

---

POSGRADO EN CIENCIA E INGENIERÍA DE MATERIALES  
INSTITUTO DE INVESTIGACIONES EN MATERIALES

**“ENSAMBLAJE DE BLOQUES MOLECULARES PARA  
OBTENER ENREJADOS NANOPOROSOS ÚTILES  
COMO ADSORBENTES Y TAMICES.”**

**T E S I S**

QUE PARA OBTENER EL GRADO DE

**MAESTRA EN CIENCIA E INGENIERÍA  
DE MATERIALES**

**P R E S E N T A**

**I. Q. BERENICE TORRUCO BACA**

Tutor: Dr. Luis Felipe del Castillo Dávila



México, D. F.

2008



Universidad Nacional  
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

**Biblioteca Central**



**UNAM – Dirección General de Bibliotecas**  
**Tesis Digitales**  
**Restricciones de uso**

**DERECHOS RESERVADOS ©**  
**PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL**

Todo el material contenido en esta tesis esta protegido por la Ley Federal del Derecho de Autor (LFDA) de los Estados Unidos Mexicanos (México).

El uso de imágenes, fragmentos de videos, y demás material que sea objeto de protección de los derechos de autor, será exclusivamente para fines educativos e informativos y deberá citar la fuente donde la obtuvo mencionando el autor o autores. Cualquier uso distinto como el lucro, reproducción, edición o modificación, será perseguido y sancionado por el respectivo titular de los Derechos de Autor.

# AGRADECIMIENTOS

**Al Dr. LUIS FELIPE DEL CASTILLO DÁVILA**

ejemplo de profesionalismo y dedicación, por todo el apoyo y confianza recibida durante este proyecto de investigación, además de ser un pilar en mi formación profesional.

**Al Dr. JORGE BALMASEDA ERA**

por todo el apoyo, amistad y consejos que enriquecieron este trabajo de investigación.

**Al Dr. MARIO BASTERRECHEA REY y  
al Dr. MIGUEL AUTIE PEREZ.**

por compartir su tiempo, conocimiento y paciencia.

**Al COMITÉ TUTORAL**

por su tiempo, apoyo y confianza.

A mis **PADRES** fuente de inspiración y orgullo,  
por no dejarme caer en los momentos más abruptos.

A mis **AMIGOS**

por estar siempre a mi lado.

**A CONACYT**

por la beca otorgada (203428)  
durante los estudios de maestría.

A los proyectos:

**CONACYT-SEP2004-C01-47070 y  
DGAPA-IN-119606.**

**Al I. Q. ESTEBAN FREGOSO ISRAEL**

por su ayuda en la obtención  
de las curvas termogravimétricas.

**Al Ing. AGUSTÍN E. BRAVO BENÁRD**

por su apoyo en el montaje del sistema  
de adquisición de datos National Instruments.

**Y A TODAS AQUELLAS PERSONAS Y DEPENDENCIAS QUE DE ALGUNA  
MANERA CONTRIBUYERON A LA CONCLUSIÓN DE ESTE TRABAJO.**

# INDICE DE CONTENIDO

INTRODUCCIÓN.....	7
<b>Capítulo 1.</b> .....	10
Estado del Arte .....	10
1. 1 Materiales microporosos: concepto e importancia .....	10
1. 2 Adsorción en sólidos microporosos.....	11
1. 3 Modelos derivados de consideraciones termodinámicas.....	15
1. 4 Difusión en materiales microporosos .....	16
1. 5 Métodos espectroscópicos para estudiar las interacciones adsorbato-adsorbente .....	17
1. 6 Materiales microporosos moleculares .....	18
1. 7 Cromatografía Gaseosa Inversa: concepto e importancia .....	20
<b>Capítulo 2.</b> .....	29
Materiales y Métodos .....	29
2. 1 Reactivos empleados .....	29
2. 2 Adquisición y procesamiento de los datos obtenidos mediante: Difracción de Rayos X (DRX) y Espectroscopia de Infrarrojo (IR).....	31
2. 3 Adquisición y procesamiento de los datos obtenidos mediante: Análisis Termogravimétrico (ATG).....	31
2. 4 Adquisición y procesamiento de los datos obtenidos mediante: Cromatografía Gaseosa Inversa (CGI) .....	32
<b>Capítulo 3.</b> .....	35
Resultados y discusión .....	35
3. 1 Hexacianocobaltatos (III) .....	35
3. 2 Pentacianonitrosilferratos (III) .....	42
3. 3 Succinatos Metálicos .....	47
3. 4 Ajuste del perfil cromatográfico de los hexacianocobaltatos (III) y pentacianonitrosilferratos (III).....	57
CONCLUSIONES.....	61
RECOMENDACIONES PARA TRABAJOS FUTUROS .....	63
BIBLIOGRAFÍA .....	64
APENDICES .....	69
I. Función utilizada para modelar el perfil de los cromatogramas .....	69
II. Constantes utilizadas en el ajuste del perfil de los cromatogramas de acuerdo a la ecuación (1.16) .....	71

# INTRODUCCIÓN

El conocimiento y control de los procesos de adsorción y transporte de moléculas en los enrejados nanoporosos es de vital importancia en procesos de catálisis, almacenamiento y separación de fluidos en las industrias química, farmacéutica y de alimentos; en el almacenamiento de gases combustibles y en la retención y descomposición catalítica de compuestos tóxicos. Ello ha motivado un gran número de investigaciones en el desarrollo de nuevos tamices, adsorbentes y catalizadores, originando el estudio detallado de la adsorción y el transporte de diferentes fluidos en ellos. En la actualidad los esfuerzos se concentran en el diseño de enrejados abiertos con funcionalidad específica. En este sentido el concepto de ensamblaje de unidades moleculares ha tenido gran éxito en el diseño de enrejados nanoporosos con características sin precedentes.

Una de las unidades moleculares más empleadas para la obtención de enrejados abiertos son los cianometalatos. El carácter *sp* de la hibridación del triple enlace  $\text{C}\equiv\text{N}$  contribuye a la colinealidad del enlace  $\text{M}'\text{-C}\equiv\text{N}\text{-M}$ . La esfera de coordinación de los metales  $\text{M}'$  y  $\text{M}$  determinan el enrejado multidimensional resultante. En este trabajo serán objeto de estudio los subconjuntos de los hexacianocobaltatos, los pentacianonitrosilferratos y los succinatos metálicos. Los cuales han probado ser sólidos con enrejados abiertos a partir de estudios estructurales y térmicos pero han sido muy poco estudiados como tamices y adsorbentes.

