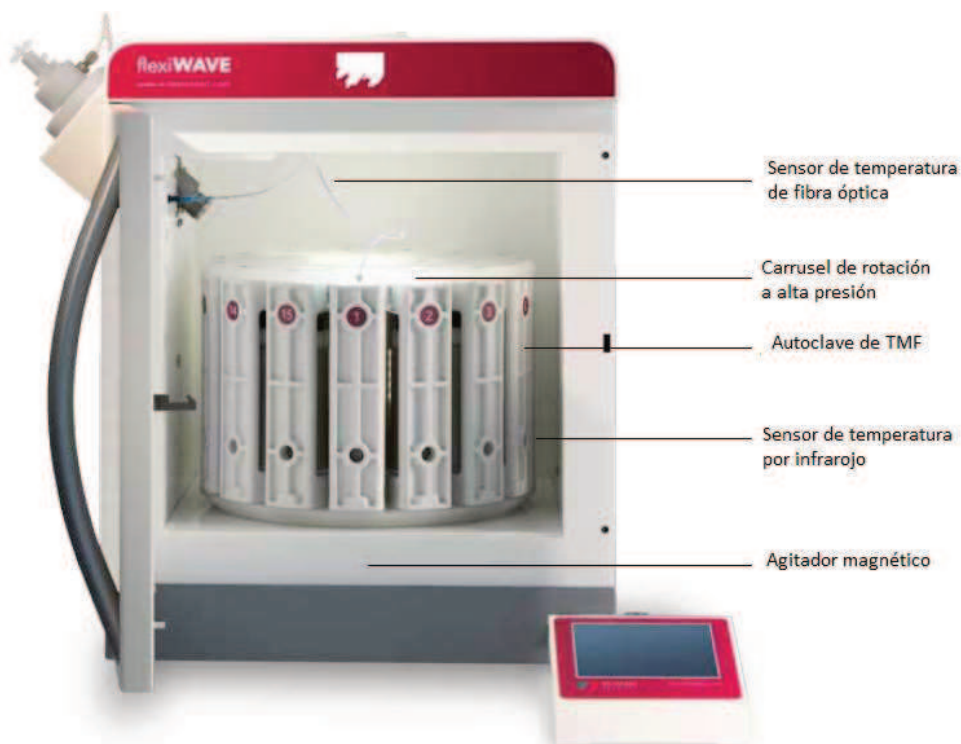


Figura 2. Equipo para síntesis de MOFs asistido por microondas.

Plancha de agitación magnética: este artefacto se utilizó tanto para la preparación de las mezclas de síntesis del MOFs, como en la disolución de sales precursoras de los metales empleados en la funcionalización. Todo proceso químico implica que los compuestos que tienen que reaccionar deben ponerse en contacto, lo cual se realiza normalmente creando un medio homogéneo en fase líquida mediante una buena disolución de los reactivos y el mantenimiento de la homogeneidad por agitación de la solución resultante. Para esto, se dispone dentro del recipiente de mezclado una varilla imantada (buzo magnético) recubierta de teflón, de diferentes medidas y formas con el fin de adaptarse a todas las necesidades de agitación, tipo y medida del recipiente de agitación, diferentes viscosidades de las soluciones, etc. [3]. Se utilizó un agitador magnético marca IKA modelo RCT basic S000, motor con rango de velocidad de 50-1500 rpm, y también cuenta con una resistencia para el calentamiento térmico de la solución que se desea homogenizar (potencia calefactora de 600 W con controlador) al que se le pueda adaptar una termocupla para medir y ajustar la temperatura al valor deseado.

2.2 Reactivos, precursores y solventes

Como precursores, reactivos, aditivos, y solventes en la síntesis de Zr-MOFs se utilizaron: ácido bencenodicarboxílico (BDC, Aldrich, pureza de 98,0%), bencenotricarboxílico (BTC, Aldrich, pureza de 95%), Tetracloruro de circonio ($ZrCl_4$, Aldrich, pureza de 98,0%), acetato de sodio (Cicarelli), N,N-Dimetilformamida (DMF, Aldrich pureza de 99,0%), ácido acético glacial (Anedra R.A), acetona (Cicarelli, 99.0-99,5% de pureza), etanol (Cicarelli pro-análisis, pureza 99,5%), y agua desionizada obtenida con el purificador de agua marca APEMA (cuenta con un filtro de nylon, un filtro de Carbono activado, una osmosis inversa y una resina de intercambio).

Los precursores de metales para la funcionalización de MOFs: $Cu(NO_3)_2 \cdot 3H_2O$ (Aldrich, pureza 98,0-103% (RT)), $Ni(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ (Alfa Aesar, pureza 98,0%), $Co(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ (Alfa Aesar, pureza 98,5%) y $Fe(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$ (Aldrich, pureza 99,99 \geq %). El agua utilizada fue la misma que en la preparación de los MOFs.

Los gases utilizados para los análisis TGA fueron nitrógeno extra puro grado 4.8 (99,998 %, impurezas: $O_2 < 5$ ppm; $H_2O < 3$ ppm, $CO < 1$ ppm, $CO_2 < 1$ ppm) y aire sintético (O_2 19,5% a 23,0% balanceado en N_2 , impurezas: $H_2O < 5$ ppm/V).

Mientras que para los tratamientos térmicos de los catalizadores fueron: Helio extra puro grado 4.8 (99,998 %, impurezas: $O_2 < 5$ ppm y $H_2O < 3$ ppm), y aire extra puro (O_2 19,5% a 23,5% balanceado en N_2 , impurezas: $H_2O < 3$ ppm/V y $CO_2 < 10$ ppm/V).

En los test aplicativos descritos en el ítem 2.6, se emplearon:

- Adsorción de CO_2 . Para la isoterma estática, Dióxido de carbono Coleman grado 4.0 (99,990%, impurezas: $O_2 < 5$ μ mol/mol; $N_2 < 12$ μ mol/mol, humedad < 12 μ mol/mol, hidroc. totales $< 0,5$ μ mol/mol). Mientras que para las pruebas dinámicas, se emplearon Dióxido de carbono al 50% balanceado en Ar (composición real 50,97 % Bce), y Nitrógeno extra puro grado 4.8 (99,998% impurezas: $O_2 < 5$ ppm; $H_2O < 3$ ppm, $CO < 1$ ppm, $CO_2 < 1$ ppm).

- Reacción de oxidación de CO. Helio extra puro grado 4.8 (99,998 %, impurezas: O₂ < 5 ppm y H₂O < 3 ppm), y aire extra puro (O₂ 19,5% a 23,5% balanceado en N₂, impurezas: H₂O < 3 ppm/V y CO₂ < 10 ppm/V), Monóxido de carbono al 5% en He (composición real 5,67 % Bce), Hidrógeno ultra puro grado 5.0 (99,999 %, impurezas: H₂O < 3 ppm/V, O₂ < 1 ppm/V, THC < 1 ppm/V, N₂ < 4 ppm/V y CO+CO₂ < 1 ppm/V).
- Degradación de fenol mediante la oxidación catalítica húmeda con peróxido (CWPO): Se usaron cristales de Fenol (Cicarelli, 99,0%), peróxido de hidrogeno (Cicarelli, 100 Vol.) y agua desionizada.

2.3 Metodología para la síntesis de Zr-MOFs

Se emplearon dos técnicas para la obtención de los Zr-MOFs:

Método solvotérmico: Es una de las técnicas más utilizada para la formación de MOFs, donde la mezcla de reacción se calienta en una autoclave sellada que puede estar hecha de vidrio, teflón o acero. La solubilidad de los precursores y productos aumenta a altas temperaturas, lo que conduce preferentemente a la cristalización frente a una rápida precipitación de material amorfo (Figura 3). La elección del solvente, el control sobre la proporción y la concentración de los precursores, la presión, el tiempo y la temperatura de síntesis; pueden determinar y desarrollar la estructura del MOF, así como afectar sus propiedades fisicoquímicas finales [4].

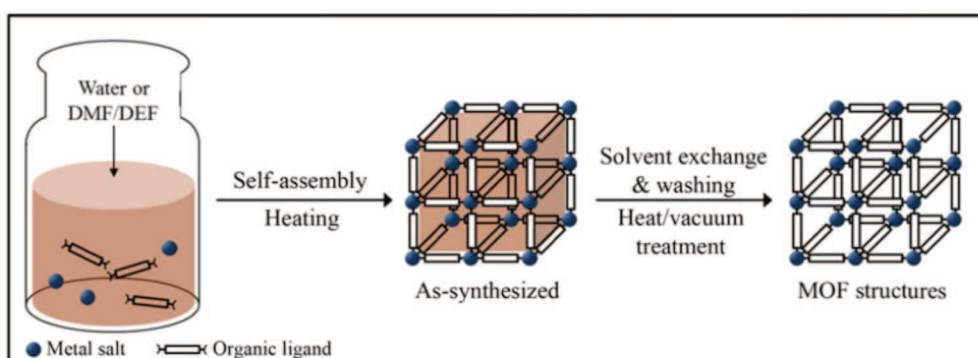


Figura 3. Esquema del método solvotérmico en la síntesis de MOFs. Adaptado de la referencia [5].

Síntesis asistida por microondas: El uso de radiación con microondas para la producción de MOFs puede ser considerada una mejora del método solvotérmico. En comparación con esta ruta clásica, proporciona las ventajas de un calentamiento rápido dentro de la mezcla de reacción. El supercalentamiento local suministra una gran cantidad de puntos calientes que pueden servir como semillas de nucleación para el crecimiento de cristales (Figura 4). Esto permite tiempos de reacción cortos respecto a otras técnicas y la obtención de estrechas distribuciones de tamaño de partícula [4].

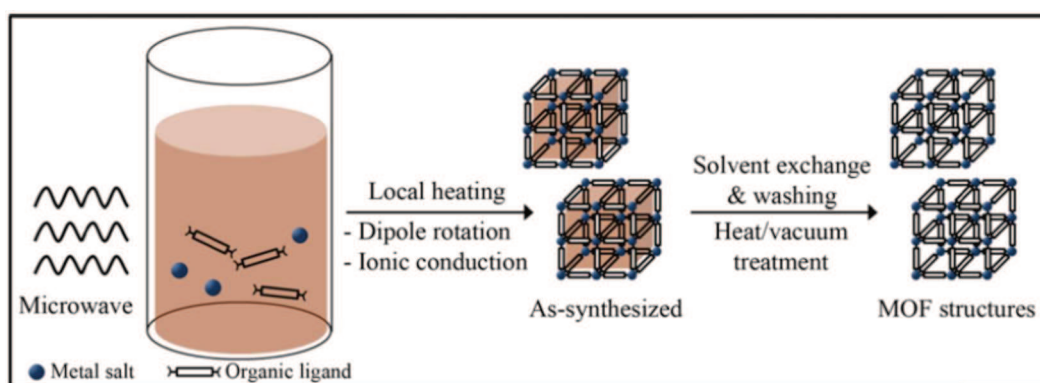


Figura 4. Esquema del método de síntesis de MOFs vía microondas. Adaptado de la referencia [5].

2.3.1 Ruta para la síntesis de UiO-66 con calentamiento convencional

Esta ruta de síntesis se divide básicamente en 3 etapas: mezclado, tratamiento solvotérmico, y recuperación/activación de sólidos. Se utilizaron tres protocolos diferentes de mezcla de reactivos (antes del tratamiento solvotérmico), como se indica en el esquema de la Figura 5.

Protocolo 1: se disolvieron cantidades equimolares de los reactivos en forma separada e iguales proporciones de DMF, de acuerdo a la relación molar BDC:ZrCl₄:solvente deseada. Ambas soluciones se agitaron por 30 min (300 rpm) y sin interrumpir la agitación, se agregó la solución de ZrCl₄ a la de BDC. También, en algunas experiencias, se reemplazó parcialmente el DMF por cantidades crecientes de etanol, agua y acetona.

Protocolo 2: se colocaron los dos sólidos en un mismo recipiente con 3 mL de solvente y la mezcla se homogenizó con ultrasonido por 20 min, tras lo cual se añadió el resto de solvente, para completar la relación molar deseada, continuando con 5 min de ultrasonido adicional.

Protocolo 3: esta metodología de mezclado fue básicamente similar al protocolo 2, pero se empleó agitación magnética en lugar de sonicación.

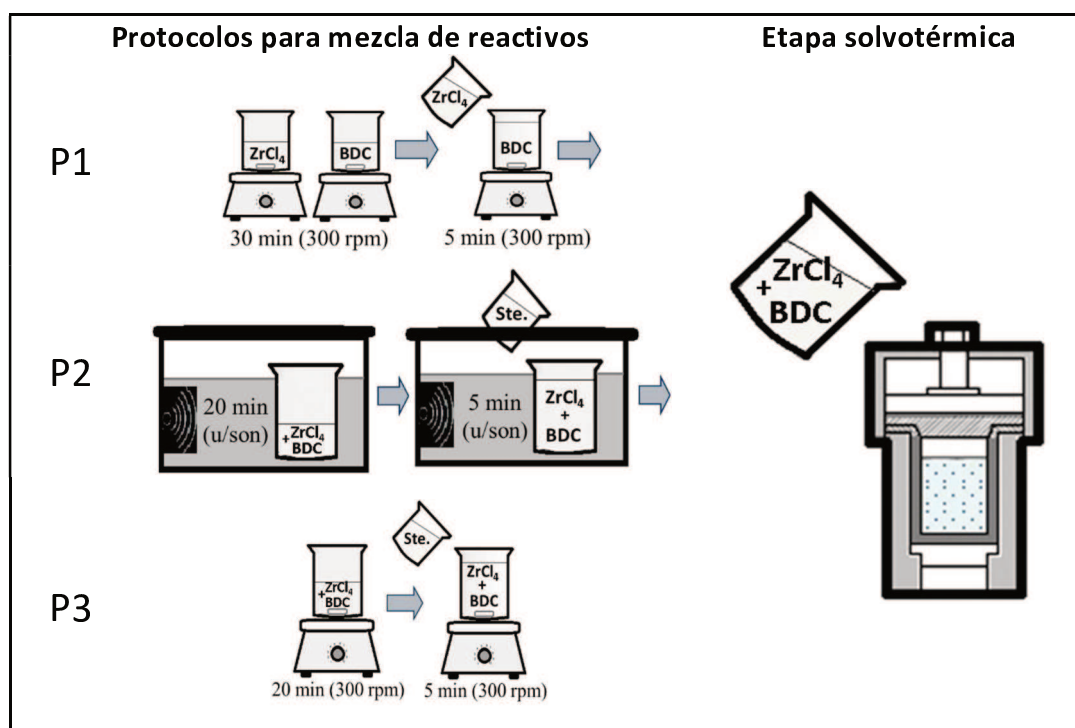


Figura 5. Esquema de los tres protocolos empleados para la mezcla de reactivos antes del tratamiento solvotérmico.

Las proporciones molares BDC: $ZrCl_4$:solvente probadas fueron 1:1:2433, 1:1:1622, 1:1:750 o 1:1:375, que se indicaron como R1, R2, R3 y R4, respectivamente. Después de obtener la mezcla homogénea, se colocó bajo tratamientos solvotérmicos entre 40 a 160 °C durante diferentes tiempos (6-72 h). Al final de los tratamientos, los sólidos se recuperaron por centrifugación (10000 rpm, 10 min), se lavaron dos veces con etanol y finalmente se secaron a 80 °C durante la noche. Al final, las muestras fueron molidas suavemente en un mortero de Ágata y almacenadas en un lugar seco.

Las muestras se denominaron indicando el número de protocolo (1, 2 o 3), el solvente usado (D: DMF, A: acetona, E: etanol, W: agua), seguido del porcentaje volumétrico de solvente, el tiempo de síntesis entre paréntesis, la temperatura de síntesis y la relación molar del disolvente (R). Por ejemplo, 2-A93(72)T80-R2 denota una muestra sintetizada por el protocolo 2 con 93% v/v de acetona a 80 °C durante 72 h, con una relación molar BDC: ZrCl₄: disolvente de 1:1:1622 (R2).

2.3.2 Ruta para la síntesis de UiO-66 vía microondas

El método de preparación de la mezcla, proporciones molares de reactivos y volumen de la solución de síntesis, se basaron sobre la ruta con calentamiento convencional en acetona que mostró mejor resultado. En resumen, una vez se obtiene la mezcla de reactivos de síntesis, esta se puso en autoclave y se calentó en el equipo de microondas. Finalizado el tratamiento asistido por microondas, se recuperaron los sólidos por centrifugación (10000 rpm, 10 min), se lavaron dos veces con etanol y finalmente se secaron en estufa a 80 °C toda la noche. Después, las muestras fueron molidas suavemente en un mortero de Ágata y almacenadas en un lugar seco hasta su caracterización o posterior uso.

Bajo este método de síntesis, se efectuaron variaciones en los tiempos de irradiación (2, 4 y 6 h), temperatura (50, 80 y 120 °C) y régimen de agitación del sistema durante el tratamiento (estático o dinámico). Finalmente, tras optimizar estos parámetros, se escaló la cantidad de material sintetizado variando el volumen de mezcla de 40 a 70 ml. Las muestras obtenidas se denominaron indicando el método de calentamiento sea convencional (C) o asistida por microondas (MO), separados por un guion el régimen de agitación sea estático (E) o dinámico (D), tiempo entre paréntesis, temperatura (T), y finalmente el volumen (V) de síntesis; por ejemplo, MO-E(2)T80-V40 hace referencia a muestra obtenida por microondas en régimen estático, a 80 °C durante 2 h y volumen de mezcla de 40 ml.

2.3.3 Ruta para la síntesis del MOF-808

Se siguió un protocolo similar al propuesto por Reinsch y col [6]. A una mezcla seca con 280 mg de BTC y 932,2 mg de $ZrCl_4$, se le añadió 10 ml de agua y enseguida 10 ml de Acético glacial, homogenizándola a 500 rpm por 20 min con la plancha de agitación magnética a 70°C. Esta mezcla de síntesis con relación molar BTC: $ZrCl_4$:ac.acético:agua 0,333:1:44:138, fue puesta en el recipiente de teflón y calentada a 95 °C por microondas durante 5 h bajo agitación. Luego del tratamiento, la solución se puso en un tubo de centrifuga y se le adicionó 20 ml de H_2O con la que se lavó el recipiente del microondas. Se efectuó la centrifugación (12000 rpm, 20 min) y se recuperaron los sólidos. Estos, primero se lavaron con acetato de sodio (15 ml), luego con agua (15 ml), y finalmente con etanol (15 ml). Por último, los sólidos se secaron en estufa a 80 °C toda la noche, molidos suavemente en un mortero de ágata y almacenado en un lugar seco hasta su caracterización o posterior uso.

También, para la obtención de un MOF-808 de referencia por el método solvotérmico con calentamiento convencional en DMF, se siguió el protocolo sugerido por Liang y col. [7] con una leve modificación. A una mezcla seca con 95 mg de BTC y 313,4 mg de $ZrCl_4$, se le añadió 7,6 ml de ácido acético glacial y enseguida 13,4 ml de DMF, homogenizándola a 500 rpm por 20 min en la plancha de agitación magnética a 70°C. Esta mezcla de síntesis con relación molar BTC: $ZrCl_4$:ac.acético:DMF = 0,336:1:99:129, respectivamente, fue llevada a tratamiento solvotérmico a 135 °C por 24 h. Luego, la solución se puso en un tubo de centrifuga y se le adicionó 2 ml de etanol con la que se lavó el recipiente de teflón. Se efectuó la centrifugación (12000 rpm, 20 min) y se recuperaron los sólidos. A estos se les efectuaron dos lavados con etanol (25 ml x 5 min), y finalmente se dejó en intercambio con metanol (50 ml x 24 h). Por último, se secaron en estufa a 80 °C toda la noche, molidos suavemente y almacenado en un lugar seco.

2.4 Metodología para la funcionalización de los Zr-MOFs

Para tal fin acudirá a la impregnación, que es una técnica convencional, sencilla y de bajo costo. En general, este método implica llevar la solución precursora de la especie activa al espacio poroso del soporte; con esta técnica, el volumen de solución utilizado es bajo y se espera que todo el precursor se retenga en el soporte después del secado. Este proceso básicamente se realiza en una primera etapa de incorporación en la cual se permite el contacto del soporte con la solución impregnante que contiene el precursor por un determinado tiempo, luego una etapa de secado del soporte para remover el solvente líquido que permanece en el interior de los poros; y por último, de ser necesario se realiza una etapa de activación del material mediante tratamientos térmicos, reducción química u otros tratamientos, según las características de la fase activa que se quiere obtener. Dependiendo del volumen de solución de impregnación, la técnica se puede clasificar en impregnación a humedad incipiente y en impregnación difusional o húmeda [8]. En esta Tesis, para la incorporación de los precursores metálicos en los cristales de los Zr-MOFs, se empleó la primera opción, de impregnación a humedad incipiente, que se detalla en el siguiente ítem.

2.4.1 Impregnación a humedad incipiente

Principio: En materiales porosos, la solución se absorbe por acción capilar en el interior de los poros del soporte. La adición gota a gota del precursor puede facilitar dicha acción capilar. Es ideal para soportes con alta superficie específica y volumen interno [8]. La operación consiste en poner en contacto con el soporte previamente seco, la masa deseada del precursor disuelto en un volumen de solución igual al volumen incipiente (volumen de poro) previamente determinado, de modo que al final de la operación no quede solución en exceso fuera del espacio de los poros [8]. El conocimiento del volumen incipiente da una aproximación de la capacidad de adsorción del soporte sobre la solución a impregnar, y normalmente se realiza midiendo la cantidad de solvente necesaria para saturar una masa determinada del soporte, y que se forme una pasta maleable sin observar un exceso de líquido en el material. Esta determinación se debe hacer en condiciones similares a la posterior impregnación del precursor catalítico considerando principalmente la masa del soporte, su altura del

lecho, configuraciones del recipiente de mezclado, el solvente, entre otros. A continuación se mencionan algunos de los factores, recomendado por la referencia [8], a tener en cuenta al momento de trabajar con este método de impregnación:

- Naturaleza del reactivo precursor. El tipo de interacción elemento activo-soporte puede determinar las etapas de la impregnación necesarias, pero más en la uniformidad de distribución del elemento. La interacción fuerte tienden a conducir catalizadores con constituyentes catalíticos distribuidos sobre toda la superficie disponible. Mientras que la adsorción débil produce una concentración de la especie constante solo en la periferia del catalizador o también puede producir un perfil de concentración que disminuye hacia el interior del soporte. El precursor seleccionado debe facilitar la remoción de compuestos remanentes dejados en su incorporación, su activación y evitar la aparición de especies químicas perjudiciales o que influyan en el funcionamiento del catalizador.
- Solubilidad del precursor en el solvente. Limita la carga a depositar, si el precursor es poco soluble puede ser necesario realizar impregnaciones sucesivas para alcanzar la carga deseada. La solubilidad puede mejorarse aumentando la temperatura o modificando el pH de la solución de impregnación.
- Estabilidad de la solución precursora. Si la solución es inestable, puede precipitar el agente catalítico o cambiar su naturaleza, afectando la elaboración del catalizador. Se debe conocer los factores que afecta la estabilidad del precursor tales como el contacto con el aire, la luz, la temperatura, la humedad e higroscopicidad, entre otros.
- Otras condiciones de Impregnación. Factores como la concentración, temperatura, pH de la solución y el tiempo de impregnación pueden modificar la naturaleza del soporte y la forma en que se dispersa el agente catalítico en el soporte. Por ejemplo, cuando el tiempo de impregnación es pequeño produce catalizadores con constituyentes catalíticos distribuidos uniformemente sobre la superficie externa o también puede producir catalizadores con un perfil de concentración que va disminuyendo hacia su interior; por lo tanto periodos de tiempo más grandes incrementan la concentración superficial local del impregnante adsorbido y genera un catalizador con distribución más uniforme. Por otra parte, la concentración de la solución impregnante simplemente determina el espesor de la capa de agente activo y la concentración local del precursor catalítico en la superficie.

Descripción experimental de la incorporación del precursor sobre los MOFs:

Se tomó 0,2 gr del Zr-MOF evacuado (120 °C, 15h) y se les determinó el volumen incipiente con agua (12 gotas para UiO-66 y 10 gotas para el MOF-808). Con dicho valor, se preparó una solución de impregnación considerando la masa requerida del precursor para la carga metálica deseada. Esta solución se añadió gota por gota al soporte seco, homogenizando con una espátula hasta obtener una pasta de consistencia maleable. Los sólidos impregnados se secaron al ambiente por aprox. 10 h, y después en estufa convencional a 95 °C durante 15 h. Al final, usando un mortero se disgregó el catalizador preparado, obteniendo un polvo muy fino que se almacenó bajo protección de la humedad y la luz hasta su activación. También se prepararon catalizadores bimetálicos mediante impregnaciones sucesivas, siguiendo el anterior protocolo. La carga de fase activa se expresa en relación al elemento metálico (M) como % másico referido a la masa total del catalizador. La nomenclatura empleada para los materiales preparados fue la siguiente: primero el metal incorporado, luego su carga, y finalmente el tipo de MOF usado como soporte, para el caso del UiO-66 obtenido con calentamiento convencional (M) y el sintetizado en microondas (UiO66(mo)), o para el MOF-808 (MOF-808); por ejemplo, Cu10/M para el UiO-66 cargado con 10%P/P de cobre. Las muestras bimetálicas, se nombran igual a las monometálicas refiriendo inicialmente al metal incorporado en la primera etapa. En la Figura 6 se ilustra el procedimiento realizado:

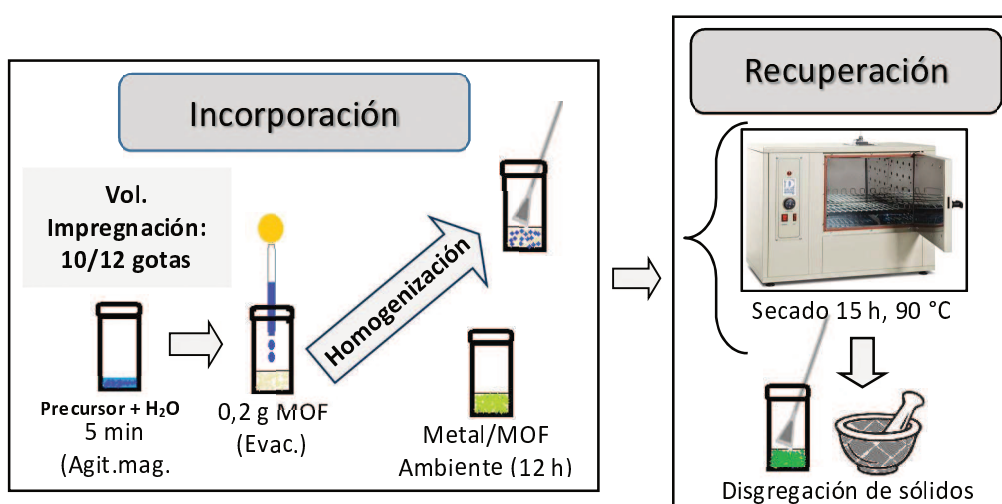


Figura 6. Esquema del proceso de impregnación a humedad incipiente de los Zr-MOFs.

2.4.2 Generación de catalizadores basados en Zr-MOFs

La activación de la especie química incorporada en los soportes luego de la impregnación, permitiría la generación de los catalizadores basados en Zr-MOFs. Dentro de las posibilidades para realizar esta etapa, se escogió el tratamiento térmico. Su objetivo consiste en remover térmicamente bajo una atmósfera controlada, los compuestos del precursor que no son de interés (nitratos, acetatos, sulfatos, H₂O, CO₂, HCl entre otros), dejando solo la especie catalítica. Es importante que el tratamiento térmico establezca la estructura y textura del catalizador, así como su fase activa; con lo cual se debe mantener la temperatura y atmósfera del tratamiento durante un periodo de tiempo establecido. La rampa de calentamiento debe ser baja de manera de no provocar cambios texturales (superficie específica y volumen de poro) o estructurales indeseados (al remover especies del precursor) que desfavorezcan la acción de los agentes activos (sinterización) [8].

Básicamente en esta Tesis se obtuvieron dos clases de catalizadores, uno basado en especies metálicas dispersas en la red metal-orgánica y otro consistió en sólidos basados en óxidos metálicos disperso en circonia a partir del empleo de Zr-MOFs como plantilla. Por lo tanto, para obtener estos catalizadores mediante tratamiento térmico fue fundamental conocer las temperaturas de descomposición del MOF, de los precursores, y dispersos estos en la red del MOF, tanto en atmósfera oxidante como en inerte. Los tratamientos de activación se realizaron en un reactor de lecho fijo continuo con flujo pasante de gas. Una vez cargado con la masa del sólido a tratar, el reactor fue puesto en un horno que suministró la rampa de calentamiento y mantuvo la temperatura adecuada en el lecho durante el tratamiento. Además, se le conectó una línea con el gas de trabajo para generar la atmósfera de tratamiento dentro del reactor; los caudales volumétricos de gases fueron dispensados a través de controladores de flujo mássicos. En la mayoría de los casos, los catalizadores se obtuvieron in-situ, es decir efectuando su activación y seguidamente procediendo a su evaluación catalítica.

2.5 Técnicas de caracterización

A continuación, se discutirá brevemente los métodos de caracterización utilizados en esta Tesis, centrados en la preparación de muestras y el análisis de datos.

2.5.1 Difracción de rayos X (XRD)

La difracción de rayos X es una característica de la estructura cristalina de la materia. Cada material posee determinados parámetros característicos relacionados con su cristalinidad, tiene una distribución regular, repetitiva y ordenada en el espacio entre sus elementos (átomos, iones o moléculas) constituyentes. El conocimiento de estos es suficiente para identificarlo de una manera inequívoca y definitiva [9].

Principio de funcionamiento: La interacción entre la radiación X y los electrones de la materia que atraviesa da lugar a una dispersión. Cuando un rayo X alcanza la superficie de un cristal a cualquier ángulo, una porción es dispersada por la capa de átomos de la superficie. La porción no dispersada penetra en la segunda capa de átomos donde otra vez una fracción de la radiación es dispersada y la que queda pasa a la tercera capa. Aquí, tienen lugar las interferencias (tanto constructivas como destructivas) entre los rayos dispersados. El efecto acumulativo de esta dispersión desde los centros regularmente espaciados es la difracción del haz. Los requisitos para que se produzca la difracción de rayos X son: (i) que el espaciado entre las capas de átomos o los planos del cristal “d” sea aprox. la misma magnitud que la longitud de onda de la radiación incidente “ λ ”, y (ii) que los planos del cristal o centros de dispersión estén distribuidos en el espacio de una manera muy regular. Estas condiciones se resumen en la fórmula $2d \sin \vartheta = \lambda n$, ecuación conocida como *ley de Bragg*. Por tanto, esta técnica proporciona un medio adecuado y práctico para la identificación de compuestos cristalinos [10].

Aprovechamiento de la técnica: Se utilizó para identificar las fases cristalinas de los Zr-MOFs, su nivel de cristalinidad, identificar las especies incorporadas en sus cristales y en la determinación de las condiciones estructurales del catalizador luego de los pretratamientos de activación y los test aplicativos realizados al material. Adicionalmente, para estudiar la estabilidad térmica del material en distintas

atmósferas y su funcionalización con metales, se efectuó XRD con temperatura programada (T-XRD). La pureza de la fase MOF y su cristalinidad, se puede confirmar comparando el patrón experimental con los patrones simulados generados a partir de datos de rayos X de cristal o mediante modelos computacionales. Dado que los patrones de polvo simulados generalmente se calculan sobre la base de la suposición de que los cristallitos están orientados al azar, pueden existir diferencias significativas en las intensidades máximas entre los patrones simulados versus los patrones experimentales. Para evitar problemas asociados con la orientación preferida, la muestra debe rotarse continuamente durante la recopilación de datos [9].

Equipo utilizado y condiciones de operación: Difractómetro de rayos X marca SHIMADZU, modelo XD-D1. La fuente es un tubo de rayos X con ánodo de cobre con un rango de voltaje del generador dentro del tubo (aceleración de electrones hacia el ánodo de Cu del cual se desprenden rayos X primarios) de 20 a 60 kV. Posee un rango de corriente de la lámpara dentro del tubo (la cual proporciona los electrones que son acelerados hacia el ánodo) de 5 a 100 mA. El rango angular de trabajo del goniómetro (tipo horizontal) de 30° a 160°. El rango de banda de radiación es seleccionada por un filtro de Níquel. Dispone de sistemas de 3 ranuras intercambiables (*slits*): de divergencia (2°), de dispersión (2°), de recepción (0,6°). Detector: contador por centelleo (centellador de NaI). Las condiciones de operación fueron: voltaje: 30 kV, corriente: 40 mA, rango de trabajo (2θ): 5°-80°, velocidad de barrido: 2°/min en modo continuo. La muestra (polvo previamente homogenizada) se colocó en una placa de vidrio provisto de un portamuestra con un diámetro de 2,5 cm aprox, en el cual se dispersó y se compactó bien el polvo a medir; y este conjunto se llevó al equipo para su análisis. La asignación de las señales XRD de los difractogramas experimentales se efectuaron comparando con fichas JCPDS de base de datos con el software LOGIC® para el caso de óxidos y metales o mediante comparación con base de datos (Cambridge Crystallographic Data Center) y patrones experimentales reportados para el caso del MOF. En el análisis TXRD se emplearon las mismas condiciones de barrido usando un difractómetro Bruker D8 Advance equipado con un detector Lynx en flujo de Helio o aire entre 150 y 575°C midiendo luego de 15 min de estabilización en cada temperatura.

2.5.2 Isotherma de adsorción/desorción de nitrógeno

Los dos factores complementarios en los fenómenos de adsorción son la superficie específica y la porosidad o textura del sólido [10]. Por esta razón la medida de la adsorción de gases y vapores puede dar información sobre la superficie específica y la estructura porosa de un sólido. Por tanto, las isothermas de adsorción con gases no reactivos a temperaturas criogénicas, se pueden usar para determinar la superficie específica del MOF, además de sus volúmenes de poro y las distribuciones de tamaño de poro. La forma de una isoterma también puede proporcionar información valiosa sobre el material [9].

Principio de funcionamiento: Se basa en la fisisorción, que es la adsorción física de un gas por un sólido y se debe a las fuerzas atractivas entre las moléculas de gas y los átomos o iones que componen la superficie sólida. Para un sistema gas/sólido mantenido a temperatura constante (T) por debajo de la temperatura crítica del gas, el volumen (V) de gas adsorbido por unidad de masa del adsorbente depende de la presión relativa del gas: $V = f(p/p^{\circ})T$; donde p° es la presión de saturación del adsorbato [9]. La representación gráfica de los datos experimentales de dicha variación es lo que se considera como una isoterma.

La mayoría de las isothermas experimentales se encuentran dentro de cinco tipos en la clasificación original de Brunauer, Deming, y Teller o de un sexto tipo añadido por la IUPAC [11] y ahora denominados con los números romanos de I a VI. Las distintas formas de cada tipo de isoterma están relacionadas con diferencias en la energía de interacción entre el adsorbato y adsorbente, y con la característica porosa (tipo, tamaño y cantidad) del sólido. Se han clasificado los tamaños de poro en tres rangos: Microporos (0-2 nm), Mesoporos (2-50 nm), Macroporos (>50 nm). Normalmente, los materiales microporosos muestran isothermas tipo I, los no porosos tipo II, III y VI, mientras que las isothermas tipo IV y V suelen observarse en materiales mesoporosos [9]. Estas seis formas comunes de isothermas se representan en la Figura 7.

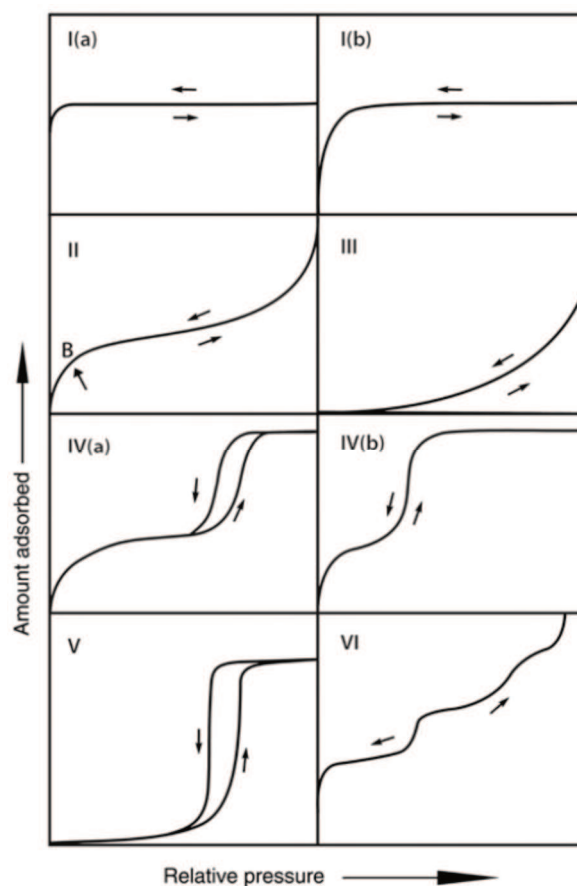


Figura 7. Tipos de isothermas de adsorción. Tomado de la referencia [11].

Por otra parte, considerando la cantidad requerida para formar una capa de espesor mono molecular sobre la superficie de un material poroso, permite determinar su superficie específica. De la isoterma se mide la capacidad de la monocapa V_m , expresada como un volumen de gas en condiciones normales, luego multiplicando el valor del número de moléculas de la monocapa por el área de una molécula de adsorbato [9], se obtiene la superficie específica del material (A):

$$A = \frac{V_m a_m N \times 10^{-18} m^2 g^{-1}}{22,414} \quad \text{ec. (1)}$$

Donde, V_m es el volumen de la monocapa en cm^3 (STP) g^{-1} , a_m es el área de la molécula de adsorbato en nm^2 , N es el número de Avogadro, 22,414 es el volumen molar de un mol de gas ideal en condiciones normales en $\text{cm}^3 g^{-1}$ y A es la superficie específica. Comúnmente se emplea la adsorción nitrógeno (N_2) gaseoso a 77 K.

La forma más común, y la utilizada en esta Tesis, para hallar el valor de la monocapa es con la ecuación de Brunauer, Emmett y Teller (BET) que describe la isoterma. Esta descripción se basa en el trabajo de Langmuir, pero con una extensión de la teoría más allá del modelo de la monocapa, hasta la adsorción en multicapa. La superficie del sólido se considera como una distribución de lugares de adsorción en equilibrio dinámico con el adsorbato, donde la velocidad de condensación de las moléculas sobre lugares vacíos iguala la velocidad de evaporación de las moléculas en lugares ocupados [10]. Este estado se escribe normalmente con la siguiente ecuación:

$$\frac{P}{V(P_0 - P)} = \frac{1 + (C - 1) \frac{P}{P_0}}{V_m C} \quad \text{ec. (2)}$$

Donde V_m es la capacidad de la monocapa, C es una constante, P es la presión de equilibrio y P_0 es la presión de saturación del vapor, V es el volumen de gas adsorbido a una presión relativa (P/P_0) expresada en $\text{cm}^3 \text{g}^{-1}$ bajo condiciones normales. V_m y C se pueden obtener de la representación del primer término de la ecuación $P/V(P_0 - P)$ frente a P/P_0 . Dicha representación tiene una parte lineal en un rango limitado de presiones relativas donde se produce la adsorción en monocapa. Con la pendiente (p) y ordenada en el origen (i) de la curva, se calculó la capacidad de la monocapa V_m y la constante C ;

$$V_m = \frac{1}{p+i} \quad \text{ec. (3)} \quad C = \frac{p}{i} + 1 \quad \text{ec. (4)}$$

El rango de linealidad puede variar considerablemente dependiendo de la naturaleza del sólido; para las isotermas tipos II y IV está entre 0,05 y 0,35, mientras que para las de tipo I suele estar entre 0,02 y 0,12 de presión relativa [10]. El rango de presiones relativas consideradas para la obtención de dichos parámetros en esta Tesis fue de $P/P_0 = 0,1$ hasta 0,25 dado que es el rango normalmente adoptado en el procesamiento de MOFs.

Para obtener información significativa, el MOF debe desgasarse (Remove moléculas huésped) antes de recopilar una isoterma. La cantidad de muestra utilizada es importante y, como regla general, la cantidad (en gramos) multiplicada por su superficie específica (en m^2/g) debe ser igual a 100 m^2 o más para obtener datos confiables [9]. También, la elección del protocolo de análisis de datos es crucial; si el análisis se realiza incorrectamente es fácil de subestimar o sobreestimar las superficies específicas. Se recomienda utilizar la teoría BET para los cálculos, ya que los tamaños de poro de la mayoría de los MOF admiten la adsorción de gases en múltiples capas. La teoría de Langmuir es válida solo para la adsorción en monocapa y puede sobreestimar la superficie del MOF [9]. De la gráfica BET, se debe seleccionar una región lineal basada en los criterios propuestos por Rouquerol y colaboradores, que establecen que (i) la constante "C" debe ser positiva, (ii) $V(1-P/P_0)$ debe aumentar monótonicamente con P/P_0 , (iii) la capacidad de monocapa (V_m) debe corresponder a una presión dentro de los límites de los datos y (iv) el valor calculado para la formación de monocapa ($1/(\sqrt{C}+1)$) debe ser aproximadamente igual a P/P_0 en la capacidad de monocapa [9].

Análisis de la superficie específica externa y la microporosidad. Estas características se determinan usualmente por comparación de la forma de la isoterma de la muestra y de un estándar no poroso de características químicas superficiales similares [9]. Uno de los métodos más usados para esto es el t-plot, que se puede aplicar a cualquier muestra. Lippens y de Boer [12] demostraron que para una amplia variedad de sólidos macroporosos, existe una relación lineal entre el volumen adsorbido de N_2 a $-196 \text{ }^\circ\text{C}$ (V) por unidad de masa y el espesor estadístico de la capa adsorbida (t). La pendiente de dicha recta es directamente proporcional a la superficie específica. Para sólidos que contengan microporos, al inicio la adsorción de las moléculas de nitrógeno procede en la superficie del sólido, incluyendo microporos, mesoporos y la superficie externa de los cristales. Los microporos estarán completamente llenos del adsorbato cuando el espesor " t " coincide con el radio de los mismos, a partir de este valor, la superficie de adsorción será la de los mesoporos (si los hubiera) más la superficie externa, por esto se observa una inflexión en la curva "t plot". La pendiente de la recta que sigue a esta inflexión está asociada a la superficie total menos la correspondiente a los microporos, es decir superficie externa y superficie de mesoporos. Mientras que la

extrapolación de dicha recta al origen da el volumen total de los microporos, de este se obtiene la superficie correspondiente a los mismos. Dentro de los modelos para determinar el valor estadístico del espesor t , se encuentran los del Carnston-Inkley, Halsey, y Harkins-Jura, los dos últimos los más usados:

$$t = 3,54(5 / \ln(P / P_s))^{1/3} \quad (\text{Halsey}) \quad \text{ec. (5)}$$

$$t = (13,99 / (0,034 - \log p / p_s))^{1/2} \quad (\text{Harkins-Jura}) \quad \text{ec. (6)}$$

En esta Tesis se graficó el espesor « t » de la capa de adsorbato en la superficie calculada por la ecuación de Harkins-Jura (ec. 6) como abscisa, frente a la cantidad adsorbida como ordenada. Si el sólido estudiado es también no poroso se obtiene una recta que pasa por el origen y cuya pendiente es proporcional su área, pero si la muestra es mesoporosa los datos del gráfico se desvían hacia arriba a presiones relativas altas. En nuestro caso, dado que los MOFs son microporosos, se obtiene una intersección positiva en el eje Y al extrapolar la parte lineal de la curva anterior hasta un límite inferior de $t = 0,354$ (que es el espesor de una monocapa de nitrógeno). La intersección de esta recta con el eje Y es igual al volumen de microporos y la pendiente se debe al área externa (la no asociada al relleno de los microporos). Para obtener la superficie externa, este valor de pendiente se multiplica por 15,49 que representa una constante de conversión del volumen de gas a volumen líquido. En esta Tesis se obtuvo el área asociada a los microporos como la diferencia entre el área BET y el área externa.

Por otra parte, la presencia de mesoporos en los materiales puede evidenciarse por un ciclo de histéresis, cuyo origen se atribuye a la condensación capilar del adsorbato en poros del sólido. Se llama condensación capilar al llenado de los poros con líquido condensado a una presión inferior a la de saturación del vapor del adsorbato. La ecuación de Kelvin [13] predice la formación de un menisco líquido por debajo de la presión de saturación del vapor y se puede usar para calcular el tamaño de los poros involucrados. Los tamaños de poros en el rango de los mesoporos se pueden calcular con los datos de adsorción o desorción. Con la elección de la rama de adsorción la forma

del menisco puede considerarse como cilíndrico si los poros son abiertos a los dos extremos o hemisférico si son solo abiertos a un extremo. Para la rama de desorción para un poro cilíndrico con menisco hemisférico la ecuación se puede escribir como [14]:

$$\ln\left(\frac{P}{P_0}\right) = -(2\gamma \cdot V_L / r \cdot R \cdot T) \quad \text{ec. (7)}$$

Dónde: P/P_0 es la presión relativa, γ es la tensión superficial, V_L es el volumen molar del adsorbato en forma líquida, R es la constante de los gases, T es la temperatura absoluta, r es el radio de los poros que han sido llenados. Para el N_2 esta ecuación es:

$$r(d) = \frac{-9.53}{\ln\left(\frac{P}{P_0}\right)} \quad \text{ec. (8)}$$

Dependiendo de la presión relativa se debe corregir el ancho del poro añadiendo el grosor del adsorbato ya adsorbida en las paredes del poro:

$$r = r^1 + t \quad \text{ec. (9)}$$

Donde r es el radio real, r^1 es el radio de poro calculado para la P/P_0 , t es el espesor de la capa adsorbida en las paredes del poro. Las ecs. (8) y (9) se usaron en esta Tesis para obtener la distribución de tamaño de mesoporos en algunas de las muestras.

La IUPAC [11] ha clasificado cinco tipos de bucles de histéresis: H1 a H5 (Figura 8), cuyas formas se han identificado con estructuras porosas específicas. El tipo H1 se asocia con materiales porosos que consisten en aglomerados o compactos de forma regular y distribución de tamaño de poros estrecha. El tipo H2 está dado por estructuras de poros más complejas en las que los efectos de red son importantes, y se subdivide en dos tipos. La histéresis H2(a), puede atribuirse al bloqueo/percolación de poros en un rango estrecho de cuellos de poros o a la evaporación inducida por cavitación. La histéresis tipo H2(b) está asociado con el bloqueo de poros, pero la distribución de los anchos de cuello son mayores. El tipo H3, que no exhibe adsorción limitada a presión relativa alta se observa en agregados de partículas laminares dando lugar a poros

laminares que a menudo abarcan el rango de los macroporos. El tipo H4 suele asociarse a histéresis formadas en las isothermas de materiales con agregados de cristales, como las zeolitas. La tipo H5 es inusual, tiene una forma distintiva asociada con ciertas estructuras de poros que contienen mesoporos abiertos y parcialmente bloqueados. En algunos MOFs ciertos tipos de comportamiento histéresis para las isothermas de adsorción vs desorción, especialmente con sorbatos/huésped que no sean N_2 y a presión alta, pueden proporcionar información sobre el desplazamiento inducido por la molécula huésped en la red rígida concatenada o la distorsión inducida por el huésped de las redes flexibles, especialmente en la proximidad de sus aberturas [9].

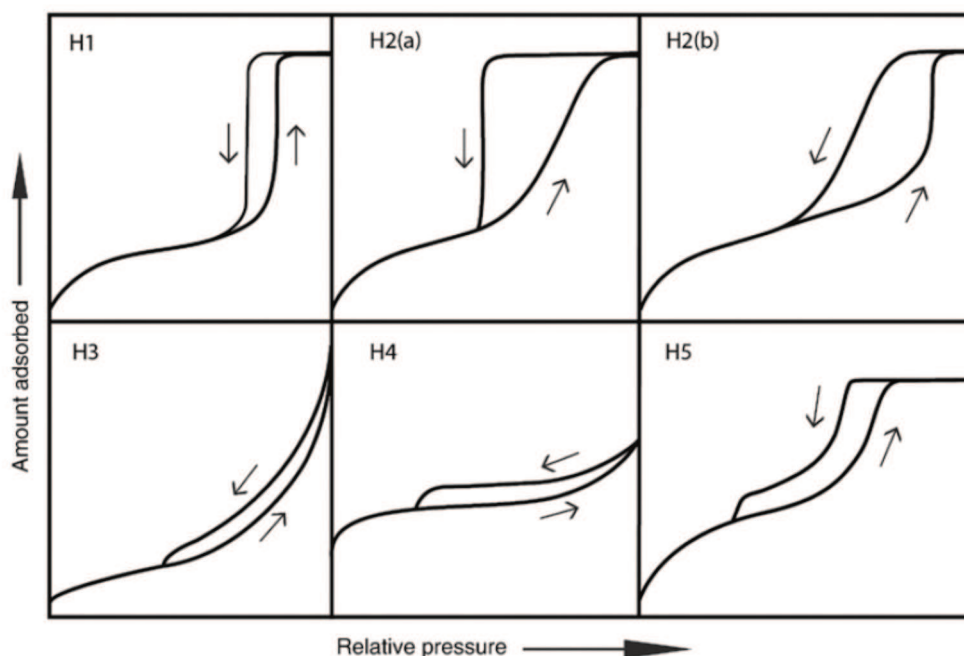


Figura 8. Bucle de histéresis en los materiales porosos. Tomado de referencia [11].

Aprovechamiento de la técnica: Estas isothermas ayudarán en el análisis textural de las muestras, determinando su superficie específica (BET), volumen total de poro, volumen de microporo, superficie externa, y la distribución del tamaño de poro.

Equipo utilizado y condiciones de operación: Se midieron las isothermas de adsorción de N_2 a 77K de los MOFs y los catalizadores, usando un instrumento de adsorción de gases automático Micromeritics ASAP 2020. Antes de realizar las medidas, las muestras fueron desgasadas a 200 °C bajo un vacío de $1,33 \times 10^{-8}$ Pa durante 4 h.

2.5.3 Microscopia electrónica de barrido (SEM)

La imagen obtenida por SEM es útil para analizar diferentes propiedades de MOFs, incluidos el tamaño del cristal y su morfología [9]. Debido a la naturaleza aislante de la mayoría de los MOF, pueden aparecer efectos de carga que a menudo restan u obstruyen por completo la adquisición de imágenes SEM de calidad. El método más común para aliviar estos problemas es recubrir la muestra con un material conductor (por ejemplo, oro) para disminuir la acumulación de electrones. Además, la selección del voltaje de aceleración apropiado del haz de electrones puede cambiar drásticamente la apariencia de los cristales MOF. Con altos voltajes de aceleración se obtiene una mayor resolución de la imagen, pero se pierden detalles de la superficie, lo que imposibilita el conocimiento de defectos o contaminación de la superficie. Un voltaje de aceleración mayor también aumenta la probabilidad de calentamiento local debido a la dispersión inelástica de electrones que puede inducir daño estructural a los cristales [9].

Principio de funcionamiento: Un barrido con un haz de electrones de energía elevada incide sobre la superficie de la muestra. Como consecuencia de ello se producen diversos tipos de señales. Las utilizadas en SEM son las correspondientes a electrones retrodispersados y secundarios. La imagen SEM se reconstruye a partir de los electrones secundarios desprendidos de la superficie de la muestra. Por tanto, un SEM puede proporcionar información morfológica y topográfica de las superficies de los sólidos.

Aprovechamiento de la técnica: Se obtuvieron imágenes de la SEM para analizar la morfología de los cristales MOFs sintetizados, su posterior funcionalización con especies metálicas, y cambios después de usar en los ensayos.

Equipo utilizado y condiciones de operación: Algunas mediciones se efectuaron en un equipo JEOL modelo JSM-35C con un voltaje de aceleración de 20 kV. Adicionalmente, se empleó un instrumento de banco PhenomWorld ProX (Países Bajos) con cañón de electrones de voltaje variable (5 y 15 kV) y detector de electrones retrodispersados. Las muestras se recubrieron con una capa delgada de Au para mejorar las imágenes, mediante *sputtering* en una cámara de vacío.

2.5.4 Espectroscopia de rayos X dispersiva en energía (EDS)

Durante un análisis SEM, los fenómenos de transiciones energéticas en el material como la dispersión en energía de rayos X, son influenciadas por la constitución elemental de cada material [10]; y al acoplarse a un espectrómetro EDS, se obtiene información semi-cuantitativa y cualitativa de su composición química.

Principio de funcionamiento: Se emplea una microsonda de electrones que estimula la emisión de rayos X mediante el enfoque de un haz estrecho de electrones (acelerados entre 15 y 35 kW) sobre la superficie de la muestra, provocando una serie de tránsitos electrónicos entre diferentes niveles de energía. El ion excitado se relaja a su estado inicial por la transferencia de un electrón de un orbital exterior a una capa interior, lo que da lugar a la emisión de rayos X. Cada elemento tiene un espectro de emisión único que consiste en una serie de máximos nítidos, cada uno de los cuales corresponde a una transición electrónica desde un orbital de alta energía a uno de baja energía, brindando un método de análisis químico elemental a escala micrométrica [10].

Aprovechamiento de la técnica: El análisis es no destructivo y es capaz de relacionar la composición elemental del MOF, así como la carga activa del catalizador y su dispersión, tanto en el material fresco como en los usados después de reacción. Se sugiere evitar recubrimiento en este caso, ya que los picos del material de recubrimiento, o incluso sus contaminantes podrían superponerse con analitos de interés, introduciendo errores cuantitativos [9].

Equipo utilizado y condiciones de operación: Equipo dispersivo en energía marca EDAX, acoplado al SEM JEOL modelo JSM-35C. El software del sistema EDAX permite el cálculo semicuantitativo de los elementos (método SEMIQ, sin requerir estándares). Los patrones de rayos X se obtuvieron con una tensión de aceleración de 20 kV. También se utilizó un equipo acoplado a un SEM de mesada (PhenomWorld PROX, Holanda), para efectuar análisis elemental por EDS conteniendo un detector SDD, empleando el software del instrumento Pro Suite para realizar la detección de elementos y el análisis semi-cuantitativo (método ZAF). En todos los casos, no se recubrieron las muestras.

2.5.5 Microscopía electrónica de transmisión (TEM)

La microscopía electrónica de transmisión es una técnica que permite caracterizar a los materiales hasta el límite atómico. Se basa en la interacción de los electrones con la materia. Dado que los electrones son fácilmente dispersados por los gases y partículas del aire, es necesario evacuar la columna del microscopio mediante alto vacío (presión $\leq 10^{-6}$ Torr).

Principio de funcionamiento: La muestra es irradiada con un haz de electrones producidos en un cañón situado en la parte superior del microscopio. Antes de alcanzar la muestra, el haz de electrones es modificado por las lentes condensadoras y la apertura objetiva para mejorar la coherencia del haz. Cuando el haz interactúa con la muestra tienen lugar varios procesos: procesos elásticos en que los electrones incidentes son dispersados sin pérdida de energía y procesos inelásticos en que los electrones incidentes ceden parte de su energía a los electrones internos del material. La lente-objetivo, situada debajo y alrededor de la muestra focaliza los haces dispersados y forma la primera imagen intermedia. El hecho de que los electrones estén cargados permite que tras un fenómeno de difracción equivalente a lo ocurrido con los rayos X (que no tienen carga), los electrones dispersados puedan ser focalizados para formar una imagen [10].

El diagrama de difracción de electrones informa sobre cómo dispersa una muestra, y es importante para obtener imágenes en TEM. Dada la relación entre la imagen y la difracción, a partir del patrón de difracción se puede elegir el mecanismo de contraste que se desea emplear en función de la muestra a estudiar. Hay tres tipos de mecanismos de contraste: i) contraste de intensidad procedente de la absorción, ii) el contraste de amplitud, y iii) el contraste de fase. La técnica de campo claro, en la que el diafragma (apertura) de la lente objetivo se centra sobre dos o más haces difractados además del haz central para formar una imagen de campo claro (o brillante), una imagen que contendrá los espaciados de los planos de red que dieron lugar a dichos haces. Asimismo, se puede elegir con la apertura de objetivo un haz difractado con un espaciado determinado en lugar del haz transmitido y se forma una imagen de campo oscuro. Al elegir electrones dispersados en una determinada dirección, se obtiene una

imagen de campo oscuro que contiene información interpretable sobre el contraste de amplitud de la muestra. En general, las zonas de donde proviene el haz difractado seleccionado aparecerán brillantes en la imagen mientras que el resto de haces no seleccionados formaran el fondo oscuro de la imagen, denominada de campo oscuro, y es útil a la hora de estudiar dispersión de partículas metálicas sobre soportes [10].

Aprovechamiento de la técnica: La obtención de imágenes TEM con mayor resolución y magnificación, permitirá analizar la morfología de los cristales MOFs sintetizados, su posterior funcionalización y los cambios después de usadas en los ensayos test. Además, para identificar las fases cristalinas de las nanopartículas de óxidos obtenidos empleando el MOF como plantilla. Se debe evitar la degradación de las muestras de MOFs por el efecto del haz de electrones irradiado.

Equipo utilizado y condiciones de operación: Se utilizó un microscopio electrónico de transmisión marca JEOL modelo JEM-2100 plus con unidad de barrido (STEM). Cuenta con lente objetiva de ultra alta resolución (0,19 nm) y detectores incorporados para obtener imágenes en los siguientes modos: campo brillante (HREM), campo oscuro anular de alto ángulo (HAADF-TEM), campo oscuro (DF) y campo brillante (BF) con resolución de 0,5 nm. Para el procesamiento de las imágenes, se empleó el software Gatan Digital Micrograph, el cual permitió medir los tamaños de partícula de la muestra, y analizar los planos cristalinos de las especies presentes en los sólidos con sus reflexiones características mediante transformadas de Fourier (FFT). La identificación de especies cristalinas se realizó comparando las distancias interplanares (distancia del centro a la reflexión en el espacio recíproco tras realizar la transformada de Fourier) observadas en el procesamiento de las imágenes, con patrones (tarjetas) que referencian las distancia interplanares dadas para las posibles estructuras presentes en el material. Estas tarjetas (JCPDS) se obtuvieron usando la base de datos del software LOGIC®. En el caso que existan especies con distancias interplanares similares que dificulten su diferenciación, se calculó el ángulo entre las reflexiones (en el espacio recíproco) y se comparó con el ángulo de los planos de las muestras patrones. Este último se estima ingresando el tipo de estructura cristalina y los planos (h k l) en el complemento Diffraction tools, incluido en el software Gatan Digital Micrograph.

2.5.6 Espectroscopia infrarroja con transformada de Fourier (FTIR)

La espectroscopia infrarroja es una técnica que provee información acerca del enlace químico y la estructura molecular de un material, mediante la determinación de la frecuencia (número de onda) en la que se presenta modos de interacción con la radiación infrarroja. Esta radiación corresponde a la región del espectro electromagnético que abarca las longitudes de onda entre 0,1 y 1.000 μm [10].

Principio de funcionamiento: Se basa en el hecho que al exponer una molécula a la radiación infrarroja ésta absorbe energía a frecuencias características que son propias de esta molécula donde los enlaces entre átomos o grupos de enlaces que la constituyen vibran en modos característicos. Hay diferentes modos normales de vibración en las moléculas que llevan asociado un movimiento característico de los átomos. Hay dos formas vibracionales fundamentales en la molécula: estiramientos (*stretching*), en el que se observa una continua variación de la distancia entre dos átomos, pero en movimientos lineal a lo largo del eje del enlace; y deformación (*bending*), a la variación de la posición de los átomos, con respecto al eje del enlace original [10].

Aprovechamiento de la técnica: Se utilizó como herramienta en la identificación de las especies presentes en los cristales recuperados de la síntesis de MOF y su funcionalización, además para detectar modificaciones de los enlaces moleculares que sufrió luego los diferentes tratamientos o atmósferas y condiciones de reacción.

Equipo utilizado y condiciones de operación: Equipo Shimadzu modelo IRPrestige-21 con transformada de Fourier y detector DTGS. Los espectros se obtuvieron registrando la absorbancia de las señales en función de la longitud de onda, en el rango desde 400 a 4000 cm^{-1} , con resolución de 4 cm^{-1} y 40 scans. La preparación consistió en mezclar la muestra con KBr (Sigma Aldrich, calidad espectroscópica) en una relación 1/7 sobre una masa total de 70 mg, en un mortero de ágata para lograr una muestra homogénea y luego preparar pastillas auto-soportadas empleando un portamuestra especial y una prensa en donde se aplicó una compresión de 2 TN cm^{-2} por 30 s. Con esto se logran pastillas delgadas de un espesor muy similar entre las distintas muestras.

2.5.7 Espectroscopia láser Raman (LRS)

Esta es una herramienta para estudiar la estructura molecular de un compuesto, permitiendo identificar sus grupos funcionales o enlaces químicos; básicamente consiste en la interacción entre una radiación incidente y la molécula de estudio. Los espectros vibracionales Raman se obtienen de manera distinta a los espectros IR, de modo que la información suministrada es complementaria.

Principio de funcionamiento: La muestra se irradia con un haz láser cuya longitud puede ser entre ultravioleta, visible, infrarrojo cercano o infrarrojo y se analiza la luz dispersada. Esta tiene frecuencias que cambian con respecto a la línea excitante, de modo que la espectroscopia Raman mide frecuencias vibracionales como un desplazamiento entre la energía del haz incidente y dispersado. Esta diferencia con respecto a la línea excitante no depende de su longitud de onda. El efecto Raman resulta cuando un haz intenso de radiación monocromática pasa a través de una muestra cuyas moléculas producen un cambio en su polarizabilidad como resultado de sus movimientos vibracionales. Para observar un efecto vibracional en el infrarrojo la vibración deberá producir un cambio en el momento dipolar permanente de la molécula. Por otra parte, para que una vibración sea activa en el efecto Raman se debe cambiar la polarizabilidad de la molécula durante la vibración [10].

Aprovechamiento de la técnica: Permitirá conocer las transiciones vibracionales del efecto Raman en los catalizadores, permitiendo identificar las fases dispersas de óxidos y soporte desarrollados, mediante la medición de los corrimientos Raman.

Equipo utilizado y condiciones de operación: Espectrómetro LabRam (Horiba-Jobin-Yvon) acoplado a un microscopio Olympus (50X), detector CCD enfriado a -73 °C utilizando el efecto Peltier. La fuente de excitación fue de 532 nm proveniente de un Láser de Argón Spectra Physics. La potencia del Láser se fijó en 30 mW. Antes de las mediciones, las muestras se deben compactar hasta formar una lámina homogénea.

2.5.8 Análisis termogravimétrico y térmico diferencial (TGA/SDTA)

Estas técnicas son importantes en el estudio de los materiales trabajados, depende de distintos factores tanto instrumentales como de la muestra a analizar.

Principio de funcionamiento: La termobalanza es el instrumento que permite la medida continua del peso de la muestra en función de la temperatura. El análisis termogravimétrico consiste en el estudio de la variación de masa con la temperatura durante un programa de temperatura controlada (isotérmico o con rampa de calentamiento) y en una atmósfera de gas definida. La curva resultante de cambio de masa versus la temperatura o el tiempo, brinda información acerca de la estabilidad térmica y composición de materiales de partida, productos intermedios y residuos. Por otro lado, en el análisis térmico diferencial (SDTA), se miden los cambios de temperatura de una muestra con respecto a una temperatura de referencia, también durante un programa de temperatura controlada y en una atmósfera de gas definida. Esta información permite identificar cambios de entalpía endotérmicos o exotérmicos causadas por las diferentes etapas que atraviesa la durante su descomposición [10]. Existen factores instrumentales que afectan las medidas: velocidad de calentamiento de la muestra, atmosfera en la que se realiza el análisis, geometría del horno y del portamuestras, sensibilidad del equipo, composición del portamuestras.

Aprovechamiento de la técnica: Este procedimiento se empleará como herramienta de caracterización de la estabilidad térmica en diferentes atmósferas (aire y N₂) de los cristales MOFs y en su funcionalización con especies metálicas. También en ensayos de adsorción de CO₂ como test aplicativo de los materiales.

Equipo utilizado y condiciones de operación: Para ambas técnicas (TGA/SDTA) se utilizó un equipo marca Mettler Toledo TGA/SDTA851. Se emplearon cantidades de muestra de 10 mg que se colocaron en crisoles de alúmina sinterizada (ALSINT 99,7 %, volumen = 50 µL) y se calentaron desde 25 hasta 800 °C a una velocidad de 10 °C/min. Como gases se utilizó un inerte (He) o aire (indicados en ítem 2.2) y en todos los casos el caudal del gas reactivo fue de 50 ml/min.

2.5.9 Espectroscopia fotoelectrónica de rayos X (XPS)

Principio de funcionamiento: Consiste básicamente en la excitación, mediante un haz de rayos X, de los niveles internos de los átomos, provocando la emisión de fotoelectrones de la superficie, los cuales tienen energías características de los tipos de átomos presentes en la superficie. Se considera una técnica de análisis superficial porque la profundidad de penetración de los rayos X es de 1-5 nm. La diferencia entre la energía del haz emitido ($h\nu$) y la energía cinética (EC) con la que el fotoelectrón sale luego de interactuar con la muestra, permite determinar la energía de enlace (EE) de sus átomos. La expresión que se asocia a este fenómeno es $EE = h\nu - EC$, donde h es la constante de Planck y ν la frecuencia de la onda. Cuando se emite un fotoelectrón, un electrón del nivel energético superior cae a la vacante del orbital interno, provocando un exceso de energía que da lugar a la emisión de un segundo electrón (Auger) [10].

Aprovechamiento de la técnica: Permitirá saber la composición química superficial del MOF y su modificación con especies metálicas, como también el estado de oxidación de los elementos. Se adquieren espectros del MOF y del Cu/MOF en las regiones XPS de Zr3d, C1s, O1s, Cl2p, Cu2p. Adicionalmente la energía cinética (EC) de las transiciones Auger en las regiones de Cu LMN, Zr MNN. Para esto último, el instrumento se operó con ánodo de Al de manera de diferenciar las regiones Auger del cobre y la región de energía de enlace del Zr3p. Se empleó como referencia interna el pico de C 1s a 284,8 eV. El procesamiento de los datos y la deconvolución de las señales se hacen con el software Casa XPS. Los picos se ajustaron mediante una forma de onda Gaussiana-Lorentziana (70:30) después de restar una base de tipo Shirley tras lo cual también se determinó el área por integración.

Equipo utilizado y condiciones de operación: Equipo Multitécnica Specs con una fuente de rayos X dual Mg/Al y un analizador hemiesférico PHOIBOS 150, en modo transmisión analizador fijo (FAT). Para los espectros se usa una energía de paso de 30 eV, ánodo de Mg y Al operado a 200 W, y presión menor a $2 \cdot 10^{-9}$ mbar. La muestra se prensa y soporta sobre portamuestras del equipo, evacuando en vacío de 10^{-3} mbar durante 15 minutos a 120 °C en la cámara de carga, y luego 2 h en ultra alto vacío antes de medir.

2.6 Test de ensayo de los Zr-MOFs

Los test de ensayos propuestos, además de demostrar la posible aplicación de los MOFs, metal/MOFs y sus óxidos derivados, también servirán para caracterizar a los materiales. A continuación se detalla la metodología a emplear.

2.6.1 Evaluación de las propiedades adsorptivas

Se analiza el comportamiento en la adsorción de gases de los materiales obtenidos con las mejores características fisicoquímicas, mediante isoterma de adsorción de CO₂ en pruebas estáticas y dinámicas. Las isotermas de adsorción de CO₂ a baja presión y 298 K se adquirieron en un sistema de adsorción de equilibrio estático, admitiendo dosis crecientes de CO₂ después de una evacuación del MOF a 200 °C durante 4 h bajo vacío dinámico. Los experimentos de adsorción dinámica de CO₂ se realizaron en el equipo TGA descrito anteriormente. Para este, inicialmente se efectúa una etapa de evacuación a temperatura en atmosfera inerte para dejar libre el volumen interno del material para luego aplicarles ciclos de flujo de CO₂ (298 K, 50 cm³ min⁻¹, 60 min) utilizando una mezcla de CO₂:Ar (50:50 v/v) intercalada por etapas de desorción con barridos en N₂, calentando de 25 a 200 °C a 10 C min⁻¹ en flujo de N₂ (50 mL min⁻¹).

2.6.2 Evaluación de las propiedades catalíticas

Reacción de oxidación de monóxido de carbono

Se realiza en un reactor tubular de cuarzo de lecho fijo, evaluando 70 mg de catalizador fresco. Antes de armar el lecho catalítico, los materiales son precalentados a 90 °C durante toda la noche para remover algún contaminante remanente como agua durante el almacenamiento. Luego de armar el reactor, es puesto dentro de horno cilíndrico de calentamiento con paredes cerámicas “tipo libro”, y una vez aislado se acopla a un sistema de flujo de gases continuo equipado con controladores de flujo másico (*Brooks Instruments 4800 series*) (Figura 9). La composición de la corriente de reacción para la oxidación de CO fue 1% de CO, 2% de O₂ en balance de He y un caudal total de 30 cm³ min⁻¹. Dentro del lecho catalítico se colocó una termocupla tipo K, la cual se conecta a un controlador de temperatura marca Delta B Series, operando en modo PID.

Antes de los ensayos, los materiales a evaluar se pretratan in-situ con diferentes condiciones térmicas (atmosferas, y tiempo) para activarlos. Luego, se enfrían en la misma atmosfera de pretratamiento y seguidamente se alimenta la mezcla de reacción. Posteriormente se corre un programa de temperatura (con rampas y mesetas) desde temperatura ambiente (30 °C) hasta la temperatura final de la evaluación deseada (rampa de calentamiento de 5°C min⁻¹). Para la evaluación se tomaran medidas cada 25 °C, y estabilizada en cada punto durante 8 min. Se analiza la corriente de salida con un cromatógrafo gaseoso Shimadzu GC-2014, equipado con un detector TCD (detector de conductividad térmica) y una columna rellena de zeolita 5A. Se cuantifica la señal cromatográfica de CO, con curvas de calibración previamente efectuadas, luego de pasar por el reactor en posición de by-pass. Las conversiones de CO se calcularon como:

$$X_{CO} = \frac{(C_{CO}^0 - C_{CO})}{C_{CO}^0} \quad \text{ec. (10)}$$

Donde X es la conversión, C_{CO}^0 y C_{CO} son las concentraciones de gases de entrada y salida, respectivamente. Algunas evaluaciones se desarrollarán adicionado un 50% de H₂ a la anterior composición de corriente de reacción, al mismo flujo total. Esta reacción se denomina oxidación preferencial de CO en corriente ricas en H₂ o COProx. En este caso la selectividad (S) de O₂ a CO₂ se calcula como [15]:

$$S(\%) = X_{CO}(\%) / (\lambda \times (([O_2]^0 - [O_2]) / [O_2]^0)) \quad \text{ec. (11)}$$

Donde $[O_2]^0$ y $[O_2]$ son las concentraciones (ppm) de oxígeno en la entrada y salida, respectivamente. En nuestro caso el valor del factor λ (exceso de oxígeno en la reacción) es de cuatro. Finalmente, los sólidos usados se caracterizarán para evaluar cambios producidos durante la reacción mediante diversas técnicas discutidas previamente en este capítulo.

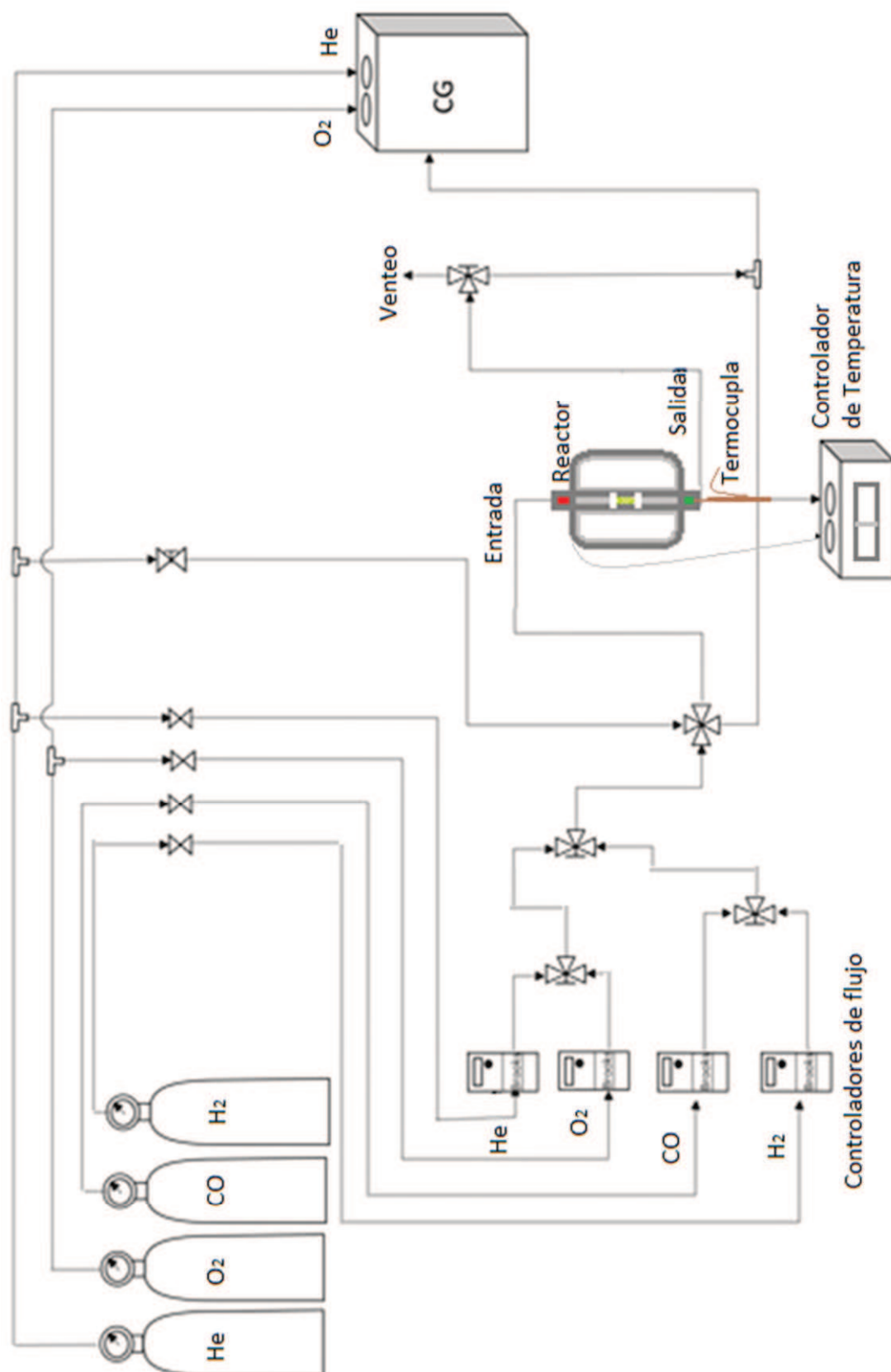


Figura 9. Esquema de evaluación catalítica para la oxidación de CO.

Degradación de fenol por la oxidación catalítica húmeda con peróxido (CWPO)

La reacción CWPO (Catalytic Wet Peroxide Oxidation) se llevará a cabo en un sistema discontinuo provisto de agitación magnética y reflujo, empleando 100 ml de solución de fenol (1000 ppm) y 100 mg de catalizador (Figura 10). La solución se calienta hasta 70 °C, se adiciona el catalizador, luego 10 ml de H₂O₂ (100 Vol) y se deja 120 min en reacción.



Figura 10. Esquema de evaluación catalítica CPWO.

Se toman muestras del sobrenadante a cierto tiempo para determinar el contenido de fenol por espectrofotometría a 500 nm con el método 4-aminoantipirina (5530-D del Standard Method for water assay), y se calcula la conversión de fenol:

$$\%X_{\text{fenol}} = 100 \times ([F]_o - [F]_t) / [F]_o \quad \text{ec. (12)}$$

Donde $[F]_o$ es la concentración inicial de fenol y $[F]_t$ la obtenida a un tiempo dado.

El contenido de H_2O_2 remanente se determina por titulación con KMnO_4 en medio ácido, y su conversión se calcula con la concentración inicial de peróxido $[\text{H}_2\text{O}_2]_o$ y la medida a un tiempo dado $[\text{H}_2\text{O}_2]_t$, así:

$$\%X_{\text{H}_2\text{O}_2} = 100 \times ([\text{H}_2\text{O}_2]_o - [\text{H}_2\text{O}_2]_t) / [\text{H}_2\text{O}_2]_o \quad \text{ec. (13)}$$

Con el parámetro R se expresa la cantidad de H_2O_2 usado en la reacción [16], así $R = r/r_E$, como la relación entre los moles de oxidante utilizado por mol de fenol, y la estequiométrica teórica ($r_E = \text{mol H}_2\text{O}_2/\text{mol fenol}$), que es 14. Se trabajará con una relación $R=6, 4.5, 3, \text{ y } 1$.

$$R = r/r_E \quad \text{ec. (14)}$$

$$r = \text{mol H}_2\text{O}_2/\text{mol fenol} \quad \text{ec. (15)}$$

Dado que los productos de la degradación también son tóxicos, al finalizar la reacción se evaluará el grado de mineralización, es decir la conversión a $\text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O}$ en el sobrenadante. Para ello se determina el Carbono Orgánico Total (TOC), según Norma ISO-8245 (1999) y para calcular la conversión de TOC se tiene en cuenta que todo el C orgánico inicial provino del fenol.

2.7 Bibliografía

- [1] B. Kharisov, U. Ortíz, Uso del ultrasonido en procesos químicos. *Ingenierías*, 2(5) (1999) 13–21.
- [2] C. Leonelli, T.J. Mason, Microwave and ultrasonic processing: Now a realistic option for industry. *Chem. Eng. Process.*, 49 (2010) 885–900.
- [3] G.S. Girolami, T.B. Rauchfuss, R.J. Angelici, *Synthesis and Technique in Inorganic Chemistry: A Laboratory Manual*, University Science Books, 3ra ed (1999) 87.
- [4] S. Kaskel, “The Chemistry of Metal-Organic Frameworks: Synthesis, Characterization, and Applications, 2 Volume Set,” ed. Wyle. 1ra edición. parte 3. (2016) 491–520.
- [5] Y.R Lee, J.K, W.S Ahn, Synthesis of metal-organic frameworks: A mini review. *Korean J. Chem. Eng.*, 30(9) (2013) 1667-1680.
- [6] H. Reinsch, S. Waitschat, S. M. Chavan, K. P. Lillerud, y N. Stock, A Facile “Green” Route for Scalable Batch Production and Continuous Synthesis of Zirconium MOFs, *Eur. J. Inorg. Chem.* 27 (2016) 4490–4498.
- [7] W. Liang, H. Chevreau, F. Ragon, P.D. Southon, V.K. Peterson, D.M. D'Alessandro, Tuning pore size in a zirconium–tricarboxylate metal–organic framework, *CrystEngComm*, 16 (2014) 6530-6533.
- [8] G. Ertl, H. Knözinger, F. Schüth, J. Weitkamp, *Handbook of heterogeneous catalysis*, 1ra. edición Vol 1 Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim, Germany, (2008) sección 2.4.2 pag 473
- [9] A.J. Howarth, A. W. Peters, N. A. Vermeulen, T.C. Wang, J.T. Hupp, O.K. Farha, Best Practices for the Synthesis, Activation, and Characterization of Metal–Organic Frameworks, *Chem. Mater.*, 29 (2017) 26–39.
- [10] M. Faraldos, C. Goberna, *Técnicas de Análisis y Caracterización de Materiales*, 2da. edición: Consejo Superior de Investigaciones Científicas (CSIC), Madrid, España, (2002) 1024.
- [11] M.Thommes, K. Kaneko, A.V. Neimark, J.P. Olivier, F. Rodriguez-Reinoso, J. Rouquerol, K.S.W. Sing, Physisorption of gases, with special reference to the evaluation of surface area and pore size distribution (IUPAC Technical Report), *Pure Appl. Chem.*, 87 (9-10) (2015) 1051–1069.
- [12] B.C. Lippens, J.H. de Bôer. Studies on pore systems in catalysts: V. The t method, *J. Catal.*, 4 (1965) 319-323.
- [13] W. Thomson (Lord Kelvin), On the equilibrium of vapor at a curved surface of liquid, *Philos. Mag.* 0031-8086, 42 (1871) 448–452.
- [14] R. Defray, I. Prigogine, A. Bellemans, D.H. Everett, *Surface Tension and Adsorption*, Longmans, London, 1966.
- [15] N. Bion, F. Epron, M. Moreno, F. Mariño, D. Duprez, Preferential oxidation of carbon monoxide in the presence of hydrogen (PROX) over noble metals and transition metal oxides: Advantages and drawbacks, *Top. Catal.*, 51 (1–4) (2008) 76–88.
- [16] C. di Luca, F. Ivorra, P. Massa, R. Fenoglio, Iron-Alumina synergy in the heterogeneous Fenton-type peroxidation of phenol solutions. *Chem. Eng. J.*, 268 (2015) 280-289.

*Esta página fue dejada intencionalmente en blanco, aprovéchela
para hacer sus apuntes...*

3 ESTUDIOS PARA LA OBTENCIÓN SUSTENTABLE DE UiO-66

El UiO-66 es un MOF de circonio con características fisicoquímicas notables, que lo han posicionado como los MOFs con mayor potencial de aplicación en diversos procesos. Sin embargo, sigue siendo un desafío optimizar sus métodos de síntesis para obtener altos rendimientos y buenas propiedades porosas, mediante protocolos de preparación que empleen condiciones más amigables con el medio ambiente. Este Zr-MOF, como gran parte de los MOFs en general, se sintetizan en condiciones solvotérmicas utilizando N,N-Dimetilformamida como solvente. Este compuesto es caro y tóxico, por lo cual es deseable optimizar las condiciones de obtención llevando a cabo a la síntesis con solventes más comunes y menos riesgosos, como así también en condiciones más suaves. A continuación, se presentan estudios sobre la síntesis solvotérmica de nanocristales de UiO-66, utilizando diferentes medios de síntesis, que permitieron reemplazar la tradicional N,N-Dimetilformamida (DMF). Se caracterizaron los efectos de los disolventes, la concentración de reactivos, el uso de aditivos, la temperatura y tiempo de síntesis y el protocolo de la obtención de la mezcla de reacción, sobre las propiedades del material obtenido. Esto permitió la optimización de un nuevo protocolo de síntesis de UiO-66, cuyas propiedades fueron finalmente confirmadas mediante ensayos de adsorción de gas.

3.1 Síntesis de UiO-66

3.1.1 UiO-66 obtenido en DMF: material de referencia

En primera instancia y como sólido de referencia, se sintetizó UiO-66 empleando un protocolo tradicional (con modificaciones) que fue utilizado en la síntesis de estos cristales con N,N-Dimetilformamida (DMF) [1] y que se describió en el Capítulo 2. La mezcla de los reactivos se efectuó bajo el protocolo 1 en DMF y consistió en disolver a temperatura ambiente cantidades equimolares de los reactivos en forma separada, en iguales cantidades de DMF. Las proporciones molares BDC:ZrCl₄:solvente fue 1:1:1622. Las mezclas así preparadas se llevaron a tratamientos solvotérmico en condiciones de referencia (120 °C y 24 h), obteniendo la muestra denominada 1-D100(24)T120-R2; que se utilizó a modo comparativo con los materiales obtenidos en otras condiciones. En la **Figura 1** se presenta el difractograma de esta muestra en el que se observan todas las señales de difracción de UiO-66. Se puede advertir que las reflexiones más importantes se encuentran a bajo ángulo, con valores de 2θ de 7,38°, 8,52° y 25,75° correspondientes a los planos cristalinos (111), (200) y (600), respectivamente [1]. Estas señales indexadas del MOF, corresponden a una estructura cúbica simétrica que coincide con el difractograma simulado a partir de sus datos cristalográficos (CCDC 733458). No se detectaron impurezas en el sólido, tales como restos del ligando (BDC) sin reaccionar; este último se caracteriza por señales en $2\theta = 24^\circ, 27.2^\circ$ y 29.5° , como se observa en el difractograma de este reactivo puro en la Figura 1.

Una vez obtenido el sólido de referencia, se efectuaron experimentos con el fin de obtener el UiO-66 en un medio libre de DMF, realizando variaciones en los protocolos de mezclado, el solvente, relaciones molares, tiempo y temperatura de síntesis. Las muestras se denominaron indicando el número de protocolo (1, 2 y 3), el solvente usado (D: DMF, A: acetona, E: etanol, W: agua), el porcentaje de solvente, el tiempo de síntesis entre paréntesis, la temperatura de síntesis y la relación molar del disolvente (R). A continuación, en la siguiente sección, se muestran y se discuten los resultados obtenidos.

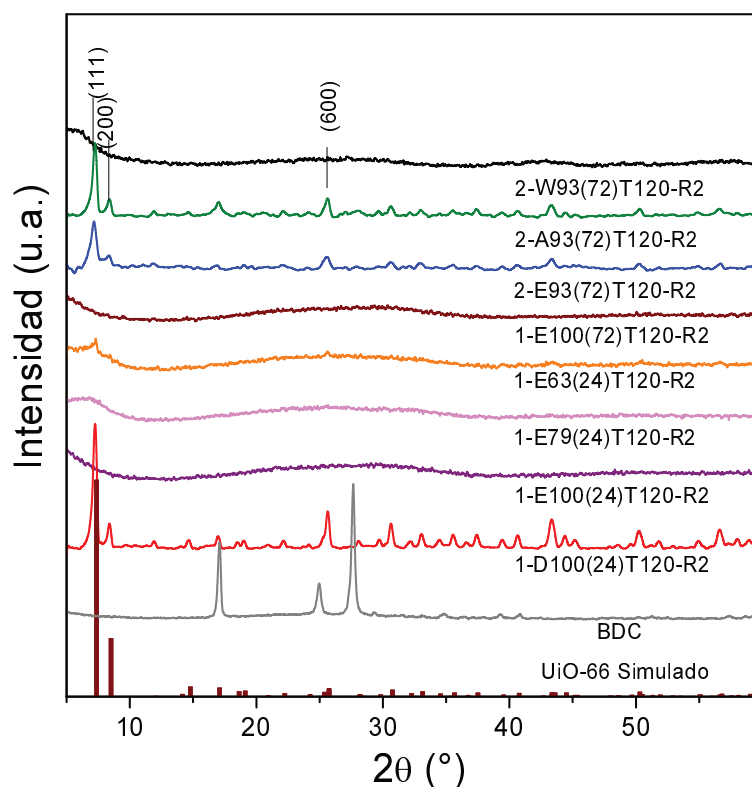


Figura 1. Patrones de difracción rayos X (XRD) de los sólidos obtenidos en DMF, mezclas de etanol-DMF, acetona-DMF y agua-DMF bajo el protocolo 1, relación molar de 1:1:1622 a 120 °C.

3.1.2 UiO-66 obtenido en mezclas de disolventes: acetona-DMF y etanol-DMF

En un intento por reemplazar totalmente la DMF, se prepararon mezclas de síntesis sustituyendo este solvente con proporciones crecientes de etanol (63, 79 y 100%) utilizando el protocolo 1. Sin embargo como se ve en la Figura 1, se obtuvieron sólidos amorfos incluso con la proporción más baja de etanol (1-E63(24)T120-R2 a 1-E100(24)T120-R2). Evidentemente, el solo cambio del solvente de síntesis modificó el proceso de formación del MOF. En el sólido obtenido con la menor proporción de etanol, 1-E63(24)T120-R2, se observó una pequeña señal que coincide con el pico principal del MOF, sugiriendo que podría tratarse de una cristalización incompleta. Por tal motivo, se extendió el tiempo de tratamiento solvotérmico hasta 72 h, pero en este caso también se recuperaron materiales amorfos (Figura 1). Se insistió en este aspecto, intentando mejorar la cristalinidad, teniendo en cuenta reportes que indican que la adición de ciertos aditivos mejora la cristalinidad de este MOF obtenido en

DMF [2, 3]. Para ello se realizaron diferentes experimentos agregando pequeñas cantidades de dichos aditivos como: agua, ácido acético, acetato de sodio o cristales de UiO-66 presintetizados. Ninguna de estas variantes pudo mejorar las cualidades cristalinas de los sólidos recuperados (XRD no mostrados).

El protocolo de mezcla utilizado anteriormente (protocolo 1), que diluye los reactivos de forma separada y luego los mezcla, es análogo al empleado en la síntesis de otros MOFs como por ejemplo ZIF-8 y HKUST-1; pero difiere al reportado originalmente por Cavka y col. [1] para UiO-66. En realidad, no está claro en dicho trabajo original cual fue la secuencia del paso preparativo de la mezcla y debemos enfatizar aquí, que esto es una constante y una falla en el reporte de innumerables protocolos de síntesis de MOFs en general. Sin embargo, al parecer en el protocolo de Cavka [1], los reactivos se disuelven estando juntos en el solvente.

Por lo tanto, a continuación se utilizó una variante de este último, y se disolvieron ambos reactivos sólidos (ligando y fuente de circonio) juntos en una pequeña cantidad de DMF (7% v/v) mediante ultrasonido (protocolo 2) y luego completando la proporción final con los solventes alternativos etanol, acetona o agua (93% v/v). Después de llevar cada una de las mezclas así preparadas a tratamiento solvotérmico, empleando las mismas relaciones molares de reactivos/solvente y temperatura de síntesis que las series anteriores, se recuperaron sólidos que exhibieron difractogramas cuyas señales principales coincidieron con las del MOF (Figura 1). Cuando se utilizó una mezcla con etanol (2-E93(72)T120-R2) o con acetona (2-A93(72)T120-R2). Sin embargo utilizando la mezcla con agua (2-W93(72)T120-R2) se obtuvo un sólido amorfo. Al comparar estos resultados obtenidos con este protocolo de mezcla con los que se obtuvieron bajo el protocolo 1, discutido anteriormente, es evidente que la formación del MOF no sólo es muy sensible al disolvente, sino también al protocolo de preparación de la mezcla de síntesis.

Por otro lado, se conoce que en los procesos de tratamiento solvotérmico, la variación de la temperatura puede modificar la cristalinidad de los materiales sintetizados. Por tanto, a partir de los resultados anteriores con 2-A93(72)T120-R2 y 2-E93(72)T120-R2, se analizó el efecto de la temperatura de tratamiento (40, 80, 120 y 160 °C) como se muestra en la Figura 2. Se encontró que en ambos solventes existe una temperatura óptima con un mayor desarrollo cristalino, que fue de 80 °C (Figura 2). Los sólidos sintetizados en estas condiciones presentaron superficies específicas (BET) de $986 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ para el material obtenido en DMF-acetona (2-A93(72)T80-R2) y $864 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ para los sintetizados con DMF-etanol (2-E93(72)T80-R2). Estos resultados son destacables ya que las fases de UiO-66 puras se obtuvieron con tratamientos a 80 °C, reemplazando el 93% v/v de la DMF por solventes más amigables, como acetona o etanol, a una temperatura menor que la reportada en los protocolos original de Cavka y otros tradicionalmente usados [3].

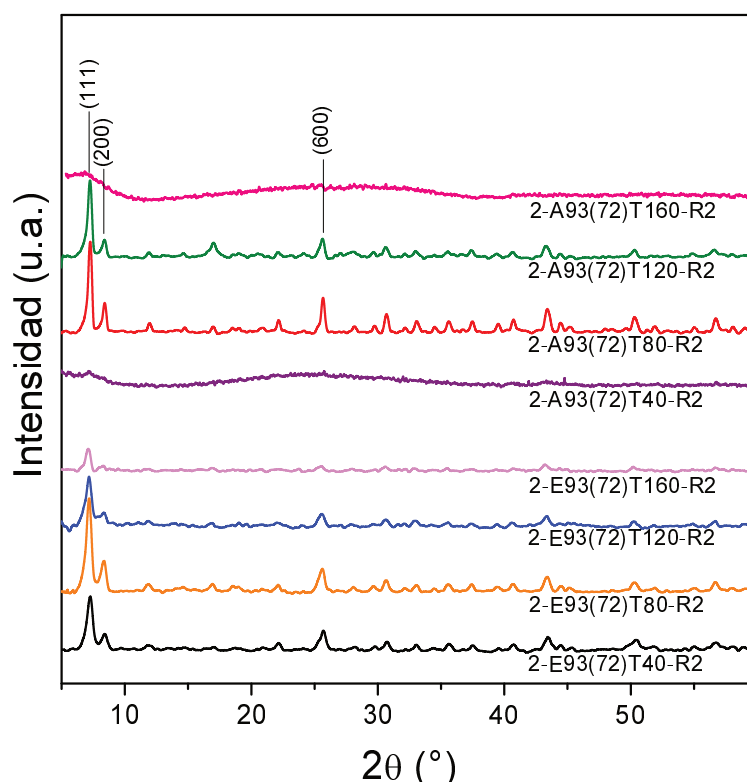


Figura 2. Patrones de XRD de los sólidos obtenidos en 93% v/v de acetona-DMF y 93% v/v de etanol-DMF a diferentes temperaturas de tratamientos solvotérmicos.

3.1.3 UiO-66 obtenido en medios libre de DMF

Cuando se reemplazó totalmente la DMF empleando el protocolo 2, discutido anteriormente, el sólido obtenido en acetona pura 2-A100(72)T80-R2, mostró baja cristalinidad (Figura 3), mientras que en etanol fue amorfo (no mostrado). Teniendo en cuenta el efecto crítico que la etapa de mezcla y homogeneización parece tener en el desarrollo de este MOF, se reformuló el protocolo utilizando ahora agitación magnética y se denominó protocolo 3, como se muestra en la Figura 1 del Capítulo 2. La mezcla obtenida de este modo con etanol, después del tratamiento solvotérmico, produjo un sólido de fase amorfa (no mostrada); sin embargo el que se obtuvo con acetona pura y se trató en las mismas condiciones previas (72 h, 80 °C) produjo un sólido, 3-A100(72)T80-R2, que mostró fuertes señales de difracción de UiO-66 (Figura 3). Este resultado es relevante ya que fue posible reemplazar totalmente el DMF por acetona utilizando condiciones de tratamiento suaves.

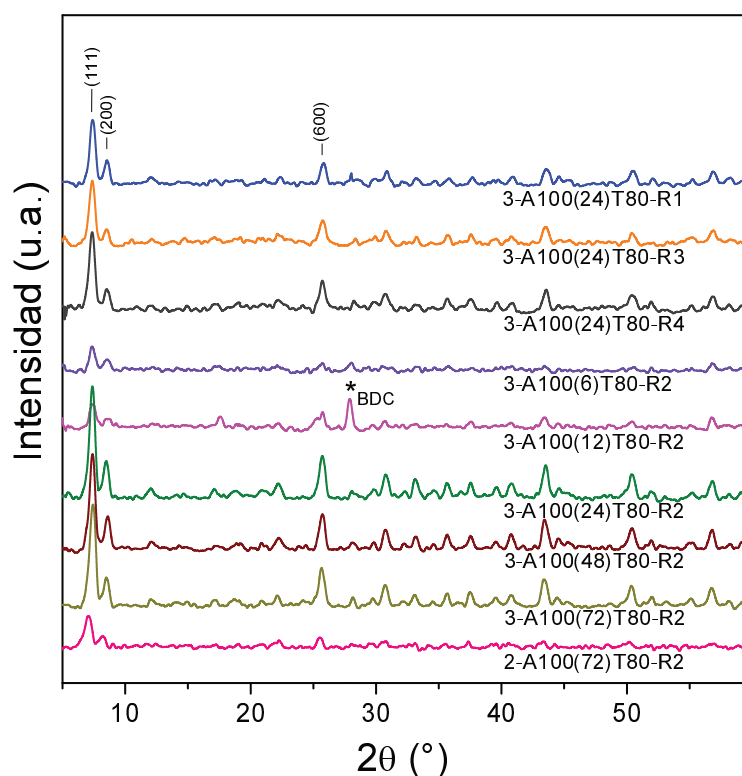


Figura 3. Patrones de difracción rayos X (XRD) de los sólidos obtenidos en acetona pura a diferentes tiempos de síntesis y relaciones molares de disolvente.

Los resultados anteriores resaltan un aspecto poco discutido en la literatura de MOFs en general, que es la alta sensibilidad de su mecanismo de formación tanto al disolvente como a la vía de preparación de la mezcla de reacción. La evolución de la fase UiO-66 mezclando inicialmente los reactivos en una pequeña cantidad de disolvente probablemente conduce a la formación de los precursores necesarios de los grupos de hexa-Zr, que se requieren como unidades de construcción secundarias (SBU) en el ensamble final de la estructura del UiO-66. Además, es probable que nuestro protocolo optimizado se pueda extender a otros Zr-MOF obtenidos actualmente en DMF, como el caso de NU-1000 [4] y NU-1102 [5]; ya que en su síntesis se utiliza el mismo precursor de metal, $ZrCl_4$, para formar sus unidades de construcción secundarias. Sin embargo, se anticipa la necesidad de optimizaciones adicionales de los tiempos y temperaturas del tratamiento solvotérmico, dados los diferentes pKa de la función del ácido carboxílico en los voluminosos ligandos tetracarboxilados de dichos MOFs.

A continuación, se analizaron algunas variables críticas mediante el mantenimiento del protocolo de síntesis 3 (P3) en acetona pura, discutido anteriormente, que proporcionó un sólido con una alta calidad cristalina. Al analizar la evolución cristalina de UiO-66 con el tiempo de síntesis, se puede observar (Figura 3) que los sólidos obtenidos tras 24 h de tratamiento tienen señales intensas. Las intensidades de las señales principales del XRD, correspondientes a los planos (111), (200) y (600) se tomaron en cuenta para estimar la cristalinidad relativa. Se concluye que la muestra obtenida a 24 h presentó la mayor cristalinidad relativa y también el mayor rendimiento (Tabla 1). A tiempos más largos, probablemente se produjo una ligera degradación del MOF tras el contacto prolongado con el medio de síntesis, ya que también se corresponde con la tendencia de rendimiento de los sólidos. Pudo observarse que después de solo 6 h de tratamiento se desarrolló incipientemente una fase de UiO-66. En el sólido obtenido tras 12 h, se observó una pequeña señal de BDC remanente, que podría indicar su lavado ineficiente.

Dado que sería deseable utilizar la menor cantidad de acetona posible y teniendo en cuenta que un tratamiento por 24 h proporcionó el sólido con las mejores propiedades, a continuación se analizó el efecto de la concentración de reactivos. Los sólidos obtenidos con menor proporción de acetona (R3 = 1:1:750 y R4 = 1:1:375) mostraron difractogramas desarrollados de UiO-66 (Figura 3), aunque su cristalinidad relativa fue algo menor en comparación con la obtenida implementando la relación R2 (1:1:1622), como se muestra en la Tabla 1. Por otra parte, cuando se utilizó la mayor proporción de solvente (R1 = 1:1:2433), la cristalinidad del MOF también disminuyó (Tabla 1), lo que indica que se requiere una proporción óptima de este solvente en relación a los reactivos para una formación eficiente y de alta cristalinidad de UiO-66.

Tabla 1. Rendimiento (R_{UiO66}) y cristalinidad (C) de UiO-66 sintetizado en acetona a 80 °C.

Muestra	R_{UiO66}^a	C (%) ^b
3-A100(6)T80-R2	55,7	30
3-A100(12)T80-R2	71,9	29
3-A100(24)T80-R2	91,2	100
3-A100(48)T80-R2	82,0	86
3-A100(72)T80-R2	82,9	83
3-A100(24)T80-R4	74,6	74
3-A100(24)T80-R3	69,7	58
3-A100(24)T80-R1	84,5	69

^a Rendimiento de síntesis considerando la cantidad de Zr agregada en la mezcla de síntesis y la cantidad de Zr obtenida en el MOF (calculada con fórmula teórica $Zr_6O_4(OH)_4(BDC)_6$ [6])

^b Cristalinidad relativa entre sólidos, considerando la suma de la intensidad integrada de las principales señales de XRD (planos (111), (200) y (600)).

3.1.4 Propiedades fisicoquímicas de UiO-66 obtenido en acetona

Dada la trascendencia de los resultados sobre la síntesis de UiO-66 en acetona, se profundizó la caracterización de sus propiedades fisicoquímica. En la Figura 4 se presentan sus espectros FTIR, observarse dos regiones que definen típicamente este MOF: del BDC estructural se identifica un doblete intenso a 1578 cm^{-1} y 1400 cm^{-1} debido a modos COO^- antisimétricos y simétricos, respectivamente [1, 7], una señal en 1705 cm^{-1} debida a estiramiento $\text{C}=\text{O}$ de algunos grupos COOH no conectados en regiones defectuosas del MOF que han sido observados en otros casos del UiO-66 [8, 9]. A frecuencias más bajas ($750\text{-}400\text{ cm}^{-1}$) se caracteriza la parte inorgánica del MOF con varios modos de flexión OH y CH que se mezclan con vibraciones Zr-O del clúster, como estiramiento $\mu_3\text{-O}$ en los puentes Zr-O-Zr (669 cm^{-1}), el estiramiento en fase $\mu_3\text{-OH}$ (480 cm^{-1}) y el estiramiento fuera de fase $\mu_3\text{-OH}$ (454 cm^{-1}) en los puentes Zr-OH-Zr y el estiramiento asimétrico Zr-OC (555 cm^{-1}) [7, 10].

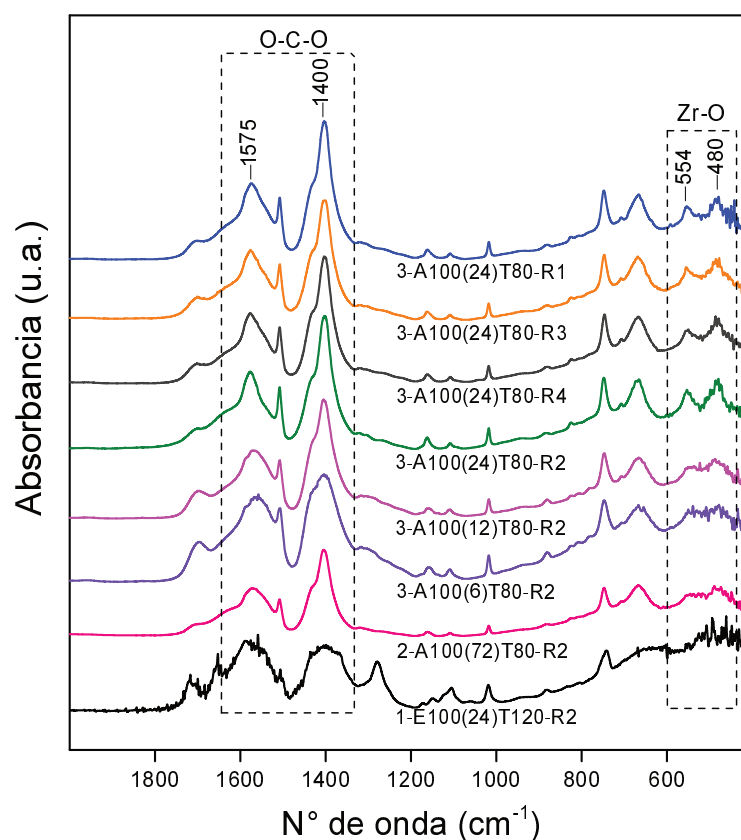


Figura 4. Espectros FTIR de las muestras sintetizadas en acetona pura bajo diferentes condiciones de tratamiento solvotérmico.

Al comparar los espectros de IR con los patrones de XRD, se puede deducir que cuando se desarrolla una estructura cristalina, las señales de IR en la región COO^- se angostan y las dos señales típicas en la región de baja frecuencia, se definen bien. Este efecto es más notorio cuando la evolución cristalina del sólido es muy baja, como por ejemplo en 3-A100(6)T80-R2. La correlación entre el perfil espectral de IR y el desarrollo de cristalinidad se confirmó al analizar los materiales sin desarrollo cristalino, como por ejemplo el sólido 1-E100(24)T120-R2 incluido en la Figura 4. Por tanto, el espectro FTIR podría anticipar cualitativamente si el material exhibirá o no una buena cristalinidad. Nuestra interpretación es que los materiales con baja cristalinidad corresponden a tereftalatos de circonio con una estructura de conexión de enlace desordenada en la que existe una mayor variación del entorno del COO^- unido a los centros de Zr. Además, la disposición ordenada del conjunto de átomos de circonio que conforman el clúster inorgánico del MOF para formar las unidades $\text{Zr}_6\text{O}_4(\text{OH})_4(\text{BDC})_6$ no se desarrollaría completamente en esos casos, dadas las señales desdibujadas a 554 y 480 cm^{-1} .

Las imágenes SEM del sólido obtenido en acetona tras 6 h, 3-A100(6)T80-R2, mostraron agregados esponjosos (Figura 5a) sin observarse partículas con morfología definida. Esto es compatible con lo discutido sobre la presencia de un tereftalato de Zr con bajas características cristalinas, en acuerdo con sus resultados de XRD y FTIR. Mientras tanto, en la muestra obtenida tras 12 h (Figura 5b) se observaron grupos de nanocristales con un tamaño de aprox. 300 nm, formando agregados compactos. En tanto, el sólido obtenido tras 24 h, 3-A100(24)T80-R2 Figura 5c, mostró nanopartículas esféricas similares a las de 12 h pero con un tamaño menor, de aprox. 150 nm, formando agregados algo más abiertos en forma de racimos. Esta morfología difiere de la reportada para este MOF obtenido en DMF, que presenta monocristales con forma cúbica [1]. El reemplazo de DMF por acetona no solo tiene implicancia en el desarrollo cristalino de la fase UiO-66, sino que también ejerce efectos marcados en el tamaño y morfología de los cristales, de forma análoga a lo reportado en la formación de otros MOFs [11, 12].