Recientemente, se ha logrado un progreso destacado en el área de compuestos híbridos inorgánicos-orgánicos. Se han estudiado intensamente los compuestos de coordinación con estructuras infinitas, en particular, los compuestos con esqueletos construidos a partir de iones metálicos como puntos nodales y ligantes orgánicos como conectores, los así llamados polímeros de coordinación. Se han desarrollado diversos métodos de síntesis para el ensamblado de estructuras objetivo a partir de bloques de construcción molecular, con lo que se busca dirigir tanto la formación de la estructura, como de las propiedades físicas y químicas deseadas del material en estado sólido resultante. La idea de construir enrejados moleculares a partir de las unidades  $\text{M}'\text{-C}\equiv\text{N}\text{-M}$  puede extenderse a otras unidades metal-orgánicas de la forma:  $\text{M}'\text{-L}\text{-M}$ , donde  $\text{L}$  es una unidad orgánica capaz de coordinar metales en dos de sus extremos (Roswell 2004). De esta forma se han obtenido otros tipos de estructuras abiertas entre las que se destacan las obtenidas utilizando carboxilatos como ligantes de metales.

En el caso de las unidades conectoras formadas por succinatos solo se han reportado estructuras de iones metálicos de cobalto (Forster 2005), níquel (Cheetham 2002), zinc (Lightfoot 2003), cadmio (Vaidyanathan 2002), hierro (Kim 1999) y manganeso (Fleck 2002), las cuales se han obtenido en disoluciones de alcoholes, ácidos y aminas orgánicas. Estas últimas permanecen en las cavidades de los sólidos obtenidos lo cual dificulta la desolvatación de los enrejados metal-orgánicos. Los succinatos son materiales porosos que pueden ser potencialmente útiles para la separación de compuestos orgánicos volátiles, debido a las dimensiones de los poros que se pueden obtener. Además, son considerados dentro de la tercera generación de materiales porosos debido a su capacidad de modificar su enrejado para dejar espacio a moléculas huésped de manera reversible. Es por ello que en este trabajo se persigue

diseñar una novedosa metodología de síntesis que emplee como único disolvente al agua y de esta forma facilitar la desolvatación de los enrejados nanoporosos.

De acuerdo con los antecedentes antes expuestos, se propone el siguiente objetivo general para este trabajo de tesis:

Obtención, mediante síntesis química de sólidos microporosos que puedan ser empleados en la separación de mezclas binarias de moléculas gaseosas o líquidas de pequeños diámetros efectivos.

Para alcanzarlo se proponen los siguientes objetivos particulares:

1. Obtención de estructuras tridimensionales flexibles de tercera generación, que presenten porosidad permanente, mediante reacción química hidrotérmica, del ácido succínico con los iones metálicos  $\text{Co}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$  y  $\text{Cd}^{2+}$ .
2. Obtención mediante reacciones químicas del  $\text{K}_3[\text{Co}(\text{CN})_6]$  con los iones metálicos  $\text{Mn}^{2+}$  y  $\text{Co}^{2+}$ , de estructuras de fórmula molecular:  $\text{M}_3[\text{Co}(\text{CN})_6]_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{M}=\text{Mn}$ ,  $\text{Co}$ .
3. Obtención de estructuras de fórmula molecular:  $\text{M}[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}] \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{M}=\text{Ni}$ ,  $\text{Co}$ ., mediante reacciones químicas del nitroprusiato de sodio con los iones metálicos  $\text{Ni}^{2+}$  y  $\text{Co}^{2+}$ .
4. Determinar, mediante la técnica de difracción de rayos X, los parámetros de celda y espacio grupal de los materiales sintetizados.
5. Determinar, mediante el análisis termogravimétrico, las temperaturas de deshidratación y descomposición de los materiales así como la temperatura de estabilidad térmica.
6. Determinar, mediante la técnica de cromatografía gaseosa inversa la resolución y el poder separador de los materiales sintetizados, en mezclas binarias de aromáticos, alcoholes y n-alcanos.
7. Determinar, mediante el modelo teórico propuesto por Guiochon y col., los coeficientes de difusión, los coeficientes de partición e isothermas de adsorción de los materiales sintetizados a partir de las mezclas estudiadas en los procesos de separación

Estos objetivos parten de la hipótesis de que es posible obtener enrejados nanoporosos estables con porosidad controlada, y con capacidades adsorptivas utilizando como unidades conectoras a los succinatos, hexacianocobaltatos (III) y pentacianonitrosilferratos (III) de metales de la primera serie de transición y el Cd.

La obtención la isoterma de adsorción y el coeficiente de difusión de COVs requiere, en general, de mediciones prolongadas como las de las isothermas de adsorción por los métodos volumétricos y gravimétricos o montajes experimentales muy complejos y costosos como es el caso de la medición de coeficientes de difusión por RMN. La estimación de los variables que caracterizan el equilibrio y el transporte de fluidos en sólidos nanoporosos pueden también ser estimadas utilizando cromatografía gaseosa inversa. Esta técnica permite la realización de mediciones en un lapso corto de tiempo, con un montaje experimental relativamente sencillo y a recubrimientos muy bajos, tres aspectos inalcanzables por otras técnicas. Sin embargo, la estimación de los parámetros se hace de manera indirecta proponiendo modelos para el perfil del pico de elusión cromatográfico. Es por ello que otra hipótesis necesaria para dar cumplimiento a

los objetivos planteados es que es posible establecer las condiciones experimentales que garanticen el cumplimiento del modelo propuesto para el perfil del pico en cromatografía gaseosa no lineal propuesto por Guiochon (Guiochon 1984). El cumplimiento de esta hipótesis va a permitir la estimación de los parámetros antes mencionados de manera indirecta.

El desarrollo de este trabajo de tesis se estructura de la siguiente forma: el capítulo 1 describe el estado del arte referente a los materiales sintetizados así como los métodos empleados para su caracterización. El capítulo 2 expone los métodos experimentales empleados para la preparación de las muestras obtenidas y para su estudio, y se mencionan las herramientas de software empleadas en el procesamiento de los datos experimentales. El capítulo 3 se discuten los resultados obtenidos a través de la síntesis realizada y a la caracterización de los materiales sintetizados por las diversas técnicas expuestas en el capítulo 2.

# RESUMEN

El tema principal u objetivo de este trabajo de tesis es el ensamblaje de bloques moleculares para obtener enrejados nanoporosos, mediante síntesis química de sólidos microporosos, útiles como adsorbentes y tamices de compuestos orgánicos volátiles (COVs). El objeto de estudio es la obtención y evaluación de enrejados nanoporosos como adsorbente y tamices de moléculas de diámetro efectivo pequeño, formados a partir del ensamblaje de bloques moleculares del tipo  $M_3[Co(CN)_6]_2$ ,  $M[Fe(CN)_5NO]$  y  $M(C_4O_4H_4)$ . En estos materiales, los bloques moleculares se encuentran unidos por cationes divalentes de los metales Mn, Co, Ni, Zn y Cd. De tal ensamblaje resultan, materiales microporosos cuyas propiedades están determinadas tanto por el bloque molecular de partida como por el elemento ensamblador.