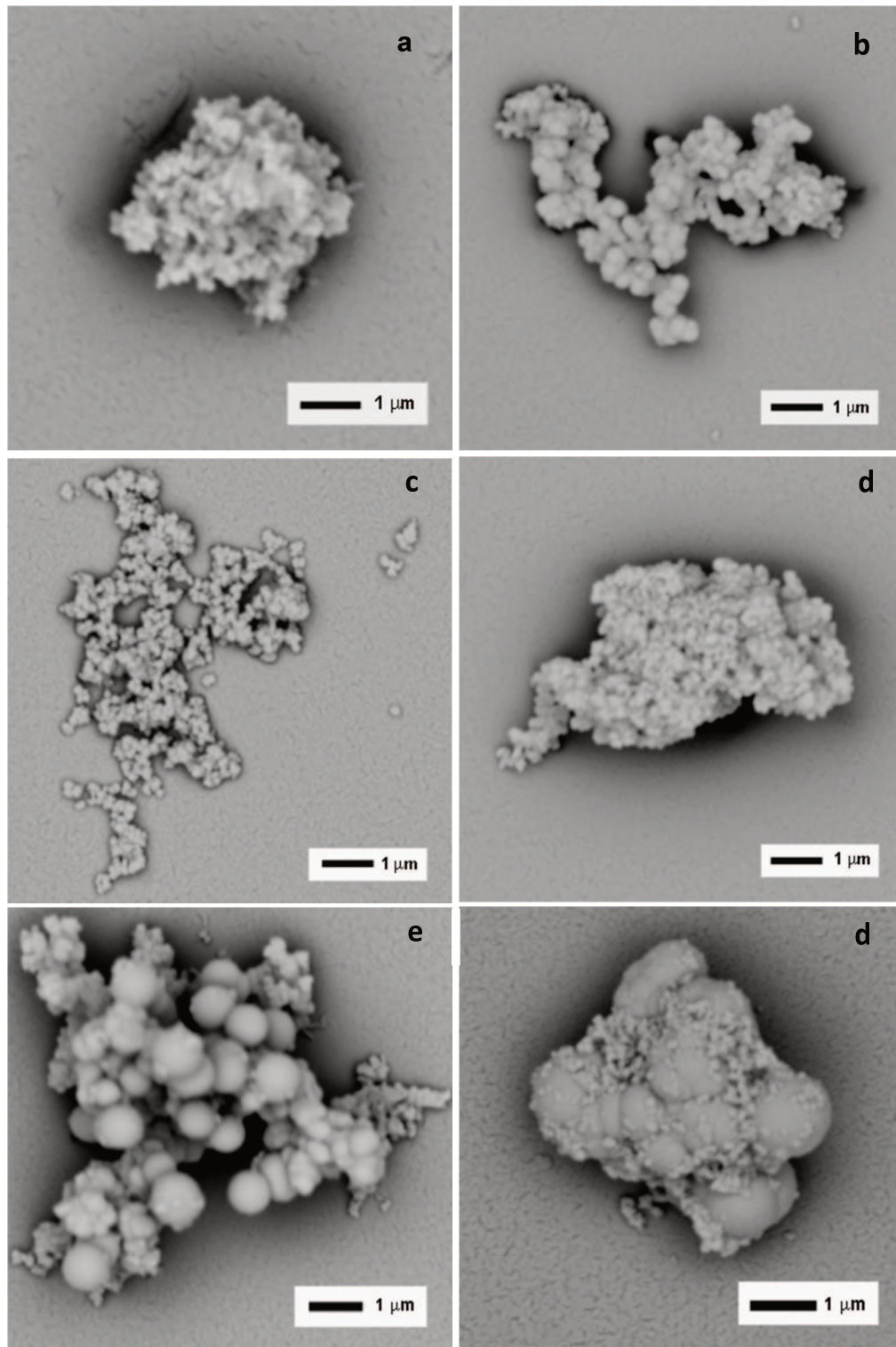


Figura 5. Imágenes SEM de las muestras sintetizadas en acetona pura en diferentes condiciones de tratamiento solvotérmico. a) 3-A100(6)T80-R2. b) 3-A100(12)T80-R2. c) 3-A100(24)T80-R2. d) 3-A100(24)T80-R1. e) 3-A100(24)T80-R3. f) 3-A100(24)T80-R4.

El sólido obtenido en la condición más diluida, 3-A100(24)T80-R1 (Figura 5d), presentó un tamaño de partícula y morfología similar a los de la dilución intermedia, aunque está más aglomerado. Por el contrario, al reducir la proporción de solvente, se observó un cambio profundo en la morfología del cristal. Para la muestra de 3-A100(24)T80-R3 (Figura 5e), además de las nanopartículas, el material presentó formaciones esféricas más grandes (entre 1 y 0.5 μm), algunas de las cuales se fusionaron entre sí. En tanto, el sólido sintetizado con la menor proporción de solvente 3-A100(24)T80-R4, mostró una mayor cantidad de estas grandes formaciones esféricas (Figura 5f). El análisis SEM señala una fuerte dependencia de la morfología de los sólidos con la concentración de los reactivos (utilizados en la misma relación molar Zr:BDC), especialmente cuando se emplearon condiciones concentradas.

Para analizar las características químicas de los cristales en estos casos (nanopartículas y partículas esféricas micrométricas), se realizaron análisis por mapeo EDS mostrados en la Figura 6. Se observó una concentración similar en todos los sectores y una distribución homogénea de Zr y O en la muestra obtenida en las condiciones más concentradas, 3-A100(24)T80-R4, tanto en los agregados de nanopartículas como en los sectores de partículas más grandes (Figura 6a). Esto es compatible con un tereftalato de Zr formado químicamente en forma uniforme y también confirma que en ningún sector de los sólidos persistieron residuos de BDC o ZrCl_4 , lo cual está de acuerdo con los patrones de XRD en los que solo se detectaron señales de UiO-66. En la muestra 3-A100(24)T80-R3 (Figura 6b) la situación fue similar, sin ninguna diferenciación en la composición de las partículas constituyentes de la muestra. De forma similar, en la muestra 3-A100(24)T80-R2, se observó que las nanopartículas dispersas tienen una composición homogénea en todo el material (Figura 6c). No obstante, se observó un mayor brillo en las formaciones esféricas, dando cuenta de una mayor densidad de circonio en éstas.

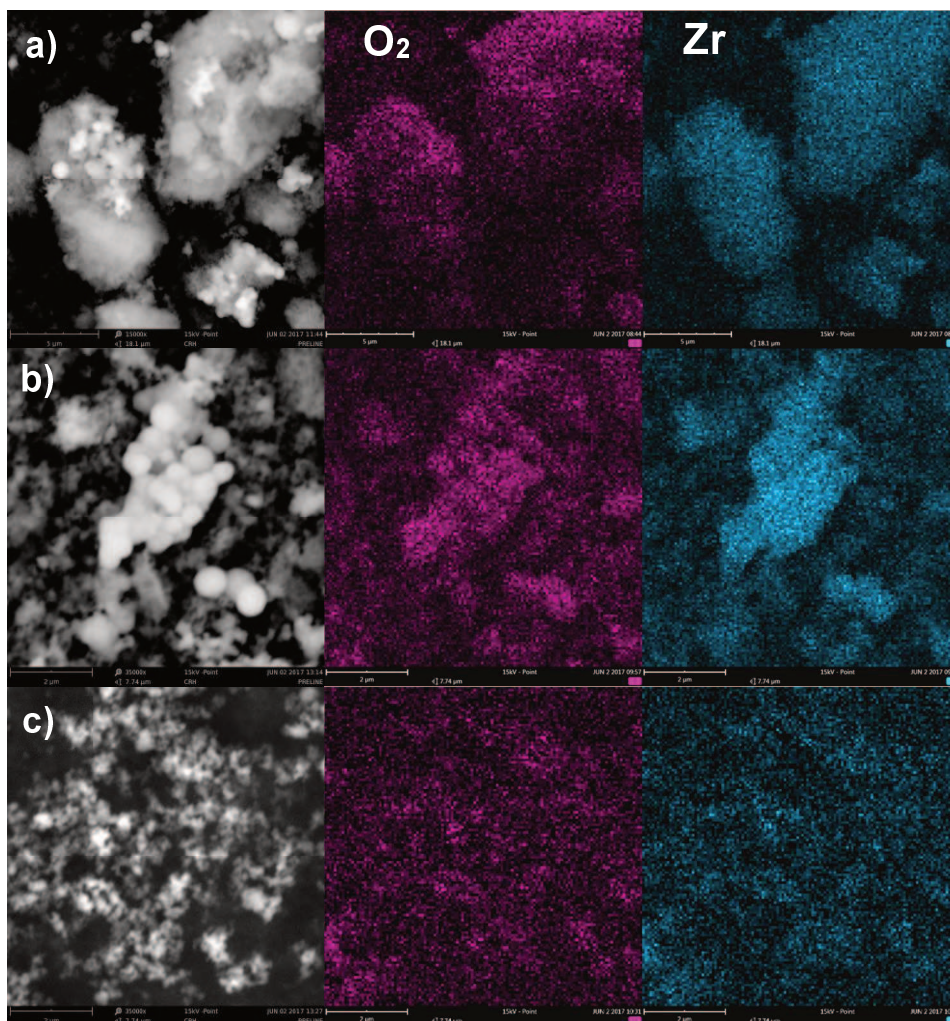


Figura 6. Mapeo EDS de los cristales de UiO-66 obtenidos en acetona usando relaciones molares Zr:BDC:acetona de a) 1:1:375 (R4); b) 1:1:750 (R3) y c) 1:1:1622 (R2). En el medio, el mapeo de oxígeno y en la derecha, el mapeo de circonio.

En la Figura 7 se muestran las isotermas de adsorción-desorción de N_2 de todos los sólidos sintetizados en acetona pura, los cuales corresponden a isotermas de tipo Ib, que se presentan en materiales con distribuciones de tamaño de microporos en un rango más amplio, es decir que incluye microporos más anchos y mesoporos posiblemente estrechos (≤ 2.5 nm) [13]. El perfil de este tipo de isoterma exhibe un aumento menos abrupto en la región de bajas presiones, comparado con las de tipo I tradicional, y luego presenta una meseta con una ligera pendiente, lo cual se ha visto previamente en UiO-66 sintetizado en DMF [3, 10]. Además, en la región de $P/P_0 \approx 0.9$ se observó un aumento en la cantidad adsorbida, indicando la posible presencia de macroporos.

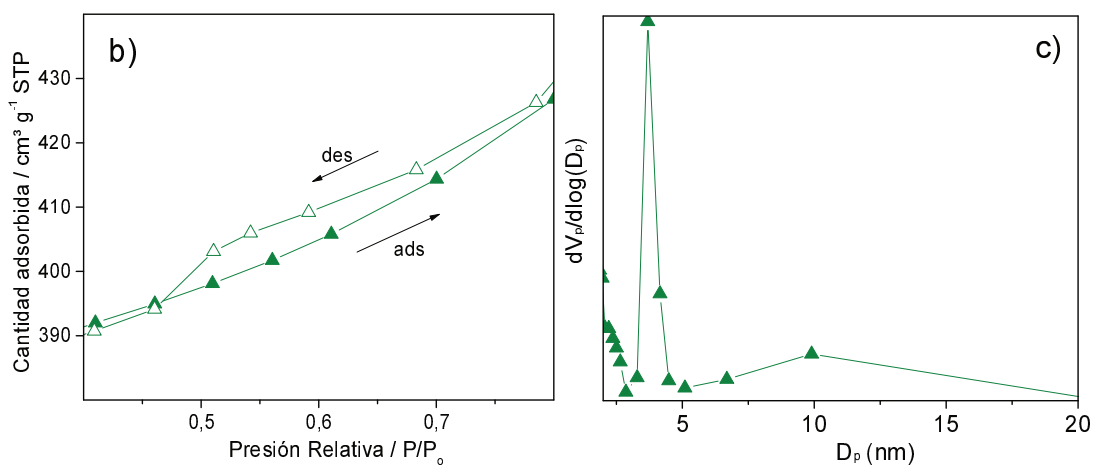
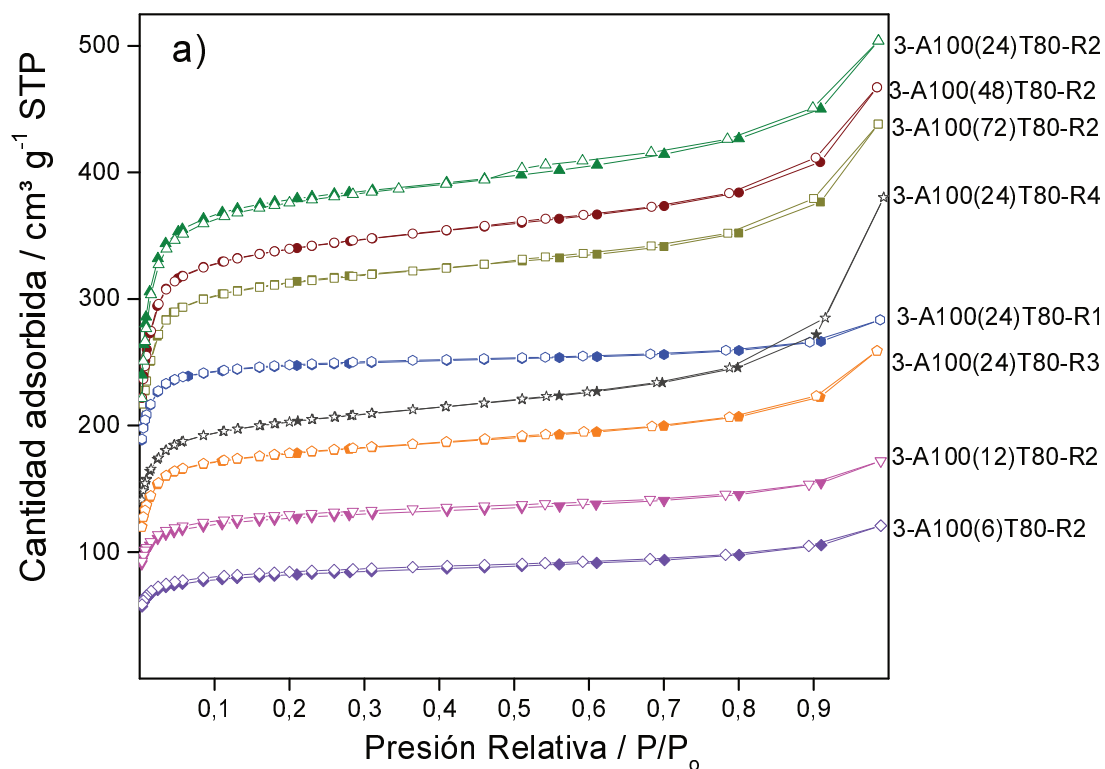


Figura 7. Propiedades texturales de las muestras sintetizadas en acetona pura en diferentes condiciones solvotérmicas. a) Isothermas de adsorción/desorción de N_2 a 77 K de todas las muestras. b) Región de presiones relativas intermedias para el material 3-A100(24)T80-R2, mostrando una histéresis en las ramas de adsorción-desorción. c) distribución de mesoporos por el método BJH para la muestra 3-A100(24)T80-R2.

En la Figura 7 se observa que con el aumento del tiempo de síntesis, se obtuvo un mayor volumen de N₂ adsorbido y por ende sólidos con más superficie específica (Tabla 2), hasta observarse un máximo para el sólido obtenido a 24 h. Luego decreció esta tendencia a tiempos mayores. La tendencia en las propiedades texturales se correlaciona con la eficiencia de la síntesis y la cristalinidad del MOF obtenido (Tabla 1). La muestra obtenida a 24 h con la relación molar 1:1:1622, (3-A100(24)T80-R2) presentó los valores más altos de superficie específica y volumen de poro incluso más altos que otros MOF obtenidos en mezclas de reacción con DMF (Tabla 3). En esta muestra, se observó una pequeña histéresis (Figura 7b), que indicaría la presencia de mesoporos más grandes. Sin embargo, esta característica de mesoporosidad posiblemente se deba a la formación de poros inter-partículas de tamaño pequeño, tal y como se ha visto en otros sólidos [6], siendo compatible con los cristalitas pequeños que forman agregados en nuestro material, según lo visto por SEM.

Tabla 2. Propiedades texturales de UiO-66 sintetizado usando acetona a 80 °C.

Muestra	S _{BET} ^a	V _{mp} ^b	S _{Ext} ^c	V _{TP} ^d
3-A100(6)T80-R2	275	0,17	57	0,19
3-A100(12)T80-R2	421	0,17	57	0,27
3-A100(24)T80-R2	1299	0,52	147	0,78
3-A100(48)T80-R2	1158	0,46	139	0,72
3-A100(72)T80-R2	1036	0,44	112	0,68
3-A100(24)T80-R4	692	0,26	123	0,40
3-A100(24)T80-R3	667	0,23	94	0,59
3-A100(24)T80-R1	810	0,37	38	0,44

^a Superficie específica calculado considerando la linealización de la ecuación BET (rango de P/P₀ = 0,01 – 0,25)

^b Volumen de micro-poro, calculado con el método t-plot (considerando t = 0,39 a 0,86)

^c Superficie externa, calculada con la pendiente de la gráfica t-plot (en nm) x 1,5495

^d Volumen total de poro, calculado como el volumen del líquido N₂ adsorbido en P/P₀ ≈ 0,99

Tabla 3. Valores reportados de superficie específica, otras propiedades texturales y condiciones de síntesis para UiO-66 obtenidos en mezclas con N, N-Dimetilformamida.

Ref.	Condiciones de síntesis	Relación molar de reactivo	Superficie específica BET ($\text{m}^2 \text{g}^{-1}$)	Vol. total de poro ($\text{cm}^3 \text{g}^{-1}$)	Vol. de microporo ($\text{cm}^3 \text{g}^{-1}$)
1	Síntesis solvotérmica con DMF (120 °C, 24 h). Se lavó repetidamente con DMF y se secó a temperatura ambiente.	A:B:D 1:1:1498	1080	0,52	*
3	Síntesis solvotérmica con DMF + HCl + ácido benzoico (120 °C, 48 h). Luego, se lavó con DMF durante 6 h, dos veces con acetona y se secó a 80 °C al vacío durante la noche.	A:B:D:E:G 1:1:232:2:10	1136	0,63	*
6	Síntesis a escala de laboratorio (reactor de 1 L) con DMF + HCl bajo reflujo (150 °C bajo agitación, 24 h). Luego, se lavó con DMF, MeOH, se secó durante la noche (100 °C), y se enfrió al aire.	C:B:D:E 1:1:65:2	1050	0,47	*
7	Síntesis solvotérmica con DMF + H ₂ O (120 °C, 24 h). Activación bajo aire.	A:B:D:F 1:1:1498:1	1069	*	*
10	Síntesis estándar (igual que la ref. 1)	A:B:D 1:1:1498	969	0,52	0,43
14	Síntesis solvotérmica con DMF (120 °C, 24 h). Luego, sumergido en cloroformo durante 5 d, filtración y secado al vacío (190 °C, 48 h).	A:B:D 1:1:179	1434	0,65	0,43
15	Síntesis de conversiones de gel seco con DMF + ácido benzoico + o DMF + HCl (120 °C, 24 h). Luego, empapado en DMF (2 x 5 ml) y EtOH (5 ml) durante 3 días. Finalmente, se centrifugaron y se secaron al vacío.	A:B:D:G 1:1:124:50	1242	0,55	*
		A:B:D:E 1:1:124:63	1461	0,69	*
16	Síntesis solvotérmica con DMF (120 °C, 24 h). Luego, se lavó con DMF y EtOH tres veces antes de la activación a 100 °C.	A:B:D 1:1:517	1253	*	*
17	Síntesis solvotérmica con DMF + HCl (120 °C, 24 h). Luego, se lavó con DMF, MeOH y se secó a 150 °C al vacío (12 h).	A:B:D:E 1:2:1615:0	1021	*	*
		A:B:D:E 1:2:1614:1	1321	*	*
Esta Tesis	Síntesis solvotérmica con acetona (80 °C, 24 h). Luego lavar dos veces con etanol y secar (80 °C, durante la noche).	A:B:J 1:1:1622	1299	0,78	0,52

Convenciones: **A**= ZrCl₄, **B**= BDC, **C**= ZrOCl₂·8H₂O, **D**= DMF, **E**=HCl, **F**=H₂O, **G**= ácido benzoico, **H**= ácido acético, **I**= ácido fórmico, **J**= acetona.

* datos no proporcionados

La distribución de tamaño de mesoporos (Figura 7c) del material obtenido a 24 h con la relación molar 1:1:1622, muestra 3-A100(24)T80-R2, arrojó una curva bimodal con una señal a 3,7 nm y un pico menos acentuado a 10 nm. Por otro lado, en las otras isothermas no se observaron grandes desplazamientos entre las ramas de adsorción y desorción, aunque los valores de volumen de microporos y volumen de poros totales explican la presencia de mesoporosidad en todas las muestras (Tabla 2), lo cual es compatible con este tipo de isothermas (tipo Ib). En cuanto a los sólidos obtenidos con la menor proporción de solvente, éstos presentaron isothermas con características similares, aunque sus propiedades texturales (Tabla 2) fueron algo más bajas que las obtenidas con una relación 1:1:1622.

Todos los sólidos sintetizados en acetona mostraron una alta estabilidad térmica como se observa en el análisis TGA-SDTA (Figura 8) realizado bajo atmosfera inerte (N₂). En estos ensayos, todos los materiales mostraron un perfil similar entre sí. Se ve inicialmente una pérdida de masa que se extendió hasta 130 °C asociada con agua fisisorbida y moléculas huésped, como ser los residuos de solvente atrapado en los poros del MOF. La magnitud de este evento en las diferentes muestras siguió una tendencia lógica con la superficie específica, respectivamente (Tabla 2). Un hecho importante a tener en cuenta a partir de estos resultados de TGA, es la posibilidad de liberar la porosidad permanente del UiO-66 mediante un simple proceso de secado a 130 °C y presión atmosférica. Considerando que la activación es una etapa delicada que mal ejecutada podría causar un colapso en la estructura del MOF, y en algunos casos requiere mucho tiempo; nuestro protocolo tendría una ventaja económica al no demandar largos ciclos de activación, que suelen involucrar intercambio con otros solventes (DMF, cloroformo, entre otros) como en el caso de algunos MOFs obtenidos bajo rutas de síntesis reportadas en la Tabla 3.

Es importante tener en cuenta que incluso la muestra con la cristalinidad y porosidad más bajas, 3-A100(6)T80-R2, mostró una estabilidad térmica similar a la de los cristales más desarrollados. Esto apoya la afirmación de que la robustez de la red UiO-66 está asociada principalmente a los fuertes enlaces entre el circonio y el carboxilato (Zr-OC), en lugar del desarrollo de la estructura ordenada del clúster de Zr_6 en el arreglo poroso del MOF. Además, los resultados de TGA refuerzan la interpretación de los espectros de IR de las muestras menos cristalinas, las cuales corresponderían a tereftalatos amorfos con entornos de enlaces desordenados.

Tabla 4. Estabilidad térmica de UiO-66 sintetizado usando acetona a 80 °C.

Muestra	ΔTGA_1^a	ΔTGA_2^b
3-A100(6)T80-R2	20,0	27,7
3-A100(12)T80-R2	21,5	26,7
3-A100(24)T80-R2	34,0	24,7
3-A100(48)T80-R2	29,9	27,1
3-A100(72)T80-R2	33,8	25,6
3-A100(24)T80-R4	25,1	24,1
3-A100(24)T80-R3	25,7	24,0
3-A100(24)T80-R1	27,2	26,7

^a Pérdida de masa en TGA desde 25 °C hasta 300 °C.

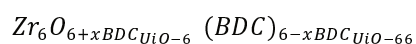
^b Pérdida de masa en TGA desde 425 °C hasta el final del colapso estructural a 600 °C.

Como se mencionó anteriormente que la presencia de defectos estructurales en MOFs por pérdida de sus ligandos puede ser beneficiosos para ciertas aplicaciones catalíticas y adsorptivas, se decidió caracterizar el hallazgo de dicho defecto visto en nuestros materiales. A continuación se presenta los cálculos realizados para tal tarea.

3.2 Cálculos de defectos y fórmula molecular de UiO-66 a partir de TGA

Los defectos estructurales pueden ser alterados con su metodología de obtención, solventes y reactivos de partida, entre otros. Varios estudios concluyeron que dichas condiciones también influyen en la aparición de especies que irían a compensar esas deficiencias de ligandos durante la síntesis y aprovecharlas para anclarse en el MOF. Por tanto, no hay un consenso sobre la identidad de dichas especies; Trickett y cols. [19] postularon como sustituyente a moléculas de agua, hidróxido, cloruro (por posible hidrólisis del precursor $ZrCl_4$), moduladores como formiato y acetato, o solventes como DMF (que también puede descomponerse durante la síntesis y generar formiato). Los defectos en UiO-66 y su respectiva compensación molecular, pueden ser estimados a través del análisis termogravimétrico (TGA) que señala la existencia de imperfecciones estructurales asociados a pérdidas de ligandos. Se realizó la caracterización de dichos defectos con los datos de pérdida de masa por TGA, teniendo en cuenta lo siguiente:

- a) Los defectos estructurales están relacionados con deficiencias de ligandos y por tanto se descarta pérdidas de Zr del nodo metálico, cuantificando el número de deficiencias de ligando por unidad de fórmula Zr_6 .
- b) Una fórmula general para una muestra de UiO-66 defectuosa en la que ya se ha producido la evacuación por desolvatación, dehidroxilación y/o también decloración. Es decir, que se considera al material en un estado evacuado, en donde solo permanecen los nodos de óxido de circonio y el ligando (BDC). Se asume que cada pérdida de ligando es compensada con un anión óxido adicional en el clúster y de esa forma cumplir con el balance de cargas que permiten mantener sus características de estabilidad térmica, química y mecánica.



Donde $xBDC_{UiO-66}$ es el número de deficiencias del ligando por unidad Zr_6 .

Se resalta que el estudio experimental del mecanismo de dehidroxilación de UiO-66 con defectos por ausencia de ligandos es una tarea difícil [20], sin haber un consenso general en sus conclusiones. Sin embargo, la más aceptada y empleada es la propuesta por Lillerud y col. [21], que tienen cuenta las consideraciones explicadas anteriormente en los puntos a) y b). Esta teoría es aceptada también por diversos autores como Gökpinar [15], Tannert [22] y Zhao [23], entre otros. Dicho esto, a continuación se desarrolla el cálculo de los defectos de UiO-66 sintetizado en acetona a partir de datos de su descomposición en atmósfera inerte (N_2). En la Tabla 5 se resumen los datos experimentales utilizados para dichos cálculos.

Tabla 5. Datos del proceso de descomposición del UiO-66 en inerte (N_2)

Muestra	W_0 (g)	%RW ₁	%RW ₂	%RW ₃	%RW ₄
UiO-66	0,01136	70,97	66,56	64,50	38,60

Donde w_0 es la masa inicial del TGA, y %RW_i es el peso relativo en el punto i del TGA.

Punto 1: a 150 °C, evacuación total de las moléculas huéspedes.

Punto 2: a 280 °C, dehidroxilación total del UiO-66.

Punto 3: a 375 °C, dechloración del UiO-66 y comienzo de la combustión del ligando.

Punto 4: a 625 °C, fin del colapso estructural.

Teniendo en cuenta su dTGA, cada punto fue tomado donde termina el proceso, con excepción del punto 3 que se tomó donde empieza.

Siendo así, por difracción de rayos X (XRD), se sabe que el colapso estructural derivó en ZrO_2 y al asumir que no se tiene pérdida de Zr en el nodo metálico, por cada mol de BDC en la estructura perfecta de UiO-66, se debería obtener 6 moles de ZrO_2 en su descomposición; por lo tanto se obtiene el valor teórico para la pérdida de peso esperada por el ligando BDC, $w_{t,PLTheo}$. Esta se puede calcular simplemente tomando la diferencia entre la meseta del TGA del material ideal dehidroxilado ($w_{Ideal.Plat}$) y el valor final del TGA (w_{End}), y dividiendo por NL_{Ideal} , que es el número de linkers en la unidad ideal de fórmula Zr_6 :

$$w_{t,PLTh} = \frac{w_{Ideal.Plat} - w_{End}}{NL_{Ideal}}$$

$$\text{Donde, } w_{Ideal.Plat} = \left(\frac{M_{Comp.}}{M_{6ZrO_2}} \right) \times w_{End}$$

$M_{Comp.}$ es la masa molar del UiO-66 totalmente evacuado (1640.04 gr/mol), es decir el $Zr_6O_6(BDC)_6$. M_{6ZrO_2} es la masa molar calculada para los 6 moles de óxido de zirconio (739.34 gr/mol). Además, w_{End} es 100 % si se hace una normalización de las pérdidas de masa del experimento. Siendo así; $w_{Ideal.Plat}$ es igual a 221.8. Como NL_{Ideal} es 6; entonces $w_{t.PLTheo.}$ es igual a 20.3 %. El valor real (experimental) del número de ligando por unidad defectuosa de fórmula Zr_6 , $NL_{Exp.}$ ($6 - xBDC_{UiO-66}$), ahora se puede determinar reorganizando la ecuación de la pérdida de peso esperada por el ligando BDC y reemplazando los valores idealizado NL_{Ideal} y $w_{Ideal.Plat}$ por los experimentales, $NL_{Exp.}$ y $w_{Exp.Plat}$:

$$NL_{Exp.} = (6 - xBDC_{UiO-66}) = \frac{w_{Exp.Plat} - w_{End}}{w_{t.PLTheo.}}$$

Ahora, es trivial calcular el valor de $xBDC_{UiO-66}$, el número de deficiencias del ligando por unidad formular Zr_6 :

$$xBDC_{UiO} = 6 - \frac{w_{Exp.Plat} - w_{End}}{w_{t.PLTheo.}}$$

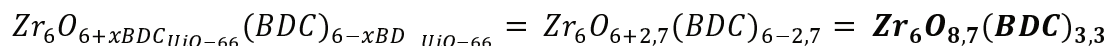
En la determinación de $w_{Exp.Plat}$, se normaliza de tal manera que el valor final $\%RW_4$ sea el 100%, de tal manera que:

$$w_{Exp.Plat} = \frac{\%RW_3}{\%RW_4} \times 100\% = \frac{64,5\%}{38,6\%} \times 100\% = 167,1\%$$

Por tanto, el número de deficiencias del ligando será:

$$xBDC_{UiO-66} = 6 - \frac{w_{Exp.Plat} - w_{End}}{w_{t.PLTheo.}} = 6 - \frac{167,7\% - 100\%}{20,3\%} = 2,7$$

Entonces, la fórmula de UiO-66 evacuado con pérdida de ligandos es:



Por otro lado, la masa de UiO-66 evacuado, $w_{Real\ UiO66(Evac.)}$ será:

$$w_{Real\ UiO66(Evac.)} = \frac{w_o \times \%RW_3}{100\%} = \frac{0,01136\ g \times 64,5\%}{100\%} = 0,007327\ gr$$

Los moles de nuestro UiO-66 evacuado, $mol_{Real\ UiO66(Evac.)}$ se encontró así:

$$mol_{Real\ UiO66(Evac.)} = \frac{w_{Real\ UiO66(Evac.)}}{PM_{Zr_6O_{8,7}(BDC)_{3,3}}} = \frac{0,007327\ g}{1184,88\ g/mol} = 0,0000059\ moles$$

El TGA mostró un proceso que puede atribuirse a una dechloración del material. Se presume que las deficiencias del ligando también pueden ser compensadas mediante la incorporación directa del anión Cl⁻ dentro del grupo Zr-oxo al reemplazar un grupo ⁻OH; sobre todo al tener bajas temperaturas de síntesis [24]. Además, puede existir una coordinación periférica de Cl⁻, considerando esta última alternativa en el cálculo de la fórmula general del MOF, ya que se observó en su EDS la presencia de cloro. Siendo así, se calcula la masa real dechlorada de la muestra, sabiendo que ($\%RW_2 - \%RW_3$) corresponde a la dechloración del material, $w_{Real\ HCl}$:

$$w_{Real\ HCl} = \frac{w_o \times (\%RW_2 - \%RW_3)}{100\%} = \frac{0,01136\ g \times (66,56\% - 64,5\%)}{100\%} = 0,000234\ g$$

Con el peso molecular del HCl (36,46 gr/mol), los moles reales dechlorados son:

$$mol_{Real\ HCl} = \frac{w_{Real\ HCl}}{PM_{HCl}} = \frac{0,000234\ g}{36,46\ g/mol} = 0,0000064\ moles\ de\ HCl$$

Luego, la relación molar de UiO-66 evacuado y los moles de clorados, fue:

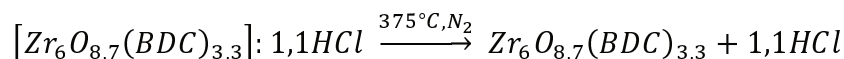
$$Rel. mol. real_{UiO66(Evac.)}/_{HCl} = \frac{mol_{Real\ UiO66(Evac.)}}{mol_{Real\ HCl}} = \frac{0,0000059\ mol}{0,0000064\ mol} = 0,9$$

Entonces, la cantidad real de HCl contenido en el MOF, $x_{HCl_{UiO-66}}$, sería:

$$Rel. mol. real_{UiO66(Evac.)}/_{HCl} = \frac{Zr_6O_{8,7}(BDC)_{3,3}}{x_{HCl_{UiO-66}}} = \frac{1}{x_{HCl_{UiO-66}}}$$

$$x_{HCl_{UiO-66}} = \frac{1}{Rel. mol. real_{UiO66(Evac.)}/_{HCl}} = \frac{1}{0,9} = 1,1$$

Por lo tanto, la reacción de de cloración de nuestro UiO-66 será:



Se calcula la masa real dehidroxilada, sabiendo que ($\%RW_1 - \%RW_2$) corresponde a la dehidroxilación de la estructura; se procede a calcular su masa:

$$W_{Real\ dehidrox} = \frac{w_o \times (\%RW_1 - \%RW_2)}{100\%}$$

$$W_{Real\ dehidrox} = \frac{0,01136\ g \times (70,97\% - 66,56\%)}{100\%} = 0,000501\ g$$

Con el peso molecular del agua, PM_{H_2O} (18,01 gr/mol), los moles reales dehidroxilados son:

$$\begin{aligned} mol_{Real\ dehidrox} &= \frac{W_{Real\ dehidrox}}{PM_{H_2O}} = \frac{0,000501\ g}{18,01\ g/mol} \\ &= 0,000028\ moles\ de\ dehidroxilados \end{aligned}$$

La masa de UiO-66 dehidroxilado será:

$$w_{Real\ UiO66(dehidrox)} = \frac{w_o \times \%RW_2}{100\%} = \frac{0,01136\ g \times 66,56\%}{100\%} = 0,007561\ gr$$

Los moles de nuestro UiO-66 dehidroxilado son:

$$\begin{aligned} mol_{Real\ UiO66(dehidrox)} &= \frac{w_{Real\ UiO66(dehidrox)}}{PM_{Zr_6O_{8,7}(BDC)_{3,3} \cdot (1,1HCl)}} = \frac{0,007561\ g}{1221,34\ g/mol} \\ &= 0,0000059\ moles \end{aligned}$$

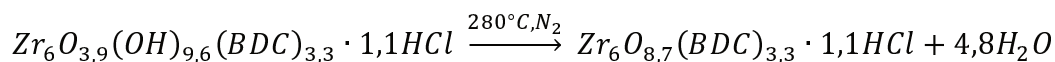
La relación molar de UiO-66 dehidroxilado y los moles dehidroxilados, fue:

$$\begin{aligned} Rel.\ mol.\ real_{UiO66(dehidrox)} /_{H_2O} &= \frac{mol_{Real\ UiO6\ (dehidrox)}}{mol_{Real\ dehidrox}} = \frac{0,0000059\ mol}{0,000028\ mol} \\ &= 0,21 \end{aligned}$$

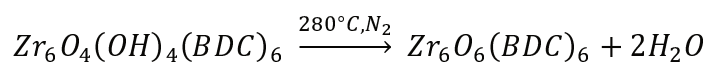
$$Rel.\ mol.\ real_{UiO66(dehidrox)} /_{H_2O} = \frac{Zr_6O_{8,7}(BDC)_{3,3}}{xHidrox_{UiO-66}} = \frac{1}{xHidrox_{UiO}}$$

$$xHidrox_{UiO-6} = \frac{1}{Rel.\ mol.\ real_{UiO66(dehidrox)} /_{H_2O}} = \frac{1}{0,21} = 4,8$$

Por tanto, la reacción de dehidroxilación de nuestro UiO-66 será:



La reacción de dehidroxilación del UiO-66 perfecto (sin vacancias por ligandos) es:



Luego, la relación molar teórica de UiO-66 dehidroxilado y los moles dehidroxilados es igual a 0,5. Se nota que su valor es mayor a la calculada experimentalmente. Este fenómeno puede atribuirse a, tal como lo han demostrado algunos autores [20]; que las pérdidas de BDC en la estructura se compensan con hidroxilos. En resumen, los cálculos anteriormente realizados permitieron tener una primera aproximación de la cuantificación de los defectos por pérdida de ligando en nuestros UiO-66, facilitando describir sus fórmulas tanto en estado hidroxilado como evacuado. La Figura 9 resume la curva del TGA de acuerdo a la formulas calculadas.

Tabla 6. Fórmula general calculada para el UiO-66 a partir de los datos de su TGA en atmosfera inerte (N₂)

UiO-66 (Hidroxilado)	$Zr_6O_{3,9}(OH)_{9,6}(BDC)_{3,3} \cdot 1,1HCl$
UiO-66 (evacuado)	$Zr_6O_{8,7}(BDC)_{3,3}$

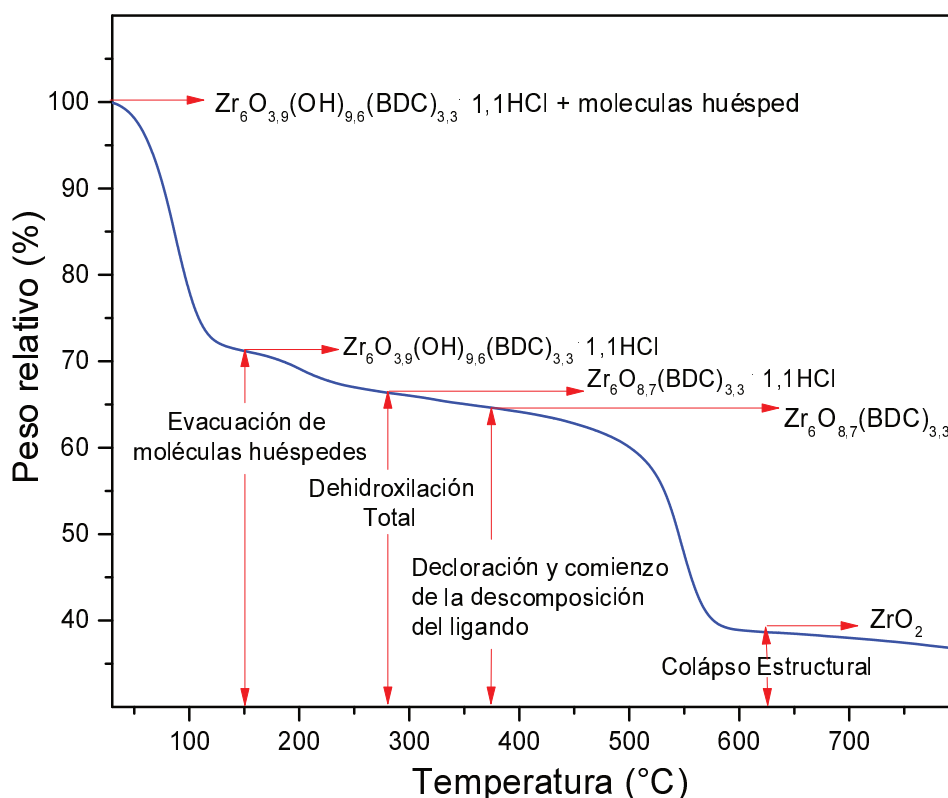


Figura 9. TGA del UiO-66 obtenido en acetona pura, indicando los eventos ocurridos.

3.3 Estudio de UiO-66 mediante ensayo test de adsorción de CO₂

Al material sintetizado que tuvo las mejores propiedades, 3-A100(24)T80-R2, se le analizó su capacidad de adsorción de CO₂ a temperatura ambiente y baja presión, considerando que ésta es una de las aplicaciones más destacadas para este tipo de materiales, y que puede indicar las cualidades de desempeño del sólido (Figura 10). El ensayo efectuado en un equipo de adsorción estática permitió verificar que los nanocristales de UiO-66 alternativo, tienen una buena capacidad de interacción con CO₂ (3,9 mmol g⁻¹) a presiones relativamente bajas ($P \approx 8$ mbar) y temperatura ambiente. Incluso dicha capacidad de adsorción de CO₂ está por encima de algunos valores informados para este MOF en condiciones de presión y temperatura similares [18, 25–27] y podría deberse a los defectos estructurales en la red de UiO-66, generado por las pérdidas de ligandos. Estos defectos conducirían a un aumento de la porosidad que afecta su comportamiento de adsorción de gases [18, 27], y a la aparición de nuevos sitios de interacción con el CO₂.

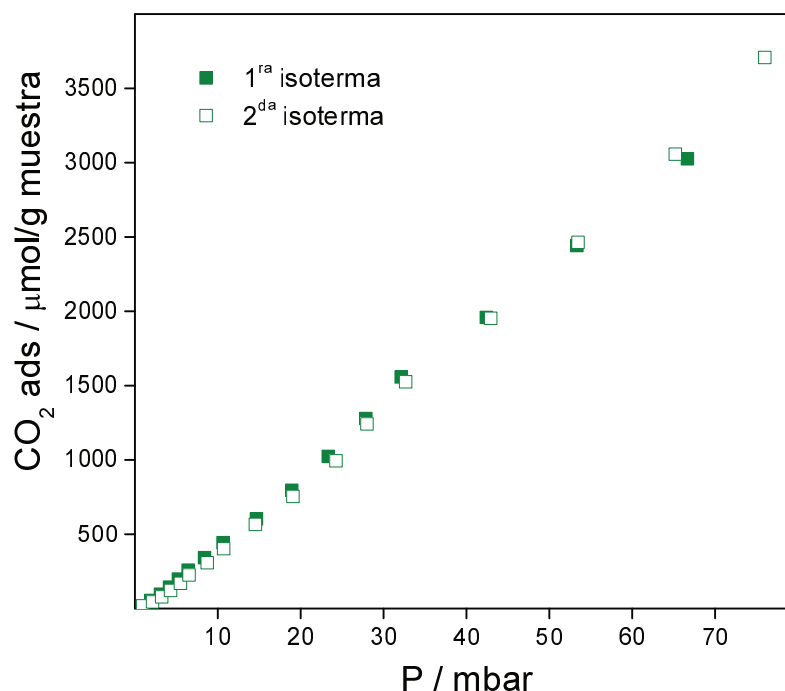


Figura 10. Test estático de adsorción de CO₂. Isotherma a bajas presiones y 25 °C. El ciclo de adsorción se repitió luego de una segunda evacuación en UHV a 200 °C por 4 h.

Dado al aumento continuo en el perfil de adsorción observado (Figura 10) se infiere que la cantidad de CO_2 retenido en este MOF puede aumentar a temperaturas más bajas o presiones más altas [14, 28]. Posteriormente, se repitió el mismo ensayo de adsorción tras de evacuar la muestra en ultra alto vacío (UHV) a $200\text{ }^\circ\text{C}$ por 4 h. Se puede observar que el perfil de la isoterma fue similar (Figura 10), indicando que los nanocristales UiO-66 mantuvieron sus cualidades fisicoquímicas y habilidad para actuar reversiblemente en el proceso de adsorción-desorción de esta molécula sonda. Posteriormente, se evaluó otra alícuota de la misma muestra en condiciones más cercanas a las de aplicación real, analizando su comportamiento en la adsorción con pulsos de CO_2 bajo condiciones dinámicas realizado en un equipo de análisis TGA descrito en la sección experimental. En la Figura 11 se presentan estos resultados.

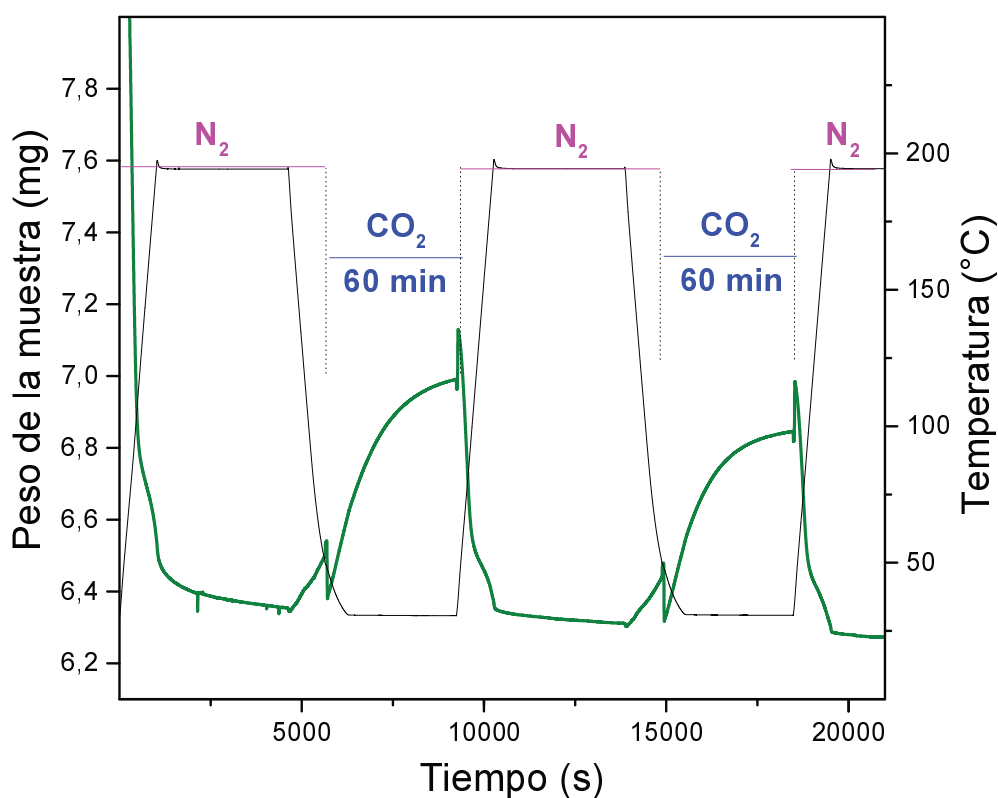


Figura 11. Test dinámico de adsorción de CO_2 . Captación de CO_2 en condiciones dinámicas con flujo de CO_2 en un instrumento TGA.

Se puede observar (Figura 11) que el UiO-66 presentó una capacidad de captura de CO₂ con valores cercanos a la saturación después de 60 min de contacto (2,2 mmol g⁻¹). El cálculo de dicha capacidad se indica en el Anexo (Figura A1). Seguidamente, al barrer con inerte, se observó una reversibilidad del proceso ya que la muestra volvió al mismo valor de masa que antes del contacto. Al repetir este ciclo de adsorción en el mismo experimento, se pudo observar que el material exhibió prácticamente la misma capacidad de retención de CO₂ y el mismo perfil de adsorción-desorción que el anterior. Esto indica que el MOF conservó sus cualidades y tuvo capacidad de reutilización, en acuerdo con lo observado en su isoterma de baja presión antes discutida.

De esta forma, se confirma la versatilidad del UiO-66 sintetizado en acetona, demostrando una buena capacidad de adsorción de un gas de interés ambiental como lo es el CO₂. Su potencial aplicación en procesos adsortivos bajo condiciones exigente como altas presiones y corrientes húmedas, podría ser muy factible ya que el material presento una buena estabilidad durante el ensayo realizado.

3.4 Conclusiones parciales

Se investigó el efecto de las variables más relevantes en la síntesis de UiO-66 con solventes que replacen la DMF. El protocolo de mezcla de reactivos y el solvente son sensibles a la formación del material. Con un procedimiento optimizado, se logró obtener nanocristales de dicho Zr-MOF con una superficie específica alta y buen rendimiento, empleando la acetona como solvente y en condiciones solvotérmicas suaves. El procedimiento de síntesis, además de reemplazar totalmente la DMF como solvente, simplifica el proceso de activación para obtener la porosidad libre del MOF. Las caracterizaciones fisicoquímicas de los sólidos permitieron establecer una correlación directa entre la eficiencia de la síntesis, la evolución cristalina (XRD), las características espectrales (FTIR) y sus cualidades texturales. El MOF con mejores propiedades se obtuvo con una relación Zr:BDC:acetona de 1:1:1622, con un tratamiento solvotérmico en autoclave a 80 °C por 24 h. Los nanocristales así obtenidos contaron con propiedades comparables a las reportadas para este MOF obtenido en DMF [1, 10, 14, 16, 17], con alta cristalinidad, tamaño de ~ 150 nm y superficie específica de $1299 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$. Se observó la presencia de defectos estructurales que no comprometieron su estabilidad y que podrían mejorar su desempeño en procesos de catálisis y adsorción. Además, el UiO-66 mostró una alta y reversible capacidad de adsorción de CO_2 a temperatura ambiente y baja presión, demostrando la utilidad de los cristales obtenidos en las condiciones optimizadas. Esta sencilla ruta de síntesis solvotérmica permitió obtener nanocristales de UiO-66 en condiciones más ecológicas y económicas que las reportadas con protocolos convencionales basados en DMF [1, 6, 7, 10, 14, 16, 17, 25]. Además, nuestro protocolo podría extenderse a otros Zr-MOF que actualmente se sintetizan en DMF, como el caso de NU-1000 [4] y NU-1102 [5], ya que estos MOF se basan en la reacción entre ZrCl_4 y ligandos tetracarboxilados. Los resultados aportan a un avance en el campo de la síntesis de MOFs y ofrecen específicamente una alternativa en la búsqueda de nuevos enfoques sintéticos para este Zr-MOF con alto potencial de aplicación en varios procesos.

3.5 Bibliografía

- [1] J.H. Cavka, S. Jakobsen, U. Olsbye, N. Guillou, C. Lamberti, S. Bordiga, K.P. Lillerud, A new Zirconium inorganic building brick forming metal organic frameworks with exceptional stability, *J. Am. Chem. Soc.*, 130 (2008) 13850-13851.
- [2] Y. Bai, Y. Dou, L.H. Xie, W. Rutledge, J.R. Li, H.C. Zhou, Zr-based metal-organic frameworks: design, synthesis, structure, and applications, *Chem. Soc. Rev.*, 45 (2016) 2327-23676.
- [3] X. Zhu, J. Gu, Y. Wang, B. Li, Y. Li, W. Zhao, J. Shi, Inherent anchorages in UiO-66 nanoparticles for efficient capture of alendronate and its mediated release, *Chem. Commun.*, 50 (2014) 8779-8782.
- [4] J.E. Mondloch, W. Bury, D. Fairen-Jimenez, S. Kwon, E.J. DeMarco, M.H. Weston, A.A. Sarjeant, S.T. Nguyen, P.C. Stair, R.Q. Snurr, O.K. Farha, J.T. Hupp, Vapor-phase metalation by atomic layer deposition in a metal-organic framework. *J. Am. Chem. Soc.*, 135 (2013) 10294-10297.
- [5] T.C. Wang, W. Bury, D.A. Gómez-Gualdrón, N.A. Vermeulen, J.E. Mondloch, P. Deria, K. Zhang, P.Z. Moghadam, A.A. Sarjeant, R. Q. Snurr, J.F. Stoddart, J.T. Hupp, O.K. Farha, Ultrahigh surface area zirconium MOFs and insights into the applicability of the BET theory. *J. Am. Chem. Soc.*, 137 (2015) 3585-3591.
- [6] F. Ragon, P. Horcajada, H. Chevreau, Y.K. Hwang, U.H. Lee, S.R. Miller, T. Devic, J.S. Chang, C. Serre, In situ energy-dispersive X-ray diffraction for the synthesis optimization and scale-up of the porous zirconium terephthalate UiO-66, *Inorg. Chem.*, 53 (2014) 2491-2500.
- [7] L. Valenzano, B. Civalleri, S. Chavan, S. Bordiga, M.H. Nilsen, S. Jakobsen, K.P. Lillerud, C. Lamberti, Disclosing the complex structure of UiO-66 metal organic framework: a synergic combination of experiment and theory, *Chem. Mater.*, 23 (2011) 1700-1718.
- [8] J. B. DeCoste, T. J. Demasky, M. J. Katz, O. K. Farha, J. T. Hupp, A UiO-66 analogue with uncoordinated carboxylic acids for the broadspectrum removal of toxic chemicals, *New. J. Chem.*, 39 (2015) 2396-2399.
- [9] L. Yi, Y. Qi, Z. Jin, P. Xiong, H. Gao, G. Wang, Synthesis of a flower-like Zr-based metal-organic framework and study of its catalytic performance in the Mannich reaction, *RSC Adv.*, 5 (2015) 19273-19278.
- [10] S. Chavan, J.G. Vitillo, D. Gianolio, O. Zavorotynska, B. Civalleri, S. Jakobsen, M.H. Nilsen, L. Valenzano, C. Lamberti, K.P. Lillerud, S. Bordiga, H₂ storage in isostructural UiO-67 and UiO-66 MOFs, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 14 (2012) 1614-1626.
- [11] C. P. Li, M. Du, Role of solvents in coordination supramolecular systems, *Chem. Commun.*, 47 (2011) 5958-5972.
- [12] E. Bustamante, J. Fernández, J. Zamaro, Influence of the solvent in the synthesis of zeolitic imidazolate framework-8 (ZIF-8) nanocrystals at room temperature. *J. Coll. Interface. Sci.*, 424 (2014) 37-43.
- [13] M. Thommes, K. Kaneko, A.V. Neimark, J.P. Olivier, F. Rodriguez-Reinoso, J. Rouquerol, K.S.W. Sing, Physisorption of gases, with special reference to the evaluation of surface area and pore size distribution (IUPAC Technical Report). *Pure. Appl. Chem.*, 87 (2015) 1051-1069.
- [14] H.R. Abid, H. Tian, H. Ang, M. Tade, C. Buckley, S. Wang, Nanosize Zr-metal organic framework (UiO-66) for hydrogen and carbon dioxide storage, *Chem. Eng. J.*, 187 (2012) 415-420.
- [15] S. Gökpınar, T. Diment, C. Janiak, Environmentally benign dry-gel conversions of Zr-

based UiO metal-organic frameworks with high yield and the possibility of solvent re-use, *Dalton Trans.*, 46 (2017) 9895-9900.

[16] Z. Lu, M. Wu, S. Wu, S. Yang, Y. Li, X. Liu, L. Zheng, Q. Cao, Z. Ding, Modulating the optical properties of the AIE fluorophore confined within UiO-66's nanochannels for chemical sensing, *Nanoscale*, 8 (2016) 17489-1749.

[17] S.N. Kim, Y.R. Lee, S.H. Hong, M.S. Jang, W.S. Ahn, Pilot-scale synthesis of a zirconium-benzenedicarboxylate UiO-66 for CO₂ adsorption and catalysis, *Catal. Today*, 245 (2015) 54-60.

[18] H. Wu, Y.S. Chua, V. Krungleviciute, M. Tyagi, P. Chen, T. Yildirim, W. Zhou, Unusual and highly tunable missing-linker defects in zirconium metal-organic framework UiO-66 and their important effects on gas adsorption. *J. Am. Chem. Soc.*, 135 (2013) 10525-10532.

[19] C. A. Trickett, K. J. Gagnon, S. Lee, F. Gándara, H.B. Bürgi, O.M. Yaghi; Definitive Molecular Level Characterization of Defects in UiO-66 Crystals, *Angew. Chem.*, 127 (2015) 11314-11319.

[20] M. Vandichel, J. Hajek, A. Ghysels, A. De Vos, M. Waroquier, V. Van Speybroeck, Water coordination and dehydration processes in defective UiO-66 type metal organic frameworks, *CrystEngComm*, 18 (2016) 7056-7069.

[21] G. C. Shearer, S. Chavan, S. Bordiga, S. Svelle, K. P. Lillerud, Defect Engineering: Tuning the Porosity and Composition of the Metal Organic Framework UiO-66 via Modulated Synthesis. *Chem. Mater.*, 28 (2016) 3749-3761.

[22] N. Tannert, S. Gökpınar, E. Hastürk, S. Nießing, C. Janiak, Microwave-assisted dry-gel conversion-a new sustainable route for the rapid synthesis of metal-organic frameworks with solvent re-use. *Dalton Trans.*, 47 (2018) 9850-9860.

[23] Y. Zhao, Q. Zhang, Y. Li, R. Zhang, G. Lu, Large-Scale Synthesis of Monodisperse UiO-66 Crystals with Tunable Sizes and Missing Linker Defects via Acid/Base Co-Modulation, *ACS Appl. Mater. Inter.*, 9 (2017) 15079-15085.

[24] M. Vandichel, J. Hajek, F. Vermoortele, M. Waroquier, D. E. De Vos, V. Van Speybroeck, Active site engineering in UiO-66 type metal-organic frameworks by intentional creation of defects: a theoretical rationalization, *CrystEngComm*, 17 (2015) 395-406.

[25] A.D. Wiersum, E. Soubeyrand-Lenoir, Q. Yang, B. Moulin, V. Guillermin, M.B. Yahia, S. Bourrelly, A. Vimont, S. Miller, C. Vagner, M. Daturi, G. Clet, C. Serre, G. Maurin, P.L. Llewellyn, An evaluation of UiO-66 for gas-based applications, *Chem. Asian. J.*, 6 (2011) 3270-3280.

[26] Z. Hu, Y. Peng, Z. Kang, Y. Qian, D. Zhao, A modulated hydrothermal (MHT) approach for the facile synthesis of UiO-66-type MOFs, *Inorg. Chem.*, 54 (2015) 4862-4868.

[27] P. Ghosh, Y.J. Colón, R.Q. Snurr, Water adsorption in UiO-66: the importance of defects. *Chem. Commun.*, 50 (2014) 11329-11331

[28] Z. Hu, I. Castano, S. Wang, Y. Wang, Y. Peng, Y. Qian, C. Chi, X. Wang, D. Zhao, Modulator effects on the water-based synthesis of Zr/Hf metal-organic frameworks: quantitative relationship studies between modulator, synthetic condition, and performance, *Cryst Growth Des*, 16 (2016) 2295-2301.

4 CATALIZADORES DE Cu/UIO-66: DISPERSIÓN DE ESPECIES DE COBRE Y ANÁLISIS DEL COMPORTAMIENTO CATALÍTICO

En el Capítulo anterior se analizó la síntesis solvotérmica de UiO-66 en medios libres de DMF, proponiendo una ruta para su obtención con criterios más sustentables. Se obtuvo un MOF con buenas propiedades cristalinas y texturales que servirá como plataforma para estudiar su posible utilidad en la obtención de catalizadores. En el presente Capítulo se presentan los estudios relativos a la modificación de dichos cristales del MOF mediante especies de cobre, con la intención de obtener nuevos catalizadores. Se analiza la capacidad del MOF para dispersar dichas especies y se toma la oxidación de CO en aire como reacción de caracterización catalítica. El estudio permite indagar sobre la factibilidad de incorporar este metal no noble que es activo esta reacción de ensayo, pero también en muchas otras reacciones de catálisis heterogénea, utilizando metodologías simples y clásicas para la incorporación de las especies, como la impregnación con precursores y posteriores tratamientos de activación.

4.1 Estudio de la descomposición del precursor: obtención del sistema Cu/UiO-66

El UiO-66 obtenido en acetona pura con las mejores propiedades, 3-A100(24)T80-R2 bajo el protocolo 3, una relación Zr:BDC:acetona de 1:1:1622 (R2), tratamiento solvotérmico a 80 °C por 24 h; fue el empleado para la etapa de funcionalización del MOF. Éste material, de ahora en adelante será llamado UiO-66. La utilización de cobre como fase activa para funcionalizar el UiO-66 radica en que es un metal de transición de bajo costo, abundante y que ha tenido buena actividad catalítica para la oxidación de CO [1, 2]. Además, en la modificación del MOF se buscó emplear un método sencillo y tradicional que ha demostrado capacidad de obtener especies en el interior de soportes porosos; tal es el caso de la impregnación a humedad incipiente como se describió en la sección experimental del Capítulo 2. Este método, al emplear poco volumen de solución se facilita la incorporación las especies en la red porosa, aunque requiere el uso de precursores de muy buena solubilidad y una posterior etapa de activación para obtener las especies dispersas de cobre. Para esta, se emplearon métodos térmicos tradicionales, analizando el control de la atmósfera y temperatura. Estas condiciones implicaron el uso de precursores metálicos de bajas descomposición térmica, como nitratos, que además son altamente solubles en agua.

En resumen, durante nuestro proceso de impregnación, los metales de transición se incorporaron como sales de nitrato en la superficie de UiO-66 y posteriormente, se requiere la descomposición térmica del ion nitrato para obtener los óxidos y/o especies metálicas. En este contexto, es necesario analizar la atmósfera y temperaturas en las que se realiza esta descomposición, de forma de mantener la estructura del MOF y optimizar en su interior la dispersión de las especies de cobre deseadas. Por lo cual, la compatibilidad entre las temperaturas de descomposición de los precursores metálicos incorporados y el MOF fue analizada por TGA, tanto en atmósfera inerte como en aire.

La Figura 1a, perfil 3, presenta el TGA de UiO-66 en gas inerte y la Figura 1b, perfil 3, representa su correspondiente derivada (dTGA). Se observaron evoluciones típicas, con una pérdida de masa inicial a 130 °C debido a agua fisisorbida y/o solvente residual de síntesis. Luego, otra pequeña pérdida de masa de 180 °C debido a la dehidroxilación del grupo inorgánico del MOF de $Zr_6O_4(OH)_4$ a Zr_6O_6 . Finalmente, se observó la descomposición térmica de los ligandos, que fue similar a la correspondiente a este MOF sintetizado en condiciones convencionales [3], con un máximo de velocidad de descomposición (T_{max}) a 555 °C (Figura 1 (b3) y Tabla 1). En cambio, bajo atmósfera de aire, los perfiles TGA (Figura 1 (c3)) y dTGA (Figura 1 (d3)) mostraron una estabilidad algo menor del sólido con una $T_{máx}$ de 520 °C (Tabla 1). Mientras tanto, el precursor de cobre mostró una descomposición total a 290 °C o 265 °C en gas inerte (Figura 1 (a4)) o aire (Figura 1 (b4)), respectivamente. La ventana de temperaturas de degradación del MOF y del precursor sugirió la posibilidad de obtener especies de cobre dispersas mediante de tratamientos térmicos.

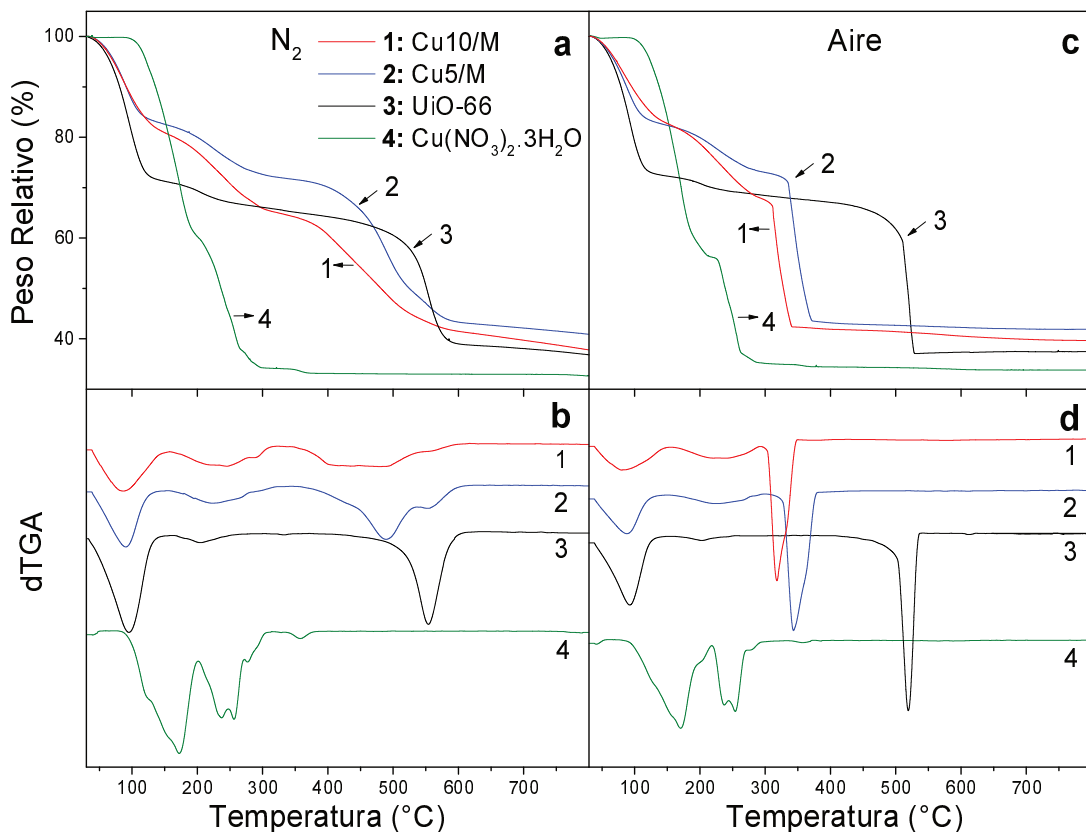


Figura 1. Análisis TGA de UiO-66 (M), Cu/M y precursor de cobre: a) atmósfera de N_2 ; c) atmósfera de aire. Respectivas curvas dTGA: b) en N_2 ; d) en aire.

El MOF impregnado con 5% en peso de cobre (Cu5/M) mostró una marcada disminución en la estabilidad estructural de la red (Figura 1a, b), que se magnificó al incorporar una mayor cantidad de cobre (Cu10/M). La $T_{m\acute{a}x}$ se redujo de 555 °C a 490 °C y 460 °C para UiO-66 fresco, Cu5/M y Cu10/M, respectivamente (Tabla 1). Esta evolución fue más exotérmica en comparación con la anterior, como se puede observar en el SDTA (Figura A2, Anexo). El mismo efecto se observó en atmósfera de aire, pero con una mayor desestabilización del MOF. Este fenómeno se atribuye a que las especies de cobre formadas después de la descomposición del precursor, catalizan la oxidación de la parte orgánica del MOF y aceleran su colapso estructural. Sin embargo, persistió un pequeño intervalo de temperaturas en el que sería posible descomponer dicho precursor antes de colapsar el MOF. Los SDTA de Cu/M en ambas atmósferas (Figura A2, Anexo) mostraron solo un proceso endotérmico debido a la evacuación de las moléculas huésped, que terminó a 160 °C, y un proceso exotérmico cercano a los 300 °C debido al colapso del MOF. A partir de los resultados anteriores, se efectuaron pretratamientos de Cu10/M en inerte y en combinaciones de inerte con aire a diferentes temperaturas, antes de llevar a cabo su prueba catalítica para obtener información del comportamiento y estabilidad estructural de los sólidos obtenidos después de dichos pretratamientos.

Tabla 1. Temperaturas máximas de descomposición ($T_{m\acute{a}x}$) del MOF fresco, el UiO-66 impregnado con diferentes cantidades de cobre (Cu/M), y del precursor $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$. Los datos se obtuvieron a partir de los dTGA en ambas atmósferas.

Material	$T_{m\acute{a}x} \text{ N}_2^a$	$T_{m\acute{a}x} \text{ Aire}^b$
$\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	259	255
UiO-66	555	520
Cu5/M	490	346
Cu10/M	460	318

^a Temperatura de Descomposición (°C) del máximo en el perfil dTGA de N_2

^b Temperatura de Descomposición (°C) del máximo en el perfil dTGA de Aire

4.2 Análisis del comportamiento de Cu/UiO-66 en la oxidación de CO en aire

En la Figura 2a se puede observar que UiO-66 por sí solo no presentó actividad en la oxidación de CO. Por otro lado, Cu10/M tratado por 1 h a 200 °C en He (1) presentó actividad, alcanzando una conversión máxima del 60% a dicha temperatura, mientras que un tratamiento a 225 °C (2) produjo una mejora, alcanzando conversiones del 75%. Mientras tanto, un pretratamiento a 300 °C perjudicó la actividad, como se observa en el sólido (3). Los difractogramas de estas muestras evaluadas (Figura 2b) indican que las muestras (1) y (2) mantuvieron la estructura MOF. Sin embargo, se produjo una degradación del MOF en la muestra (3). Debe destacarse la ausencia de señales definidas de especies de cobre en todos los difractogramas, indicando su alta dispersión. En consecuencia, en los sólidos (1) y (2) la actividad catalítica se debió a especies de cobre altamente dispersas en la estructura del MOF, mientras que en la muestra (3) esas especies se dispersaron en un sólido amorfo. Más adelante se presentan otros análisis complementarios, como sus micrografías TEM, los cuales confirman la alta dispersión de dichas especies.

El cambio en el pretratamiento se analizó en términos de la actividad de Cu10/M, combinando el pretratamiento en atmósfera inerte seguido de una breve exposición al aire por 0,5 h (muestra (4)). El sólido así tratado también fue activo (Figura 2a) a pesar que promueve la degradación total del MOF (Figura 2b), favoreciendo su evolución hacia una fase cristalina de circonia tetragonal (t-Zr). Esta última, se caracteriza por cuatro señales anchas a $2\theta = 30,2^\circ$; $35,3^\circ$; $49,8^\circ$ y $59,8^\circ$ que se corresponden con los planos (111), (200), (202) y (311), respectivamente (JCPDS 17-923). La descomposición de las sales de nitrato hidratadas en presencia de aire puede generar diversos agentes oxidantes como HNO_3 y NO_2 , que, sumados al tratamiento en oxígeno, darían lugar a una atmósfera híperoxidante y acelerar la transformación del MOF en circonia. Esta evolución es acorde con lo informado sobre la descomposición de UiO-66 en aire [4]. Se observó una alta dispersión de óxido cúprico en estos sólidos, caracterizada por señales débiles en $2\theta = 35,5^\circ$ (enmascaradas por una señal de t-Zr) y $38,5^\circ$, correspondiente a los planos (11-1) y (111) de una fase monoclinica de CuO (JCPDS 48-1548), respectivamente.

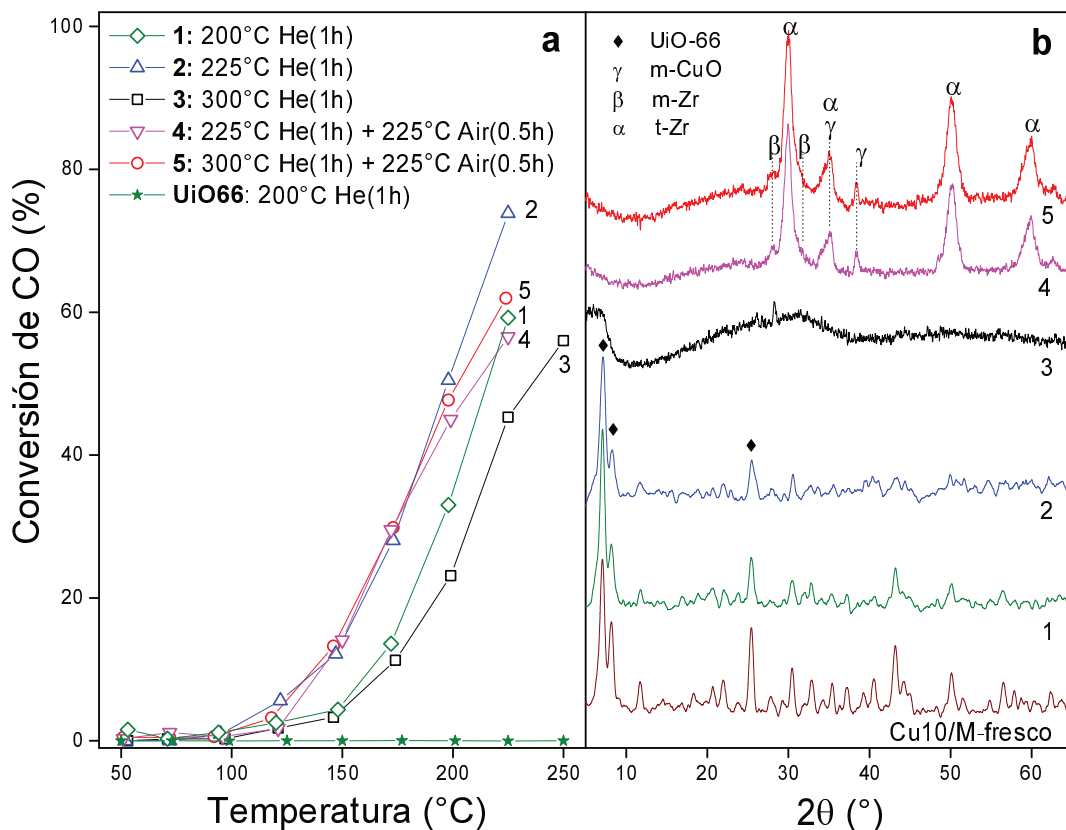


Figura 2. Sólidos Cu/UiO-66 (Cu10/M): a) Evaluación catalítica en la oxidación de CO; b) Patrones XRD luego de la reacción.

Como resumen, se conoció que un pretratamiento de Cu10/M en He por 1 h a 225 °C permitió obtener un catalizador activo en la oxidación de CO, basado en especies dispersas de cobre en la estructura MOF que se conservaron después de las pruebas en reacción. Este nanocatalizador es una nueva alternativa no solo para esta reacción, sino también para otras reacciones que exijan una alta dispersión de fases activas de cobre y sean conducidas a temperaturas relativamente bajas (< 225 °C). Dichas reacciones podrían ser, por ejemplo, la reducción de enlaces múltiples C=C y carbonilo, la hidroxilación de benceno, la reducción de nitrocompuestos aromáticos o NO_x [5], o la síntesis de metanol a partir de CO con H₂ [6].

4.3 Análisis FTIR de Cu/UiO-66

Al catalizador con especies de Cu dispersas en la estructura MOF (Cu10/M tratado en He por 1 h a 225 °C); se profundizó en su caracterización fisicoquímica. Luego de comprobar que por XRD se preservó la estructura del MOF, a continuación, se realizó un análisis FTIR (Figura 3) para detectar algunas modificaciones de los enlaces moleculares que podría sufrir el material luego del tratamiento de activación. Se confirmó la eficiencia del tratamiento de activación, ya que desaparecieron las señales del precursor, que son las vibraciones el ion nitrato (1385 cm^{-1}) y del ácido nítrico (1695 y 1293 cm^{-1} , según base de datos del NIST), adsorbido en el MOF por la descomposición de la sal precursora. No obstante, estas dos últimas señales también son compatibles con COOH de BDC libres en la estructura (Figura 3). En tanto, en Cu/UiO-66 tratado térmicamente la señal en 1705 cm^{-1} , características de estiramiento C=O de algunos grupos COOH libre no conectados en regiones defectuosas del UiO-66 [7, 8], disminuyó notablemente. Se destaca que la banda en 1578 cm^{-1} se observó más ancha, junto con una disminución de la señal a 1506 cm^{-1} mientras que las vibraciones Zr–O del clúster (669 , 555 , 480 y 454 cm^{-1}) están desdibujadas en lo sólidos con cobre, pudiendo ser por efecto de su incorporación.

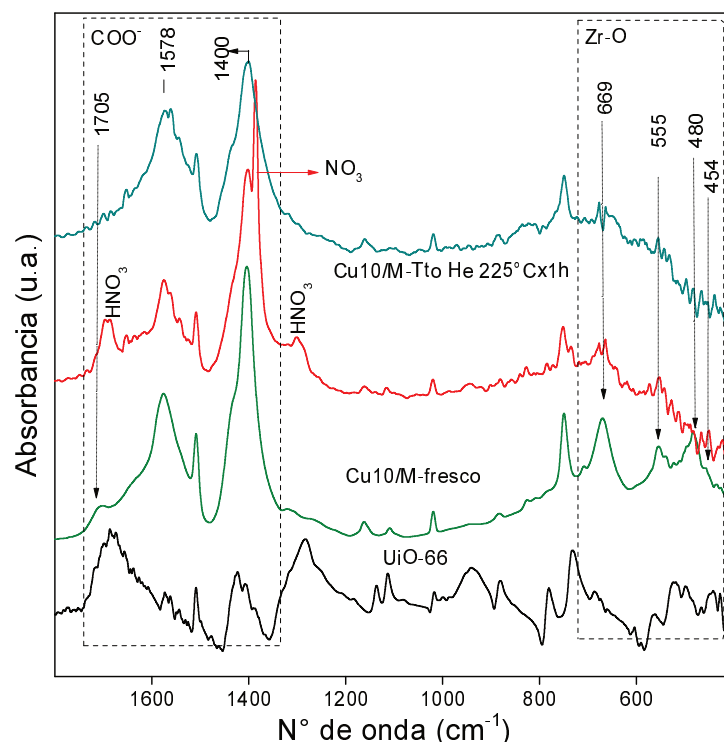


Figura 3. Análisis FTIR del catalizador Cu/M fresco impregnado, y luego de activación.

4.4 Análisis TEM de UiO-66 y Cu/UiO-66

Para describir la morfología de las partículas del catalizador y conocer la interacción de las especies de cobre en el soporte UiO-66, se realizó una micrografía TEM. El MOF sintetizado mostró cristales nanométricos con tamaños entre 30 y 100 nm, formando agregados globulares (Figura 4a). Se pudieron distinguir las facetas de los cristales individuales con una morfología poliédrica (Figura 4b), similar a la informada para este MOF obtenido en condiciones convencionales [9]. Cuando dichos cristales se funcionalizaron con cobre siguiendo la secuencia de impregnación y tratamiento térmico en He para obtener Cu/UiO-66, se mantuvo la estructura porosa del MOF (Figura 4c). La imagen de TEM en alta resolución (HR)TEM mostró el aspecto característico de un material poroso, aunque no se pudieron distinguir claramente partículas dentro de la porosidad del MOF (Figura 4d). Esto destaca el pequeño tamaño de las especies de cobre dispersas, consistente con los análisis XRD.

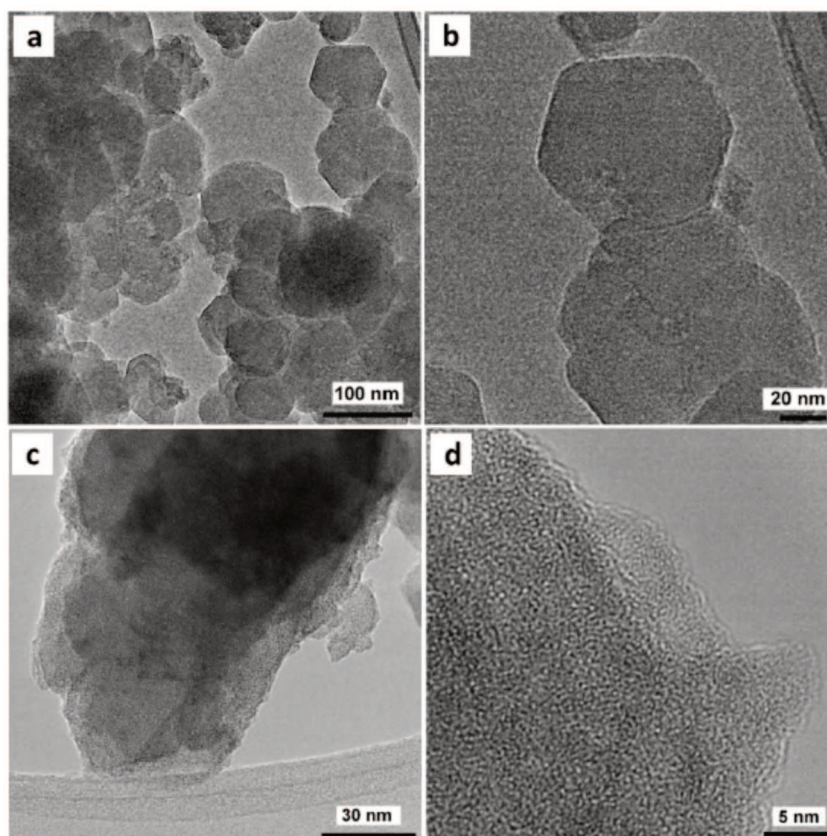


Figura 4. Imágenes TEM: a) Cristales UiO-66 sintetizados. b) Magnificación de UiO-66. c) Cu/UiO-66 activado en He a 225 °C por 1 h. d) Magnificación de Cu/UiO-66 activado.

4.5 Análisis XPS de UiO-66 y Cu/UiO-66

Para indagar sobre las características de las especies presentes en UiO-66 fresco y Cu/UiO-66 activado, se efectuaron experiencias de XPS. En esta técnica, la interpretación precisa de los espectros depende de la asignación apropiada de un elemento tomado como referencia, así que los análisis XPS para MOFs deben realizarse con total detalle. Ahora bien, en general se utiliza la señal del C1s accidental o carbono de contaminación en la muestra, el cual está presente en mayor o menor medida en casi todo tipo de muestras. No obstante, para el caso de MOFs se plantea un inconveniente particular, dada la dificultad de una asignación precisa de dicha señal por la superposición con las señales de los carbonos del ligando, en este caso bencenodicarboxilato. Esta situación origina que en la literatura en general se observen valores discrepantes de energías de enlace en MOFs y que tampoco se especifique claramente como fue considerada la referencia. En nuestro caso, el instrumento se operó en modo de “inundación de electrones”, para minimizar el corrimiento de energías debido a cargas eléctricas en estas muestras no conductoras. Además, se referenciaron las señales de los elementos considerando la señal del C1s luego de deconvolucionar y asignar las diversas componentes espectrales en la región del C1s.

Así, la región del C1s de UiO-66 pudo ajustarse correctamente con tres componentes (Figura 5a), en correspondencia con señales del C 1s reportadas para este MOF [10] a energías de enlace de 288,9, 286,3 y 284,8 eV (Tabla 2), correspondientes a carbono de carboxilato (COO), carbonilo (C=O) y de C=C y de contaminación, respectivamente. Además, UiO-66 exhibió un espectro característico en la región del Zr 3d (Figura 5c) compatible con especies Zr^{4+} en la estructura de este MOF [11], que se dividió en una línea de Zr $3d_{5/2}$ a 182,8 eV (FWHM = 1,8) y de Zr $3d_{3/2}$ a 185,1 eV (FWHM = 1,9).

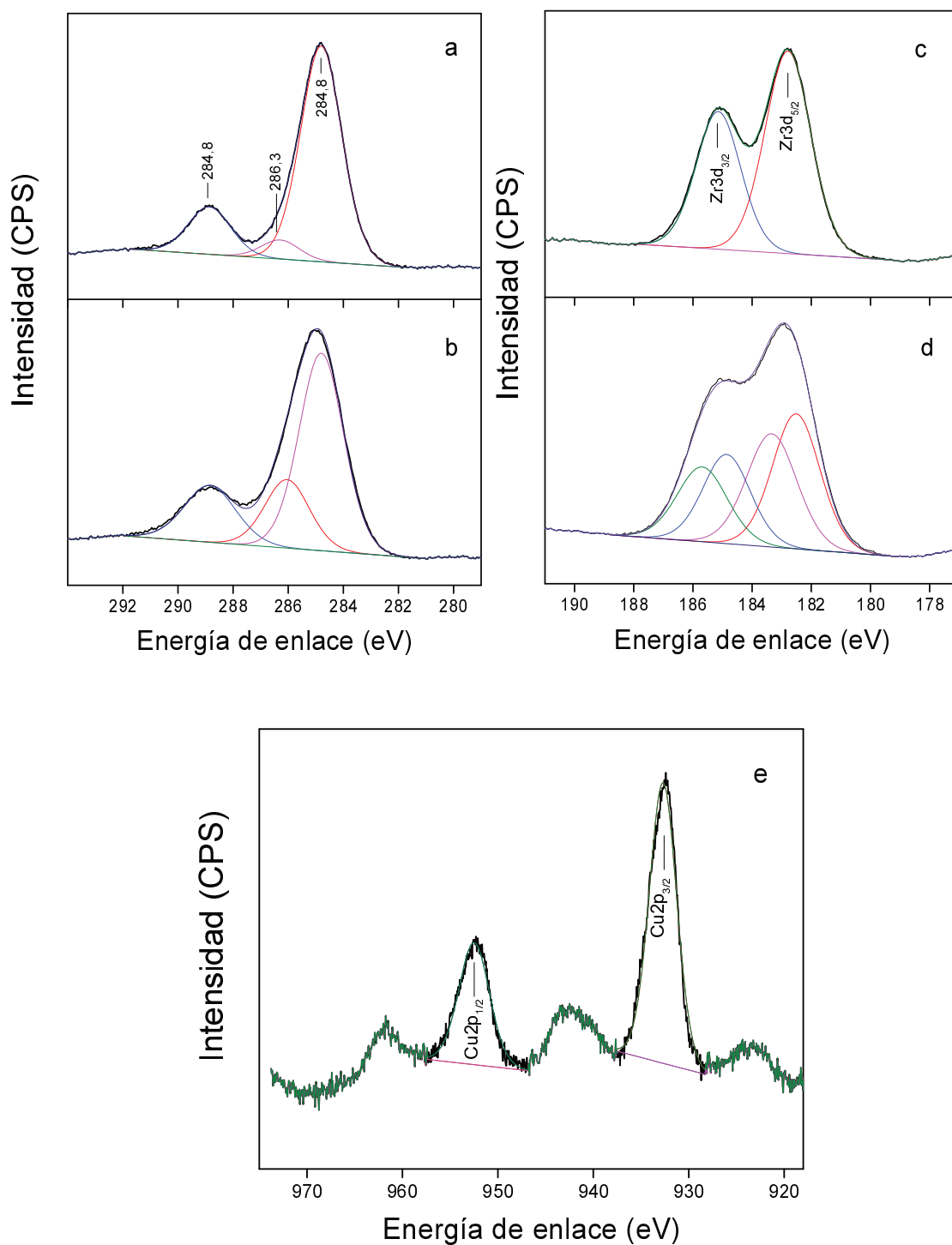


Figura 5. Espectros XPS de UiO-66 y Cu/UIO-66: a) región del C1s de UiO-66; b) región del C1s de Cu/UIO-66; c) región del Zr3d de UiO-66; d) región del Zr3d de Cu/UIO-66; e) región del Cu2p de Cu/UIO-66.

Por otra parte, el MOF activado con cobre, Cu/UiO-66, exhibió un espectro de C1s con señales a similares posiciones que el anterior (Figura 5b, Tabla 2), mientras que en la región del Zr3d se observaron diferencias en el espectro, con respecto al anterior, como se aprecia en la Figura 5d. Se comprobó que dichas señales de circonio se ensancharon en unos 0,4 eV (Tabla 2), dando cuenta de la aparición de especies de circonio con un nuevo entorno. Esto obliga a incluir otra componente, la cual brindó un correcto ajuste con señales de Zr 3d_{5/2} y Zr 3d_{3/2} a 183,6 eV (2,0) y 185,8 eV (2,1), respectivamente (Figura 5d). La mayor energía de enlace de estas nuevas especies se podría asociar a una disminución de la densidad electrónica en algunos átomos de circonio debido a una fuerte interacción con los átomos de cobre. Al analizar la región del Cu2p se pudieron observar dos señales de y Cu2p_{3/2} Cu2p_{1/2} ubicadas a 932,7 y 952,5 eV, respectivamente (Tabla 2). Lo más importante de este espectro fue la presencia de picos satélites característicos de especies de cobre en estado de oxidación +2 [12] (Figura 5e).

Finalmente, con las integraciones de las señales XPS considerando los factores de respuesta de cada uno de los elementos, mediante el programa Casa XPS, se obtuvieron las proporciones atómicas relativas Cu/Zr que fue de alrededor de 0,07 y de O/Zr, que fue similar y cercano a 3 en ambas muestras (Tabla 2).

Tabla 2. Resultados XPS de UiO-66 y Cu/UiO-66

Muestra	C1s	Zr3d	Cu2p	Cu/Zr	O/Zr
UiO-66 fresco	284,8 (1,8)	182,8 (1,8)	-	-	3,0
	286,3 (1,6)	185,1 (1,8)			
	288,9 (1,8)				
Cu/UiO-66 activado		182,5 (1,9)	932,7 (3,4)	0,07	3,2
	284,8 (1,9)	184,9 (1,9)			
	286,0 (1,9)				
	288,8 (2,2)	183,3 (2,0)			
		185,7 (2,0)			

4.6 Monitoreo de la transformación térmica de Cu/UiO-66 mediante T-XRD

Dados los cambios estructurales observados después de los pretratamientos térmicos, se analizó la transformación de Cu/M a través de difracción de rayos X a temperatura programada (T-XRD) tanto en un ambiente inerte como en aire. En el primer caso, a partir de 250 °C, el MOF experimentó una reducción en la cristalinidad (Figura 6a), perdiéndose totalmente a 325 °C (curva roja). Luego, el sólido persistió como un material amorfo en el que emergieron señales a 43,3° y 50,1° (esta última, enmascarada luego con una señal t-Zr), que corresponden a los planos (111) y (200) de una fase cúbica de CuO, respectivamente (JCPDS 4-836). A mayores temperaturas, estas especies aumentaron su cristalinidad, mientras que el soporte se convirtió en una circonia tetragonal (t-Zr) de baja cristalinidad. Esto es consistente con lo que se discutió anteriormente.

Por otro lado, los tratamientos térmicos en aire mostraron que la estructura del MOF fue más inestable (Figura 6b) perdiendo la cristalinidad a 275 °C (curva roja). Además, se transformó rápidamente en un sistema t-Zr con una alta dispersión de especies de óxido de cobre. La formación estable de una fase t-Zr a partir de este MOF se atribuyó a la transformación inicial de pequeños núcleos de circonia a partir de los nodos inorgánicos, que tienen una energía superficial baja y facilitan la evolución hacia una fase tetragonal en lugar de una monoclinica (m-Zr) [4]. Desde aproximadamente 400 °C se detectó una pequeña contribución de m-Zr, caracterizada por señales fuertes en $2\theta = 27,9; 31,2; 34,1; 40,7$ y $49,1^\circ$, correspondientes a los planos (-111), (111), (200), -112) y (220), respectivamente (JCPDS 37-1484). Se ha atribuido un aumento en la proporción de la fase monoclinica en sólidos de circonia dopada con cobre a la inclusión de cobre en la red de ZrO₂, que aumenta el tamaño de los cristalitos y causa un crecimiento en la energía libre superficial y, por lo tanto, promueve la evolución hacia m-Zr [13]. Este podría ser nuestro caso, debido a una migración de parte del cobre a la fase de circonia en formación durante el tratamiento térmico en aire.

Como sinopsis respecto a los T-XRD realizados, se puede decir que los pretratamientos térmicos del sólido Cu/M en una atmósfera inerte causan una degradación retardada del MOF hacia un sólido amorfo en el que evolucionan especies de CuO. Mientras tanto, la degradación del MOF se acelera en aire, con un rápido crecimiento de la fase t-Zr y una pequeña contribución de m-Zr, con especies de CuO altamente dispersas. Dado el potencial de los sólidos derivados de Cu/M utilizando el MOF como plantilla, a continuación se analizó su comportamiento catalítico.

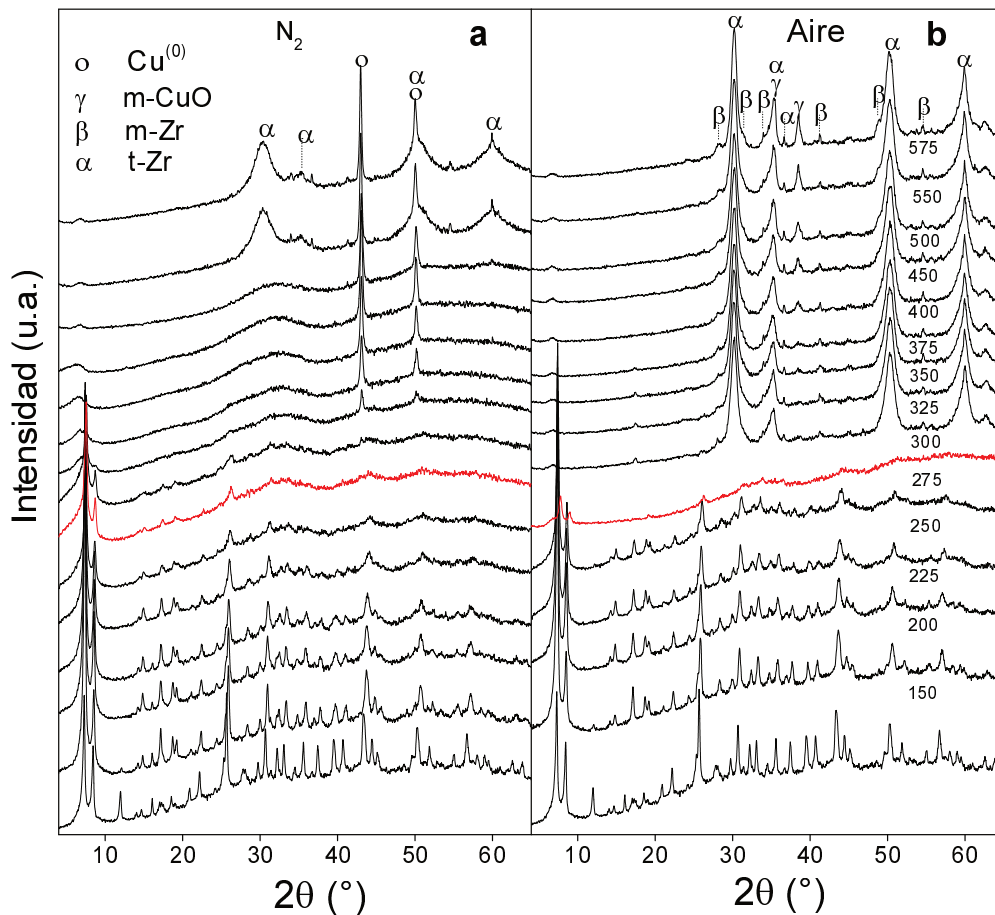


Figura 6. Ensayos de Difracción de rayos X a temperatura programada (T-DRX) con la muestra Cu10/UiO66: a) en nitrógeno; b) en aire.

4.7 Dispersión de cobre empleando el MOF como plantilla: catalizadores de Cu/ZrO₂ derivados de Cu/UiO-66

De acuerdo a los resultados observados sobre los cambios estructurales en Cu/UiO66 tras los pretratamientos térmicos en aire y el potencial de los sólidos obtenidos, se analizó el empleo del MOF como plantilla para generar nanocatalizadores derivados. Esta estrategia consiste en incorporar en la red del MOF el precursor de fase activa, en este caso nitrato de cobre, y luego de degradar el sistema para obtener NPs de óxido de cobre dispersa en la matriz de óxido de circonio derivado del MOF, evitando la sinterización de las especies.

El sólido Cu10/M se pretrató in situ en flujo de He a 225 °C por 1 h y su curva catalítica mostró una inflexión en el perfil a partir de 250 °C (Figura 7a), debido a una caída en la conversión de CO. Esto fue causado por una menor disponibilidad de oxígeno para la reacción (como se observa en el inserto de la Figura 7a), que se consumió en la degradación del MOF. Por lo tanto, 250 °C es la temperatura máxima en la que Cu10/M mantuvo su estructura en condiciones de reacción. A partir de 375 °C se recuperó el oxígeno y el catalizador se llevó a 400 °C por 1 h en reacción, manteniendo conversiones del 100%. Seguidamente, el catalizador se enfrió y se evaluó nuevamente. En este caso, Cu23/Zr(1), se observó una marcada activación (Figura 7a) debido a la evolución del sólido a un sistema de óxido de cobre disperso en una fase de t-Zr en desarrollo (Figura 7b). Como la masa de circonia en el sólido derivado fue de alrededor del 37,4% en peso con respecto a la masa inicial del MOF, la proporción de cobre en estos sistemas fue del 23% en peso. Es notable que con esta alta carga las especies de cobre permanecieron con una alta dispersión en el soporte de t-Zr. Dado el buen rendimiento catalítico de estos sólidos y teniendo en cuenta los estudios de la transformación de Cu/M en Cu/Zr, se realizó un pretratamiento de Cu10/M en aire a 400 °C por 2 h. En este caso, Cu23/Zr(2), se observó un cambio notable de las curvas catalíticas, alcanzando una conversión total a 225 °C (Figura 7a) sin consumo de oxígeno adicional, debido a la presencia de una fase estabilizada de CuO/ZrO₂ (Figura 7b) con una contribución de m-Zr.

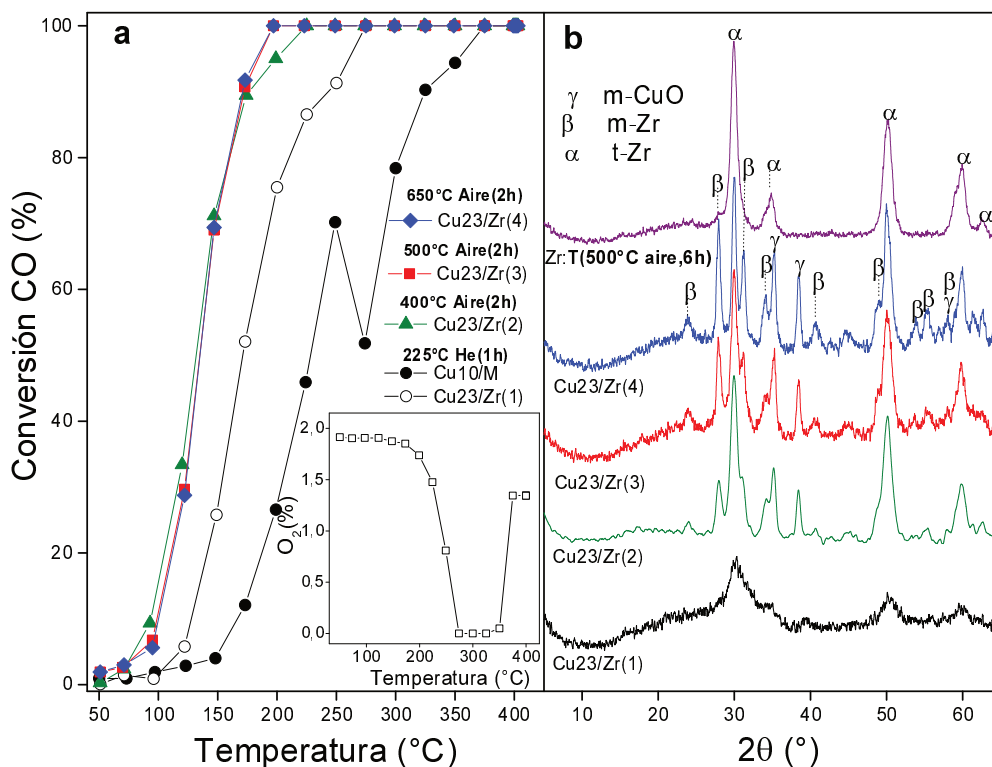


Figura 7. Sólidos Cu/UIO-66 derivados: a) Evaluación catalítica; b) Patrones XRD luego de reacción.

En comparación con catalizadores de CuO/ZrO₂ clásicos obtenidos a través de otras técnicas como sol-gel [14] o combustión de urea [15], el uso del MOF como plantilla permitió minimizar la generación de CuO másico de baja interacción con la circonia, lo que originaría una actividad catalítica más baja.

En contraste con la circonia derivada de MOF (Zr en la Figura 7b), el sólido Cu23/Zr(2) mostró una contribución de la fase m-Zr. Cuando se pretrató Cu10/M en aire a 500 °C, Cu23/Zr(3), se observó una ligera mejora catalítica con respecto al primer caso, alcanzando una conversión total a 175 °C. Sin embargo, la contribución de m-Zr en esta muestra fue más evidente, lo que podría estar relacionado con su mejor comportamiento catalítico. En este sentido, se demostró que la capacidad de adsorción de CO en soportes de m-Zr es más alta que en t-Zr, lo que puede explicarse por una mayor acidez de Lewis (Zr⁴⁺), así como una mayor basicidad de Lewis (O²⁻), en la superficie del sólido m-Zr [16]. Esta preferencia del CO hacia m-Zr, favorecería su difusión en Cu23/Zr(3) y por ende el proceso catalítico de oxidación.

Finalmente, un pretratamiento a 650 °C en aire, Cu₂₃/Zr(4), no mejoró la conversión (Figura 7a), aunque favoreció el desarrollo de una fase m-Zr, probablemente debido a la sinterización de las especies de CuO (Figura 7b).

En resumen, el uso del UiO-66 como plantilla para alojar precursores de cobre, que luego de su descomposición en aire a 500°C por 1h, generó sistemas activos a base de dichas especies en alta dispersión sobre un soporte de circonia. De esta forma se demuestra nuevamente que el uso de los MOF como plantillas es una alternativa para generar óxidos dispersos, tal y como lo hicieron anteriormente Zamaro y col. [17] en nuestro grupo con la obtención de CuO y CuO-CeO₂ a partir de la degradación controlada de la red metal-orgánica denominada HKUST-1. Además, teniendo en cuenta que en las reacciones de oxidación de CO el empleo de catalizadores basados en óxidos de cobre puede ser hasta 4000 y 8000 veces más barato que los tradicionales de oro y platino, respectivamente [18], y sumado al bajo costo de la síntesis del MOF; la estrategia de obtención de nanocatalizadores derivados del Cu/UiO-66 como plantilla puede tener un impacto económico importante en la industria.

4.8. Análisis TEM del material Cu/ZrO₂ derivado de Cu/UiO-66

Luego de comprobar por XRD que la estructura del MOF fue funcionalizada con especies de cobre y que derivó en un sistema constituido por un soporte de circonia con especies dispersas de óxidos de cobre, a continuación se realizó un análisis TEM. El objetivo fue detallar la morfología y posibles cambios estructurales de los cristales derivados del Cu/UiO-66 (tratado en atmósfera de aire a 575 °C), además de confirmar las diferentes fases cristalinas presentes.

En la imagen TEM de la Figura 8a se observa que los cristales de Cu/Zr obtenidos también tienen forma hexaédrica como así también permanecen formando agregados globulares, de forma similar a lo observado en UiO-66. Al parecer, estas cualidades morfológicas de los cristales fueron heredadas de la plantilla UiO-66, tal y como fue reportado por Yan y col. [4]. Por otra parte, los tamaños de partículas fueron nanométricas y rondaron entre los 10 a 15 nm. Como puede apreciarse en la

Figura 8a, estas partículas mostraron su naturaleza cristalina ya que exhibieron diferentes espaciamientos entre planos cristalinos. Con el fin de realizar un análisis más detallado de las especies que componen dichas partículas, se realizaron medidas con mayor grado de magnificación HR(TEM) para analizar sus distancias interplanares, como se muestra en la Figura 8b.

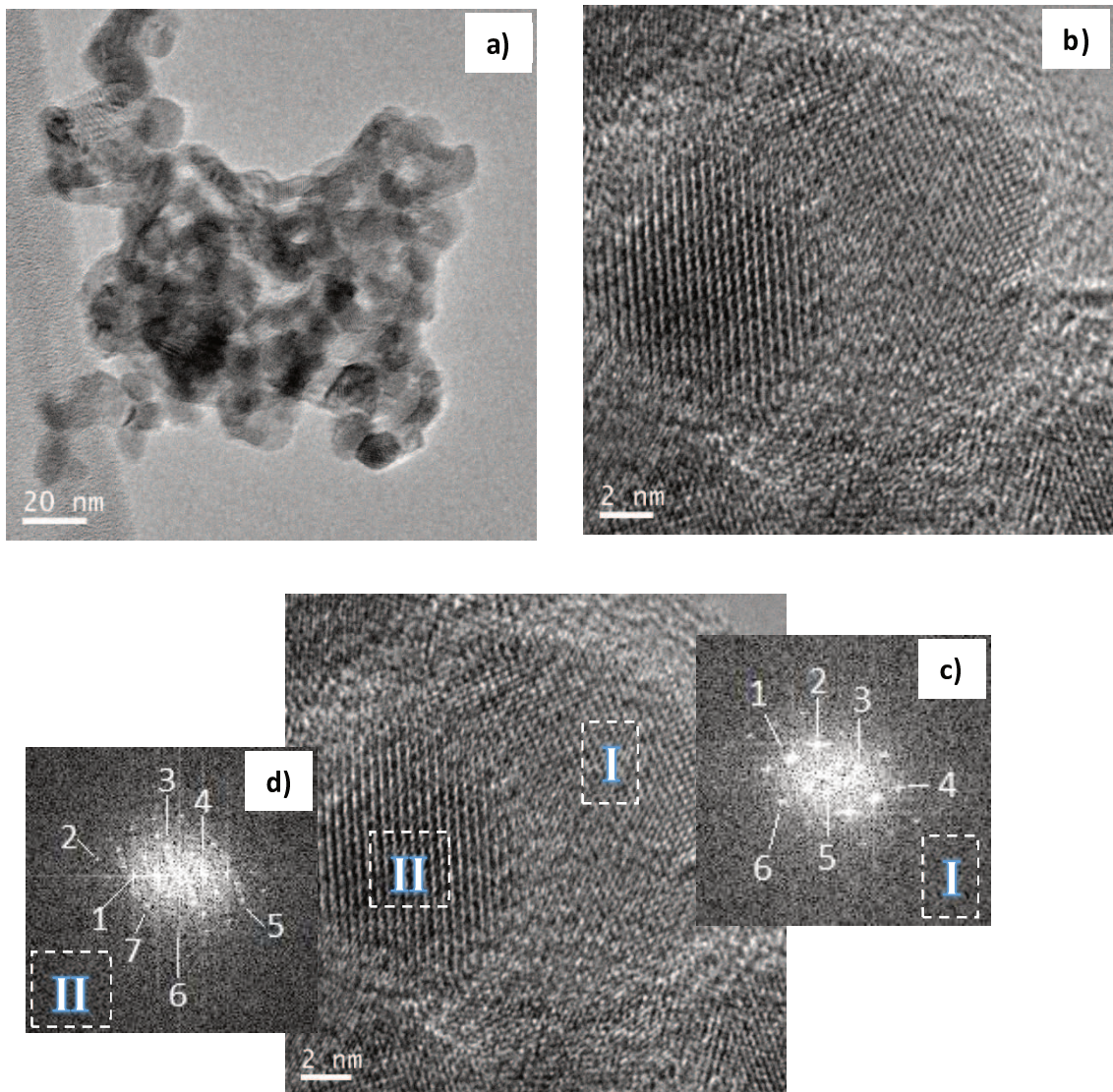


Figura 8. Imágenes TEM: a) Cristales Cu/ZrO₂ derivado de Cu/UiO-66, b) Su correspondiente imagen en HRTEM, c) Difracción de electrones en la región I. d) Difracción de electrones en la región II.