Para el cumplimiento de este objetivo se emplearon Difracción de rayos X, Espectroscopia de infrarrojo, Análisis Termogravimétrico y Cromatografía Gaseosa Inversa.

Se encontraron los parámetros de celda y el grupo espacial, estableciendo con ello la obtención de materiales no reportados en literatura, además se presentan fases estables en las cuales la coordinación del metal con el bloque se presenta. Se observan dos tipos de estructuras microporosas con poros y canales bien definidos, los cuales están ocupados por moléculas de agua. Al establecer la desolvatación de sus poros se observa que todas las estructuras obtenidas presentan una estabilidad térmica moderada (250°C).

La adsorción de gases en cromatografía gaseosa inversa se reveló como una poderosa herramienta para el estudio de separación de moléculas pequeñas y determinación del poder separador que define al material como adsorbente o tamiz. Resaltando a los materiales de bloque molecular  $M_3[Co(CN)_6]_2$  coordinados con Co y Mn, como adsorbentes de n-alcanos, obteniéndose coeficientes de difusión con valores del orden de  $10^{-2} \text{ cm}^2/\text{s}$ .

Los resultados aquí reportados ponen en evidencia que aún a partir de bloques moleculares muy sencillos y utilizando un átomo metálico como ensamblador es posible lograr un conjunto relativamente amplio de estructuras microporosas con variadas propiedades físicas.



# Capítulo 1.

## Estado del Arte

### 1.1 Materiales microporosos: concepto e importancia

Cualquier material se puede considerar como una combinación entre átomos enlazados químicamente y espacios libres entre ellos. Los materiales porosos son estructuras no fluidas que están constituidos de una parte hueca y una parte sólida; a las entidades huecas se les ha denominado comúnmente como: poros, huecos, cavidades u oquedades. Si los espacios entre los átomos enlazados tienen un volumen mayor que una esfera de 0.25 nm, entonces se pueden considerar como poros (McCusker 2001). De acuerdo con las recomendaciones de la IUPAC<sup>1</sup>, los poros con diámetros libres menores de 2 nm son llamados microporos. Si esos poros se extienden infinitamente en una dirección entonces se les llama canales. Los sólidos microporosos son aquellos que contienen microporos y/o canales con diámetros menores de 2 nm. Esas pequeñas dimensiones de los poros y canales hacen que los sólidos microporosos tengan superficies extensas lo cual les proporciona gran capacidad para adsorber fluidos en sus superficies convirtiéndolos así como los adsorbentes más utilizados en la práctica. Esa superficie es, además, funcionalizable desde el punto de vista físico y químico con la introducción de centros de cargas y de grupos con actividad química específica.

La aplicación de los materiales microporosos es principalmente como adsorbentes, tamices moleculares y catalizadores. Particularmente han destacado como materiales microporosos las zeolitas, que son aluminosilicatos cristalinos los cuales pueden ser deshidratados sin alterar su estructura cristalina. Una vez deshidratados pueden adsorber agua o vapores de metanol, pero excluyen otros gases como éter o vapores de benceno. Es por ello que se ha mantenido el interés en la búsqueda de materiales que puedan ser capaces de reabsorber todo tipo de moléculas que se deseen almacenar. Las zeolitas microporosas constituyen la clase de tamices cristalinos moleculares más grande, han tenido un gran impacto como catalizadores y adsorbentes en las industrias química y petrolera (Caro 1985; Favre 1998; Barton 1999; Bosch 2003).

Dentro de este tipo de materiales también destacan los carbones nanoporosos, los cuales son ampliamente usados en la industria y en la medicina para procesos de separación, al igual que en aplicaciones más nuevas como catalizadores, capacitores, almacenamiento de gases y aplicaciones de ingeniería biomédica (Cai 2005). Los MOF son otro ejemplo de materiales microporosos, estos se forman ensamblando iones o complejos inorgánicos con ligandos orgánicos y son considerados los análogos metal orgánicos de las zeolitas; presentan estructuras cristalinas bien definidas y una alta

---

<sup>1</sup> Del inglés *International Union of Pure and Applied Chemistry*, Unión Internacional de la Química Pura y Aplicada.

estabilidad, por lo cual son estudiados para aplicaciones en catálisis y separación de gases, entre otras (Eddaoudi 2002; Roswell 2004; Hayashi 2007; Yaghi October 1995). Otros materiales análogos a las zeolitas son los cianometalatos, los cuales presentan propiedades interesantes para su uso como adsorbentes, tamices moleculares y catalizadores (Cartraud 1981; Boxhoorn 1985; Kuyper 1987). Dada su importancia, estos materiales serán estudiados en el marco de este trabajo. Así, encontramos que los sólidos microporosos de coordinación ofrecen la posibilidad de diseñar materiales para funcionalidades específicas, controlando la reactividad a lo largo de las paredes de los poros al incorporar diferentes grupos funcionales orgánicos e inorgánicos (Barton 1999).

Dentro de las aplicaciones como adsorbentes los materiales microporosos se relacionan principalmente con el almacenamiento de energía. Dado que los materiales microporosos presentan una gran capacidad de adsorción, éstos han sido empleados para el almacenamiento de gases combustibles como el  $H_2$  (Chalk 2002) y  $CH_4$  (Cheng 1997; Baker 1998; Eddaoudi 2001), los cuales se utilizan en celdas de combustible. A través de la liberación de energía que presentan los materiales microporosos en el proceso de adsorción de fluidos pueden utilizarse en procesos de refrigeración (Achachad 1992; Achachad 1993; Pons 1999) lo cual a su vez, se emplea en almacenamiento de calor solar. La mayor representatividad de este tipo de aplicaciones es la posibilidad de utilizar la energía solar como única fuente de energía, colocando en ventaja el método sobre otros que requieren del consumo de energía eléctrica o de combustibles fósiles impactando fuertemente a la ecología. La mayor parte de las aplicaciones se deben a la combinación de las características superficiales con la topología de los canales.

Otra importante propiedad de algunos materiales microporosos de gran utilidad práctica es la de poseer cationes de cambio. Esta capacidad ha sido ampliamente utilizada para incrementar la capacidad de intercambio de los suelos (Breck 1974), en el ablandamiento de agua, la eliminación de elementos radiactivos (Ayrault 1998), entre otras aplicaciones.

## **1.2 Adsorción en sólidos microporosos**

El término “adsorción” fue reportado por Kayser en 1881 para describir el aumento de la concentración de moléculas de gas en superficies sólidas vecinas, en un fenómeno observado por Fontana y Scheele en 1777. Y fue definido por J.W. Gibbs sobre bases termodinámicas generales como: para el sistema formado por un fluido en contacto con un adsorbente, la cantidad adsorbida es la cantidad de fluido que está en exceso con respecto a la que habría si el adsorbente no tuviese influencia en el comportamiento del fluido. La adsorción hace referencia a la adhesión de moléculas de gases o líquidos a la superficie de sólidos porosos, es decir, es el proceso mediante el cual un sólido poroso es capaz de retener partículas de gas en su superficie tras entrar en contacto con éste.

Los métodos de adsorción de gases y vapores son en gran forma utilizados para la caracterización de los materiales porosos. En el experimento de adsorción física, se mide la cantidad adsorbida por el sólido en función de uno de los parámetros de estado: *presión de equilibrio* o *temperatura de adsorción*. Esta cantidad depende de la estructura física y química interna del adsorbente y de la naturaleza del adsorbato. En consecuencia, los resultados de las mediciones de adsorción contienen información sobre las propiedades energéticas y estructurales de la superficie de los materiales investigados. Aunque los datos experimentales adquiridos por medio de los equipos modernos son comúnmente suficientes, la obtención de información relacionada con la verdadera estructura del sólido es un problema complejo (Balmaseda 2003).

### 1.2.1 Adsorción física: caracterización de la textura porosa

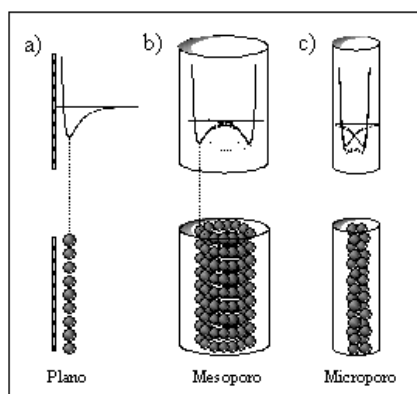
La adsorción física es el mecanismo natural donde las moléculas del gas se mantienen unidas a la superficie del sólido por medio de fuerzas de Van der Waals. Para romper dicha interacción se necesita un aporte energético aproximado de  $35 \pm 15$  kJ/mol. Las fuerzas van der Waals se pueden clasificar en: interacción dipolo permanente-dipolo permanente, interacción dipolo permanente-dipolo inducido o dipolo instantáneo-dipolo instantáneo (fuerza de London). Desde un punto de vista termodinámico, la fisisorción es un proceso exotérmico por lo que se acompaña de un descenso de energía libre del sistema. La adsorción induce la pérdida de algunos grados de libertad de las moléculas gaseosas, con lo que la entropía disminuirá.

Este hecho define todas las características propias de la adsorción física resumiéndose en los siguientes puntos:

- a) Es una interacción débil
- b) Es un proceso exotérmico (las fuerzas de van der Waals son atractivas) en el que los calores liberados o de adsorción ( $H_{ads}$ , aprox. 20-40 kJ/mol) son semejantes a las entalpías de condensación de la sustancia adsorbida. La energía liberada es adsorbida en forma de vibración por la red del sólido y  $H_{ads}^{\circ}$  se puede medir por el aumento de temperatura de la muestra
- c) La molécula fisisorbida mantiene su identidad ya que la energía es insuficiente para romper el enlace aunque su geometría puede estar distorsionada
- d) La fisisorción es un proceso no específico ya que las fuerzas que intervienen no lo son y no existe una selectividad marcada entre adsorbato y adsorbente; se utiliza el término adsorbente para referirse al sólido y adsorbato para el gas o vapor adsorbido superficialmente. En general, los gases muy polarizables son adsorbidos más fácilmente
- e) La fisisorción se produce en multicapas. Sobre una capa de gas fisisorbida puede adsorberse otra. La  $H_{ads}$  para la primera capa viene determinada por las fuerzas entre adsorbente y adsorbato, mientras que el  $H_{ads}$  para las capas siguientes depende de las interacciones Adsorbato-Adsorbato y por tanto es similar a la entalpía de condensación

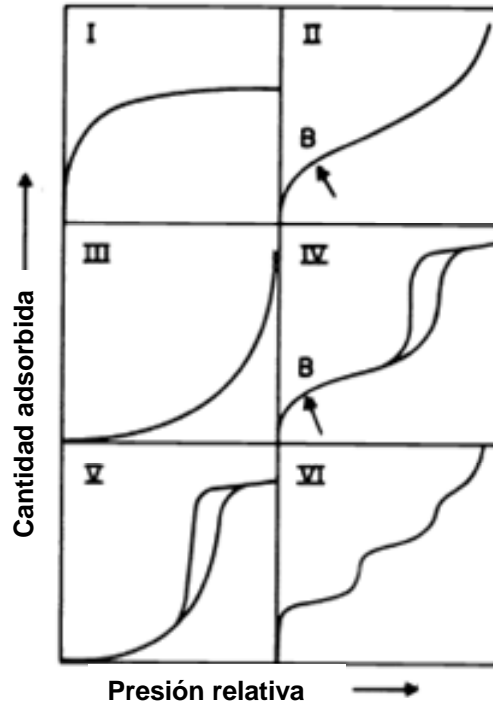
La textura porosa depende del medio de preparación de los sólidos o síntesis existente para la obtención de los enrejados microporosos, así mismo, las medidas de

adsorción de gases se utilizan ampliamente para la caracterización de una amplia variedad de sólidos porosos. En la Figura 1 se representa el potencial de adsorción en función de la distancia en una superficie plana y en dos poros, uno más estrecho que otro. Observamos que cuando la distancia entre dos superficies es suficientemente corta, los potenciales de adsorción se suman, de forma que una molécula situada en el interior del poro se ve atraída por toda la superficie del poro aumentando la fuerza con la que se ve atraída. Es decir, a medida que disminuye el tamaño del poro más profundo se hace el pozo de potencial. En el caso de que el poro sea suficientemente ancho las moléculas se irán adsorbiendo formando una monocapa a una distancia determinada de la superficie (distancia de adsorción), tal y como se muestra en la Figura 1.1b. Posteriormente, y a medida que aumenta la cantidad adsorbida el adsorbato se ordena en capas sucesivas (llenado en multicapas). Cuando el tamaño del poro disminuye se produce un incremento significativo del potencial de adsorción, ocasionado por el solapamiento de los potenciales de las paredes del poro, tal y como se observa en la Figura 1.c. Así, para un mismo adsorbato, la interacción con las paredes del poro es mayor cuanto menor es el tamaño del poro, y por tanto, mejor el confinamiento de la molécula adsorbida.