En la imagen HRTEM de la Figura 8b pueden identificarse en las partículas del sólido, dos regiones. La primera región (I) presentó un tamaño de unos 15 nm y el análisis con transformadas de Fourier (FFT) sobre esta imagen (como se indicó en el Capítulo 2), permitió encontrar la imagen de difracción de electrones (Figura 8c). Trabajando con esta última se obtuvieron las distancias interplanares que corresponden a dichas difracciones, como se presenta en la Tabla 3. Con estas distancias interplanares, seguidamente se recurrió a una base de datos cristalográficos de difracción de rayos X (programa Logic®) y se encontró que coinciden con las de los planos (110), (11-3) y (020) de la estructura monoclinica de CuO (JCPDS: 48-1548), como se indica en la Tabla 3. Además, analizando las otras señales de difracción se determinó la presencia de una fase de m-Zr, ya que se detectaron los planos (12-1), (110), y (11-1) de esta estructura (JCPDS: 37-1484). Es decir, el análisis en esta región se condice con una fase de CuO dispersa en m-ZrO₂. Por otra parte, en la región II, mostrada en la Figura 8d se observó una partícula más pequeña (7 nm) que la de la región I. Al efectuar el procesamiento con FFT de idéntica forma que en el caso anterior, se determinó la presencia de m-CuO, m-Zr, y principalmente se determinaron una alta cantidad difracciones de t-Zr, correspondientes a los planos (202), (500), (400) y (113), (JCPDS: 17-923), como se presenta en la Tabla 4.

Si bien se mostró el análisis en un sector ampliado del agregado de la Figura 8a, los análisis de FFT se efectuaron en diferentes sectores de la misma partícula y también en otros agregados de la misma muestra. En todos los casos se obtuvieron resultados análogos. Se concluye del análisis TEM que las partículas de este nanocatalizador se componen de fases nanométricas de CuO, t-Zr, y m-Zr que están en íntimo contacto. Esta identificación de las fases presentes en el material está en correspondencia con lo determinado por XRD. Además, el análisis por TEM apoyaría la teoría de que la presencia del cobre en la red de circonia, aumenta el tamaño de los cristalitos de dicho soporte y propicia la aparición de la fase m-Zr, tal y como se discutió en la sección 4.6 de este Capítulo. A continuación, se presentan las tablas, en donde se resumen las distancias interplanares medidas mediante el análisis FFT para la identificación de los planos en las partículas del material Cu/Zr.

Tabla 3. Datos de las distancias interplanares vistas en la región I, de la Figura 8c.

Región I	Distancia interplanar (Å)	Especie	Plano (hkl)
1	2,18	m-Zr	(12-1)
2	2,74	m-CuO	(110)
3	3,64	m-Zr	(110)
4	1,51	m-CuO	(11-3)
5	3,16	m-Zr	(11-1)
6	1,71	m-CuO	(020)

Tabla 4. Datos de las distancias interplanares vistas en la región II, de la Figura 8d.

Región II	Distancia interplanar (Å)	Especie	Plano (hkl)
1	1,83	t-Zr	(202)
2	1,05	t-Zr	(500)
3	2,74	m-CuO	(110)
4	3,64	m-Zr	(110)
5	1,31	t-Zr	(400)
6	1,55	t-Zr	(113)
7	1,87	m-CuO	(-202)

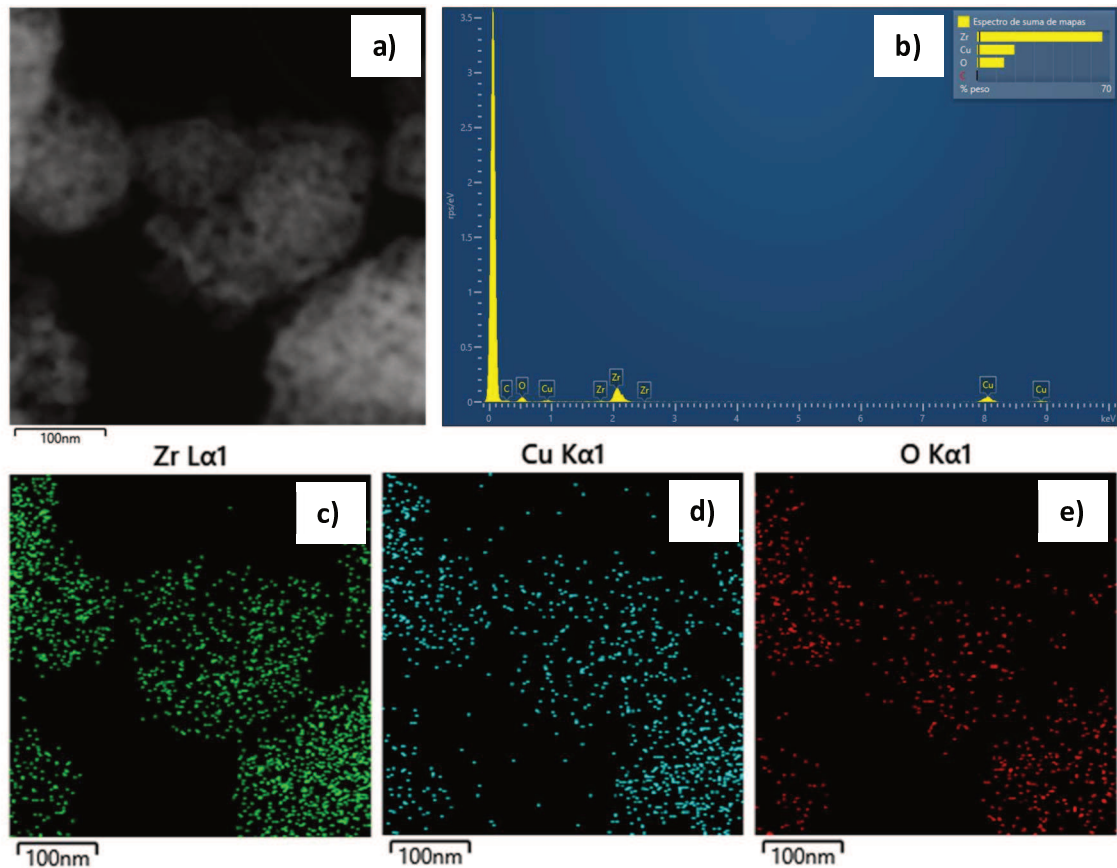


Figura 9. Imágenes EDS-TEM del catalizador Cu₂₃/Zr: a) Área seleccionada para el mapeo por espectroscopia de rayos X dispersiva en energía (EDS); b) Espectro EDS y cuantificación del área seleccionada. Mapeos elementales de: c) Circonio (verde). d) Cobre (azul), e) Oxígeno (rojo).

El análisis mediante EDS de la imagen TEM en el sólido Cu₂₃/Zr (Figura 9a) brindó una relación de composición atómica Cu/Zr = 0,43. Esto se condice muy bien con la composición teórica del material Cu₂₃/Zr, que expresado en relaciones atómicas tiene una relación Cu/Zr = 0,40. Además, el mapeo elemental mostró una distribución bastante homogénea de los elementos constituyentes, demostrando una buena dispersión de las especies de cobre en las partículas.

4.9 Análisis LRS del material Cu/ZrO₂ derivado de Cu/UiO-66

Con el fin de aportar más información que confirme la presencia de las especies anteriormente determinadas por XRD, TEM para el sistema Cu/ZrO₂, se realizó un análisis por láser Raman luego de un tratamiento de Cu/UiO-66 en atmosfera oxidante (500 °C, aire, 2 h). En la Figura 10 se presentan el espectro Raman, en el cual pueden observarse varias señales vibracionales características de circonia en su fase monoclinica, m-Zr a 179, 192, 335, 347, 385, 476, 614 y 635 cm⁻¹ [19]. Además, se identificaron señales de circonia tetragonal, t-Zr a 145, 275, 310, 460 y 640 cm⁻¹ [4]. Por otra parte, en este caso las señales vibracionales de CuO ubicadas a 280, 335 y 615 cm⁻¹ [17], no pueden distinguirse ya que se solapan con las intensas señales del soporte. De todas formas, los resultados obtenidos por LRS se corresponden con los resultados determinados por XRD y TEM, anteriormente discutidos.

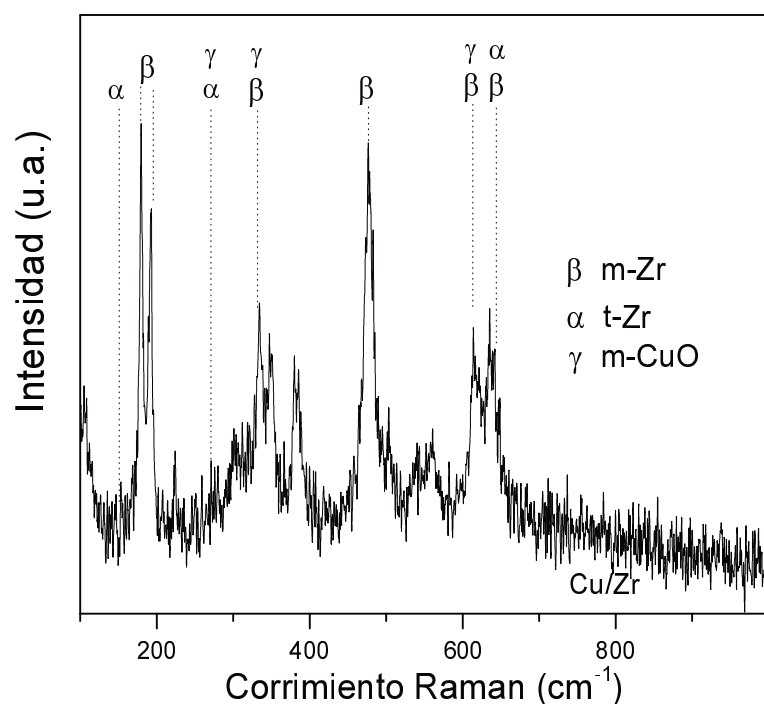


Figura 10. Espectro laser Raman (LRS) del sólido Cu/Zr derivado de Cu/UiO-66.

4.10 Conclusiones Parciales

Se pudieron modificar cristales de UiO-66 mediante la incorporación de especies de cobre, un metal abundante y de bajo costo, para obtener nanomateriales que fueron activos en la oxidación de CO. El método de impregnación a humedad incipiente facilitó la incorporación de los precursores de cobre que, luego de regular pretratamientos térmicos, posibilitó la obtención de especies activas de cobre altamente dispersas en UiO-66. El MOF conservó su estructura durante la reacción oxidación de CO que fue llevada hasta 225 °C. De esta forma, se generó una nueva alternativa de nanocatalizador con potencial interés no solo en la reacción de ensayo analizada, sino también en otras reacciones que se conduzcan a temperaturas moderadas y demanden alta dispersión de especies de cobre.

Por otra parte, se demostró que el MOF puede actuar en forma muy efectiva como plantilla de dispersión para generar sólidos nanoestructurados de Cu/ZrO₂ con alta actividad en la oxidación de CO. Esto se debió a la alta dispersión de la fase activa de cobre y su interacción con el soporte de circonia derivado del UiO-66. Los tratamientos térmicos en atmosfera oxidante promueven el rápido desarrollo de una fase ZrO₂ tetragonal, mientras esto se retarda más en atmosfera inerte. El cobre incorporado en el MOF, persistió como especies altamente dispersas de óxidos de cobre en el sólido derivado. Además, los tratamientos a alta temperatura promueven la aparición de una cierta proporción de circonia monoclinica (m-Zr), que también podría estar asociada a la mejora catalítica en esta reacción; aunque existe una relación de compromiso entre el desarrollo de dicha fase y la sinterización de las especies de CuO.

4.11 Bibliografía

- [1] S. Royer, D. Duprez, Catalytic Oxidation of Carbon Monoxide over Transition Metal Oxides, *ChemCatChem*, 3 (1) (2011) 24–65.
- [2] Z.-D. Tan, H.-Y. Tan, X.-Y. Shi, J. Zhuan, Y.-F. Yan, Z. Yin, Metal–organic framework MIL-53(Al)-supported copper catalyst for CO catalytic oxidation reaction, *Inorg. Chem. Commun.*, 61 (2015) 128-131.
- [3] H. Wu, Y.S. Chua, V. Krungleviciute, M. Tyagi, P. Chen, T. Yildirim, W. Zhou, Unusual and highly tunable missing-linker defects in zirconium metal–organic framework UiO-66 and their important effects on gas adsorption. *J. Am. Chem. Soc.*, 135 (2013) 10525–10532.
- [4] X. Yan, N. Lu, B. Fan, J. Bao, D. Pan, M. Wang, R. Li, Synthesis of mesoporous and tetragonal zirconia with inherited morphology from metal–organic frameworks, *CrystEngComm*, 17 (2015) 6426-6433.
- [5] M.B. Gawande, A. Goswami, F.X. Felpin, T. Asefa, X. Huang, R. Silva, X. Zou, R. Zboril, R.S. Varma, Cu and Cu-Based Nanoparticles: Synthesis and Applications in Catalysis, *Chem. Rev.*, 116 (2016) 3722–3811.
- [6] M. Müller, S. Hermes, K. Kähler, M.W.E. Van den Berg, M. Muhler, R.A. Fischer, Loading of MOF-5 with Cu and ZnO Nanoparticles by Gas-Phase Infiltration with Organometallic Precursors: Properties of Cu/ZnO@MOF-5 as Catalyst for Methanol Synthesis, *Chem. Mater.*, 20 (2008) 4576–4587.
- [7] J.B. DeCoste, T.J. Demasky, M.J. Katz, O.K. Farha, J.T. Hupp, A UiO-66 analogue with uncoordinated carboxylic acids for the broadspectrum removal of toxic chemicals, *New J. Chem.*, 39 (2015) 2396–2399.
- [8] L. Yi, Y. Qi, Z. Jin, P. Xiong, H. Gao, G. Wang, Synthesis of a flower-like Zr-based metal-organic framework and study of its catalytic performance in the Mannich reaction, *RSC Adv.*, 5 (2015) 19273–19278.
- [9] J.H. Cavka, S. Jakobsen, U. Olsbye, N. Guillou, C. Lamberti, S. Bordiga, K.P. Lillerud, A new Zirconium inorganic building brick forming metal organic frameworks with exceptional stability, *J. Am. Chem. Soc.*, 130 (2008) 13850-13851.
- [10] R. Zhang, B. Du, Q. Li, Z. Cao, G. Feng, X. Wang, α -Fe₂O₃ nanoclusters confined into UiO-66 for efficient visible-light photodegradation performance, *Appl. Surf. Sci.*, 466 (2019) 956-963.
- [11] J.M. Fernández-Morales, L.A. Lozano, E. Castillejos-López, I. Rodríguez-Ramos, A. Guerrero-Ruiz, J.M. Zamaro, Direct sulfation of a Zr-based metal-organic framework to attain strong acid catalysts, *Micropor. Mesopor. Mater.*, 290 (2019) 109686.
- [12] M. Biesinger, L. Lau, A. Gerson, R. Smart, Resolving surface chemical states in XPS analysis of first row transition metals oxides and hydroxides: Sc, Ti, V, Cu and Zn, *Appl. Surf. Sci.*, 257 (2010) 887–898.
- [13] Z. Yang, D. Mao, X. Guo, G. Lu, CO oxidation over CuO catalysts supported on CeO₂-ZrO₂ prepared by microwave assisted co-precipitation: The influence of CuO content. *J. Rare Earths*, 32 (2014) 117-123
- [14] F. Morales, M. Viniegra, R. Arroyo, G. Córdoba, T. A. Zepeda, CO oxidation over CuO/ZrO₂ catalysts: effect of loading and incorporation procedure of CuO. *Mater. Res. Innov.*, 14 (2010) 183-188.
- [15] N.F.P. Ribeiro, M.V.M. Souza, M. Schmal, Combustion synthesis of copper catalysts for selective CO oxidation, *J. Power Sources*, 179 (2008) 329-334.

- [16] K. Pokrovski, K.T. Jung, A.T. Bell, Investigation of CO and CO₂ Adsorption on Tetragonal and Monoclinic Zirconia, *Langmuir*, 17 (2001) 4297-4303.
- [17] J.M. Zamaro, N.C. Pérez, E.E. Miró, C. Casado, B. Seoane, C. Téllez, J. Coronas, HKUST-1 MOF: A matrix to synthesize CuO and CuO–CeO₂ nanoparticle catalysts for CO oxidation, *Chem. Eng. J.*, 195-196 (2012) 180-187.
- [18] K. Sirichaiprasert, A. Luengnaruemitchai, S. Pongstabodee, Selective oxidation of CO to CO₂ over Cu–Ce–Fe–O composite-oxide catalyst in hydrogen feed stream, *Int. J. Hydrogen Energ.*, 32 (2007) 915-926
- [19] Z. Zhao, M.M. Yung, U.S. Ozkan, Effect of support on the preferential oxidation of CO over cobalt catalysts, *Catal. Commun.*, 9 (2008) 1465-1471.

5 NANOCATALIZADORES DE ÓXIDOS DISPERSOS: SISTEMAS DERIVADOS DE UIO-66

Luego de haberse demostrado que este MOF fue capaz de generar nanopartículas activas de óxidos de cobre soportados en ZrO_2 a partir de su degradación controlada, se analizó el empleo de la misma metodología para obtener sistemas similares con otros metales no nobles, como Ni, Fe y Co. Estos metales dispersos han demostrado tener actividad en la oxidación de CO [1-4]. En este Capítulo se estudia en forma sistemática, la incorporación de dichos metales en la red del UiO-66, el cual se utilizó como plantilla para generar nanomateriales derivados de óxidos dispersos en circonia. Se analizó comparativamente la activación térmica de dichas especies y sus características catalíticas, tanto en sistemas monometálicos como bimetálicos para la oxidación de CO en aire. En los sistemas bimetálicos, se examinaron posibles interacciones entre los metales que favorezcan su desempeño catalítico. Se comprobó que todos los sólidos fueron activos, aunque en mayor o menor grado, validando la estrategia de obtención de estos catalizadores de nano-óxidos derivados utilizando el UiO-66 como plantilla. Al final del Capítulo, los catalizadores con mejor desempeño se ensayaron en la oxidación de CO en corrientes ricas en hidrógeno (COProx), analizando las características de los nanomateriales en relación a su actividad y selectividad en dicha reacción.

5.1 Catalizadores nanoestructurados de Ni/ZrO₂ derivados de Ni/UiO-66

Se han reportado datos discordantes sobre la actividad catalítica de los óxidos de níquel en la reacción de oxidación de CO. Royer y Duprez [4] en su revisión, analizaron reportes en donde el desempeño del Ni no fue tan bueno comparado con los óxidos de cobre y cobalto. También, en contraste, observaron reportes que indican que puede llegar a tener una excelente actividad similar a los óxidos de cobre. Dado que el níquel es un metal de transición de bajo costo, se decidió estudiarlo y tenerlo en cuenta como alternativa para obtener catalizadores de óxidos derivados del UiO-66. Para ello, se utilizó un precursor de níquel de muy alta solubilidad como es Ni(NO₃)₂·6H₂O. En la Figura 1 se muestra el análisis TGA en aire de dicha sal precursora, observándose una descomposición completa a los 370 °C (máxima velocidad 330°C), cuya evolución correspondiente a la liberación de nitratos y que dicho proceso se dio lejos del colapso estructural del UiO-66. Análogamente a lo estudiado anteriormente con el sistema Cu/MOF, se intentó obtener un sistema de níquel disperso en una estructura preservada del UiO66; preparando un material impregnado con una carga de Ni del 10%, denominado Ni10/M. El difractograma del material fresco (Figura 2b) mostró la preservación de la estructura del MOF. Su análisis TGA en atmósfera de aire mostró que el níquel incorporado en el MOF provoca un corrimiento de la temperatura de descomposición (Tabla 1), catalizando su degradación a causa de la formación de los óxidos de níquel. No obstante, como la descomposición del precursor impregnado en el UiO-66 se inicia a partir de los 250 °C, se escogió esta temperatura para realizar la activación.

Tabla 1. Temperaturas máximas de descomposición (T^{máx}) del UiO-66, impregnado con níquel (Ni10/M), y su precursor (obtenido a partir del dTGA en aire).

Muestras	T ^{máx} Aire ^a
Ni(NO ₃) ₂ ·6H ₂ O	330
UiO-66	520
Ni(10)/M	460

^a Temperatura de Descomposición (°C) del máximo en el perfil dTGA de aire.

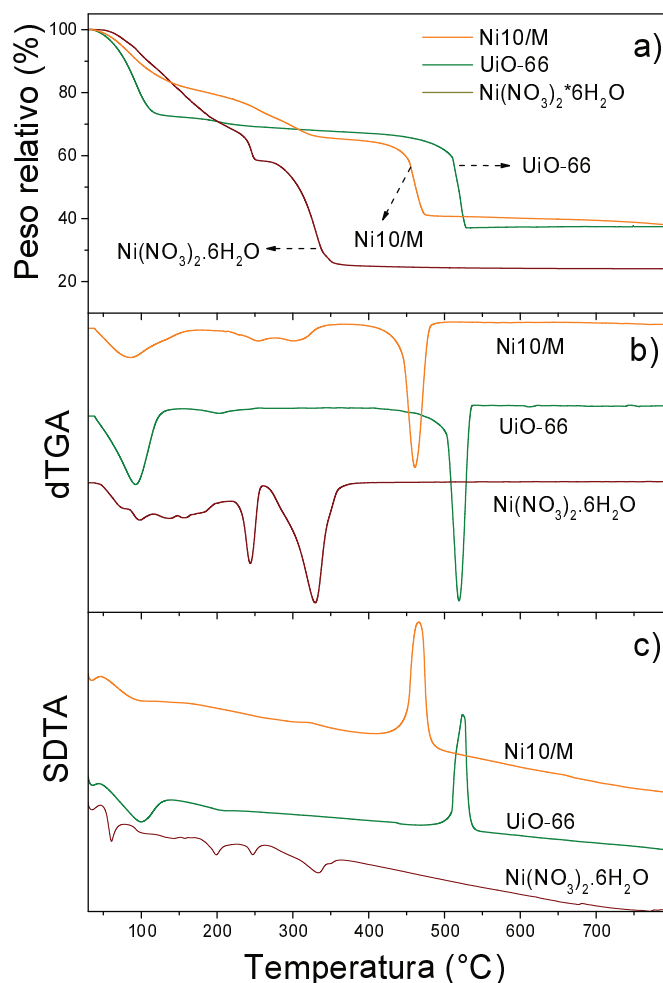


Figura 1. Análisis de estabilidad térmica en aire del Ni/UiO66 y precursor $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. a) TGA. b) dTGA. c) SDTA.

El sólido Ni10/M se pretrató in situ en aire (250 °C por 2 h) y seguidamente se efectuó su ensayo catalítico (Figura 2a). Del ensayo se desprende que las partículas de níquel incorporadas en la estructura del MOF tienen nula actividad, posiblemente porque la temperatura escogida para el pretratamiento de activación no fue efectiva. Esto podría tener sentido ya que durante la evaluación se observó entre 275- 325 °C un consumo de oxígeno (inserto en Figura 2) que no estuvo en relación con la conversión de CO. La selectividad de O_2 a CO_2 en ese rango, fue en promedio del 50%, con lo cual parte del oxígeno se estaría usando descomponiendo remanentes de la sal precursora o en la combustión del MOF. Al analizar la Figura 1 en el rango 275- 350°C, el TGA mostró que el Ni10/M es estable, con lo cual el consumo de O_2 discutido anteriormente se podría asociar a la formación de óxido de níquel (descomposición del precursor metálico).

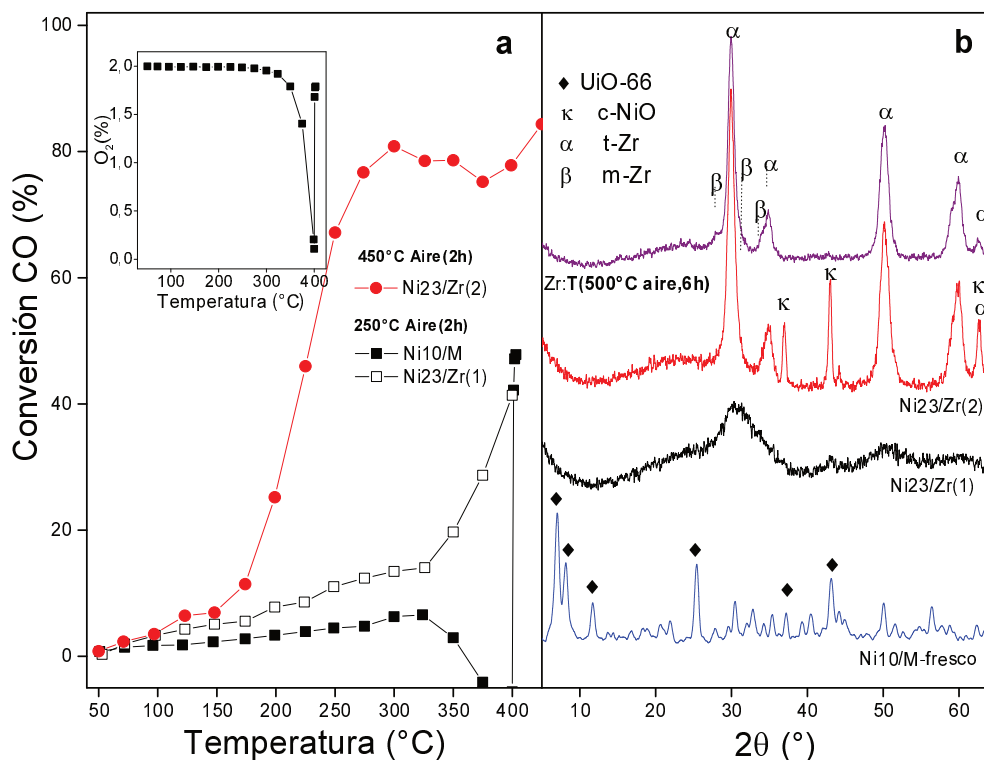


Figura 2. Sistema Ni10/UiO66: a) Evaluaciones catalíticas; b) difractogramas.

Si siguiendo con la evaluación de Ni10/M, al superar los 350 °C la conversión de CO cayó a valores negativos con un consumo abrupto de oxígeno, indicando que a partir de dicho punto, tal y como se vio en el TGA (Figura 2b), el oxígeno disponible para la reacción se empezaría a consumir en la degradación del MOF. Al parecer este consumo de O₂ no sería suficiente para colapsar totalmente la estructura, produciendo una combustión incompleta que se reflejó en el aumento de los niveles de CO medidos. Tras mantener el material por 1 h a 400 °C en reacción, el oxígeno recuperó sus niveles esperados por la estequiometría, con lo cual se asocia a la formación del sistema Ni/ZrO₂. Este catalizador si bien fue activo presentó baja actividad, sin alcanzar la conversión total en el rango de temperatura analizado (T₅₀ > 400 °C). Luego de mantener el material 1 h en reacción, se sometió una nueva evaluación. El desempeño del sólido denominado Ni23/Zr(1), mostró mejoras aunque tampoco se alcanzó conversión total. El XRD de esta muestra usada (Figura 2b) resaltó la ausencia de señales definidas de especies de níquel sugiriendo su alta dispersión. Sin embargo, desaparecieron los picos característicos del UiO-66 y aparecieron difracciones incipientes de circonia tetragonal (t-Zr).

Como anteriormente en los catalizadores de cobre se notó que la definición de una fase cristalina de ZrO_2 mejoró la interacción con el metal y con ello la actividad en la oxidación de CO, se decidió realizar un pretratamiento en aire a $450\text{ }^\circ\text{C}$ por 2 h al MOF impregnado, Ni10/UiO66, para obtener el material Ni23/Zr(2). Pudo observarse (Figura 2a) un mejor desempeño (sin alcanzar conversión total) en comparación con el tratamiento previo; aunque a partir de $300\text{ }^\circ\text{C}$ se observó un estancamiento en la conversión. Pese a esto, no se observó consumo extra de O_2 (selectividad de O_2 a CO_2 en ese rango fue en promedio del 100%), indicando una fase estabilizada de óxidos de níquel en circonia, como se comprobó en su XRD tras reacción (Figura 2b).

En el material Ni23/Zr(2) se observaron señales de t-Zr y óxidos de níquel con difracciones esbeltas, que se corresponden a una fase cúbica de NiO con señales a $2\theta = 37,1^\circ$; $43,1^\circ$, y $62,9^\circ$, debidas a los planos (111), (200), y (220), respectivamente (JCPDS 47-1049). El estancamiento en el perfil de conversión cerca de $300\text{ }^\circ\text{C}$ podría deberse a un incremento en el tamaño de las partículas activas al sobrepasar dicha temperatura en condiciones de reacción, similar a lo que observó Jeong y col. [5] con partículas de NiO sobre silica mesoporosa. Esto se condice con el patrón de XRD del sólido al final de la evaluación, Ni23/Zr(2), que mostró señales esbeltas de NiO, indicando la obtención de partículas desarrolladas de dicho óxido.

En comparación con el catalizador Cu23/Zr(2) visto en el Capítulo anterior, en el cual el cobre propició la aparición de m-Zr a menores temperaturas de las esperadas; esta fase de óxido de níquel obtenida no modificó las características de las fases de circonia evolucionadas, que fue una fase de t-Zr, similar a lo que ocurre tras la degradación térmica de este MOF en ausencia de metales [6].

De esta manera se demuestra que el uso de los MOF como plantillas es una alternativa para generar óxidos dispersos de níquel sobre circonia, y aunque su actividad catalítica en la oxidación de CO no fue tan buena, no implica que no pueda ser empleadas en otras reacciones en la que se requieran un catalizador con características fisicoquímicas similares a Ni23/Zr(2).

5.2 Catalizadores nanoestructurados de Fe/ZrO₂ y Co/ZrO₂ derivados de Fe y Co/UiO-66

Otros metales no nobles de interés y que han demostrado tener actividad catalítica en la reacción de oxidación de CO, son el cobalto y el hierro [7], sumado al hecho de que este último es un metal de muy bajo costo con alta abundancia. Emulando lo realizado anteriormente para obtener materiales compuestos por óxidos de cobre o níquel dispersa en circonia deriva de UiO-66, se estudió ahora estos sistemas con la deposición de hierro y cobalto. Por eso en primera instancia, se analizaron las temperaturas de descomposición de los precursores de nitrato de hierro y cobalto en aire, encontrándose que están alejadas del límite de estabilidad del MOF (Tabla 2, Figura 3), mientras que la incorporación de un 10% en peso de Co o Fe en el MOF (Co10/M, Fe10/M) disminuyó la estabilidad de la estructura debido a los óxidos formados, aunque el cambio fue menor en comparación con Cu10/M, anteriormente discutido. El orden de estabilidad estructural fue el siguiente: Co/M > Fe/M > Cu/M. Los perfiles de SDTA en aire (Figura 3c) fueron muy similares a los de Cu10/M, con una señal endotérmica debido a la evaporación de las moléculas del huésped y una exotérmica debido al colapso estructural. Teniendo en cuenta la estabilidad estructural similar de Cu10/M bajo atmósfera de He o aire a temperaturas inferiores a 275 °C, los sólidos de Co10/M y Fe10/M se pretrataron a 250 °C en aire, tras lo cual se analizó su comportamiento catalítico.

Tabla 2. Temperaturas máximas de descomposición ($T^{m\acute{a}x}$) del MOF fresco, el UiO-66 impregnado con cobalto (Co10/M), y con hierro (Fe10/M), la de sus respectivos precursores (obtenidos a partir del dTGA en aire).

Muestras	$T^{m\acute{a}x}$ aire ^a
Co(NO ₃) ₂ *6H ₂ O	263
Fe(NO ₃) ₃ *9H ₂ O	163
Co10/M	465
Fe10/M	435

^a Temperatura de Descomposición (°C) del máximo en el perfil dTGA de aire.

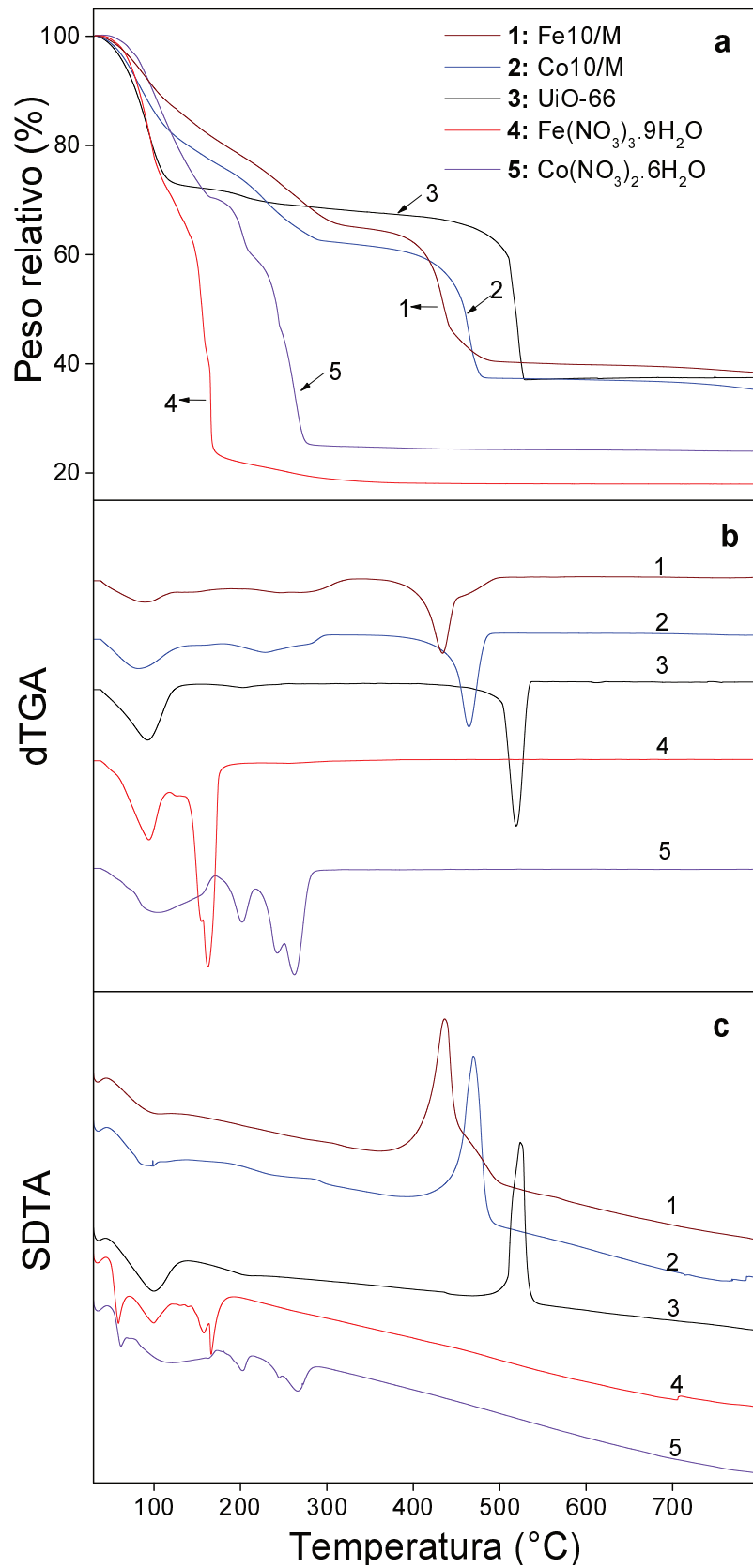


Figura 3. Estabilidad térmica de los sólidos Co10/M, Fe10/M y sus respectivos precursores en aire. a) TGA; b) dTGA; c) SDTA.

Para el sólido Co10/M (Figura 4a), a partir de 200 °C en adelante, la conversión aumentó proporcionalmente con la temperatura y cuando superó los 325 °C, se produjeron tanto una caída en la conversión como un consumo brusco de oxígeno debido a la degradación del MOF. Posteriormente la actividad evolucionó hasta conversión total, pero a una temperatura más alta comparada al sólido Cu10/M, analizado previamente. Luego, este sólido se llevó a 400 °C y se mantuvo 1 h bajo reacción. Cuando se evaluó nuevamente, se observó una mejora en la actividad, Co23/Zr(1). El catalizador consistió en una fase t-Zr que evolucionó con una alta dispersión de especies de cobalto debido a la ausencia de señales características de sus óxidos (Figura 4b). Como se observó que una mejora en la cristalinidad de ZrO₂ favorecía la actividad, se realizó un pretratamiento de la muestra de Co10/M en aire a 400 °C por 2 h. Esto mejoró efectivamente el rendimiento catalítico (Figura 4b) debido a la formación de una fase estabilizada de óxido de cobalto en una t-Zr de alta cristalinidad (Figura 4b) En el difractograma puede observarse, además de las señales de t-Zr, las de la espinela cúbica de Co₃O₄ a $2\theta = 31,3^\circ; 36,5^\circ; 38,3^\circ; 44,6^\circ$ y $59,4^\circ$, correspondientes a los planos (220), (311), (222), (400) y (511), respectivamente (JPDS 43-1003), en acuerdo con lo que se informó sobre la formación de esta espinela cúbica en soportes convencionales de ZrO₂ [8]. No se observó la presencia de m-Zr en los catalizadores Co/Zr, pudiendo el cobalto tener algún efecto en la aparición de dicha fase de circonia.

Por otro lado, Fe10/M mostró una menor actividad (Figura 4a), incluso por encima de 300 °C cuando el MOF se descompuso. Después de 1 h en reacción a 400 °C el sistema se evaluó nuevamente y en este caso se observó una mejora, a pesar de que no se alcanzó la conversión total en el rango de temperatura analizado. Este sólido consistió en una t-Zr en formación incipiente con una alta dispersión de especies de hierro (Figura 4b). En este caso, también se observó una notable mejora catalítica cuando se pretrató a 400° C en aire. Este material consistió en t-Zr altamente cristalino con una pequeña contribución de m-Zr, que dispersó una fase de hematita romboédrica (Fe₂O₃), como se deriva de las señales vista en el XRD (Figura 4b) a $2\theta = 32,9^\circ; 35,6^\circ; 40,9^\circ$ y $49,5^\circ$, correspondientes a los planos (104), (110), (113), y (024), respectivamente (JPDS 33-0664). El confinamiento previo del

precursor de hierro en los poros de UiO-66 facilitó, después de su degradación, la generación de pequeños cristales de Fe_2O_3 que fueron activos en la oxidación de CO, como ya se había observado para óxido de hierro másico [9].

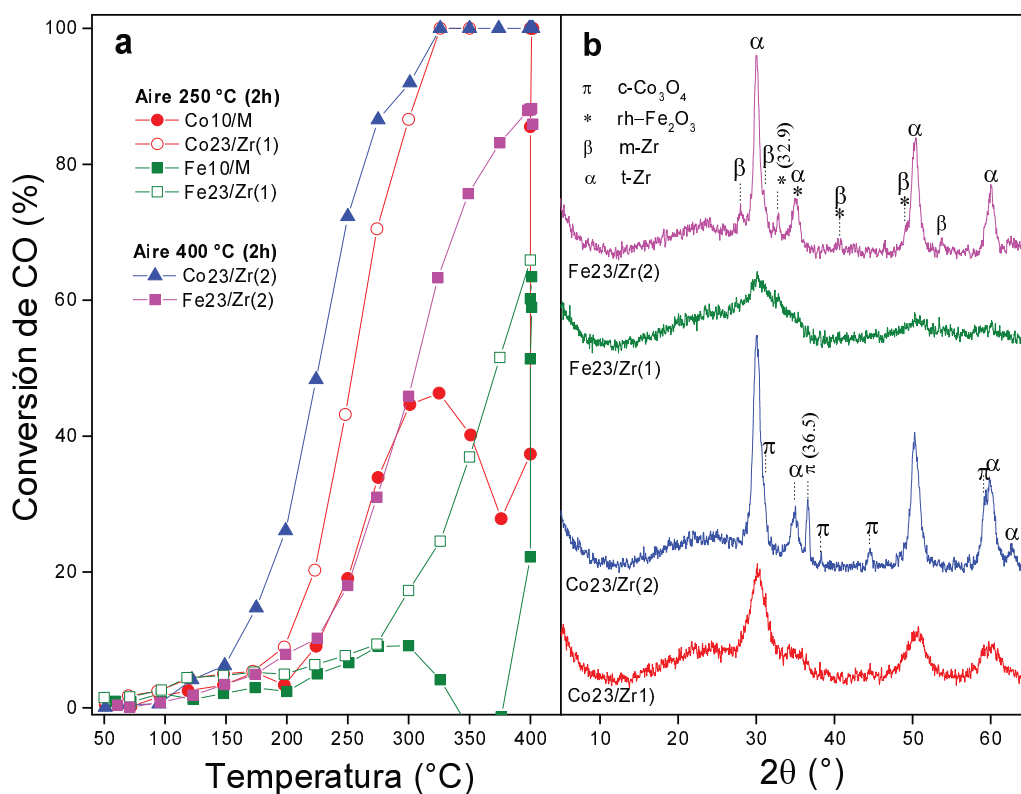


Figura 4. Sistemas Fe10/UiO66 y Co10/UiO66: a) Comportamiento catalítico. B) patrón XRD después de reacción.

En comparación con los resultados discutidos en el capítulo anterior, se puede concluir que la degradación del MOF en las condiciones de reacción en la oxidación de CO comenzó a 350, 325, 300 y 250 °C para los sólidos Ni10/M, Co10/M, Fe10/M y Cu10/M, respectivamente. Aunque la estabilidad térmica de este último fue ligeramente menor, su conversión de CO a 250 °C fue significativamente mayor (70%) que la de las otras tres muestras (6, 46 y 9%, respectivamente). Es decir que el mejor rendimiento catalítico correspondió a la muestra en base a cobre después de la degradación de la estructura MOF en aire a 400 °C por 2 h (Cu23/Zr), que alcanzó el 100% de conversión de CO a 225 °C. A esa temperatura, la conversión para el sólido Ni23/Zr fue 46%, la del Co23/Zr fue 48%, mientras que para el sólido Fe23/Zr fue solo del 10%.

5.3 Catalizadores nanoestructurados bimetálicos de CuCo/ZrO₂ y CuFe/ZrO₂ derivados de CuCo y CuFe/UiO-66

Se ha reportado que óxidos mixtos de cobalto y cobre [10], así como óxidos mixtos de hierro y cobre obtenidos por métodos de coprecipitación a baja temperatura [11 - 13], tienen efectos sinérgicos en la oxidación del CO. Por lo tanto, se prepararon sistemas bimetálicos incorporando estos metales en UiO-66. Se analizaron los sólidos obtenidos por impregnación sucesiva, primero incorporando el precursor de cobre seguido de su tratamiento térmico (500 °C, aire, 2 h) y posteriormente se añadió un precursor de cobalto o hierro, seguido de una etapa de calcinación final en aire (400 °C, 2 h) para obtener los sistemas Cu₁₆Co₇/Zr y Cu₁₆Fe₇/Zr. Las muestras Cu₁₆/Zr, Cu₁₆Co₇/Zr y Cu₁₆Fe₇/Zr exhibieron fases de t-Zr bien desarrolladas con una pequeña contribución de m-Zr (promovida por la presencia de cobre como se discutió anteriormente), y una fase CuO con alta dispersión (Figura 5). Además, se observó una fase de Co₃O₄ en el sólido que contenía cobalto, mientras que en el sólido bimetálico que contenía hierro no se detectaron fases de óxido de hierro. Esto último señala la alta dispersión de dichas fases de FeO en este sólido.

Los ensayos catalíticos mostraron que, entre estos catalizadores, se encontró una mejora en la actividad de Cu₁₆Fe₇/Zr (Figura 5a). Esto se debió tanto a la presencia inicial de una proporción muy pequeña de la fase m-Zr antes de la incorporación de hierro como al desarrollo posterior de una sinergia entre las especies de Fe y Cu debido a su contacto íntimo, favorecido por la alta dispersión de estos óxidos lograda en el sólido, como se deduce de sus patrones XRD. En tanto, el catalizador Cu₁₆Co₇/Zr mejoró el desempeño respecto al sistema monometálico de cobalto, pero no presentó incremento la conversión respecto al monometálico de cobre, Cu₂₃/Zr (Figura 5a), por lo cual se descartó alguna interacción ente los metales que favorezca la reacción bajo las condiciones dadas. En el material Cu₁₆Co₇/Zr es probable que la formación de sitios activos, luego de soportar óxidos consecutivamente, ocurra sobre los mismos sitios superficiales de la circonia, compitiendo entre ambos metales en lugar de crear una sinergia que permita incrementar los niveles de conversión [14].

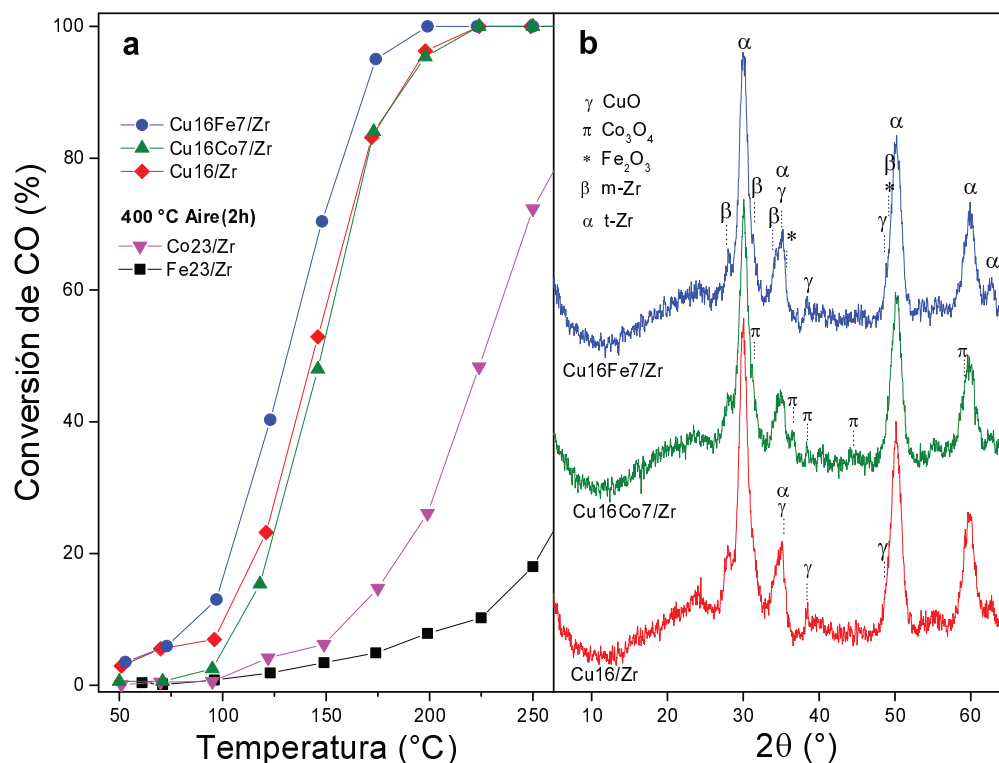


Figura 5. Nanocatalizadores CuCo/Zr y CuFe/Zr: a) Comportamiento catalítico. B) patrón XRD después de reacción.

Los nanomateriales evaluados catalíticamente se analizaron mediante espectroscopia láser Raman (LRS). Estos espectros se muestran en la Figura 6 y se incluyen los espectros respectivos de las muestras monometálicas para su comparación. Se resalta que las señales vibracionales observadas en todos los espectros Raman fueron consistentes con las fases cristalinas anteriormente identificadas por los análisis XRD.

Los resultados del análisis LRS realizado a las muestras Cu/Zr presentaron vibraciones de las fases de ZrO₂ monoclinica (m-Zr) y ZrO₂ tetragonal (t-Zr), como se observa en la Figura 6, lo que demuestra la existencia de ambas fases de circonio, tal y como se estudió en el Capítulo 4. En el caso de la muestra con mayor contenido de cobre, Cu23/Zr, se identificó claramente la fase monoclinica debido a sus estrechas señales de vibración (Figura 6). El espectro de Co23/Zr señaló la existencia de una fase t-ZrO₂ y una espinela de Co₃O₄ (485, 523 y 687 cm⁻¹) [8], en claro acuerdo con los resultados de XRD. La ausencia de m-ZrO₂ en este sólido fue evidente, reforzando

la hipótesis que la degradación de UiO-66 en presencia de cobalto obstaculizó la formación de esta fase monoclinica. Por otra parte, un resultado similar a los anteriores se obtuvo cuando el hierro fue el metal impregnado. El espectro de Fe23/Zr (Figura 6) reveló la presencia solamente de t-ZrO₂ junto con señales de Fe₂O₃ (226, 246, 293, 411 y 610 cm⁻¹ [12]), y no se identificaron señales de m-ZrO₂.

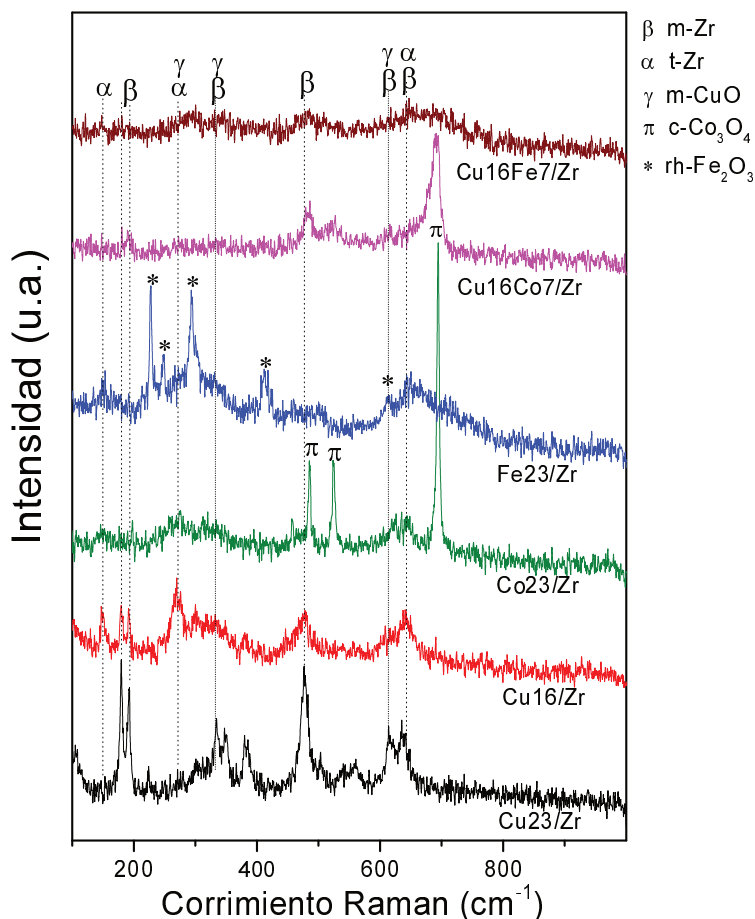


Figura 6. Corrimiento Raman de las muestras mono y bimetalicas de cobre, hierro y cobalto en circonia derivada de UiO-66, usadas en oxidación de CO.

En los espectros de los catalizadores bimetalicos, se pudo observar que las señales de circonia estuvieron asociadas principalmente con t-Zr (Figura 6). En la muestra Cu16Fe7/Zr, se logró una alta dispersión de óxidos de hierro y cobre, dada la ausencia de señales definidas de estas fases, en línea con lo observado por XRD y también confirmando la ausencia de aglomerados después de la reacción. Esto demuestra que la adición de Fe al sistema Cu/Zr generó especies de hierro altamente

dispersas y estables, ya que se mantuvieron en esa situación en el sólido después de la reacción (Figura 6). Esto contrasta con la mayor sinterización alcanzada en el sistema monometálico Fe/Zr después de reacción. Por otro lado, en el espectro de la muestra Cu₁₆Co₇/Zr, dominaron las señales de una espinela de Co₃O₄ desarrollada (Figura 6), en acuerdo con las observaciones de XRD, confirmando que las especies de cobalto se segregaron formando grandes cristales en la superficie de este material.

Como la muestra Cu₁₆Fe₇/Zr resultó de gran interés, se decidió obtener su micrografía TEM, para poder detallar la morfología y los posibles cambios estructurales de sus cristales derivados, además de confirmar las diferentes fases cristalinas que fueron determinadas por el análisis XRD. El estudio por TEM de la muestra bimetálica Cu₁₆Fe₇/Zr se detalla en la figura 7a, esta evidencia que sus cristales obtenidos guardaron el tamaño (5 a 10 nm) y la morfología poliédrica distintiva de Cu/Zr. Para confirmar las especies que componen dichas partículas, y con un procedimiento de cálculo similar al Capítulo 4, se analizaron sus distancias interplanares que se detectaron en el material de la imagen magnificada (Figura 7b) donde se identifica cuatro regiones, detalladas a continuación.