**Figura 1. Esquema de la adsorción física en a) una superficie plana, b) un mesoporo y c) un microporo.**

La cantidad de gas adsorbido a una temperatura dada para distintas presiones relativas de gas se conoce como isoterma de adsorción. Las isotermas de adsorción son muy útiles para la caracterización de sólidos porosos. La IUPAC reconoce 6 tipos de isotermas de adsorción (Sing 1985). La figura 2 muestra cada uno de los tipos de isoterma de adsorción.



**Figura 2. Representación esquemática de los seis tipos de isothermas de adsorción.**

- a) La isoterma **tipo I** se caracteriza porque la adsorción se produce a presiones relativas bajas y es la que muestran los sólidos microporosos.
- b) La isoterma **tipo II** es característica de sólidos macroporosos o no porosos, tales como negros de carbón.
- c) La isoterma **tipo III** ocurre cuando la interacción adsorbato-adsorbente es baja. Este tipo de isoterma se ha observado en adsorción de agua en negros de carbón grafitizados.
- d) La isoterma **tipo IV** es característica de sólidos mesoporosos. Presenta un incremento de la cantidad adsorbida importante a presiones relativas intermedias y ocurre mediante un mecanismo de llenado en multicapas.
- e) La isoterma **tipo V**, al igual que la isoterma tipo III es característica de interacciones adsorbato-adsorbente débiles, pero se diferencia de la anterior en que el tramo final no es asintótico.
- f) La isoterma **tipo VI** es poco frecuente. Este tipo de adsorción en escalones ocurre sólo para sólidos con una superficie no porosa muy uniforme. Este tipo de isoterma se ha observado en la adsorción de gases nobles en carbón grafitizado.

La isoterma de interés es la tipo I, que se caracteriza por el hecho de que toda la adsorción ocurre a presiones relativamente bajas, mostrando un gran aumento en la cantidad de gas adsorbido al principio de la isoterma y posteriormente un gran intervalo de presiones relativas en el que no se produce adsorción.

## 1.2.2 Termodinámica de la adsorción

La aplicación más importante de la termodinámica de la adsorción es la de calcular los equilibrios de fase entre un sólido adsorbente y una mezcla gaseosa. La base de todo este cálculo son las isothermas de adsorción, las cuales dan la cantidad de gas adsorbido en los nanoporos como una función de la presión externa (del gas). La termodinámica sólo puede aplicarse a las isothermas de adsorción en el equilibrio. Esto significa que se debe poder llegar a cualquier punto de la curva elevando o disminuyendo la presión; en otras palabras, las curvas de adsorción y desorción tienen que coincidir. Esto ocurre sólo si no existe histéresis. La histéresis no se da en poros menores de 2 nm, sin embargo, se observa en poros lo suficientemente grandes como para que en su interior se condense gas para formar líquido. La isoterma de adsorción para un gas puro es la relación entre la cantidad adsorbida específica  $n$  (moles de gas por kilogramo de sólido) y  $P$ , la presión exterior de la fase gaseosa.

## 1.3 Modelos derivados de consideraciones termodinámicas

Las consideraciones termodinámicas son una de las formas para la obtención de isothermas de adsorción que más modelos ha producido desde principios del siglo XX (Dabrowski 2001). La discusión se limitará a dos de las isothermas utilizadas en la caracterización de sólidos microporosos: la de Henry, y la del Virial.

La isoterma de Henry es una isoterma de carácter muy general que se cumplirá siempre que la fase adsorbida se comporte idealmente, lo cual se demuestra a partir de igualar las expresiones para el potencial termodinámico de la fase gaseosa ideal y adsorbida ideal (Roque Malherbe 1987). La isoterma de Henry tiene la forma:

$$n_{ad} = K_H P \quad (1.3)$$

En principio, esta isoterma se cumple en cualquier sistema adsorbato–adsorbente para presiones relativas suficientemente bajas como para que el adsorbato se comporte como un gas ideal. Esta isoterma tiene gran importancia desde el punto de vista teórico ya que ofrece la posibilidad de validar otros modelos más complejos, los cuales deben tender al de Henry en el límite de bajas presiones.

Para el caso de la ecuación del virial para sólidos microporosos tenemos que:

$$P = \rho \square \exp(K_1 + K_2 \rho + K_3 \rho^2 + \dots) \quad (1.4)$$

donde  $P$  es la presión de equilibrio y  $\rho$  es la concentración de moles adsorbidos en el volumen de microporos. El modelo (1.4) se obtiene a partir de la ecuación de

adsorción derivada de principios termodinámicos generales<sup>2</sup> y del desarrollo virial de la ecuación de estado de la fase adsorbida (Roque Malherbe 1987). Ella ha sido utilizada con éxito para analizar los resultados de la adsorción física en zeolitas (Avgul 1970; Barrer 1978; Ruthven 1984). Las constantes  $K_1$  y  $K_2$  en la ecuación (1.4) están relacionadas con la interacción adsorbato–adsorbente y con la interacción adsorbato–adsorbato respectivamente pero la interpretación de los coeficientes siguientes no está aún clara (Rudzinski 1992).

## 1.4 Difusión en materiales microporosos

Cuando en un sistema termodinámico hay un gradiente de concentraciones, se origina un flujo irreversible de materia, desde las altas concentraciones a las bajas. A este flujo se le llama difusión. La difusión tiende a devolver al sistema a su estado de equilibrio, de concentración constante. La ley de Fick nos dice que el flujo difusivo que atraviesa una superficie ( $J$ , en  $\text{mol cm}^{-2} \text{s}^{-1}$ ) es directamente proporcional al gradiente de concentración. El coeficiente de proporcionalidad se llama coeficiente de difusión ( $D$ , en  $\text{cm}^2 \text{s}^{-1}$ ). Describiéndose de la siguiente forma:

$$J = -D \frac{\partial C}{\partial x} \quad (1.5)$$

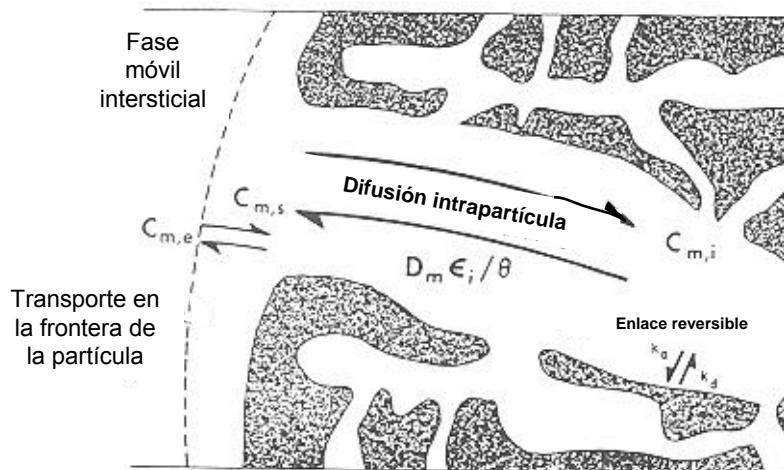
La difusión es uno de los fenómenos más importantes que ocurren dentro un sólido, debido a que juega un papel fundamental en los mecanismos de acercamiento al equilibrio. Desde el punto de vista cromatográfico, la difusión se describe a partir de un gradiente de concentración con respecto a un potencial químico. De tal forma que la ley de Fick se modifica de la siguiente forma:

$$J = -\frac{RT}{f} \frac{dC}{dz} = -D_{A,B} \frac{dC}{dz} \quad (1.6)$$

donde  $dC/dz$  es el gradiente de concentración a lo largo de la columna,  $D_{A,B}$  la difusividad del soluto A en el solvente B y  $f$  el factor de fricción.

---

<sup>2</sup>La ecuación que se obtiene es equivalente a la de Gibbs para sólidos no porosos.



**Figura 3. Ilustración esquemática de la difusión en un sólido microporoso.**

La adsorción en la columna cromatográfica ocurre a través de una serie de pasos sucesivos, involucrando la penetración de las moléculas en las partículas, la difusión dentro de las partículas, fenómenos de adsorción, desorción y finalmente la difusión hacia el exterior de la partícula. Ello se ilustra en la figura 3 (Guiochon 1994).

## **1.5 Métodos espectroscópicos para estudiar las interacciones adsorbato–adsorbente**

En los sólidos microporosos la relación entre la masa del sólido en contacto con el adsorbato y la masa total del sólido es cercana a la unidad. Una relación tan alta provoca que las propiedades del sistema adsorbato–adsorbente cambien durante la adsorción, los métodos espectroscópicos ayudan a estudiar tanto el sólido como las moléculas de adsorbato en dicho sistema, al igual que la interacción entre ellos, lo que los convierte en herramientas indispensables para estudiar el fenómeno de la adsorción. Se estudiarán las de mayor importancia práctica.

La espectroscopia IR está relacionada con las masas atómicas y las constantes de fuerza de la molécula vibrante. La sensibilidad de este método es limitada pero puede ser utilizado eficientemente si las frecuencias de las especies adsorbidas son diferentes a las del sustrato sólido. Mediante esta técnica es posible obtener información de los enlaces entre las especies adsorbidas y entre estas y la superficie del adsorbente. El espectro infrarrojo también permite deducir los arreglos estereoquímicos de átomos en los adsorbatos puesto que la simetría de las especies adsorbidas determina los modos de vibración activos en IR.



## 1. 6 Materiales microporosos moleculares

Los materiales microporosos moleculares brindan la posibilidad de hacer un diseño más flexible y racional que aquel que es factible hacer con los materiales microporosos comúnmente utilizados entre los que se destacan los carbones y los aluminosilicatos. Ello es posible a través del control de la topología y la funcionalización de sus poros. Los intentos por lograr este tipo de materiales son relativamente recientes y parten del supuesto de que una vez definida la propiedad funcional deseada es posible construir el arreglo molecular (estructura) que la satisfaga. La obtención de los materiales microporosos moleculares se ha establecido a través de la unión de bloques moleculares mediante iones de metales de transición, que les sirven de puente generando así posibilidades de crear nuevos materiales con la finalidad de aplicarlos en catálisis, separación, almacenamiento de gases y reconocimiento molecular (Gardner 1995; Yaghi 1995; Mallouk 1997; Zaworotko 1997; Yaghi 1998). Al establecerse dicha finalidad el diseño de la síntesis pretende explotar la naturaleza direccional de las interacciones metal–ligando asegurando así la obtención de enrejados con topologías específicas. Al emplear bloques y ligandos moleculares para la construcción de materiales porosos se presentan dos características que favorecen el diseño de los sólidos controlando así la porosidad y la reactividad. En primer lugar, se conoce la química de coordinación de los iones metálicos, lo cual permite un mayor número de combinaciones entre el metal y el ligando las cuales pueden ser manipuladas a nivel molecular con el objetivo de favorecer la formación de un compuesto dado (Gardner 1995; Robinson 1995; Yaghi 1995; Yaghi October 1995). En segundo lugar, las unidades moleculares de partida suelen tener buena solubilidad y las reacciones de formación ocurren, a menudo, a temperatura ambiente. Por lo tanto, la integridad de las moléculas componentes se mantiene en el sólido y, frecuentemente, se puede establecer una conexión estrecha entre las propiedades moleculares y las del estado sólido. Otro aspecto importante de los materiales moleculares es que pueden tener enrejados catiónicos, aniónicos o neutros (Barton 1999) lo cual les proporciona una gran versatilidad.

Una de las familias de materiales moleculares que mayor cantidad de compuestos porosos posee son los cianometalatos, en estos sólidos porosos, los metales de transición se encuentran unidos por los ligandos CN. El cual puede actuar como ligando puente dando pie a la formación de enrejados cuyas estructuras sean uni, bi y tridimensionales (Iwamoto 1995; Balmaseda 1998; Barton 1999; Gómez González 2002), donde los últimos son los de mayor viabilidad para estudiarlos como adsorbentes y tamices. Probablemente los hexacianocobaltatos de metales de transición, son los cianometalatos más conocidos; sin embargo, recientemente se ha presentado gran interés en otra familia de cianometalatos los pentacianonitrosilferratos o como usualmente se les llama los nitroprusiatos. Actualmente la estructura de la mayoría de los hexacianocobaltatos y nitroprusiatos ha sido determinada (Gómez González 2002). La investigación y desarrollo de materiales microporosos moleculares no pretende desplazar a los carbones y zeolitas de aquellas aplicaciones en que su eficiencia ha sido probada y establecida, más bien tales estudios están orientados a sustentar nuevas aplicaciones, algunas de ellas aún no previstas.