La primera región (I) es de un tamaño cercano a los 10 nm, y del análisis con transformadas de Fourier (FFT) sobre esta imagen, se encontraron las distancias de las difracciones (Tabla 3) que coinciden con los planos (111) y (-211) de la estructura monoclinica del CuO (JCPDS: 48-1548) y el plano (210) de la hematita (JCPDS: 33-0664), las cuales estarían dispersa en m-Zr con planos (110) y (100) (JCPDS: 37-1484).

Tabla 3. Datos de distancias interplanares vistas en la región I, de la Figura 7b.

Región I	Distancia interplanar (Å)	Especie	Plano (hkl)
1	3,61	m-Zr	110
2	3,68	h-Fe ₂ O ₃	210
3	2,33	m- CuO	111
4	1,96	m-CuO	-211
5	5,10	m-Zr	100



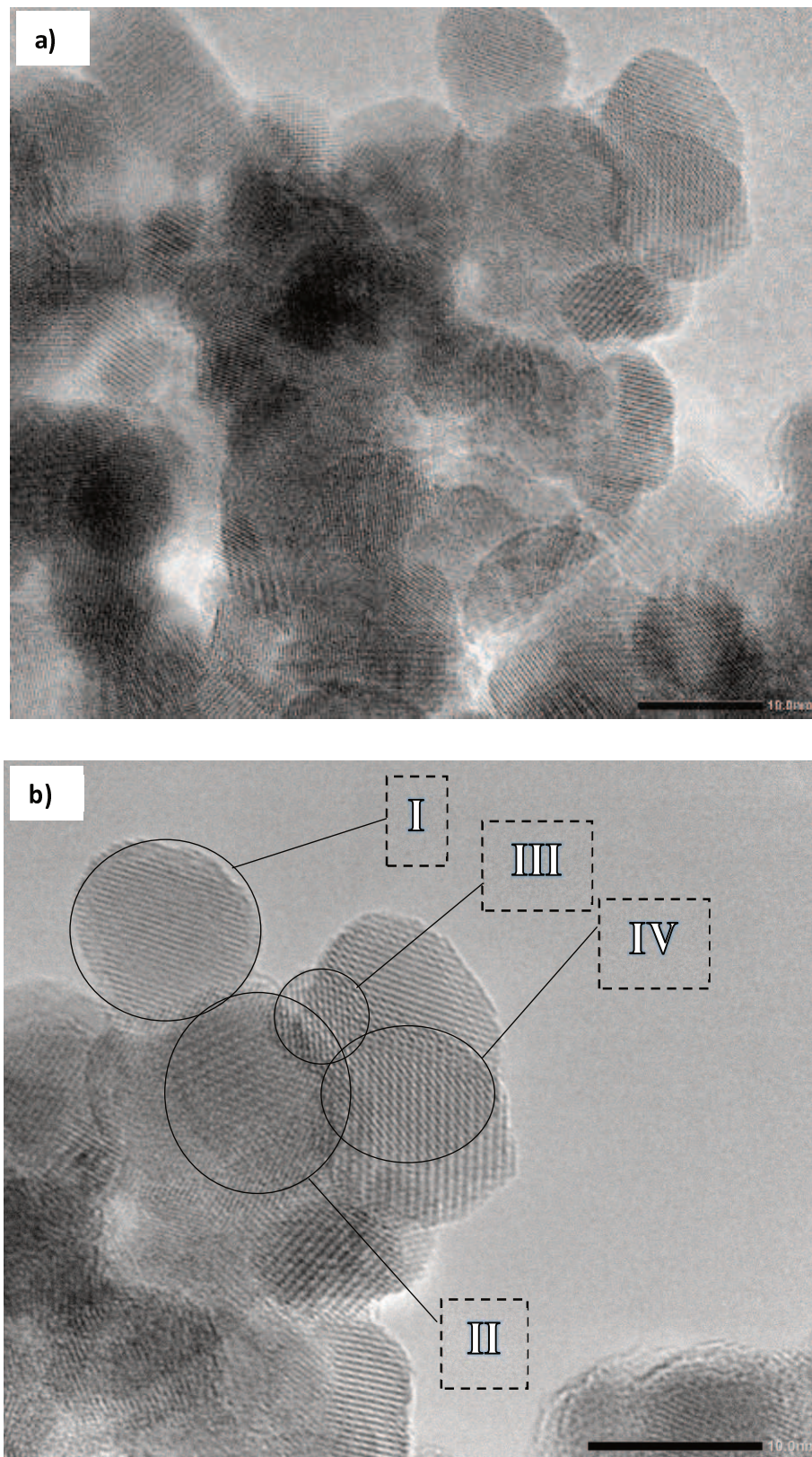
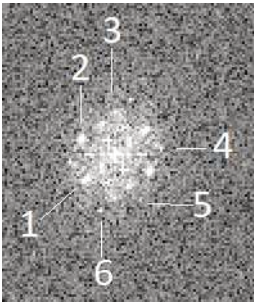


Figura 7. Imágenes TEM del catalizador Cu₁₆Fe₇/Zr. a) cristales. b) Regiones de estudio.

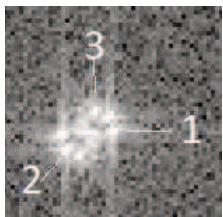
Junto a la anterior partícula analizada se encuentra la región 2, de igual tamaño, y además de tener las especies m-CuO, h-FeO₃ y m-Zr, hay una difracción intensa del plano (111) de la t-Zr (JCPDS: 17-923) tal y como se detalla en la Tabla 4.

Tabla 4. Datos de distancias interplanares de la región II, de la Figura 7b.

	Región II	Distancia interplanar (Å)	Especie	Plano (hkl)
1	1	2,97	t-Zr	111
2	2	3,16	m-Zr	11-1
3	3	2,52	m-CuO	-111
4	4	2,68	h-Fe ₂ O ₃	401
5	5	3,68	h-Fe ₂ O ₃	210
6	6	2,02	m-Zr	112

En la región 3 se identifica una partícula de tamaño menor (5 nm), y superpuesta a las demás, con solo difracciones de m-Zr y h-Fe₂O₃ (Tabla 5), ratificando la existencia de óxidos de hierro nanométricos, similar a lo visto por XRD.

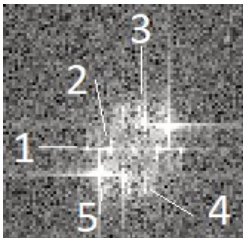
Tabla 5. Datos de distancias interplanares de la región III, de la Figura 7b.

	Región III	Distancia interplanar (Å)	Especie	Plano (hkl)
1	1	3,68	h-Fe ₂ O ₃	210
2	2	3,63	m-Zr	110
3	3	3,70	m-Zr	011

Por último, en la región IV, sus distancias interplanares (Tabla 6) evidenciaron la existencia de las especies que componen el catalizador a excepción del CuO. Se resalta que en general las partículas que estaban superpuestas a las demás, mostraron principalmente difracciones correspondientes a los óxidos de hierro, con

los cual se plantea la posibilidad que esta especie es la que predomine en la superficie del catalizador.

Tabla 6. Datos de distancias interplanares de la región IV, de la Figura 7b.

	Región IV	Distancia interplanar (Å)	Especie	Plano (hkl)
1	1	2,70	h-Fe ₂ O ₃	410
2	2	5,10	m-Zr	100
3	3	3,68	h-Fe ₂ O ₃	210
4	4	3,16	m-Zr	11-1
5	5	2,96	t-Zr	111

En resumen, Cu₁₆Fe₇/Zr mostró un sistema de nanopartículas en íntimo contacto, confirmando los resultados de XRD y LRS discutidos anteriormente. Puede verse que este nuevo sistema de catalizador bimetalico estaría conformado por pequeños dominios de fases de circonia y óxidos de cobre e hierro. Además, en la Figura 8^a se pueden detallar los diferentes planos cristalinos de estas fases en los cristales individuales. La Figura 8b muestra el análisis de la misma partícula pero en modo de campo oscuro, que también destacó la naturaleza de agregado de nanopartículas. El mapeo elemental realizado en modo STEM de este sólido mostró una distribución homogénea de las fases de circonio (amarillo, Figura 8c), hierro (verde, Figura 8d) y cobre (magenta, Figura 8e) en los agregados de nanopartículas, confirmando la alta dispersión y el íntimo contacto entre estos nano-óxidos, tarea que puede resultar difícil de conseguir por otros métodos de preparación para este tipo de sistemas bimetalicos.

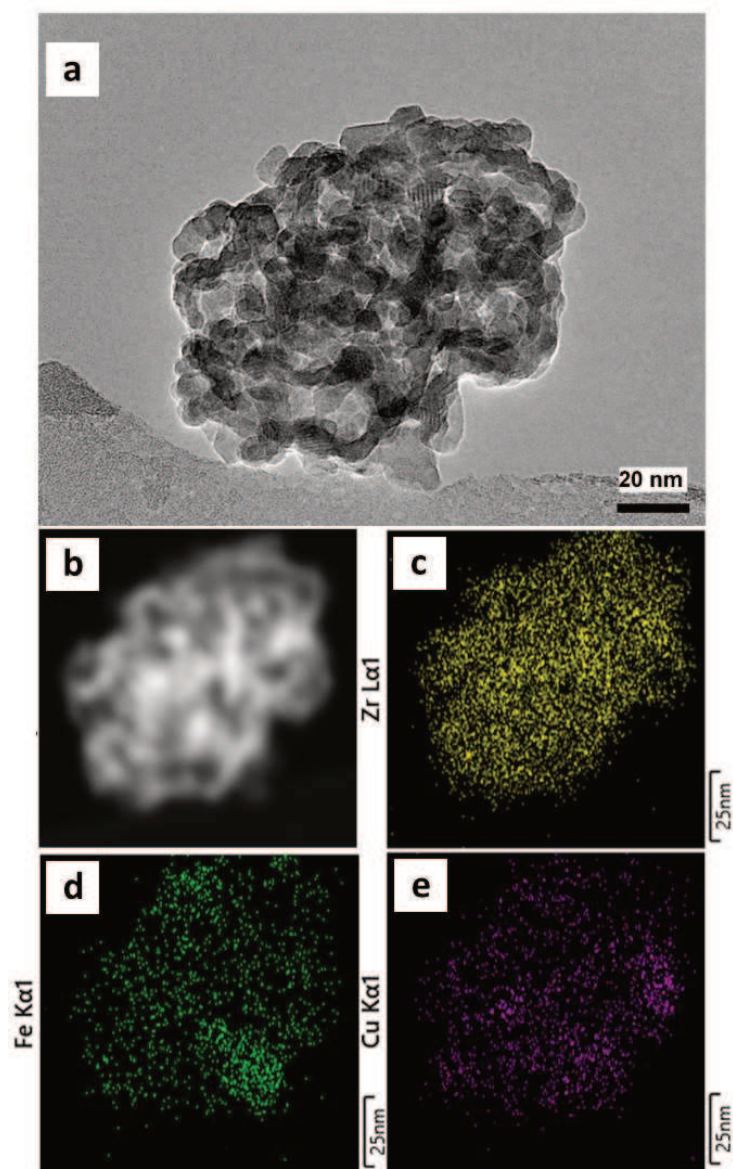


Figura 8. Imágenes EDS-TEM del catalizador $\text{Cu}_{16}\text{Fe}_7/\text{Zr}$: a) Área seleccionada para el mapeo por espectroscopia de rayos X dispersiva en energía (EDS) en campo claro; b) Área seleccionada para el mapeo EDS en campo oscuro. Mapeo elemental c) Circonio (amarillo). d) Hierro (verde). E) Cobre (magenta).

Adicionalmente, en un sector de las partículas $\text{Cu}_{16}\text{Fe}_7/\text{Zr}$ se realizó un barrido lineal (line scan) para obtener su perfil de composición elemental (Figura 9a). Como puede observarse en la Figura 9b, la concentración de los elementos a lo largo del barrido, muestran una buena homogeneidad en la distribución de los elementos de la circonia (Zr, O), como así también de los óxidos dispersos (Cu, Fe). Por otra parte, la composición elemental global obtenida de la suma de los espectros EDS en el

barrido efectuado (Figura 9c), indicó una relación atómica Cu/Fe cercana a 1,7. Esta relación no está muy alejada del valor teórico (2,0) esperado, y la pequeña diferencia podría ser que por el método de preparación sucesiva del catalizador (incorporando el hierro luego de obtener Cu/ZrO₂ derivada del MOF) se haya obtenido mayor cantidad de especies de hierro hacia la superficie del sólido Cu₁₆Fe₃/Zr. En resumen, se puede decir que las caracterizaciones realizadas por XRD, LRS y TEM permitieron describir las cualidades físicas de los catalizadores, demostraron el pequeño tamaño de partícula alcanzado por las fases de estos óxidos en contacto íntimo entre sí y en alta dispersión, pudiendo explicar el desempeño catalítico en la reacción test de oxidación de CO.

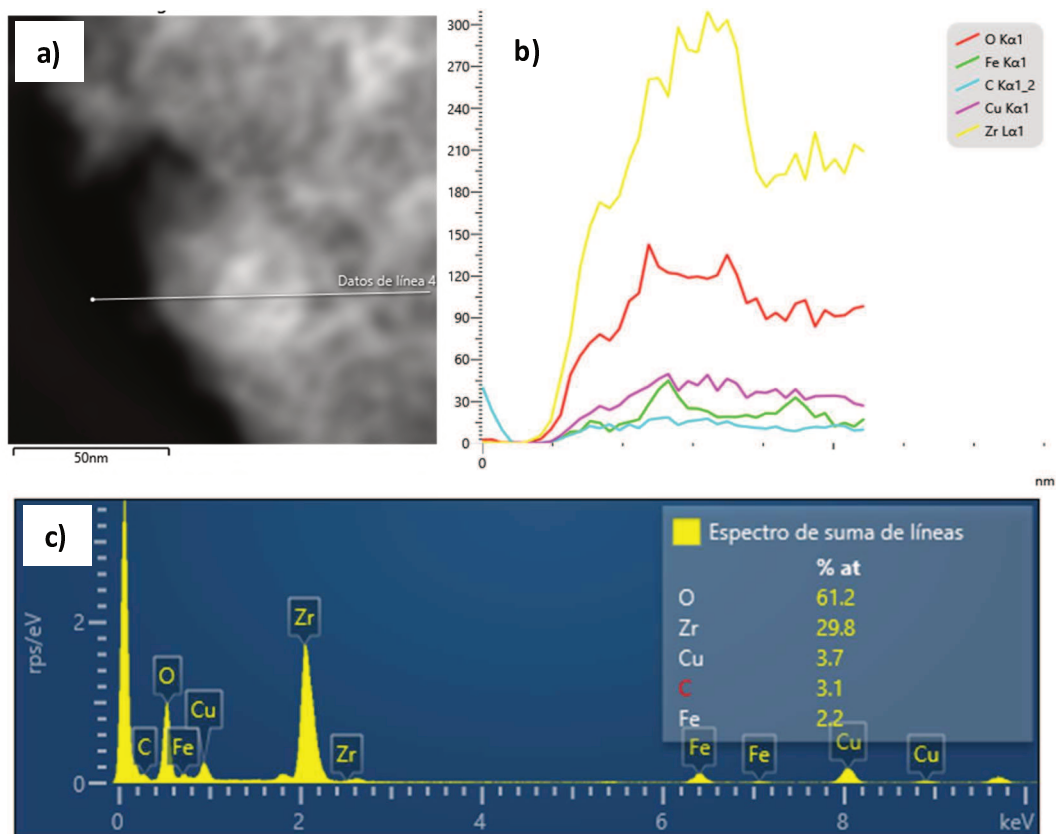


Figura 9. Análisis de EDS por barrido lineal a lo largo de un sector en las partículas del sólido Cu₁₆Fe₇/Zr: a) región de análisis efectuado en la partícula; b) perfiles de concentración elemental a lo largo del barrido lineal; c) espectro EDS y cuantificación atómica global obtenido tras el barrido.

5.4 Oxidación preferencial de CO en corriente rica en Hidrógeno (COProx)

Dado el alto rendimiento de los sólidos Cu₁₆/Zr, Cu₁₆Co₇/Zr y Cu₁₆Fe₇/Zr en la oxidación de CO en aire, éstos se analizaron en la COProx, es decir bajo sistemas de reacción con corrientes de aire ricas en hidrógeno. Esta evaluación es importante ya que brindará una aproximación de como sería el comportamiento catalítico de los materiales al emplearse en sistema de purificación de H₂ de celdas de combustible, que requieren de la eliminación de trazas de CO. Por tanto, las curvas de conversión obtenidas bajo esta nueva condición de atmosferas ricas en hidrogeno se presentan en la Figura 10a.

Las curvas de conversión de estos sistemas muestran una forma de tipo volcán, similar a la encontrada para catalizadores basados en estos tipos de óxidos dispersos en soportes clásicos [12, 14]. Inicialmente, el aumento de conversión puede deberse a la acción de especies de CuO altamente dispersas o sitios superficiales de tipo Cu–O–Zr en la circonia [14, 15], alcanzando un máximo del 47% (175 °C) para la muestra Cu₁₆/Zr. La caída en la conversión a temperaturas más altas se debe probablemente a una reducción de las especies de cobre dispersas en la atmósfera rica en hidrógeno [14]. Al comparar este comportamiento con el de la oxidación de CO en aire (Figura 5), se observó un corrimiento de las curvas hacia temperaturas más altas tanto para los catalizadores monometálicos como para los bimetálicos. Esto difiere de lo observado para cristales de óxido cúprico disperso, que exhibieron una actividad similar en ambas reacciones [16], aunque no obstante el comportamiento fue similar al observado para otros tipos de catalizadores de óxidos mixtos de cobre-hierro [12]. Dicho cambio en los niveles de conversión puede deberse a diferencias estructurales tanto en los sitios activos presentes como en el mecanismo de reacción, según el sólido opere bajo una atmósfera oxidante o reductora [17]. Mientras tanto, la selectividad de este sólido fue superior al 70% hasta los 120 °C, después de lo cual se redujo bruscamente.

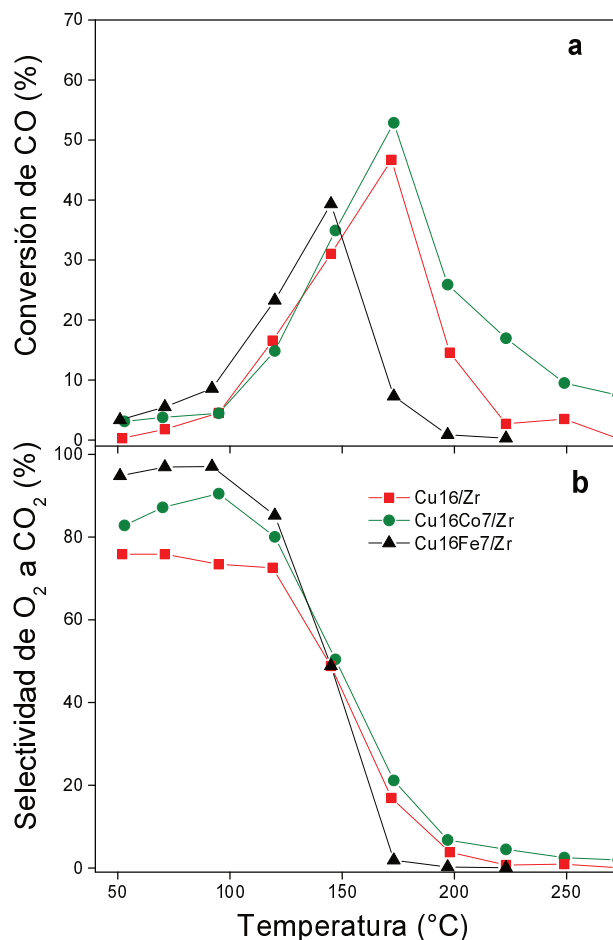


Figura 10. Evaluación catalítica en la oxidación preferencial de CO (COProx). a) Conversión de CO. b) Selectividad de O₂ hacia CO₂.

En tanto, el catalizador Cu16Co7/Zr exhibió características similares a las analizadas anteriormente, alcanzando una conversión máxima del 53% a la misma temperatura. En este sentido, se confirma que los óxidos de Co y Cu competirían por la formación de grupos M–O–Zr sobre el soporte de circonia y no para la formación de especies Cu–Co–O–Zr que podrían aumentar los niveles de conversión [14]. Sin embargo, el cobalto moduló la actividad dado el aumento en la selectividad de este sistema (Figura 10b). Al mismo tiempo, el sólido Cu16Fe7/Zr exhibió un cambio de la curva de conversión a una temperatura más baja, que fue compatible con la actividad más alta mostrada por este sólido en la oxidación de CO en aire, discutida previamente. Además, su selectividad fue la más alta entre todos los materiales evaluados (más del 85% hasta los 125 °C). Este comportamiento nuevamente da cuenta de la sinergia establecida entre las fases de óxidos en este nanocatalizador.

La caracterización por LRS de los catalizadores utilizados en la reacción de COProx se muestra en la Figura 11. Del análisis de los espectros de Cu16/Zr antes y después de reacción, se puede inferir que las fases de circonia tetragonal y monoclinica continúan presentes en el soporte. Sin embargo, después de reacción se observó una tendencia creciente de la fuerte señal de m-Zr cerca de 470 cm^{-1} a expensas de la fase de t-Zr. Esta misma tendencia se pudo observar en los espectros de los materiales que contienen Co. En esta última muestra, pudo detallarse una señal más aguda y definida de Co_3O_4 , a partir de lo cual se puede inferir un aumento del tamaño de dichas partículas bajo la atmósfera reductora de reacción. Sin embargo, para el material Cu16Fe7/Zr, después de estar bajo las condiciones de reacción, t-Zr continuó siendo la fase principal. Además, no se observaron señales de óxidos de Cu o Fe, lo que destaca la alta estabilidad de estas especies en dicha atmósfera de reacción, que también es consistente con lo que se observó para este catalizador después de la oxidación de CO en la atmósfera oxidante (Figura 5).

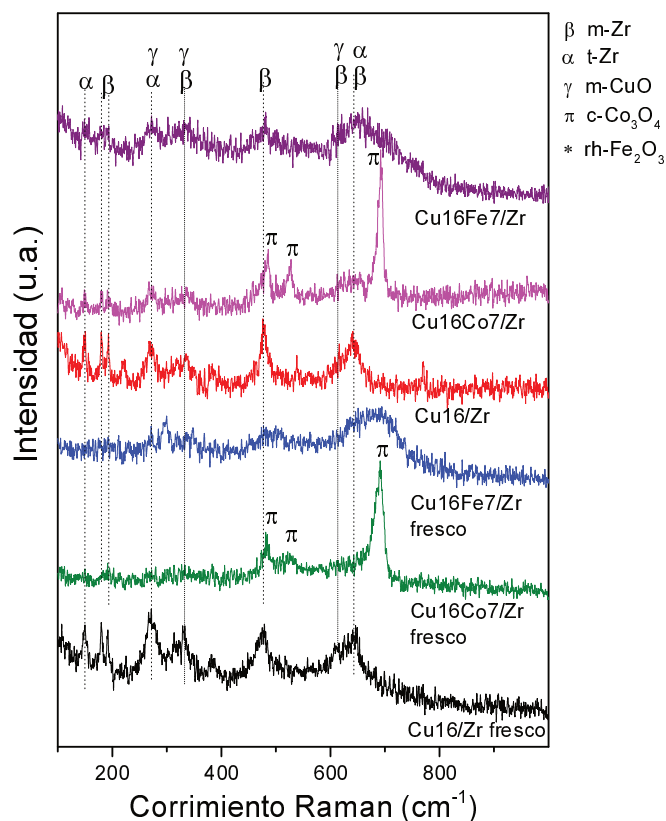


Figura 11. Espectros Raman de nanocatalizadores bimetálicos antes y después de la reacción COProx.

5.5 Conclusiones parciales

Se pudo utilizar convenientemente UiO-66 como plantilla para obtener nanocatalizadores basados en metales no nobles, como Ni, Co, Fe, Cu, y sistemas bimetalicos de éstos como Cu-Co y Cu-Fe soportados en circonia derivada del MOF. Los materiales se estudiaron en la oxidación de CO a modo de caracterización catalítica, mostrando diferentes niveles de actividad. El sólido basado en Ni presentó baja actividad y luego de la eliminación de la plantilla UiO-66 consistió en circonia de fase tetragonal y especies de óxidos de níquel algo aglomeradas. La incorporación de especies Co derivó en el sistema Co/ZrO₂ que exhibió especies de óxidos de cobaltoso cobalto con buena actividad. La incorporación de especies de Fe y tratamientos en aire a 400 °C derivó en un sistema Fe/ZrO₂, de fase tetragonal con ligera contribución de monoclinica y especies óxidos de hierro, pero con poca actividad. El sólido con mayor actividad fue obtenido con el derivado de cobre, que brindó un soporte con una fase preponderante de circonia tetragonal con una leve proporción de fase monoclinica que dispersó en forma muy elevada especies de óxidos de cobre. Tomado de base el sistema de cobre, que fue el de mayor actividad, se obtuvieron sistemas bimetalicos de Cu-Co y Cu-Fe. En el primer caso, no se encontró interacción Cu-Co que mejore los niveles de conversión respecto al monometalicos de cobre. Sin embargo, el sistema Cu-Fe/ZrO₂ mejoró notoriamente los niveles de conversión respecto al catalizador monometalico de hierro. Los resultados alcanzados muestran un potencial interesante de UiO-66 para obtener fases altamente dispersas de diversos metales, entre los que se resaltan algunos de bajo costo y abundante como el cobalto y el hierro en un soporte conformado por partículas nanométricas de circonia. Estos materiales demostraron actividad catalítica tanto en la oxidación de CO en aire como en corrientes ricas en hidrógeno.

5.6 Bibliografía

- [1] B.M. Reddy, K.N. Rao, P. Bharali, Copper Promoted Cobalt and Nickel Catalysts Supported on Ceria-Alumina Mixed Oxide: Structural Characterization and CO Oxidation Activity, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 48 (2009) 8478–8486.
- [2] R.M. Al Soubaihi, K.M. Saoud, J. Dutta, Critical Review of Low-Temperature CO Oxidation and Hysteresis Phenomenon on Heterogeneous Catalysts, *Catalysts*, 8 (2018) 660.
- [3] L. Zhong, D. Chen, S. Zafeiratos, A mini review of in situ near-ambient pressure XPS studies on non-noble, late transition metal catalysts, *Catal. Sci. Technol.*, 9 (2019) 3851-3867.
- [4] S. Royer and D. Duprez, Catalytic Oxidation of Carbon Monoxide over Transition Metal Oxides, *ChemCatChem*, 3 (2011) 24–65.
- [5] M.G. Jeong, I.H. Kim, S.W. Han, D.H. Kim, Y.D. Kim, Room temperature CO oxidation catalyzed by NiO particles on mesoporous SiO₂ prepared via atomic layer deposition: Influence of pre-annealing temperature on catalytic activity, *J. Mol. Catal. A: Chemical.*, 414 (2016) 87–93.
- [6] X. Yan, N. Lu, B. Fan, J. Bao, D. Pan, M. Wang, R. Li, Synthesis of mesoporous and tetragonal zirconia with inherited morphology from metal–organic frameworks, *CrystEngComm*, 17 (2015) 6426-6433.
- [7] G.G. Xanthopoulou, V.A. Novikov, Y.A. Knysh, A.P. Amosov, Nanocatalysts for Low-Temperature Oxidation of CO: Review, *Eurasian Chemico-Technological J.* 17 (2015) 17-31.
- [8] Z. Zhao, M.M. Yung, U.S. Ozkan, Effect of support on the preferential oxidation of CO over cobalt catalysts *Catal. Commun.*, 9 (2008) 1465-1471.
- [9] N.K. Soliman, Factors affecting CO oxidation reaction over nanosized materials: A review, *J. Mater. Res. Technol.*, 8 (2019) 2395–2407.
- [10] D. Li, X. Liu, Q. Zhang, Y. Wang, H. Wan, Cobalt and Copper Composite Oxides as Efficient Catalysts for Preferential Oxidation of CO in H₂-Rich Stream, *Catal. Lett.*, 127 (2009) 377–385.
- [11] K. Pokrovski, K.T. Jung, A.T. Bell, Investigation of CO and CO₂ Adsorption on Tetragonal and Monoclinic Zirconia, *Langmuir*, 17 (2001) 4297-4303.
- [12] M. Yeste, H. Vidal, A.L. García-Cabeza, J.C. Hernández-Garrido, F.M. Guerra, G.A. Cifredo, J.M. González-Leal, J.M. Gatica, Low temperature prepared copper-iron mixed oxides for the selective CO oxidation in the presence of hydrogen, *Appl. Catal. A, Gen.*, 552 (2018) 58-69.
- [13] A.E.A.A. Said, M.M.M. Abd El-Wahab, M.N. Goda, Synthesis and characterization of pure and (Ce, Zr, Ag) doped mesoporous CuO-Fe₂O₃ as highly efficient and stable nanocatalysts for CO oxidation at low temperature. *Appl. Surf. Sci.*, 390 (2016) 649–665.
- [14] A. Firsova, T. Khomenko, O. Sil'chenkova, V. Korchak, Oxidation of Carbon Monoxide in the Presence of Hydrogen on the CuO, CoO, and Fe₂O₃ Oxides Supported on ZrO₂, *Kinet. Catal.*, 51 (2010) 299-311.
- [15] N.F.P. Ribeiro, M.V.M. Souza, M. Schmal, Combustion synthesis of copper catalysts for selective CO oxidation, *J. Power Sources*, 179 (2008) 329–334.
- [16] A.P. Cabello, M. A. Ulla, J.M. Zamaro, CeO/CuOx nanostructured films for CO oxidation and CO oxidation in hydrogen-rich streams using a micro-structured reactor. *Top. Catal.*, 62 (2019) 931–940.
- [17] M.M. Yung, Z. Zhao, M.P. Woods, U.S. Ozkan, Preferential oxidation of carbon monoxide on CoO_x/ZrO₂, *J. Mol. Catal. A:Chem.*, 279 (2008) 1–9.

*Esta página fue dejada intencionalmente en blanco, aprovéchela
para hacer sus apuntes...*

6 SÍNTESIS DE Zr-MOFs ASISTIDA POR MICROONDAS

En el Capítulo 3 se analizó la síntesis solvotérmica de UiO-66 buscando el empleo de condiciones más sustentables, al reemplazar la tradicional y tóxica N,N-Dimetilformamida (DMF). Siguiendo con estas premisas, se afrontó la optimización de su síntesis en cuanto a su velocidad de cristalización mediante tratamiento con microondas. Aplicando esta metodología se estudió el efecto de parámetros como agitación, temperatura y tiempos de síntesis sobre las cualidades, los rendimientos y las cantidades sintetizadas de este material, entre otras. Se comparan las propiedades fisicoquímicas de los sólidos, con la de aquellos obtenidos utilizando el método de calentamiento convencional en estufa. Se demuestra la obtención de la red UiO-66 de alta calidad utilizando el método de microondas, empleando un tercio del tiempo requerido para la síntesis convencional y obteniendo mayor cantidad de sólidos. Posteriormente, con el MOF así obtenido se preparó Cu/UiO66 y se evaluó como catalizador heterogéneo en la reacción test de degradación de fenol en agua. Por otra parte, también se sintetizó con esta técnica otro Zr-MOF de interés, denominado MOF-808, en un tiempo mucho más corto que el tradicionalmente empleado en los tratamientos convencionales. Se obtuvo una ruta de preparación para este MOF, utilizando agua como solvente y finalmente se analizó su capacidad de dispersión de especies de cobre y sus características en la oxidación de CO.

6.1 Síntesis de UiO-66 en acetona por tratamiento con microondas

La radiación por microondas ha demostrado ser capaz de aumentar la velocidad de nucleación y crecimiento de cristales de UiO-66, disminuyendo tiempos de reacción en protocolos que emplean solventes y aditivos tradicionales como DMF, ácido fórmico, ácido acético y agua [1]. Por tanto, se estudió la síntesis de UiO-66 en un medio libre de DMF y sin aditivos, empleando este tipo de calentamiento y una mezcla de reacción con acetona como solvente, basada en la ruta de síntesis desarrollado en el Capítulo 3. Inicialmente se efectuaron los ensayos manteniendo el método de preparación (protocolo 3) de la mezcla de reactivos, además las condiciones como volumen de la solución de síntesis (40 ml) y proporciones molares de reactivos y solventes ($\text{ZrCl}_4\text{:BDC:Acetona} = 1\text{:}1\text{:}1622$). Se analizó la variación en el tiempo de tratamiento, temperatura, así como la agitación del sistema durante el tratamiento. Luego de optimizar la síntesis con estos parámetros, se evaluó la posibilidad de escalar la cantidad de UiO-66 sintetizado analizando el efecto del volumen de mezcla de síntesis empleado. Las muestras se denominaron indicando el método de calentamiento sea convencional (C) o asistida por microondas (MO), luego el régimen de agitación estático (E) o dinámico (D), el tiempo de tratamiento entre paréntesis, la temperatura y el volumen de mezcla de síntesis. Por ej. MO-E(2)T80-V40 indica síntesis por microondas en modo estático por 2h a 80 °C y con un volumen total de mezcla de 40 mL. Las propiedades de los materiales preparados por microondas se compararon con las obtenidas por calentamiento convencional tras 24 h a 80°C siguiendo la ruta optimizada en el Capítulo 3.

6.1.1 Efecto de la agitación

En un primer estudio se tomó un tiempo de tratamiento de 2h, que fue sugerido para otros sistemas que utilizan DMF [2], y se mantuvo en síntesis a 80 °C en condiciones estáticas. En la Figura 1 puede observar que el patrón de difracción de esta muestra, MO-E(2)T80-V40, presentó leves señales de UiO-66 e importantes difracciones asociadas a restos del ligando BDC. El sólido fue poco cristalino, con un desarrollo incipiente del MOF.

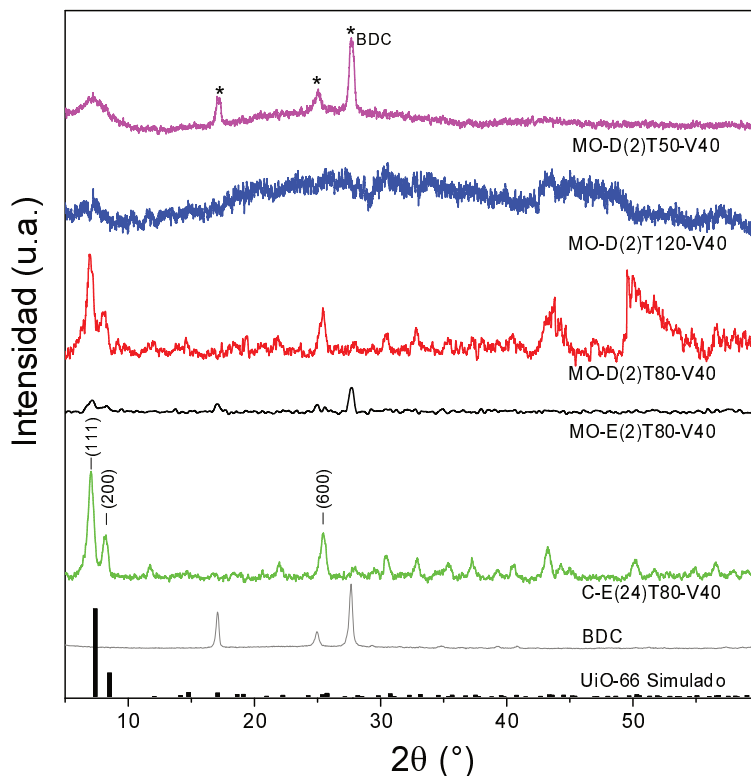


Figura 1. XRD de UiO-66 obtenido por microondas a diferentes temperaturas y condiciones de agitación. Se incluye el patrón teórico del MOF simulado de sus datos cristalográficos (CCDC 733458).

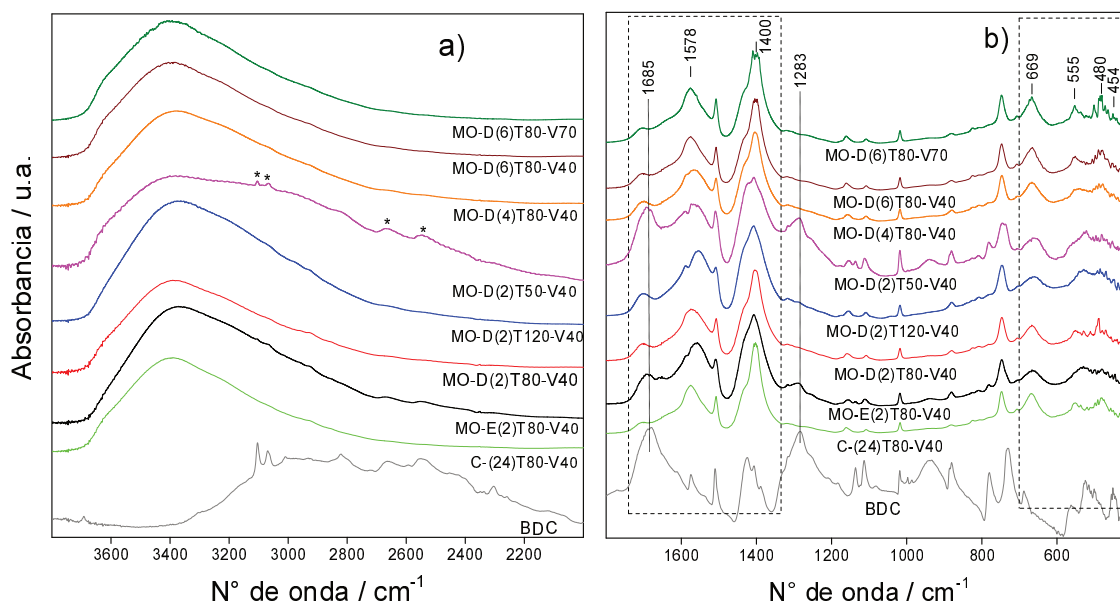


Figura 2. FTIR de muestras de UiO-66 obtenidas vía microondas. a) Región de altos números de ondas; b) Región estructural del MOF.

El análisis por FTIR de la muestra MO-E(2)T80-V40 (Figura 2), exhibió señales a 3104, 3070, 2663 y 2549 cm^{-1} así como picos intensos a 1680 y 1283 cm^{-1} , que advierten la presencia de BDC sin reaccionar. Además, se confirmó la correlación entre el perfil FTIR y el de XRD asociada a la cristalinidad del material tal como se describió en el Capítulo 3. En este caso, las señales a baja frecuencias (750-400 cm^{-1}), relacionadas con las vibraciones de enlaces Zr-O en el clúster del MOF, se notaron indefinidas siendo congruente con la baja cristalinidad del material, aunque se tenga el doblete intenso alrededor de 1578 y 1400 cm^{-1} de los estiramientos de los grupos carboxilatos (OCO) característicos de la estructura del UiO-66.

Por otra parte, cuando la irradiación microonda se efectuó en condiciones dinámicas (manteniendo tiempo y temperatura anterior) fue notoria la mejora en el sólido obtenido, MO-D(2)T80-V40. En la Figura 1 se observa su XRD, el cual mostró intensas difracciones de UiO-66, aunque también se observaron señales a altos ángulos cuya asignación no es totalmente clara. Se conoce que el patrón de difracción de UiO-66 es dominado por su parte inorgánica [3], con lo cual el hecho de estar definidas las señales principales a bajo ángulo, podría sugerir que en este material se desarrollaron los clústeres de Zr_6 aunque faltaría que estos terminen de coordinar en el ensamble del resto de la estructura, para generar un ordenamiento de largo alcance del MOF. El espectro FTIR (Figura 2) fue similar al del sólido obtenido en régimen estático, sin observarse reactivo residual.

En resumen, al comparar los resultados del tratamiento con microondas estático o dinámico, la principal diferencia radicó en la intensificación de las difracciones de UiO-66 cuando la síntesis se desarrolló bajo agitación. Esta situación parece aumentar la velocidad de cristalización del material, pero no la formación de sus unidades básicas de construcción (SBUs). En vista del efecto positivo de la agitación en las propiedades del UiO-66 obtenido por microondas, se decidió mantener este régimen y se propusieron dos alternativas para mejorar la cristalización: i) optimizar la temperatura de tratamiento; ii) efectuar tratamientos por más tiempo para que el sistema termine de evolucionar.

6.1.2 Efecto de la temperatura

Para evaluar la primera opción, es decir optimizar la temperatura de tratamiento, se aumentó la temperatura a 120 °C manteniendo en 2 h el tiempo de tratamiento. Dicha muestra, MO-D(2)T120-V40, se analizó por XRD (Figura 1) y no mostró las difracciones características de UiO-66 pero tampoco las del ligando BDC, lo cual podría sugerir que este reactivo reaccionó y se formó un sólido desordenado que consistiría en un tereftalato de circonio, del mismo tipo que se discutió en el Capítulo 3. Esto se confirmó por FTIR (Figura 2), que se caracterizó por señales ensanchadas del grupo carboxilato (OCO) mientras que las relacionadas al clúster de Zr se presentaron poco definidas. Con temperaturas de síntesis altas (> 80 °C), la acetona en el sistema tendría una mayor presión de vapor, pudiendo esta ofrecer una resistencia a la cristalización del UiO-66. Por otra parte, la disminución de la temperatura de síntesis a 50 °C, MO-D(2)T50-V40, mostró la formación de un material amorfo con patrones de difracción dominados por las señales del BDC, sugiriendo a estas condiciones de temperatura el ligando no reaccionaría, a diferencia de la irradiación microondas a 80 °C y 120°C. También el FTIR de MO-D(2)T50-V40 de la Figura 2, evidenció la presencia de este reactivo sin reaccionar y que no se desarrolló la estructura de UiO-66.

6.1.3 Efecto del tiempo

La Figura 3 muestra los XRD de sólidos obtenidos con diferentes tiempos (a 80 °C y régimen dinámico). Al pasar de un tratamiento de 2 a 4 h, se tuvo un rendimiento de 66,7% (Tabla 1) y el material obtenido MO-D(4)T80-V40 mostró definidas todas las señales de difracción del MOF en relación al obtenido tras 2 h. Sin embargo la intensidad de los picos principales de MO-D(4)T80-V40 disminuyó con respecto al obtenido a menor tiempo. Esta situación podría sugerir que durante estas condiciones de irradiación con microondas dinámica (80 °C, 4h), el mecanismo de formación del UiO-66 pasaría por una etapa de maduración digestiva (digestive ripening) en la que se generan partículas pequeñas a partir de la redilución de las más grandes que ya fueron nucleadas.

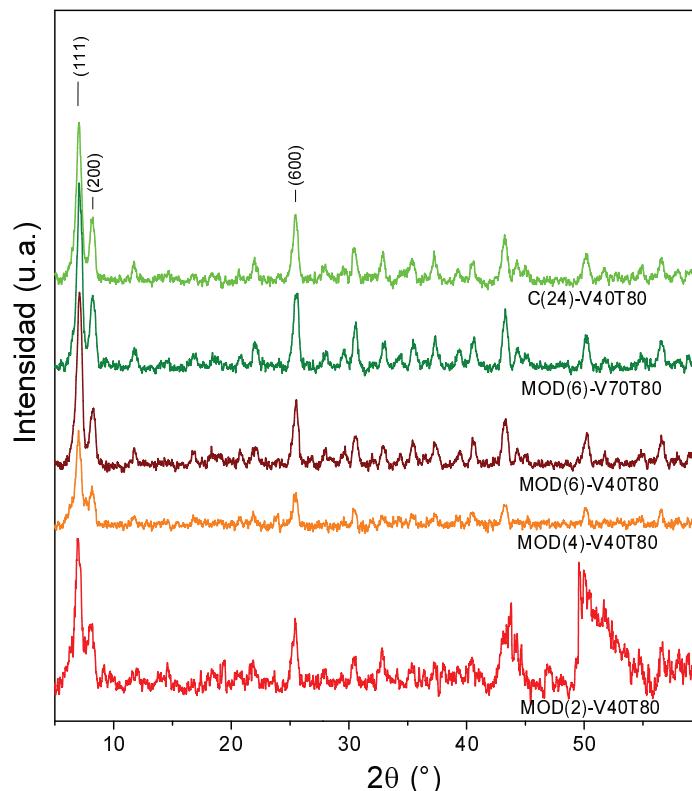


Figura 3. XRD de UiO-66 obtenido por microondas a diferentes tiempos de reacción.

Este fenómeno de maduración digestiva se ha visto también en los mecanismos que describen el crecimiento de nanopartículas [4] y el MOF-5 [5]. En este último estudio sobre la síntesis de MOF-5 usando microondas [5], se reportó que el aumento en el tiempo de irradiación, el nivel de potencia y la concentración de los sustratos, puede conducir a pérdidas en la calidad del cristal. Por ejemplo, se ha visto que un mayor tiempo de calentamiento, forma un exceso de los grupos de Zn, los cuales compiten con los ligandos BDC en los cristales preformados. Por lo tanto, los conectores BDC se disuelven de nuevo en solución, causando defectos en las caras de los cristales.

Pese a observarse diferencia en el patrón XRD con respecto a la muestra obtenida en 2h, el espectro FTIR de MO-D(6)T80-V40, tal y como se observa en la Figura 2, fue similar a MO-D(2)T80-V40, con señales a baja frecuencias indefinidas y el doblete intenso alrededor en la región de los carboxilatos característicos de la red UiO-66.

Por otro lado, un tratamiento por 6 h mostró mejores resultados, lográndose un mayor rendimiento y cristalinidad de UiO-66 respecto a los tiempos menores (Tabla 1). Este sólido, MO-D(6)T80-V40, presentó todas las señales de difracción del MOF sin detectarse restos de BDC, tal y como se observa en la Figura 3. Además, su cristalinidad y rendimiento (Tabla 1) fueron similares a las del material obtenido por calentamiento convencional a 24 h, C-(24)T80-V40. Esta similitud también fue confirmada por FTIR resaltando que, al comparar con las muestras obtenidas a 2 h y 4 h, la señal en 1705 cm^{-1} debidas a estiramientos C=O de grupos COOH terminales no conectados en regiones defectuosas del MOF, en este caso fueron menos intensas. Con lo cual los materiales obtenidos en periodos menores a 6 h, podrían tener mayor cantidad de defectos asociados a pérdida de ligandos.

6.1.4 Efecto del volumen de mezcla de síntesis

Utilizando los parámetros que brindaron las mejores características en el material UiO-66 obtenido vía microondas, se estudió el efecto del volumen de la mezcla de síntesis, aumentándolo a 70 ml. El material sintetizado en esas condiciones, MO-D(6)T80-V70, presentó una fase de UiO-66 con características similares a la de las muestra MO-D(6)T80-V40 y C-(24)T80-V40, sumado a que se obtuvo una mayor cantidad de material. Por tanto, al aumentar el volumen de mezcla en la síntesis no se observó ningún efecto negativo las propiedades del MOF. Este resultado se explica por la eficiencia y uniformidad del calentamiento que se obtiene con microondas, que además de reducir el consumo de energía mejora aspectos de transferencia de calor dentro de la mezcla [6]. De esta forma, se logró escalar la síntesis de UiO-66 en un medio de acetona como solvente; pasando de obtener unos 80 mg por autoclave para UiO-66 sintetizado por calentamiento convencional en un tiempo de 24 h, a obtener 130 mg en solo 6 h con el uso del microondas. Además, con dicho equipo pueden obtenerse en una sola tanda de síntesis de 6h alrededor de 600 mg de MOF con óptimas cualidades, facilitando la disposición de cantidades de material que son normalmente requeridas para diversos ensayos catalíticos.

En la Tabla 1 se resumen los resultados obtenidos para la síntesis asistida por microondas de UiO-66 en acetona. La eficiencia de cada síntesis fue evaluada de acuerdo a los siguientes parámetros: la masa real de UiO-66 obtenida (m_{UiO66}), rendimiento de la reacción (R_{UiO66}) y la cristalinidad relativa del material (C_{UiO66}), ambas en porcentaje (%).

$$R_{\text{UiO66}} = m_{\text{UiO66}}/m_{\text{UiO66Teo.}} \quad \text{Ec. (1)}$$

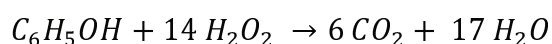
Donde $m_{\text{UiO66Teo.}}$ es la masa esperada en relación a la cantidad de Zr añadida en la mezcla de síntesis y la de Zr obtenida en el MOF (calculado con la fórmula teórica $\text{Zr}_6\text{O}_4(\text{OH})_4(\text{BDC})_6$). Se calculó la cristalinidad relativa entre sólidos, considerando la suma de la intensidad integrada de las principales señales de XRD (planos (111), (200) y (600)) en relación con el valor calculado para la muestra C-E(24)T80-V40.

Tabla 1. Resumen del efecto de las variables en el proceso de síntesis de UiO-66 vía microondas y acetona como solvente.

Muestra	m_{UiO66} (mg)	R_{UiO66} (%)	C_{UiO66} (%)
C-E(24)T80-V40	79,8	85,0	100
MO-E(2)T80-V40	60,7	N/A	17,7
MO-D(2)T80-V40	58,4	en desarrollo	
MO-D(2)T120-V40	69,0	Amorfo	
MO-D(2)T50-V40	37,5	Amorfo	
MO-D(4)T80-V40	62,6	66,7	67,0
MO-D(6)T80-V40	75,5	80,4	99,0
MO-D(6)T80-V70	126,9	77,3	100

6.2 Catalizador de Cu/UiO-66 para la oxidación avanzada de fenol

En el Capítulo 4 se demostró la funcionalización de UiO-66 con especies de cobre altamente dispersas que exhibieron actividad en una reacción de oxidación en fase gas, como es la oxidación de CO. También se sugirió que Cu/UiO66 podría ser útil en otras reacciones que se conduzcan a temperaturas relativamente bajas (< 225 °C), compatibles con la estabilidad térmica del material y que demanden alta dispersión de fases activas de cobre. Teniendo en cuenta la optimización de síntesis de UiO-66 lograda por microondas, el MOF obtenido por esta vía se funcionalizó con especies de cobre con el procedimiento de impregnación/tratamiento térmico descrito anteriormente (Capítulo 4) y se evaluó como catalizador en la oxidación avanzada de fenol, a modo de reacción test heterogénea en fase líquida, utilizando como agente oxidante peróxido de hidrogeno (H₂O₂). Globalmente, su reacción es la siguiente [7]:



6.2.1 Caracterización del catalizador Cu/UiO-66

En primer lugar, se aclara que este catalizador Cu/UiO-66(mo) se obtuvo con el sólido obtenido por microondas en las mejores condiciones, MOD(6)-V70T80. En el material funcionalizado con 10% p/p de cobre, al igual que cuando se usó como soporte MOF obtenido por el método convencional por estufa (Capítulo 4, sección 2), no se detectaron cambios estructurales por XRD luego del tratamiento de activación (225 °C por 1 h en flujo de He, 30 ml min⁻¹) tal y como se ve en la Figura 4a; confirmando esto también por FTIR (Figura 4b) ya que desaparecieron las señales que indiquen la presencia del precursor, como se describió en el Capítulo 4. En contraste con el Cu/UiO-66 obtenido con el MOF sintetizado por calentamiento convencional, este sólido Cu/UiO-66(mo) tiene las señales en 1705 cm⁻¹ y 1506 cm⁻¹ ligeramente disminuidas, respecto a aquel caso, lo que puede deberse a una menor cantidad de grupos terminales de ácido carboxílico libre. Además, se observó también en este caso un efecto de la incorporación del cobre en la estructura del MOF, ya que en Cu/UiO-66(mo), las señales de vibraciones Zr–O del clúster (555 y 480 cm⁻¹) se notaron algo atenuadas en comparación con UiO-66(mo) (Figura 4b).

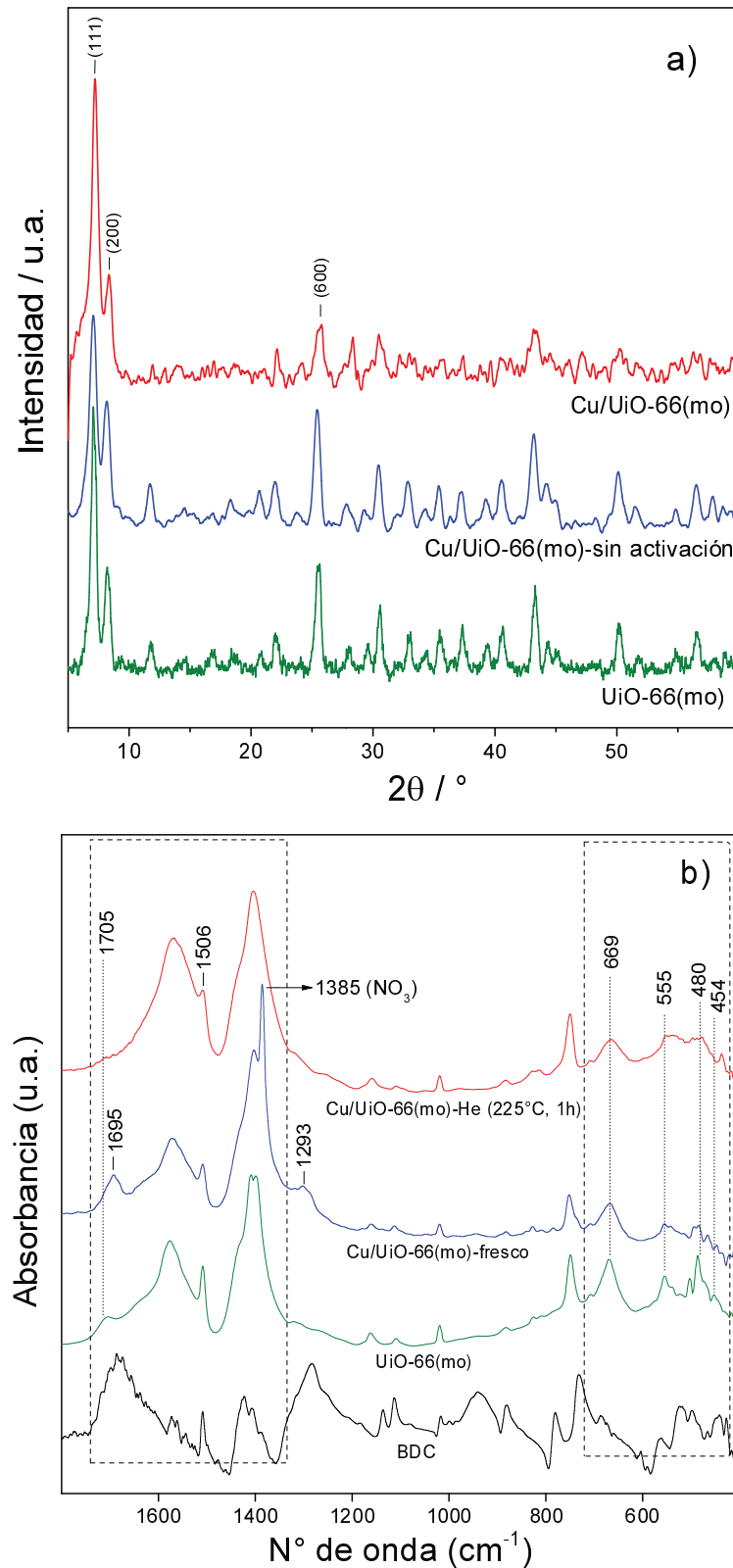


Figura 4. Caracterización del catalizador Cu/UiO-66 fresco impregnado, y luego de activación. a) Análisis XRD. b) análisis FTIR.

6.2.2 UiO-66 en la oxidación avanzada de fenol (CWPO)

El material UiO-66(mo), de ahora en adelante rotulado simplemente UiO-66, y como primera medida, se evaluó como blanco, es decir sin carga de metal para reportar si este MOF presentaba actividad para la reacción de oxidación catalítica húmeda con peróxido (CWPO). Empleando una dosis del agente H_2O_2 para R igual a 6, es decir en exceso del oxidante, el MOF sin cobre (UiO-66-R6) presentó una conversión de fenol (X_{fenol}) del 28,9 %, tal y como se ve en la Figura 5a, además sin detectarse cambios en la coloración inicial del sistema de reacción. Sin embargo, el consumo de peróxido ($X_{\text{H}_2\text{O}_2}$) fue bajo (Figura 5b). Esto podría indicar la presencia de procesos adsortivos en lugar de catalíticos en la reacción CWPO. Por lo cual, con base a las condiciones anteriores se ensayó sin la presencia del agente oxidante (UiO-66-solo fenol), lográndose una conversión del 13,5%. Esto confirma que el MOF por sí mismo retiene parte del fenol y que el ensayo con el agente oxidante, en realidad podría ser una combinación de un proceso catalítico y uno adsortivo.

Un aspecto importante a resaltar a partir del análisis XRD de esta muestra usada (UiO-66-solo fenol), mostrado en la Figura 6a, es que se preservó más la estructura del MOF en comparación a cuando se tienen la presencia del peróxido. Éste oxidante, podría ejercer una desestabilización química del material al someterlo a las condiciones de reacción como se observó por análisis XRD detallado en el gráfico de la Figura 6a.

Por lo tanto, se exploró el efecto del agente oxidante sobre la estructura del MOF, usando solo peróxido en las mismas cantidades y condiciones experimentales. La muestra, rotulada UiO-66-solo H_2O_2 , presentó una conversión del agente oxidante de cerca del 17% tal y como se diagrama en la Figura 5b, mientras que su análisis XRD (Figura 6a) mostró que fue más evidente la pérdida de cristalinidad respecto cuando solo se ensayó con fenol, ratificando el efecto del agente oxidante.

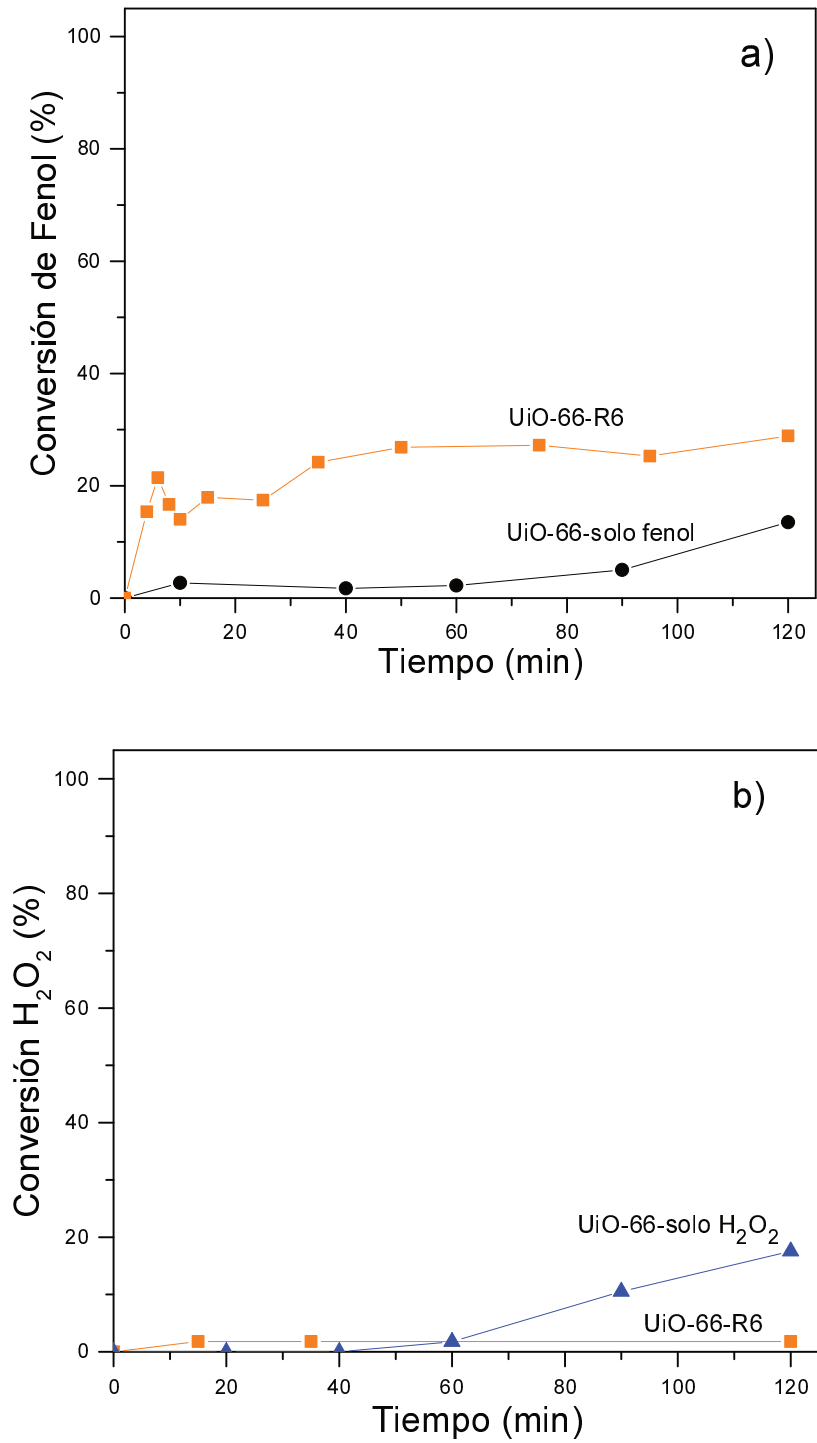


Figura 5. Evaluación catalítica del UiO-66 como blanco en la oxidación avanzada de fenol. a) Conversión de Fenol. b) Conversión de H₂O₂.

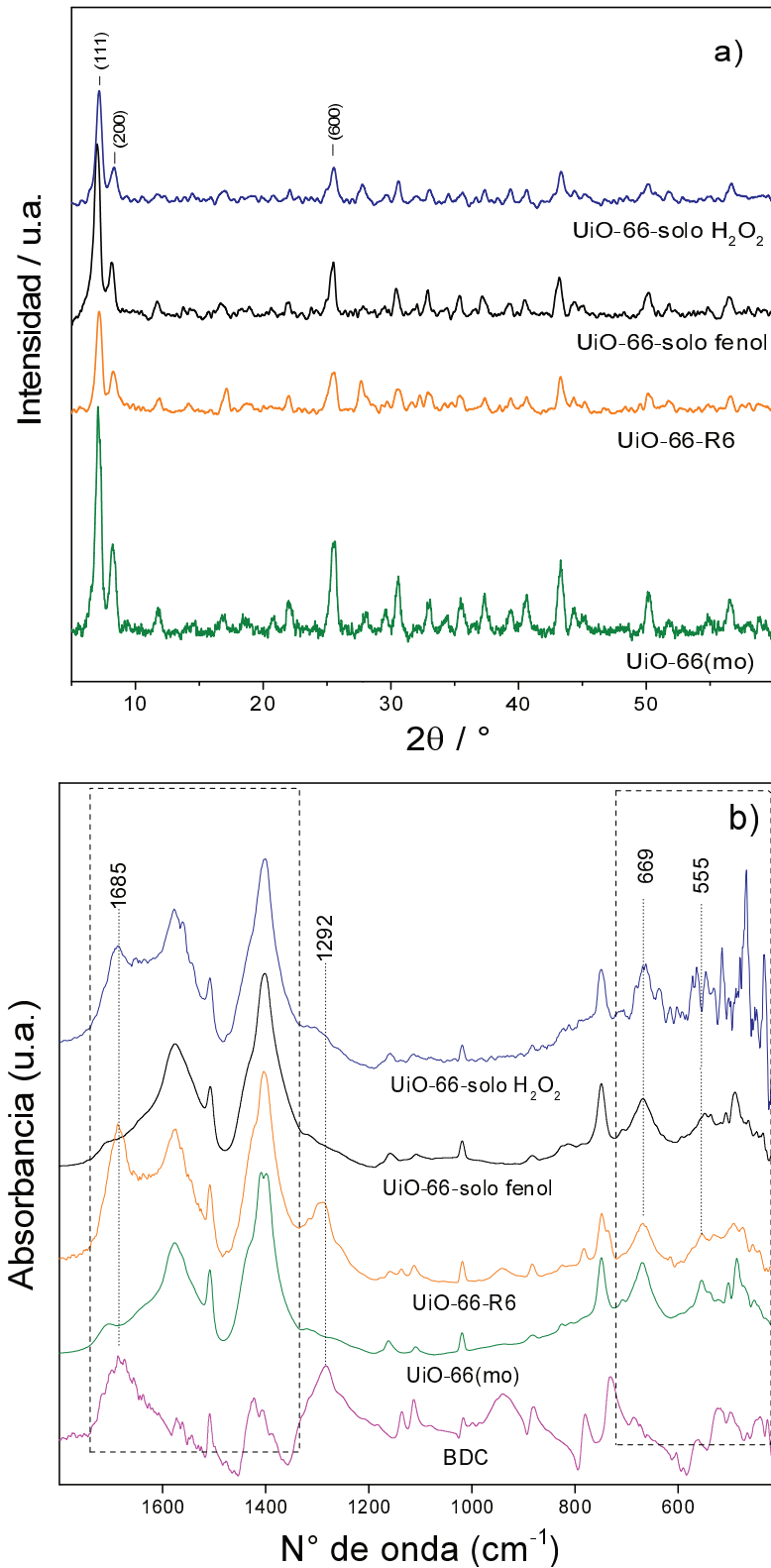


Figura 6. Caracterización del UiO-66 usado como blanco en la oxidación avanzada de fenol. a) Análisis XRD. b) Análisis FTIR.

Del análisis FTIR de los sólidos sin cobre usados (Figura 6b) se vio una atenuación de las señales de bajo número de onda ($< 600 \text{ cm}^{-1}$) por la pérdida de cristalinidad del material, en línea con los resultados de XRD. Además, en la muestra evaluada sólo con peróxido (UiO-66-solo H_2O_2) apareció una señal a 1685 cm^{-1} que indica que el agente oxidante causó una desconexión estructural del ligando BDC. Esta señal también se observó en la muestra sometida al medio de reacción con fenol + H_2O_2 (UiO-66-R6), en la cual adicionalmente se evidenció una señal en 1292 cm^{-1} que indicaría que dicha desconexión estructural se acentúa más en condiciones de reacción, tal y como se observa en la Figura 6b. Al comparar con el perfil FTIR del BDC puro, se confirma que ambas señales (1685 y 1292 cm^{-1}) se corresponden con ácido carboxílico libre generado por una desconexión parcial del MOF.

Tabla 2. Resumen de la actividad CWPO del UiO-66 evaluado como blanco, y cambios físicos observados luego de la reacción.

Muestra	X_{fenol} (%)	$X_{\text{H}_2\text{O}_2}$ (%)	C_{UiO66} (%)	Aspecto del sólido usado
UiO-66-R6	28,9	1,8	54,0	Polvo color beige oscuro
UiO-66-solo fenol	13,5	N/A	78,1	Polvo color blanco pardo
UiO-66-solo H_2O_2	N/A	17,5	47,3	Polvo color beige claro

Nota: Las cantidades de fenol y peróxido fueron las mismas que se utilizaron en el ensayo con $R = 6$.

X_{fenol} es la conversión de fenol, calculada como se indica en la sección del Capítulo 2.

$X_{\text{H}_2\text{O}_2}$ es la conversión de peróxido, calculada como se indica en el Capítulo 2.

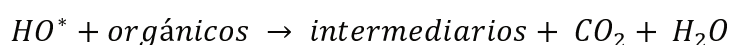
$C_{\text{UiO-66}}$ es la Cristalinidad relativa entre sólidos luego de la evaluación, considerando la suma de la intensidad integrada de las señales principales del XRD (planos (111), (200) y (600)). Se toma como cristalinidad del 100% al valor del UiO-66(mo) sin usar.

En la Tabla 2, se condensan los resultados de actividad catalítica del UiO-66, denotando los cambios físicos observados en las muestras luego de las diferentes condiciones de reacción. Se debe remarcar que en ninguna de estas evaluaciones se observaron cambios en la coloración inicial de la solución durante el tiempo del ensayo, pudiendo indicar la carencia de subproductos intermediarios (quinonas, hidroquinonas, benzoquinonas, entre otros), de productos escindidos y la poca mineralización [8, 9].

En resumen, se puede decir que el UiO-66 por si solo tuvo poca actividad en la degradación de fenol por procesos avanzados (CWPO). Su bajo desempeño puede deberse a una combinación de procesos adsorptivo y catalítico. También, se debe tener en cuenta el efecto negativo que causó un exceso de agente oxidante, ocasionado una pérdida de la cristalinidad del catalizador por desconexión del ligando estructural.

6.2.3 Ensayo catalítico de Cu/UiO-66. Efecto de la dosis de H₂O₂

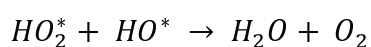
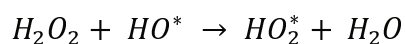
En los procesos de degradación de fenol, la presencia de los radicales hidroxil (HO^{*}) son importantes para oxidar dicho compuesto orgánico [10], y en forma general se tiene la siguiente reacción de degradación de compuestos orgánicos de este tipo:



La generación de hidroxil depende de variables como la dosis del H₂O₂, el catalizador, la temperatura y el pH de la reacción [10, 11]. En vista de que el agente H₂O₂ agregado no se utiliza por completo, en la mayoría de los casos se necesita más cantidad que su relación estequiométrica y altas dosis promueven más radicales hidroxil [10]:

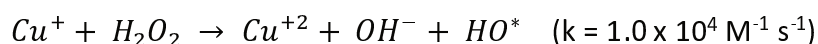
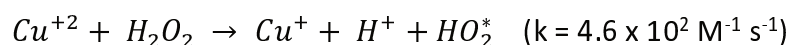


Sin embargo, esta dosis se debe optimizar, ya que cuando se tiene un exceso de radicales, una gran cantidad de estos reaccionan con el H_2O_2 residual produciendo HO_2^* , el cual tiene peor oxidabilidad que HO^* , siendo perjudicial para la oxidación de los compuestos orgánicos. Además, el HO_2^* producido podría continuar consumiendo HO^* para formar oxígeno gaseoso dando lugar a una pérdida severa del agente oxidante [10]. Las siguientes ecuaciones describen estas situaciones.



También Huang y col. [10] han sugerido que el exceso de agente oxidante dificulta la difusión de los compuestos orgánicos a través del interior de los poros del catalizador. Esto restringe el uso de los radicales hidroxilos que se hayan generado en los poros, reflejándose en una baja actividad catalítica.

Como alternativa para la generación de radicales hidroxil (HO^*), se han planteado aprovechar las propiedades redox del cobre, principalmente el Cu(II), el cual es fácilmente reducible por el agente H_2O_2 con altas constantes cinéticas [12], en comparación con otros metales redox como el hierro. Moreno-Castilla y col. [13] plantean las siguientes ecuaciones para la generación de HO^* a partir del H_2O_2 en formulaciones con cobre:



Visto algunos de los efectos que tiene la dosis del agente oxidante sobre el proceso CWPO, se procedió a estudiar el desempeño de Cu/UiO-66. En el primer ensayo se estudió empleando una dosis de peróxido correspondiente a R = 6, Cu/UiO-66-R6, y en la Figura 7 se muestran los resultados.

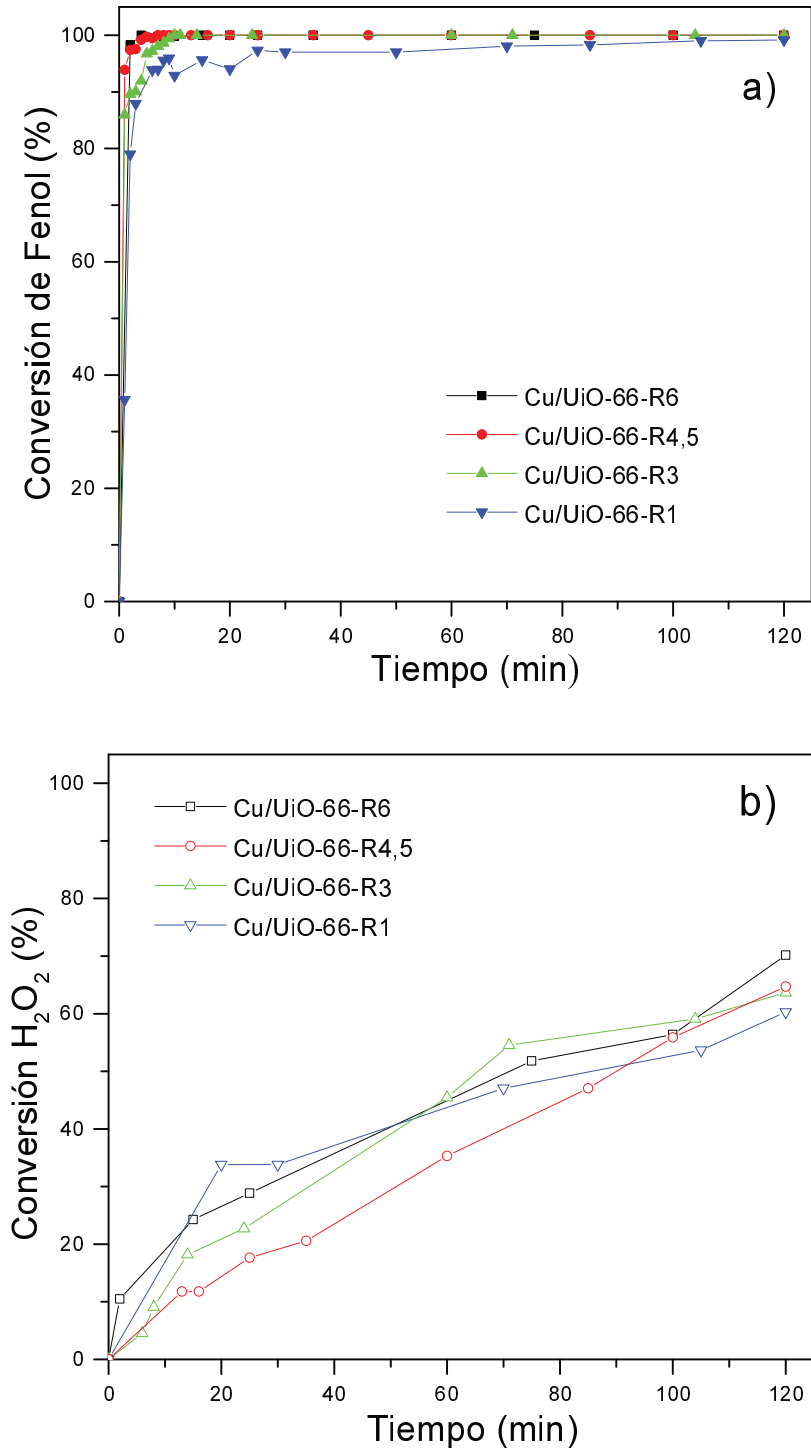


Figura 7. Evaluación catalítica de Cu/UIO-66 en la oxidación avanzada de fenol (CWPO). Efecto de la dosis de H₂O₂. a) Conversión de Fenol. b) Conversión de peróxido.

A continuación se realiza un resumen con los detalles observado en el experimento de CWPO de fenol con Cu/UiO-66-R6 como catalizador. Inicialmente se tuvo una solución de fenol incolora. Al alcanzar la temperatura deseada (70 °C) y agregar el catalizador junto a la dosis del agente H₂O₂ comenzó la reacción de oxidación. Enseguida, se evidenció la aparición de una coloración marrón en la solución, alcanzando conversión total de fenol en pocos minutos. En la reacción se producen una serie de productos intermediarios (quinonas, hidroquinonas, benzoquinonas, entre otros [9]) responsables de la coloración marrón. Finalmente, a medida que la reacción avanza, estos productos son escindidos a otros de cadena más corta (ácido fórmico, oxálico, malónico, acético, entre otros [9]) para luego ser mineralizados a dióxido de carbono y agua; con lo cual la solución se torna muy ácida (pH bajo entre 2 y 3) y se decolora paulatinamente. Esto último, puede ser un indicador de que la reacción CWPO se ha producido, con la descomposición deseada de los compuestos intermediarios. Ahora bien, en el ensayo se observó un nivel de conversión de peróxido de aprox. 70% (Figura 7b). Como tanto los productos intermediarios como los de cadena más corta, resultan igual o más tóxicos que el fenol, es necesario evaluar el grado de mineralización alcanzado, es decir, su conversión a CO₂ y H₂O. Para evaluar esto, se determinó el carbono orgánico total (TOC) al final de la reacción, el cual fue de 83,3% demostrando una alta mineralización al probar el sistema catalítico Cu/UiO-66-R6.

Estos resultados fueron prometedores, debido a que con el Cu/UiO-66-R6 se logró una degradación total del fenol en pocos minutos y una alta mineralización de sus intermediarios en un tiempo relativamente bajo (2 h), las condiciones de reacción son más suaves en relación a la presión y temperatura manejadas en otros sistemas catalíticos de este tipo.

A continuación se procedió a realizar la caracterización fisicoquímica del material luego de la evaluación catalítica CWPO de fenol. En las Figuras 8a se observa el análisis XRD de la muestra Cu/UiO-66-R6, mientras que la Figura 8b diagrama su respectivo FTIR.

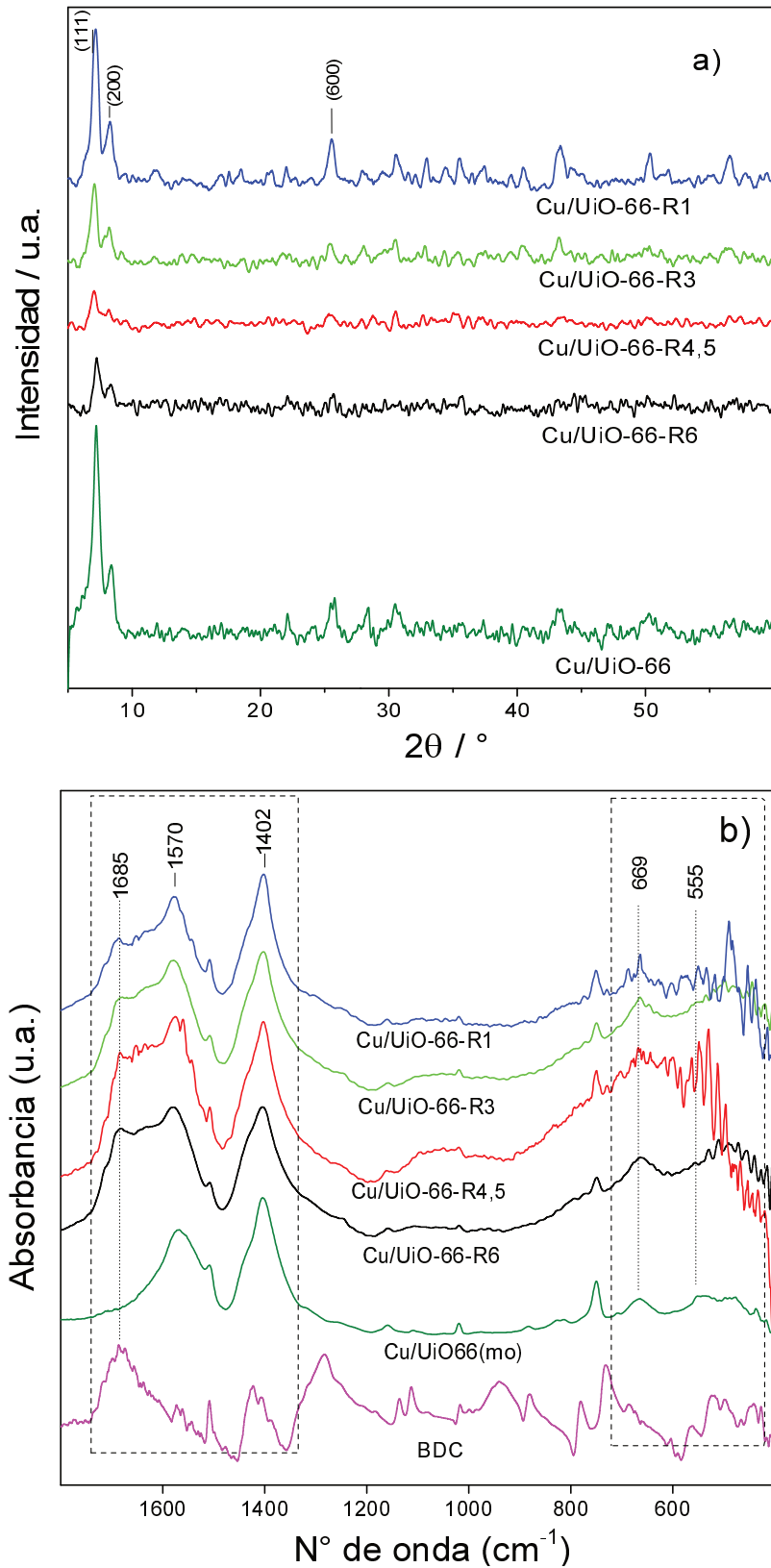


Figura 8. Caracterización del Cu/UiO-66 usado en la oxidación avanzada de fenol. a) análisis XRD. b) Análisis FTIR.

Al analizar su patrón XRD se observó una pérdida de cristalinidad de aprox. 78% respecto al catalizador fresco. Es de remarcar que el MOF evaluado como blanco (Figura 6a, UiO-66-R6), preservó más la estructura en comparación a Cu/UiO-66-R6 (Figura 8a). Por lo tanto, se podría pensar que las especies de cobre ejercerían una desestabilización química del material cuando se someten a reacción en presencia de un exceso de H_2O_2 . Además, por EDS (Anexo, Figura A3 y Tablas) de los sólidos recuperados tras reacción se confirmó una disminución en la cantidad de cobre (Tabla 3) en comparación con el sólido fresco Cu/UiO-66, que presentó una relación $Cu/Zr = 0,09$. Esto representa una lixiviación de alrededor del 67% del cobre original al medio de reacción. Luego de la reacción se recuperó por centrifugación una masa de aprox. el 63 % del catalizador evaluado (Rec_{Cat}). Este par de parámetros (L_{Cu} y Rec_{Cat}) resultan importante para pensar en una posible reutilización del catalizador y además para evitar etapas posteriores de tratamiento residual, con lo cual serían beneficioso optimizar sus valores.

Teniendo en cuenta lo discutido anteriormente sobre la desconexión del ligando estructural que puede causar el H_2O_2 se efectuaron ensayos con una menor dosis del agente oxidante, buscando preservar la cristalinidad del catalizador y mejorar la retención de la especie activa. Se realizaron ensayos con menores cantidades de peróxido hasta llegar a la relación estequiométrica. Los resultados son presentados en la Figura 7 y se resumen en Tabla 3.

Con una dosis de H_2O_2 correspondiente a $R = 4,5$, muestra Cu/UiO-66-R4,5, no se observó cambio significativo respecto al ensayo con $R = 6$, ni el comportamiento catalítico o mineralización ($X_{TOC} = 87,8\%$), ni en la cristalinidad, L_{Cu} y Rec_{Cat} . Sí, se observó una mayor conservación del cobre en el sólido (Tabla 3). Al ensayar con $R = 3$, se logró una conversión total de fenol aunque se evidenció una cinética un poco más lenta tal y como se observa en la Figura 8; mientras que la mineralización fue más baja ($X_{TOC} = 56,5\%$). Por otra parte, aunque la pérdida de cristalinidad en Cu/UiO-66-R3 disminuyó respecto a las relaciones anteriores y mejoró ligeramente la retención del cobre (Tabla 3), no se observó mejoras en cuanto al porcentaje

recuperado del catalizador usado (Tabla 3). La evaluación catalítica empleando una dosis de H_2O_2 igual a la estequiometría, Cu/UiO-66-R1, mostró la velocidad de reacción más baja y aunque al final logró oxidar casi todo el fenol, la solución tuvo una apariencia amarillenta oscura indicativa de una baja mineralización, por lo tanto no se realizó la determinación del X_{TOC} . Dicho desempeño podría deberse a la baja cantidad de peróxido suministrado inicialmente que disminuyó la generación de radicales hidróxidos, similar a otros sistemas catalíticos con cobre [10, 11]. Sin embargo esta dosis ($R = 1$) favoreció la retención de la cristalinidad del catalizador, así como la recuperación después de la evaluación y la conservación del cobre tal y como se observa en la Tabla 3. Se concluye que, para este tipo de catalizador con especies de Cu dispersas en MOF, la dosis de peróxido tiene mucha influencia en el grado de mineralización, mas no en la conversión total de fenol.

Tabla 3. Resumen de la actividad CWPO de Cu/UiO-66 en distintas condiciones de reacción.

R	$tX_{\text{fenol}=98\%}$ (min)	$X_{H_2O_2}$ (%)	X_{TOC} (%)	$C_{\text{cat}f}$ (%)	Cu/Zr	Rec_{cat} (%)	Color final de solución	Color del sólido usado
6	2	70,0	83,3	22,6	0,03	63,0	incoloro	Polvo beige
4,5	3	64,7	87,8	23,7	0,04	63,2	incoloro	Polvo beige
3	7	63,6	56,5	36,0	0,045	63,5	incoloro	Polvo beige
1	25	60,3	N/M	72,2	0,05	71,3	amarillo oscuro	Polvo marrón

$tX_{\text{fenol}=98\%}$ es el tiempo tardado en alcanzar una conversión de fenol del 98%.

X_{TOC} es la conversión del carbono orgánico total.

$C_{\text{cat}f}$ es la cristalinidad relativa entre sólidos luego de la evaluación, considerando la suma de la intensidad integrada de las señales principales del XRD (planos (111), (200) y (600)). Se toma como cristalinidad del 100% al valor de Cu/UiO-66_(mo) sin usar.

Rec_{cat} es la masa de catalizador recuperada después de la reacción.

El FTIR de las muestras usadas (Figura 8b) resalta una señal a 1685 cm^{-1} que coincide con el espectro libre del ligando BDC; así como la modificación de la relación de absorbancias entre los picos 1402 y 1575 cm^{-1} . Ambos eventos se podrían asociar con una desconexión estructural del BDC a causa del H_2O_2 , en línea con su pérdida de cristalinidad. Es evidente que la dosis usada del oxidante es proporcional con dicho desenlace estructural. Por ejemplo, se ve que con el aumento del H_2O_2 , en cada muestra la relación de absorbancia entre el pico en 1402 y el 1575 cm^{-1} se hace menor (Figura 9a), alejándose de su referencia del material sin evaluar (Cu/UiO-66). Además, el cobre en reacción acelera la desconexión ya que al comparar con el blanco, UiO-66-R6, la relación a su referencia (UiO-66) fue mayor que la de Cu/UiO-66-R6.

En resumen, se obtuvo una primera aproximación sobre el comportamiento catalítico de Cu/UiO-66 para la reacción CWPO de fenol con H_2O_2 . Hay aspectos interesantes en la utilización de este nuevo material, el cual brindó altos grados de conversiones de fenol y de mineralización, teniendo que dosificar adecuadamente el agente oxidante. Sin embargo, se determinó que también lo comprometen a una pérdida de cristalinidad y de especies activas de Cu. Se plantea como futuros desafíos el mejoramiento de estos últimos aspectos, para optimizar el empleo de Cu/UiO-66 como catalizador en la CWPO y pensar también en un posible reúso del material.

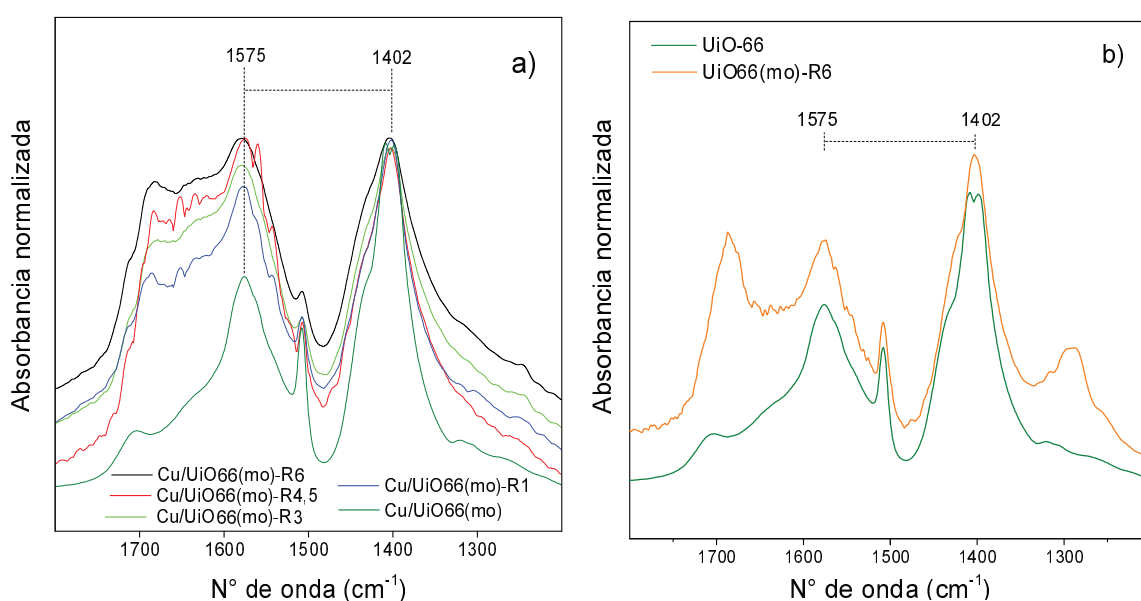


Figura 9. FTIR de los catalizadores en región media. a) Cu/UiO-66. b) UiO-66.

6.3 Síntesis del MOF-808

Vistas las particularidades en la síntesis del UiO-66 y las aplicaciones demostradas en los Capítulos anteriores, se planteó la síntesis de otro Zr-MOF de esta familia, con otra arquitectura porosa y que pueda llevar a una diferente interacción disponible para ser funcionalizado con especies metálicas, particularmente cobre. En este sentido, se estudió la síntesis del MOF-808 que mantiene las SBU en base a clústeres de circonio, pero éstos se combinan mediante el ligando tritópico BTC (benceno tricarbóxico) para formar su estructura. En primer lugar se enfocó el aspecto sintético de este MOF teniendo en consideración premisas de sustentabilidad y eficiencia, empleando mezclas de síntesis libres de DMF y calentamiento por microondas. Luego, se efectuó la caracterización catalítica de Cu/MOF-808, de forma análoga a lo realizado con Cu/UiO-66, en la oxidación de CO a modo de ensayo test.

Por lo anterior, se hizo un acercamiento a la síntesis de este MOF empleando un protocolo tradicional que utiliza DMF por el método solvotérmico con calentamiento convencional en estufa (135 °C, 24 h) siguiendo la metodología de Liang y col. [14] con leves modificaciones. La intención de esta síntesis fue obtener el patrón XRD de referencia para el MOF-808, que permita su comparación con los obtenidos bajo protocolos modificados empleando calentamiento con microondas. En nuestro caso para obtener el MOF de referencia (con el protocolo de calentamiento convencional), se empleó un mayor volumen (20 ml) y agitación magnética para la elaboración de la mezcla de síntesis, mientras que Liang y col. emplearon 7,8 ml y sonicación. El resto de variables del protocolo como la relación volumen de autoclave a volumen de solución (2,7), proporciones molares (BTC:ZrCl₄:Ac.acético:DMF = 0,336:1:99:129), temperatura (135 °C) y tiempo (24 h), así como el proceso de activación del MOF fueron idénticos a las propuestas por el grupo de Liang. Esta muestra se denominó MOF-808(C). En la sección experimental (Capítulo 2) se brindan más detalles sobre este protocolo.

En la Figura 10 puede verse el difractograma del sólido obtenido en estas condiciones de referencia, MOF-808(C); en él se observaron todas las señales de difracción del MOF-808. Se advierten que las reflexiones más importantes están a bajo ángulo. La señal más intensa de este MOF se encuentra a $2\theta = 4,36$ (111) que está por debajo de los límites de operación del equipo usado en esta Tesis y no se pudo determinar. Sin embargo, sí se caracterizaron todas las señales importantes de este MOF con valores de 2θ a $8,35^\circ$; $8,72^\circ$; $10,08^\circ$ y $10,98^\circ$ correspondientes a los planos cristalinos (311), (222), (400) y (331), respectivamente. Estas señales indexadas del MOF pertenecen a una estructura con topología spn que coincide con el difractograma simulado a partir de sus datos cristalográficos (CCDC 1002672). Por último, no se detectaron impurezas en el sólido tales como restos del ligando BTC, que se caracteriza por señales intensas en $2\theta = 17^\circ$ y 27° , como se observa en el difractograma del reactivo puro, presentado en la Figura 10.

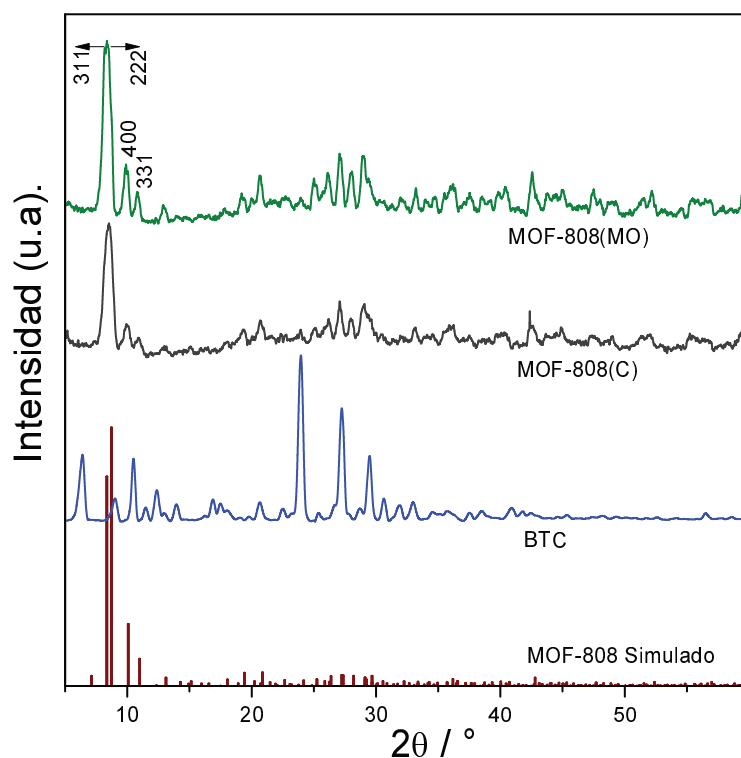


Figura 10. Patrones de difracción de rayos X (XRD) del MOF-808. Se incluye el patrón simulado a partir de sus datos cristalográficos (CCDC 1002672).

6.3.1 Síntesis asistida por microondas del MOF-808

Los cristales del MOF-808 anteriormente discutidos, se obtuvieron utilizando el método solvotérmico con calentamiento en estufa a alta temperatura (135 °C), tiempos de reacción de 24 h y con un rendimiento de 69,5%. Con el fin de optimizar estas condiciones, se modificó una ruta de síntesis propuesta por Reinsch y col. [15], mediante el uso de microondas en un medio de reacción con una mezcla de agua y ácido acético. La modificación mencionada, consistió en emplear como precursor metálico el $ZrCl_4$ (en vez de $ZrCl_2 \cdot 8H_2O$) y agitación magnética para homogenizar la mezcla de los reactivos y solventes, los cuales mantuvieron la misma relación molar (BTC: $ZrCl_4$:A.Acético:Agua = 0.333:1:44:138) y volumen de solución (20 ml), así como el tratamiento con microondas a 95 °C y por 5 h sugerido por Reinsch y col. Los detalles de esta síntesis se indican con mayor profundidad en el Capítulo 2.

Tras el tratamiento con microondas se obtuvo el sólido MOF-808(mo), que como se observa en la Figura 10 presentó un XRD con señales que se corresponden con el difractograma del MOF-808, exhibiendo los planos cristalinos anteriormente descritos en el XRD de referencia y la ausencia de difracciones de reactivos sin reaccionar. El patrón de difracción del MOF-808 tiene su señal principal cerca a 4°, por lo cual para caracterizar totalmente este sólido se efectuó un análisis XRD en otro equipo que permitió el análisis a menores ángulos. En la Figura 11 se observa el difractograma con la aparición del dicho pico principal y la resolución de las señales en 8,35° y 8,72°, confirmando la formación de un MOF-808 de alta cristalinidad.

El hecho de obtener el MOF-808 bajo esta metodología, además del impacto económico que se tiene al acortar el tiempo y temperatura de síntesis a 5 h y 95 °C, permitió mejorar la cristalinidad, el rendimiento de la síntesis (80%) y la cantidad de material obtenida, en comparación con la síntesis solvotérmica tradicional. También se resalta el beneficio ambiental al remplazar la DMF por agua, que además simplifica el tratamiento de activación respecto al requerido con la síntesis tradicional en DMF [14]. Al evitar la etapa de activación, se minimiza el riesgo de colapso estructural de la red metal-orgánica.

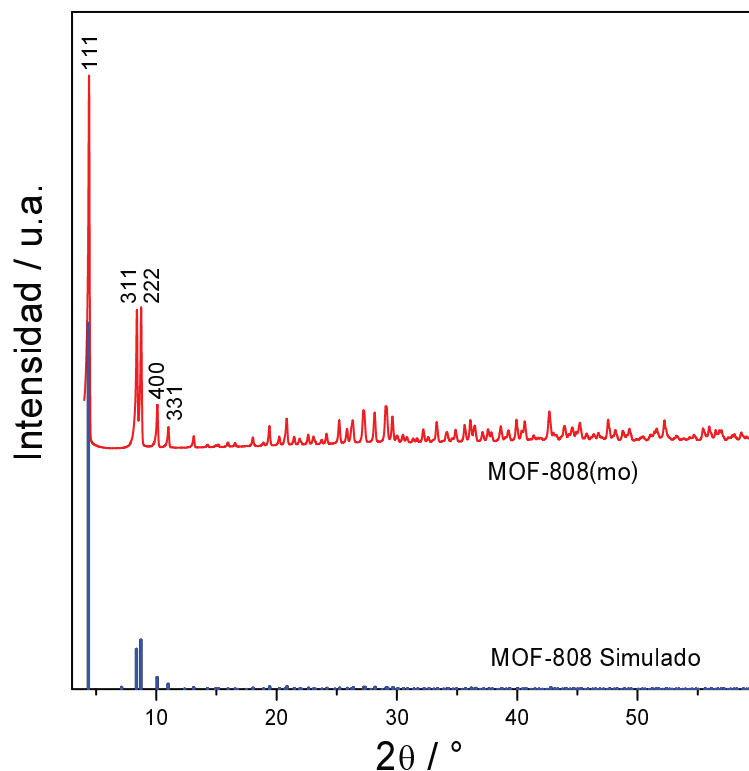


Figura 11. Patrones de difracción de rayos X (DRX) del MOF-808 obtenido con el protocolo de microondas. Se incluye el patrón simulado a partir de sus datos cristalográficos (CCDC 1002672).

6.4 Caracterización fisicoquímica del MOF-808

Se analizaron las propiedades fisicoquímicas del MOF-808(mo). Los espectros FTIR (Figura 12) de los materiales sintetizados mostraron que, al igual que en la red UiO-66(mo), no se observó diferencia alguna entre estos materiales en la región de los OH alrededor de 3300 cm^{-1} . Por otra parte, tampoco hay señales en 1710 cm^{-1} que indiquen la presencia de acetato libre (desconectado) o remanente en los poros del material, tal y como sugiere Liang y col [14]. En tanto, es característico del MOF-808 tener coordinado grupos acetato en el oxo-clúster de Zr para estabilizar su SBU. Esta particularidad se observó en la señal del estiramiento C-O del acetato estructural, cerca de 1660 cm^{-1} [14, 16], junto con la banda prominente en 1387 cm^{-1} que se debe a la combinación de sus modos de estiramiento C-C y simétricos C-O [16]. Se destaca que en comparación con MOF808(C), en la muestra MOF-808(mo) la señal en 1660 cm^{-1} fue casi indetectable.

Por otra parte, la presencia del ligando (BTC) estructural en el MOF-808 se detectó con el doblete en la zona de 1600 a 1500 cm^{-1} relacionadas con los modos de estiramiento del grupo carboxilato (COO^-), y con la banda de 1480 - 1420 cm^{-1} atribuida a enlaces $\text{C}=\text{C}$ en el compuesto aromático del ligando [16, 17]. La parte inorgánica de este MOF, al igual que en UiO-66, se caracteriza por bandas en la región de 775 - 675 cm^{-1} atribuidas a la vibración asimétrica de los puentes $\text{Zr}-(\mu_3\text{-O})$ de la SBUs [17], la banda a 640 cm^{-1} debida a vibraciones del clúster de Zr hexanuclear [17], y en 460 cm^{-1} al estiramiento en fase de $\text{Zr}-(\mu_3\text{OH})$, similar al visto en UiO-66 [18].

Se resalta que en las muestras del MOF-808, obtenidas tanto por el método convencional como por microondas, no se vio el estiramiento asimétrico del enlace $\text{Zr}(\text{OC})$ (554 cm^{-1}) [18], como sí sucedió con UiO-66 y en MOF-808 sintetizado solvotérmicamente en DMF por Ardila y col. [17].

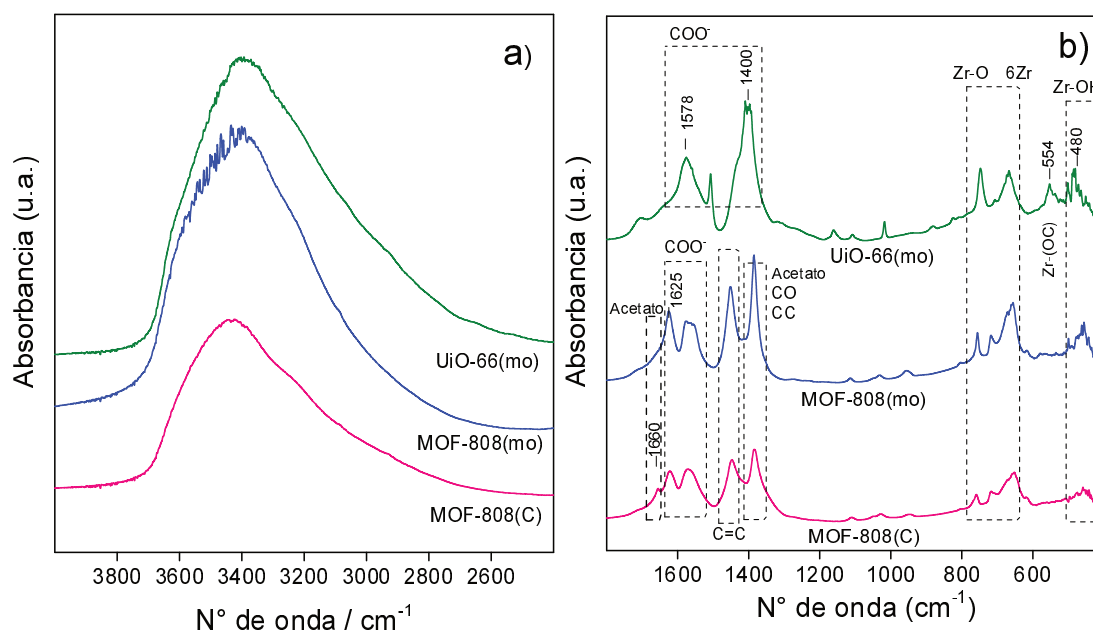


Figura 12. Espectros FTIR de las muestras MOF-808 sintetizadas. Comparación con UiO-66. a) Región 4000 a 2500 cm^{-1} . b) Región 1800 a 400 cm^{-1} .

Para determinar la estabilidad térmica del MOF-808, se realizó un análisis TGA-SDTA en aire (Figura 13). Los perfiles visto fueron similares a los reportados en la literatura [15, 17]. Inicialmente, se observó una pérdida de masa que se extendió hasta 130 °C, asociada con agua fisisorbida y residuos de solvente atrapado en los poros del MOF. Al igual que en UiO-66 se podría liberar la porosidad permanente del material mediante de secado a presión atmosférica a 130 °C, con los beneficios ya descritos que esto implica.

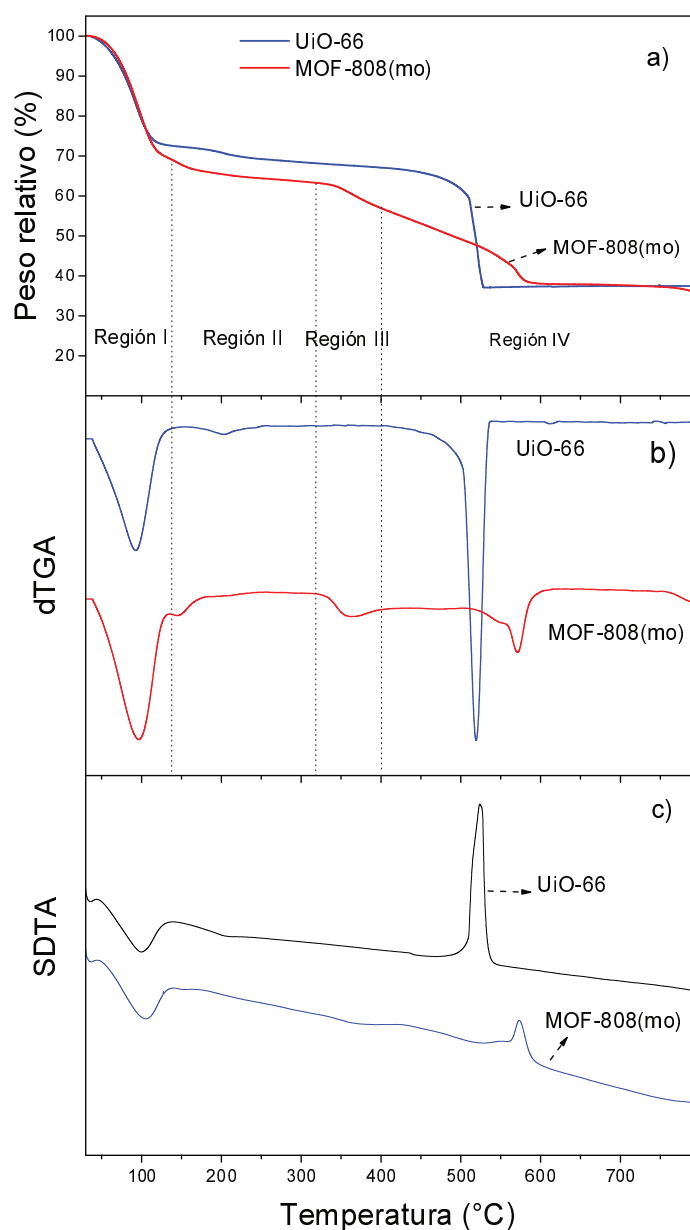


Figura 13. Análisis TGA-SDTA en atmósfera de aire del sólido MOF-808(mo) sintetizado. Comparación con UiO-66. a) TGA. b) dTGA. c) SDTA.