### **1.6.1 Hexacianocobaltatos (III)**

Estos complejos de coordinación ofrecen una alta flexibilidad para cambiar su geometría, tamaño y sus propiedades físicas. Comparados con las zeolitas, donde los cationes intercambiables se comportan como fuertes centros de carga estabilizando las moléculas de agua de hidratación, los hexacianocobaltatos porosos se pueden deshidratar a temperaturas relativamente bajas. Los centros polarizantes en los hexacianocobaltatos son los metales situados en la superficie de poro con un enlace relativamente débil a las aguas coordinadas facilitando su remoción (Puente 2004). En los poros de los hexacianocobaltatos se pueden acomodar iones de cambio o adsorber moléculas neutras como agua. Sus enrejados poseen propiedades zeolíticas, es decir, son capaces de desorber agua sin degradarse y el material microporoso resultante puede adsorber reversiblemente varias pequeñas moléculas orgánicas e inorgánicas (Seifer 1959; Cartraud 1981; Kuyper 1987).

### **1.6.2 Pentacianonitrosilferratos (III)**

La estructura cristalina microporosa de estos sólidos posibilita el control de la estructura electrónica y sus propiedades físicas llenando sus poros con especies moleculares apropiadas, como ha sido observado en los hexacianocobaltatos a consecuencia del intercambio iónico. Quizás las razones por las que estos materiales no hayan sido explorados a detalle como adsorbentes y tamices estén relacionadas con su estabilidad, la cual es ciertamente más baja que la de las zeolitas y carbones. Sin embargo, en gran parte de los procesos adsorción y separación no se requieren altas temperaturas y los nitroprusiatos ofrecen la posibilidad de combinar superficies muy parecidas a las de los carbones con topologías de canales típicas de las zeolitas.

### **1.6.3 Succinatos Metálicos**

En los últimos años, se ha manifestado un gran interés por la síntesis de compuestos orgánicos con estructuras que permitan modular sus propiedades físicas y químicas, hasta encontrar aquellas óptimas que satisfagan la demanda creciente de materiales con propiedades específicas que existe en la actualidad. Entre las técnicas usadas para preparar estos materiales, han alcanzado gran desarrollo aquellas que implican temperaturas de reacción moderadas, siendo destacable la popularidad de los procesos hidrotérmicos, que han conducido a la síntesis de una verdadera generación de nuevos compuestos cristalinos. Habitualmente estas reacciones tienen lugar en medio acuoso en temperaturas comprendidas entre 100 y 200°C y presión autogenerada por el uso de autoclave.

La síntesis desarrollada para la obtención de los succinatos es un proceso hidrotérmico que consiste en un mecanismo de nucleación líquida (Barrer 1982), es decir, una solución acuosa se introduce al interior de una mufla donde por medio de un incremento de temperatura se forma una pequeña porción sólida en el líquido esto es

porque los átomos del líquido se integran a la superficie del sólido creando así una proliferación de cristales llamados succinatos.

La presencia de moléculas inorgánicas en el medio de reacción, que actúan como plantilla de la red orgánica producto de la síntesis hidrotérmica, ha permitido la obtención de gran variedad de enrejados metal-orgánicos, presentando la gran mayoría estructuras de baja densidad. Aunque la cuestión sigue abierta, ha sido enorme el debate científico sobre la capacidad de las especies metálicas de dirigir la reacción de formación de una red orgánica determinada, habiéndose intentado relacionar la carga, forma y volumen de la especie usada como plantilla, generalmente cargada positivamente y el espacio vacío que se genera en la subred aniónica después de su evacuación. Aunque las aplicaciones de los materiales de estructura abierta siguen siendo dominadas por las zeolitas, que dada su estabilidad encuentran utilidad en catálisis, técnicas de separación e intercambio iónico, se están realizando grandes esfuerzos para explotar algunas de las propiedades de los nuevos sistemas descubiertos, ese es el caso de los succinatos metálicos (enrejados metal orgánicos). Los cuales son sólidos moleculares obtenidos a partir del ensamblaje del ácido succínico y de cationes divalentes de los metales de primera transición como: Co, Ni, Zn y Cd. Sus estructuras se basan en un arreglo tridimensional de cadenas M-O-M donde la geometría de coordinación dependerá del metal enlazante

## **1.7 Cromatografía Gaseosa Inversa: concepto e importancia**

Modernos métodos para la caracterización de materiales porosos son empleados en diversas y numerosas formas para encontrar aplicaciones prácticas de los sólidos porosos, en años recientes ha aumentado el interés por entender los fenómenos de superficie más allá de la usual descripción del área superficial y de la isoterma de adsorción. Esto ha guiado a un análisis más sofisticado de la información cinética y termodinámica obtenida de las técnicas empleadas para dicha caracterización, una técnica que ha mostrado ser viable y muy versátil para abordar este tipo de análisis es la Cromatografía Gaseosa Inversa, la cual es considerada una técnica de adsorción dinámica (Thielmann 2004).

En la cromatografía analítica la fase móvil es la sustancia bajo investigación mientras que la muestra de la fase estacionaria actúa como la molécula indagatoria. Cuando los roles de las fases son invertidos, está recibe el nombre de cromatografía inversa. En contraste con la cromatografía analítica, la CGI representa la adsorción de adsorbatos conocidos sobre adsorbentes desconocidos. El adsorbente (muestra sólida y material bajo investigación) es colocado en el interior de una columna de vidrio de longitud variada, donde el adsorbato puede ser gas o vapor de la molécula indagatoria, éste se encuentra en la fase móvil analizando así la interacción del adsorbato con el adsorbente (Thielmann 2000; Thielmann 2004).

Las separaciones cromatográficas se consiguen mediante la distribución de los componentes de una mezcla entre la fase estacionaria y la fase móvil. La separación entre dos sustancias empieza cuando una es retenida más fuertemente por la fase estacionaria que la otra, que tiende a desplazarse más rápidamente en la fase móvil. Las

retenciones mencionadas pueden tener su origen en la interacción que se da entre las dos fases y que puede ser por medio de la adsorción, que es la retención de una especie química por parte de los puntos activos de la superficie de un sólido quedando delimitado el fenómeno a la superficie que separa las fases o superficie interfacial. La característica que distingue a la cromatografía de la mayoría de los métodos físicos y químicos de separación, es que se ponen en contacto dos fases mutuamente inmiscibles. La fase estacionaria y la móvil. Una muestra que se introduce en la fase móvil es transportada a lo largo de la columna que contiene una fase estacionaria distribuida. Las especies de la muestra experimentan interacciones repetidas (repartos) entre la fase móvil y la fase estacionaria. Cuando ambas fases se han escogido en forma apropiada los componentes de la muestra se separan gradualmente en bandas en la fase móvil. Al final del proceso los componentes separados emergen en orden creciente de interacción con la fase estacionaria. El componente menos retardado emerge primero, el retenido más fuertemente eluye al último. El reparto entre las fases aprovecha las diferencias entre las propiedades físicas y/o químicas de los componentes de la muestra. Los componentes adyacentes (picos) se separan cuando el pico que sale después es retardado lo suficiente para impedir la sobre posición con el pico que emergió antes.