Se identificó una región II de pérdida de masa que llegó hasta los 320 °C, asociada a la dehidroxilación del clúster del MOF. Seguida a esta, está la región III en la que se da la remoción de monocarboxilato (acetato) enlazado, con una mayor velocidad de combustión en 365 °C (Figura 13b) quedando la estructura $Zr_6O_4(BTC)_2$ [17]. Por último en la región IV y solapado al fin del proceso anterior (cerca de los 400 °C), comenzó la degradación térmica del ligando BTC [17] la cual fue de forma paulatina y menos brusca que UiO-66, hasta observarse una máxima velocidad de descomposición en aprox. 575 °C. Al considerar el comienzo de la pérdida del acetato conectado (aprox 325 °C) como su colapso estructural, en comparación con UiO-66, el MOF-808 fue menos estable térmicamente. Esta estabilidad fue similar a la reportada por Reinsch y col [15]. El análisis SDTA simultáneo, mostró evoluciones endotérmicas y exotérmicas en línea con los procesos descritos a las mismas temperaturas de los eventos TGA.

También se ha reportado que este MOF puede presentar defectos estructurales [15, 17] de forma similar a la red UiO-66. Se analizó esas posibilidades, y se realizó la caracterización de dichos defectos evaluando los datos de pérdida de masa por TGA de la muestra MOF-808(mo). Los resultados de este análisis se resumen en la Figura 14.

Del análisis se desprende que MOF-808(mo), en la región correspondiente a la degradación del acetato estructural tiene una pérdida de masa de 6,2 %, la cual es menor que la esperada estequiométricamente (10,6 %), indicando que el material presenta carencia de este componente. Por el contrario, en la zona relacionada con la combustión de ligando estructural, la pérdida de masa por degradación de BTC (18,9 %) fue mayor que la ideal (14,8 %); con lo cual la relación $Zr_6:BTC$ estructural fue de 6:2,5, más alta que la ideal 6:2. Sin embargo se han visto casos similares para este MOF [15]. Al parecer con la metodología de síntesis el MOF-808(mo), las pérdidas estructurales de acetato serían compensadas por mayor cantidad del ligando BTC y grupos OH presentes.

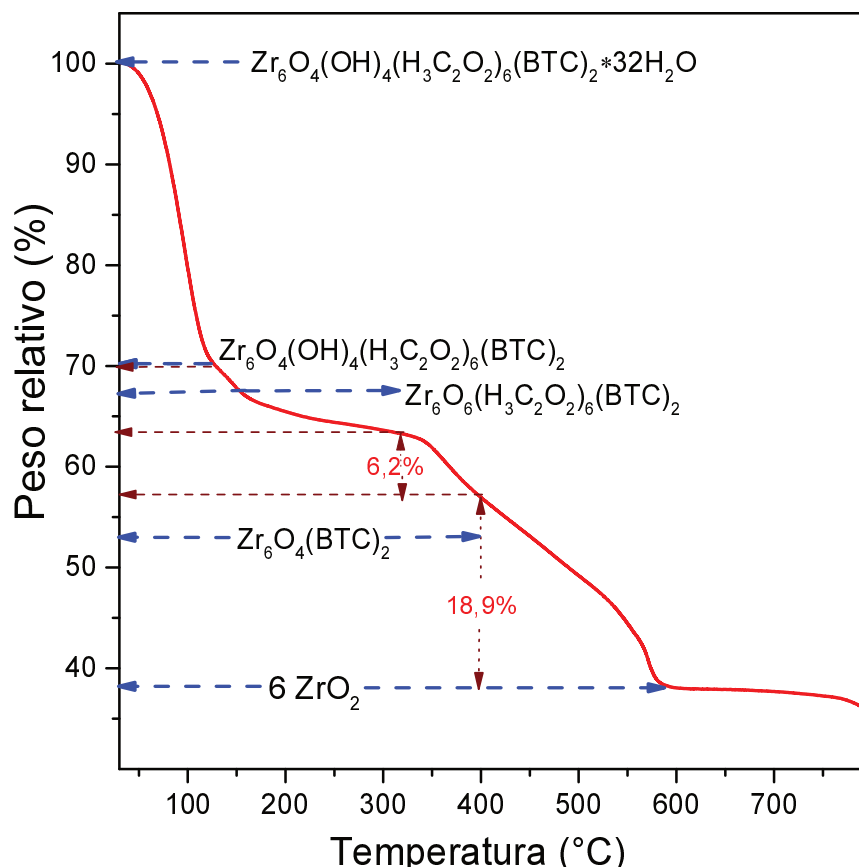


Figura 14. Análisis TGA de las pérdidas de masa en los eventos descritos para la red MOF-808(mo). La línea discontinua azul indica el peso relativo ideal para cada etapa.

Como resumen sobre la síntesis de la red metal-orgánica MOF-808, se resalta que las caracterizaciones fisicoquímicas realizadas al material, indican una estructura ordenada, con enlaces estructurales de sus componentes acordes y con una estabilidad térmica que permitiría ser funcionalizada de forma similar al procedimiento de impregnación y activación realizado con Cu/UiO-66, para estudiar su aplicación en procesos catalíticos.

A continuación, se presentan los estudios relativos a la modificación de dichos cristales del MOF-808 mediante especies de cobre, con la intención de obtener catalizadores similares a los presentados en el Capítulo 4, y se caracterizó el comportamiento catalítico del material Cu/MOF-808 en la oxidación de CO.

6.5 Comportamiento catalítico del sistema Cu/MOF-808

Se obtuvieron materiales depositando cobre por impregnación incipiente en el MOF-808(mo), con cargas de 10 % y 5 %, llamados Cu10/MOF-808 y Cu5/MOF-808, respectivamente. Por XRD (Figura 15) se vio que la metodología de incorporación no afectó la estructura general del MOF, ni se observaron señales extras asociadas a especies de cobre. La mayor carga de cobre (10%) atenuó levemente las señales principales del MOF.

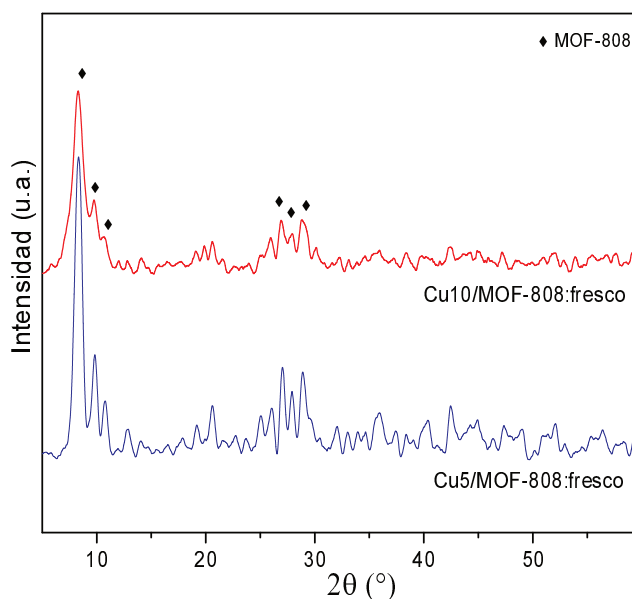


Figura 15. XRD de las muestras Cu/MOF-808 impregnadas.

Luego, se realizó TGA en atmosfera inerte (Figura 16a), con el fin de determinar el tratamiento térmico de activación para los materiales preparados. Pudo verse que la descomposición de la sal precursora de cobre tendría su temperatura de velocidad máxima de descomposición en aprox. 259 °C, lo que permitiría realizar el tratamiento de activación por esta vía. Sin embargo, tras el análisis del dTGA (Figura 16b), se detalló que la incorporación del cobre en la red del MOF-808 ejercería un corrimiento en su temperatura de descomposición, tal como sucedió con UiO-66. Pese a esto, se podría realizar un tratamiento de activación en inerte (He) a 225 °C durante 1h, de manera similar a Cu/UiO-66 con el fin de comparar el comportamiento catalítico entre ambos materiales.

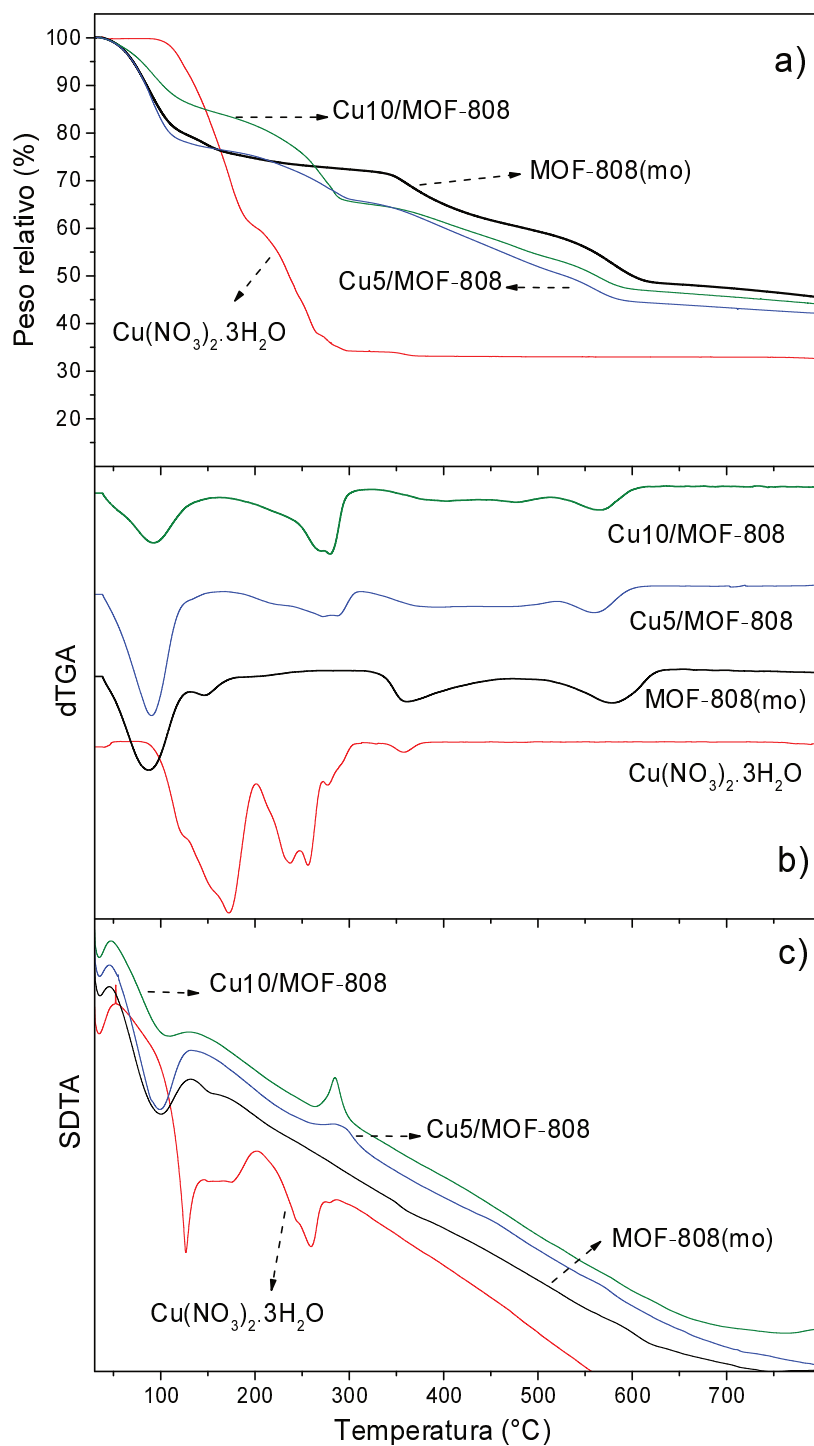


Figura 16. Análisis TGA del Cu/MOF-808 en atmósfera inerte (N₂).

Por lo tanto, una vez realizado el tratamiento térmico de activación, los sólidos Cu10/MOF-808 y Cu5/MOF-808 se evaluaron en la oxidación de CO tal y como se hizo con el Cu/UiO-66. La Figura 17a muestra las curvas de caracterización catalíticas para estos sólidos.

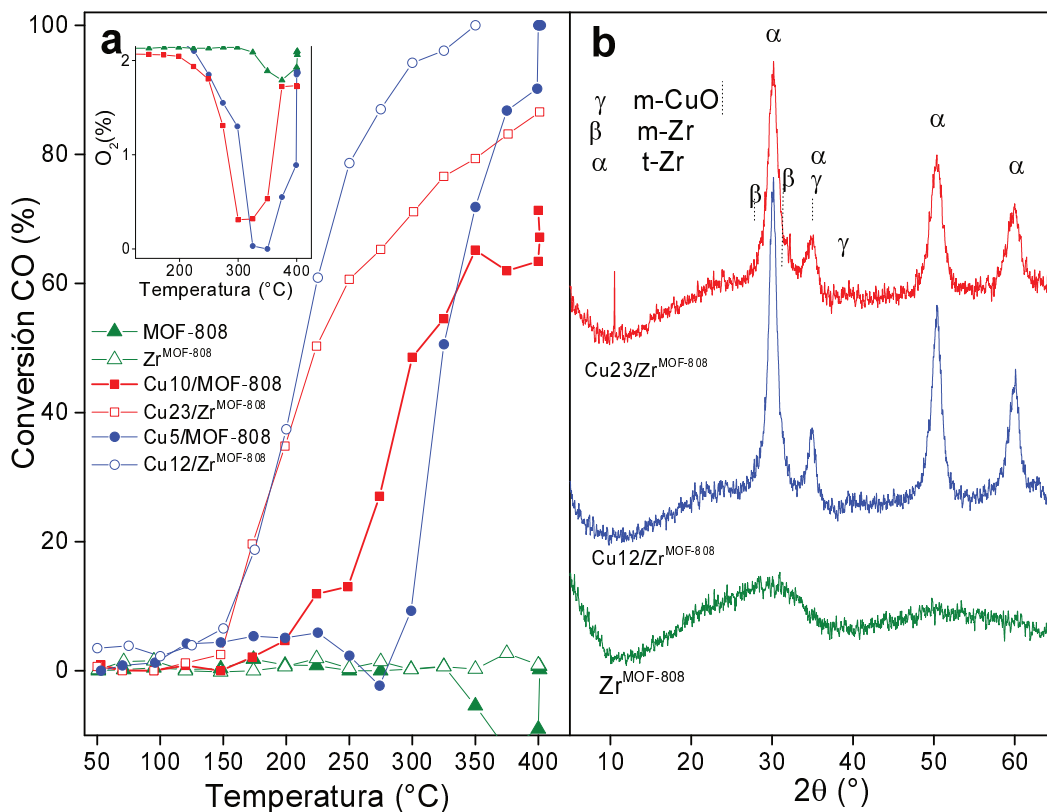


Figura 17. Sólidos Cu/MOF-808: a) Evaluación catalítica en la oxidación de CO; b) Patrones XRD luego de la reacción.

De igual forma que en el caso del UiO-66, el MOF-808 sin carga fue inactivo en el rango de evaluación estudiado (Figura 17a). En tanto, también puede observarse que la actividad catalítica de Cu10/MOF-808 (línea roja de símbolos llenos) fue casi nula a bajas temperatura. Sin embargo, a partir de 175 °C se vio un leve aumento en la conversión y tras superar los 250 °C hubo un cambio en la tendencia, en línea con un consumo abrupto de oxígeno (Inserto en Figura 17a). Esto indica que a partir de dicho punto, parte del oxígeno disponible para la reacción se consumió en la descomposición del MOF. Esto mismo se observó para Cu5/MOF-808 e inclusive el oxígeno disponible no sería suficiente para degradar la estructura produciendo una combustión incompleta que se reflejó en un aumento de CO en la corriente de reacción. Se reconoce que en la atmosfera de reacción, la destabilización térmica que ejerce el cobre en el MOF-808 es más evidente que en la atmosfera inerte vista en los ensayos TGA.

En Cu10/MOF-808 a partir de los 375 °C el oxígeno volvió a los valores esperados por la estequiometría, evolucionando probablemente a un sistema de cobre disperso en circonia. Sin embargo, no se alcanzó conversión total incluso tras 1 h en reacción. En tanto, en la muestra Cu5/MOF-808 la formación se daría a temperaturas un poco mayores que cuando se tiene una carga del 10%, tal y como se deduce del consumo de oxígeno mostrado en el inserto de la Figura 17a. Luego, de permanecer 1h en condiciones de reacción, los sólidos se sometieron a una nueva evaluación, pero ahora como un sistema con especies de cobre en circonia (Cu23/Zr^{MOF-808} y Cu12/Zr^{MOF-808}). En la Figura 17a se observa que los materiales exhibieron una pronunciada mejora catalítica tras la degradación estructural del MOF, en comparación a los sistemas Cu/MOF-808 (1^{er} ensayo). No obstante, el sólido Cu12/Zr^{MOF-808} presentó un mejor desempeño, siendo comparable al resultado obtenido con el catalizador derivado de Cu10/UiO-66 pre-tratado en Helio discutido en el Capítulo 4 y nombrado como Cu23/Zr(1).

El patrón XRD de estas muestras usadas (Figura 17b), confirma la obtención de una circonia tetragonal (t-Zr), siendo más favorable esto cuando el MOF tiene la menor carga de cobre. Esta podría ser la razón que explique el mejor comportamiento catalítico de este último. En ambas muestras de Cu/Zr^{MOF-808} no se observaron señales que indiquen la presencia de óxidos de cobre, demostrando la alta dispersión de dichas especies lograda en este soporte, que inclusive puede ser mejor que en sus homólogos derivados del Cu/UiO-66. La incorporación del precursor de cobre en la plantilla del MOF-808 para obtener el nanocatalizador derivado Cu/ZrO₂, también demostró ser una estrategia atractiva para obtener un catalizador muy activo basado en metales no nobles, que inclusive se podría optimizar mejorando el tratamiento de degradación de la plantilla.

6.6 Conclusiones parciales

El uso del tratamiento de calentamiento asistido por microondas en la síntesis de UiO-66 y empleando acetona como solvente, permitió mejorar la velocidad de cristalización de este MOF, obteniendo materiales con propiedades fisicoquímicas similares a las logradas por calentamiento convencional con mayores tiempos de tratamiento. El análisis de variables del proceso de síntesis vía microondas permitió conocer que el régimen de agitación, temperatura y tiempos tienen un efecto en las características del material, mientras que con el volumen de la mezcla no se encontró consecuencia alguna, permitiendo escalar la síntesis a mayores cantidades de la red UiO-66. Este MOF así sintetizado fue activado con especies de cobre, Cu/UiO-66(mo), y ensayado en la reacción de oxidación avanzada de fenol con peróxido, mostrando altos grados de conversiones de fenol y mineralización. No obstante, se observaron aspectos a mejorar como la pérdida de cristalinidad por la reacción y el lixiviado de especies activas de cobre.

Por otra parte, se pudo obtener el MOF-808 que es otro material de la familia de los Zr-MOFs, mediante una ruta sencilla empleando mezclas de ácido acético y agua, a la vez que con tiempos cortos de síntesis (5h) y temperaturas moderadas (95 °C) en comparación con las reportadas por calentamiento convencional en estufa basadas en DMF. La caracterización del material indicó propiedades fisicoquímicas adecuadas para su funcionalización con precursores de cobre, y su posterior empleo como catalizador. El sólido Cu/MOF-808 presentó fases dispersas de cobre que además permiten obtener un nanocatalizador derivado de Cu/ZrO₂ tetragonal que presentó buena actividad en la reacción de ensayo de oxidación de CO.

6.7 Bibliografía

- [1] J. Ren, T. Segakweng, H.W. Langmi, N.M. Musyoka, B.C. North, M. Mathe, D. Bessarabov, Microwave-assisted modulated synthesis of zirconium-based metal–organic framework (Zr-MOF) for hydrogen storage applications, *Int. J Mater. Res.*, 105 (2014) 516-519.
- [2] Y. Li, Y. Liu, W. Gao, L. Zhang, W. Liu, J. Lu, Z. Wang, Y.J Deng, Microwave-assisted synthesis of UIO-66 and its adsorption performance towards dyes, *CrystEngComm*, 16 (2014) 7037-7042.
- [3] Z. Fang, B. Bueken, D.E. De Vos, R.A. Fischer, Defect-Engineered Metal-Organic Frameworks, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 54 (2015) 7234-7254.
- [4] B.S. Barros, O.J. de Lima Neto, A.C. de Oliveira Frós, J. Kulesza. Metal-Organic Framework Nanocrystals, *ChemistrySelect*, 3 (2018) 7459 – 7471.
- [5] N. Stock, S. Biswas. Synthesis of Metal-Organic Frameworks (MOFs): Routes to Various MOF Topologies, Morphologies, and Composites, *Chem. Rev.*, 112 (2012) 933-969.
- [6] M. Taddei, P.V. Dau, S.M. Cohen, M. Ranocchiari, J.A. van Bokhoven, F. Costantino, S. Sabatini, R. Vivani, Efficient microwave assisted synthesis of metal–organic framework UiO-66: optimization and scale up. *Dalton Trans.*, 44 (2015) 14019-14026.
- [7] C. Di Luca, F. Ivorra, P. Massa, R. Fenoglio, Iron-Alumina synergy in the heterogeneous Fenton-type peroxidation of phenol solutions. *Chem. Eng. J.*, 268 (2015) 280-289.
- [8] N. Merayo, D. Hermosilla, C. Negro, A. Blanco, On-line FTIR as a novel tool to monitor Fenton process behavior. *Chem. Eng. J.*, 232 (2013) 519-526.
- [9] L. F. Liotta, M. Gruttadauria, G. Di Carlo, G. Perrini, V. Librando, Heterogeneous catalytic degradation of phenolic substrates: Catalysts activity. *J. Hazard. Mater.*, 162 (2009) 588-606.
- [10] K. Huang, Y. Xu, L. Wang, D. Wu, Heterogeneous catalytic wet peroxide oxidation of simulated phenol wastewater by copper metal–organic frameworks, *RSC Adv.*, 5 (2015) 32795.
- [11] N. Inchaurredo, J. Cechini, J. Font, P. Haure. Strategies for enhanced CWPO of phenol solutions, *Appl. Catal. B-Environ.*, 162 (2012) 641-648.
- [12] S. Xu, H. Zhu, W. Cao, Z. Wen, J. Wang, C. P. François-Xavier, T. Wintgens, Cu-Al₂O₃-g-C₃N₄ and Cu-Al₂O₃-C-dots with dual-reaction centres for simultaneous enhancement of Fenton-like catalytic activity and selective H₂O₂ conversion to hydroxyl radicals. *Appl. Catal. B-Environ.*, 234 (2018) 223–233.
- [13] C. Moreno-Castilla, M. V López-Ramón, M. A Fontecha-Cámara, M. A. Álvarez, L. Mateus, Removal of Phenolic Compounds from Water Using Copper Ferrite Nanosphere Composites as Fenton Catalysts, *Nanomaterials*, 9 (2019) 901-917,
- [14] W. Liang, H. Chevreau, F. Ragon, P.D. Southon, V.K. Peterson, D.M. D'Alessandro, Tuning pore size in a zirconium–tricarboxylate metal–organic framework, *CrystEngComm*, 16 (2014) 6530-6533.
- [15] H. Reinsch, S. Waitschat, S. M. Chavan, K. P. Lillerud, y N. Stock. A Facile “Green” Route for Scalable Batch Production and Continuous Synthesis of Zirconium MOFs. *Eur. J. Inorg. Chem.*, 27 (2016), 4490–4498.
- [16] S. Hinokuma, G. Wiker, T. Suganuma, A. Bansode, D. Stoian, S.C. Huertas, S. Molina, A. Shafir, M. Rønning, W. van Beek, A. Urakawa, Versatile IR Spectroscopy Combined with Synchrotron XAS–XRD: Chemical, Electronic, and Structural Insights during Thermal

Treatment of MOF Material, *Eur. J. Inorg. Chem.*, 17 (2018) 1847-1853.

[17] C. Ardila, A.M. Díaz, L. A. Díaz, P. B. Balbuena, V.G. Baldovino, G. E. Ramírez. Synthesis, Characterization, and Post-Synthetic Modification of a Micro/Mesoporous Zirconium-Tricarboxylate Metal-Organic Framework: Towards the Addition of Acid Active Sites, *CrystEngComm*, 21 (2019) 3014-3030.

[18] L. Valenzano, B. Civalleri, S. Chavan, S. Bordiga, M.H. Nilsen, S. Jakobsen, K.P. Lillerud, C. Lamberti, Disclosing the complex structure of UiO-66 metal organic framework: a synergic combination of experiment and theory, *Chem. Mater.*, 23 (2011) 1700-1718.

*Esta página fue dejada intencionalmente en blanco, aprovéchela
para hacer sus apuntes...*

7. CONCLUSIONES FINALES

En la presente Tesis se investigó la síntesis de cristales de Redes Metal-Orgánicas (MOFs) basados en circonio, particularmente UiO-66 y MOF-808, identificando y analizado variables en la búsqueda de protocolos sustentables para la obtención de estos materiales, su funcionalización con metales no nobles y su ensayo como catalizadores heterogéneos y en procesos de adsorción.

En este sentido, se sintetizaron nanocristales de la red UiO-66 con elevada superficie específica y buen rendimiento, empleando acetona como solvente y condiciones solvotérmicas suaves. El nuevo protocolo de síntesis desarrollado, además de reemplazar totalmente la DMF (dimetilformamida) como solvente, simplifica el proceso de activación para obtener la porosidad libre del MOF. Se caracterizó la presencia de defectos estructurales asociados a la pérdida de ligando en UiO-66, que no comprometió su estabilidad y podrían mejorar su desempeño en procesos de catálisis y adsorción. Se comprobó que este Zr-MOF exhibió una alta y reversible capacidad de captura de CO₂ a temperatura ambiente y baja presión, demostrando las buenas cualidades fisicoquímicas de los cristales obtenidos en estas condiciones. La sencilla ruta de obtención aporta un avance en el campo de la síntesis de MOFs y ofrecen específicamente una alternativa en la búsqueda de nuevos enfoques sintéticos para este Zr-MOF con alto potencial de aplicación en procesos catalíticos.

Posteriormente, los nanocristales de UiO-66 obtenidos con el nuevo protocolo se modificaron con especies de cobre, un metal abundante y de bajo costo, mediante métodos clásicos de impregnación a humedad incipiente seguidos de pretratamientos térmicos controlados en atmósfera inerte (He). Pese a observarse que el cobre al estar incorporado en UiO-66 disminuye su estabilidad térmica, fue posible obtener un MOF con una gran cantidad de especies de cobre altamente dispersas en su estructura. Este sólido presentó actividad en la oxidación de CO en aire, aunque está limitada su temperatura de uso hasta los 225 °C, que fue la máxima temperatura de preservación de la estructura del MOF conteniendo cobre.

También, los cristales de UiO-66 pudieron funcionalizarse con especies de otros metales no nobles además de Cu, como Co, Fe y Ni, los cuales fueron caracterizados como catalizadores en la reacción de oxidación del CO. En todos los casos, se demostró la conveniencia de utilizar UiO-66 como plantilla para obtener nanocatalizadores basados en dichos metales no nobles, tanto monometálicos como bimetalicos, por ejemplo, Cu-Co y Cu-Fe soportados en una circonia derivada del MOF. Los materiales se estudiaron en la oxidación de CO en aire mostrando diferentes niveles de actividad. El sólido con mayor actividad fue el de cobre soportado en una fase preponderante de circonia tetragonal con una leve proporción de fase monoclinica. Además, el sistema bimetalico Cu-Fe/ZrO₂ mostró una mejora en los niveles de conversión respecto al catalizador monometálico, debido a una sinergia entre las especies de Cu-Fe. Los resultados alcanzados muestran un potencial interesante de UiO-66 para obtener fases altamente dispersas de diversos metales, entre los que se resaltan algunos de bajo costo y abundante como el cobalto y el hierro, en un soporte conformado por partículas nanométricas de circonia. Estos materiales demostraron actividad catalítica tanto en la reacción para la oxidación de CO en aire como en corrientes ricas en hidrógeno (COProx), esta ultima de actual interés para la producción de energía verde. Además, exhibieron buena estabilidad en dicha reacción de oxidación, al permanecer sin modificarse la conversión y selectividad en ciclos sucesivos de evaluación.

Finalmente, la optimización de protocolos de síntesis mediante el empleo de calentamiento por microondas permitió la obtención de cristales MOFs de altas cualidades, tanto de UiO-66 como del MOF-808. En el caso de UiO-66 se pudo utilizar el protocolo desarrollado en acetona, lográndose cristales de excelentes propiedades en un tercio del tiempo requerido con calentamiento convencional, a la vez que se pudo incrementar el volumen de síntesis sin perjudicar la calidad de los cristales. Esto permitió obtener grandes cantidades del MOF, posibilitando abarcar una utilización más amplia en diversos procesos de catálisis. Este material obtenido vía microondas fue activado con especies de cobre, Cu/UiO-66, y mostró alta conversión y grado de mineralización en la reacción de oxidación avanzada de fenol con peróxido (CWPO). No obstante, se observó pérdida parcial de cristalinidad en el material al someterlo a la reacción y el lixiviado de especies de cobre al medio, a causa de una desconexión parcial del ligando estructural en el UiO-66. Por último, también se aplicó un procedimiento con microondas para obtener el MOF-808 mediante una ruta sencilla empleando mezclas de ácido acético y agua, en tiempos cortos de síntesis (5h) y temperaturas moderadas (95 °C). En principio, este material presentó una variación estructural respecto a la ideal, presentando menos acetato lo cual fue compensado con una mayor cantidad de ligandos BTC y grupos OH. También, se determinó que este MOF puede incorporar y dispersar en alto grado especies de cobre y ser utilizado como catalizador. Si bien mostró actividad el sistema Cu/MOF-808 en la reacción de ensayo de oxidación de CO, se logró una mayor desempeño en el nanocatalizador derivado Cu/ZrO₂ tetragonal.

*Esta página fue dejada intencionalmente en blanco, aprovéchela
para hacer sus apuntes...*

PERSPECTIVAS FUTURAS

Los resultados alcanzados en esta Tesis permiten plantear perspectivas futuras sobre la síntesis de Zr-MOFs, bajo criterios sustentables, y su modificación para ser aplicados en procesos de catálisis heterogénea, adsorción de gases, entre otros. A continuación, se presenta los objetivos y una breve descripción sobre las actividades a realizar relacionadas con las perspectivas propuestas.

Síntesis y modificación de Zr-MOFs

Empleo de moduladores para potenciar los defectos estructurales en Zr-MOF.

Los defectos estructurales encontrados en los Zr-MOFs sintetizados con nuestros protocolos, se podrían controlar mediante la optimización de la dosis de moduladores como ácido acético en su síntesis. Hemos efectuado algunas experiencias exploratorias, indicando su potencial. De esta forma, pueden modificarse intencionalmente la cantidad de vacancias presentes en el MOF, que se aprovecharían en procesos como la adsorción de gases, por ejemplo algunos de interés medioambiental tales como CO₂ e H₂, o en la incorporación de diversas especies catalíticas en la red.

Optimización de las condiciones para obtener metal/MOF-808. Se puede profundizar en el estudio sobre la dispersión/activación de especies metálicas en el MOF-808 preservando su estructura. Se plantean tres alternativas respecto a lo visto en esta Tesis: i) variar las condiciones de tratamiento térmico para activar los precursores metálicos incorporados preservando la estructura del MOF; ii) realizar tratamientos

post-sintéticos al MOF-808 para remover los acetatos de la estructura y dejar vacancias de coordinación en el clúster que podría aprovecharse para funcionalizarlo; iii) cambiar los precursores metálicos usados, por unos de fácil descomposición térmica, como por ejemplo acetato de cobre; de esta forma disminuir la temperatura de activación y exponer menos la estructura del MOF durante el tratamiento. Al obtener un metal/MOF-808, sería una nueva alternativa de catalizador heterogéneo, no sólo para oxidación de CO y CPWO, sino también para reacciones que demande alta dispersión de metales y que sean estable bajo las condiciones de uso.

Obtención de nanocatalizadores ácidos fuertes basados en UiO-66. En un trabajo en colaboración con el Instituto de Catálisis y Petroleoquímica, ICP-CSIC de Madrid (España) se logró el anclaje de grupos SO_x en nuestro UiO-66, que interaccionan en el entorno de sus nodos inorgánicos, generando un material con sitios de acidez fuerte [J.M. Fernández-Morales, L.A. Lozano, E. Castillejos-López, I. Rodríguez-Ramos, A. Guerrero-Ruiz, J.M. Zamaro, "Direct functionalization of a Zr-based Metal-Organic Framework to attain strong acid catalysts", *Micropor. Mesopor. Mater.* 290 (2019) 109686]. Sin embargo, se debería optimizar el procedimiento de sulfatación (temperatura, tiempo, entre otros) con el propósito de mejorar la naturaleza, interacción y cantidad de sitios ácidos disponibles en el UiO-66, y luego emularlo dicho procedimiento a la red MOF-808.

Desarrollo de películas de Zr-MOFs. En nuestro grupo de investigación, se ha demostrado que otros MOFs (ZIF-8) pueden conformarse en forma de películas y presentar ventajas respecto al polvo. Por lo tanto, se plantea la síntesis de películas delgadas de UiO-66 y MOF-808 para brindar una nueva alternativa en aplicaciones catalíticas y de adsorción. La aplicación de películas tiene beneficios en el aprovechamiento del material en cuanto al mejor contacto con las corrientes de reacción y en relación a la recuperación del material luego de su uso.

Modificación post-sintética de los Zr-MOFs por tratamientos con UV. En el trabajo realizado en nuestro grupo por R. Papurello y col. se logró modificar un MOF con radiación ultravioleta, generando leves cambios de conectividad en su estructura y

creando grupos superficiales sin alterar sustancialmente su arquitectura porosa ni cristalinidad [R. Papurello, L. Lozano, E. Ramos-Fernández, J. Fernández, J. Zamaro, “Post-synthetic Modification of ZIF-8 Crystals and Films through UV Light Photoirradiation: Impact on the Structure and Surface Chemistry of the MOF”. ChemPhysChem 20 (2019) 3201-3209]. Por lo tanto, se plantea la modificación de cristales de los Zr-MOFs con estos tratamientos, que puedan dejar expuestos grupos terminales como ser especies Zr-OH o COOH útiles en la adsorción de CO₂ o en la incorporación de especies catalíticas dentro del MOF.

Aplicaciones de Zr-MOFs

Variación de condiciones de reacción en COProx. Optimizar las condiciones de reacción, esencialmente la cantidad de oxígeno, pueden resultar en mejoras principalmente en la selectividad en los catalizadores de CuFe/Zr derivados de UiO-66.

Optimización de Cu/UiO-66 para la reacción CWPO. Este nanocatalizador presentó un excelente desempeño en dicha reacción. Sin embargo, se deben mejorar aspectos negativos vistos como la pérdida de cristalinidad por la reacción y el lixiviado de especies activas, con el fin de optimizar su uso en CWPO. Se podría estudiar el efecto de la carga metálica inicial en el catalizador y los tiempos de duración de la experiencia. También, el uso de catalizadores bimetálicos tipo Cu-M/UiO-66, con el fin de crear una sinergia con la nueva especie, y retener el cobre en el catalizador.

Ensayo de metal-UiO-66 en otras aplicaciones. Aprovechar los conocimientos obtenidos en la preparación de metal-UiO-66, para funcionalizar con especies de plata y analizar su desempeño como material antifúngico. La dispersión de Ag en UiO-66, permitiría la obtención de un nanomaterial capaz de liberar paulatinamente especies de plata que actúen contra microorganismos. Por otra parte, la incorporación de potasio en UiO-66, mediante el intercambio post-sintético (PSE) usando soluciones precursoras, con el fin de que dichas especies de K mejoren la capacidad de interacción con CO₂. Ambas aplicaciones, se plantearon para el desarrollo de la futura beca posdoctoral.

*Esta página fue dejada intencionalmente en blanco, aprovéchela
para hacer sus apuntes...*

AGRADECIMIENTOS

Para realizar un proyecto de estas dimensiones, muchas son las personas o instituciones que, de una u otra forma, se encuentran relacionadas con el mismo. Los aportes o influencias procedentes de ellas han enriquecido y mejorado el resultado final de esta tesis. Por lo anterior, expreso mi más sincero agradecimiento a las siguientes personas e instituciones:

A mi esposa por su amor y apoyo incondicional; y mi familia, porque desde la distancia siempre me hicieron sentir su soporte, siempre estuvieron conmigo.

A mi Director de Tesis, Juan M. Zamaro por su valiosa dirección y apoyo diario, cuya experiencia y dedicación a la ciencia e investigación, permitió desarrollar y culminar esta Tesis. A mi co-Directora María Alicia Ulla por sus aportes científicos, charlas productivas y constante motivación. Ellos fueron más que mis mentores, son mi familia.

Al CONICET por la beca de estipendio que me adjudico para realizar mi doctorado, y a la ANCYT por el apoyo económico para ejecutar las actividades de esta tesis. A la Facultad de Ingeniería Química y a la Universidad Nacional del Litoral por brindarme la formación y facilitar mi desarrollos profesional. A toda la comunidad de INCAPE por brindar los espacios que hicieron más fácil la ejecución de esta Tesis.

A los miembros del grupo de fisicoquímica por su objetividad científica y experiencia transmitida, a todos aquellos amigos y compañeros que me apoyaron, animaron y que hicieron más amenas y agradables nuestras jornadas de trabajo, experimentación, y en general mi estadía en la República Argentina; MIL GRACIAS.

A la familia Zamaro Faroldi por acogerme y hacerme sentir parte de su familia, en tierras y cultura nuevas para mí.

A los miembros del jurado, Dra. Griselda Narda, Dra. Ileana Lick, Dr. Sergio De Miguel, y Dr. Andrés Trasarti; por el seguimiento y las contribuciones hechas a esta investigación.

*Esta página fue dejada intencionalmente en blanco, aprovéchela
para hacer sus apuntes...*

ANEXOS

Cálculo de la capacidad de captura de CO₂ para muestras de UiO-66

A partir de los datos obtenidos del test dinámico de adsorción de CO₂ realizado en el TGA, se calcula la masa de dióxido de carbono retenida por el MOF. Para esto, se mide la masa de UiO-66 al inicio (UiO66_{m1}) y al final de la captura de CO₂ (UiO66_{m2}) en el ciclo. Luego la capacidad de captura será:

$$\text{Cap. Captura}_{CO} = \frac{\text{masa de CO}_2 \text{ retenida en la muestra}}{\text{masa al inicio del ensayo}}$$

$$\begin{aligned} \text{Cap. Captura}_{CO} &= \frac{UiO66_{m2} - UiO66_{m1}}{UiO66_{m1}} = \frac{6,991 - 6,374}{6,374} \\ &= 0,097 \text{ mg de CO}_2 \text{ mg}^{-1} \text{ de UiO66.} \end{aligned}$$

La capacidad de captura expresada en mmol g⁻¹ será:

$$\begin{aligned} \text{Cap. Captura}_{CO} &= 0,097 \frac{\text{mg CO}_2}{\text{mg UiO66}} \times \frac{0,023 \text{ mmol CO}_2}{\text{mg CO}_2} \times \frac{1000 \text{ mg UiO66}}{\text{g UiO66}} \\ &= 2,2 \text{ mmol g}^{-1} \end{aligned}$$

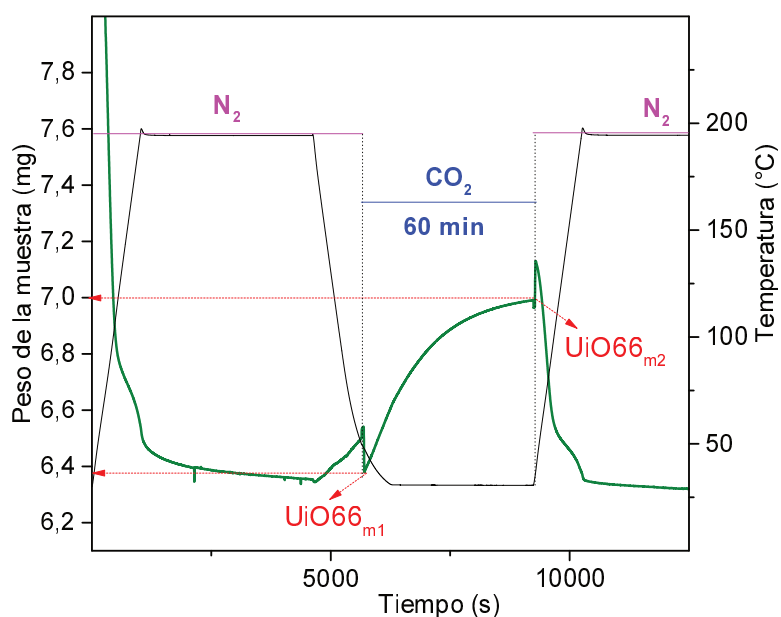


Figura A1. Captación de CO₂ en condiciones dinámicas en un instrumento TGA.

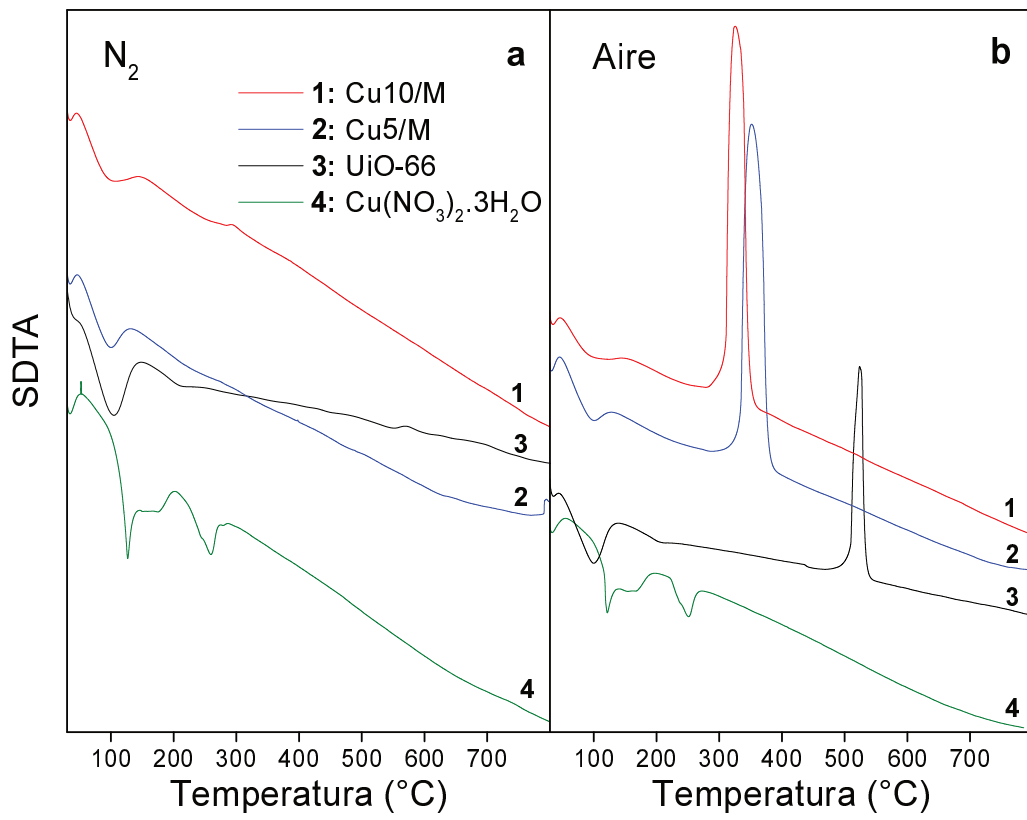
Figura A2

Figura A2. Análisis SDTA de UiO-66 (M), Cu/M y precursor de cobre: a) atmósfera de N₂; b) atmósfera de aire.

Análisis EDS del catalizador Cu/UiO66(mo) usado en CWPO

Se confeccionaron pastillas con los sólidos Cu/UiO66(mo) fresco y los recuperados tras las reacciones de CWPO. Sobre éstas se efectuaron análisis por EDS en el instrumento acoplado al microscopio electrónico de barrido, indicado en el Capítulo 2. Las muestras se pegaron sobre cinta de grafito y no se les realizó recubrimiento. Se fijó la magnificación en 1000 X de tal forma de efectuar el análisis en un sector representativo de la muestra. Esto se ejemplifica con la imagen mostrada abajo para el sólido Cu/UiO66(mo) fresco. Para cada muestra se analizaron tres sectores con igual magnificación, obteniéndose los espectros y los porcentajes atómicos y másicos de los elementos, como se muestran en las Tablas más abajo.

Figura A3 y Tablas



Figura A3 y Tablas. Análisis EDS de Cu/UiO-66 fresco.

Región 1			Región 2			Región 3		
Elemento	Conc. Atómico	Conc. Másica	Elemento	Conc. Atómico	Conc. Másica	Elemento	Conc. Atómico	Conc. Másica
O	78.15	57.96	O	77.65	54.28	O	77.84	55.37
C	7.22	4.02	C	8.25	32.86	C	7.20	29.22
Zr	7.02	29.68	Zr	6.79	3.56	Zr	7.14	3.81
N	4.88	3.17	N	3.46	2.12	N	4.07	2.54
Cl	2.21	3.62	Cl	2.86	4.43	Cl	2.20	3.47
Cu	0.53	1.55	Cu	0.99	2.74	Nb	0.73	3.01
						Cu	0.54	1.52

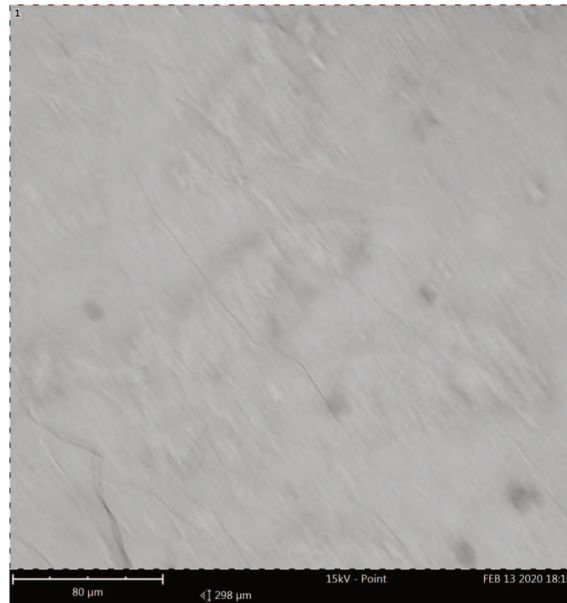
Figura A4 y Tablas

Figura A4 y tablas. Análisis EDS de Cu/UiO-66-R6 usada en CWPO de fenol.

Región 1			Región 2			Región 3		
Elemento	Conc. Atomic	Conc. Másica	Elemento	Conc. Atomic	Conc. Másica	Elemento	Conc. Atomic	Conc. Másica
O	77.88	46.42	O	76.83	45.21	O	77.31	44.89
Zr	14.41	48.99	Zr	14.85	49.83	Zr	15.32	50.71
N	4.48	2.34	N	4.79	2.47	N	3.85	1.96
C	2.80	1.25	C	3.04	1.34	C	3.04	1.32
Cu	0.42	0.99	Cu	0.49	1.15	Cu	0.49	1.12

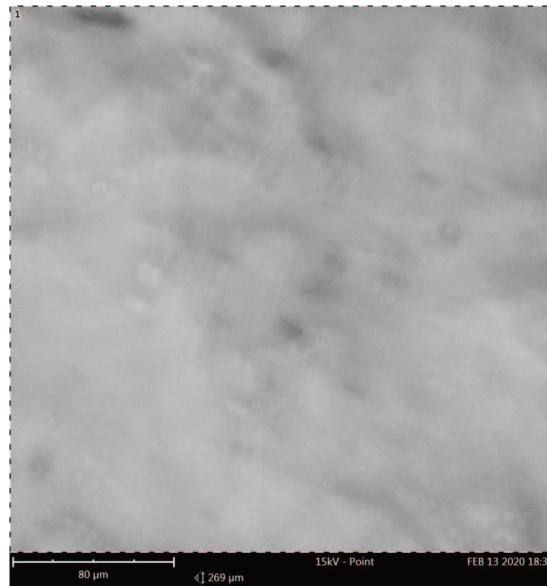
Figura A5 y Tablas

Figura A5 y tablas. Análisis EDS de Cu/UiO-66-R4,5 usada en CWPO de fenol.

Región 1			Región 2			Región 3		
Elemento	Conc. Atomic	Conc. Másica	Elemento	Conc. Atomic	Conc. Másica	Elemento	Conc. Atomic	Conc. Másica
O	81.49	51.45	O	76.80	47.54	O	80.90	50.55
Zr	12.33	44.39	Zr	13.04	46.04	Zr	12.70	45.24
C	3.02	1.43	N	5.09	2.76	C	3.29	1.54
N	2.67	1.47	C	4.41	2.05	N	2.61	1.43
Cu	0.50	1.25	Cu	0.66	1.61	Cu	0.50	1.23

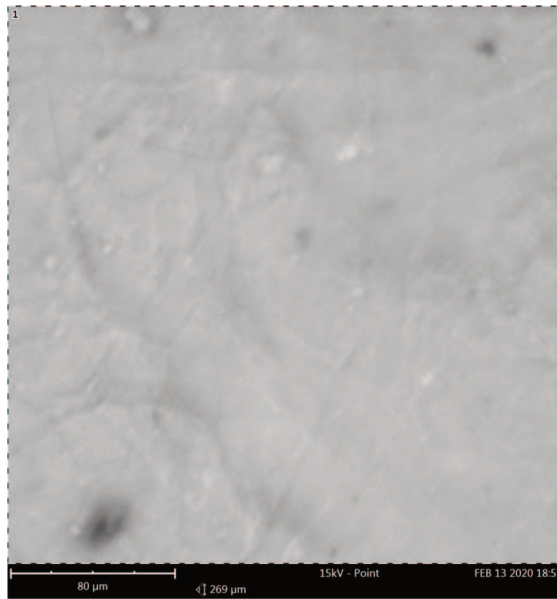
Figura A6 y Tablas

Figura A6 y tablas. Análisis EDS de Cu/Uio-66-R3 usada en CWPO de fenol.

Región 1			Región 2			Región 3		
Elemento	Conc. Atomic	Conc. Másica	Elemento	Conc. Atomic	Conc. Másica	Elemento	Conc. Atomic	Conc. Másica
O	79.43	49.49	O	77.58	46.69	O	78.39	51.48
Zr	12.81	45.52	Zr	13.98	47.95	Zr	11.00	41.19
N	4.06	2.21	N	4.00	2.11	C	5.60	2.76
C	3.18	1.49	C	3.80	1.72	N	3.80	2.18
Cu	0.52	1.29	Cu	0.64	1.54	Cl	0.67	0.97
						Cu	0.54	1.41

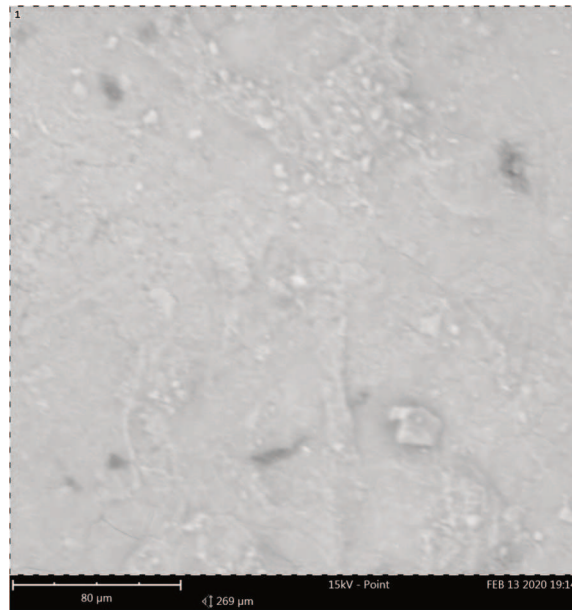
Figura A7 y Tablas

Figura A7 y tablas. Análisis EDS de Cu/UiO-66-R1 usada en CWPO de fenol.

Región 1			Región 2			Región 3		
Elemento	Conc. Atomic	Conc. Másica	Elemento	Conc. Atomic	Conc. Másica	Elemento	Conc. Atomic	Conc. Másica
O	77.61	49.76	O	78.39	51.48	O	78.56	52.75
Zr	11.68	42.71	Zr	11.00	41.19	Zr	10.41	39.84
C	5.37	2.59	C	5.60	2.76	C	6.10	3.07
N	3.94	2.21	N	3.80	2.18	N	3.91	2.30
Cl	0.71	1.01	Cl	0.67	0.97	Cl	0.58	0.86
Cu	0.68	1.72	Cu	0.54	1.41	Cu	0.44	1.18