Una amplia gama de selección de materiales para las fases móvil y estacionaria, permite separar moléculas que difieren muy poco en sus propiedades físicas y químicas. En un sentido amplio, la distribución de un soluto entre dos fases es el resultado del balance de fuerzas entre las moléculas del soluto y las moléculas de cada fase. Reflejando la atracción o repulsión relativas que presentan las moléculas o iones de las fases competidoras por el soluto y entre sí. Estas fuerzas pueden ser de naturaleza polar, proviniendo de momentos dipolares permanentes o inducidos, o pueden deberse a fuerzas de dispersión del tipo London. La separación efectuada se conserva en un registro individual llamado cromatograma (Fig. 4). Por medio del cromatograma es posible a través del pico de elusión determinar la resolución de la columna, el índice de separación, que representan el poder separador. En los epígrafes siguientes se detallarán estos conceptos.

Las características de la cromatografía analítica supone que existe un modelo ideal de la banda de elusión, sin embargo, los datos experimentales reflejan que los picos de elusión obtenidos en cromatografía gaseosa inversa raramente muestran bandas Gaussianas o simétricas, debido a que existe interacción entre varios fenómenos físico-químicos que ocurren en la superficie del adsorbente, dando como resultado un ensanchamiento en la banda, derivado de la difusión axial, de la resistencia a la transferencia de masa en la fase móvil, y de los efectos de irregularidad del empacamiento de la columna, por mencionar algunos. Estableciendo de esta forma una cromatografía gaseosa no lineal la cual se estudiará a partir del modelo propuesto por Guiochon quien ha determinado la ecuación teórica para el estudio del perfil para cromatografía no lineal (Guiochon 1984).

## 1.7.1 Datos cromatográficos directos

Las bandas de elusión obtenidas durante el análisis cromatográfico, permiten calcular cinco parámetros de forma directa para cada banda o pico derivado, la figura 4 muestra una representación grafica de bandas de elusión. Los datos básicos experimentales son:

**a) Tiempo de retención,  $t_R$**

Es el tiempo entre la inyección de la muestra y la aparición a la salida de la columna de la banda de concentración máxima del compuesto correspondiente.

**b) Tiempo muerto,  $t_m$**

Es el tiempo de retención del compuesto que no es retenido sobre la columna, es decir, este compuesto no es adsorbido o disuelto por la fase estacionaria. Dado que el detector empleado en CGI es el detector de ionización de flama (FID) se emplea al metano como compuesto de referencia.

**c) Ancho del pico,  $w$**

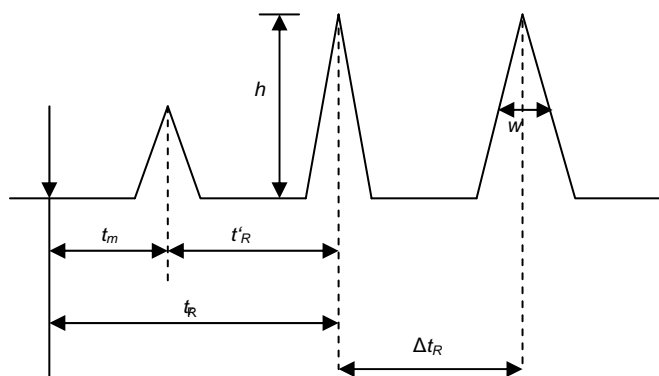
Es usualmente definido como la longitud del segmento de la línea base definido a su vez por la intersección con las dos tangentes de inflexión del pico. En algunas ocasiones se emplea el ancho medio.

**d) Altura del pico,  $h$**

Es la distancia entre la línea base y el máximo del pico.

**e) Área del pico,  $A$**

La cual será medida a través de una integración a partir del software Microcal Origin v.6.



**Figura 4. Cromatograma idealizado mostrando el pico del “aire” y los picos de dos componentes, ilustrando los símbolos cromatográficos.**

A partir de los datos obtenidos directamente del cromatograma y a los conceptos que fundamentan la técnica de cromatografía gaseosa inversa es posible localizar propiedades físicas que sean capaces de determinar si el material puede servir u ocuparse como adsorbente o tamiz.

## 1.7.2 Poder Separador

La separación de componentes en cromatografía gaseosa inversa es una herramienta ideal para determinar si el sólido microporoso sirve como separador de disolventes tales como: n-alcanos (n-pentano, n-hexano, n-heptano, n-octano, n-nonano y n-decano), aromáticos (benceno, tolueno, y p-xileno), y de alcoholes (metanol, etanol y propanol). Para determinar cuantitativamente el poder separador, se requieren los siguientes conceptos auxiliares a demás de los datos obtenidos directamente del proceso cromatográfico.

### a) Resolución, $R_{1,2}$

Es la proporción entre la diferencia de las distancias de migración y el promedio de los anchos de las bandas y esta definida por:

$$R_{2,1} = \frac{2(t_{R,2} - t_{R,1})}{w_2 + w_1} \quad (1.7)$$

### b) Poder Separador

Este parámetro caracteriza el poder de separación de la columna en un rango particular de retención, llamado numero de separación (TZ). Se define como la resolución de la columna de separación menos la unidad. Dicho poder separador describe la eficiencia del adsorbente para separar las mezclas binarias objeto de estudio.

$$TZ_{(2,1)} = R_{2,1} - 1 \quad (1.8)$$

## 1.7.3 Perfil de la Banda Cromatográfica

Los estudios detallados de los perfiles de elusión o de los perfiles de las bandas de elusión (picos cromatográficos) obtenidos en cromatografía gaseosa, en raras ocasiones son del tipo gaussiano, es decir, que sean simétricos. Si se presentará este tipo de pico en condiciones experimentales, la solución para desarrollar un perfil de elusión con respecto a ellos, conduciría a un sencillo sistema de ecuaciones de fácil solución; el problema radica que los picos cromatográficos que se obtienen son asimétricos. De tal

forma que el tener en cuenta adecuadamente estos perfiles experimentales ha sido objeto de numerosas investigaciones.

En cromatografía los perfiles de elusión resultan de la interacción entre varios fenómenos físicos y químicos. La primera serie de fenómenos que pueden ser considerados como responsables del ensanchamiento de la banda son: la difusión axial, la resistencia a la transferencia de masa en la fase móvil dentro y fuera de las partículas, en la fase estacionaria y en varias interfaces. Los efectos de la irregularidad del empaquetamiento y el patrón de flujo no homogéneo, aunque están siempre presentes, no explican los perfiles asimétricos comúnmente observados.

El incremento de la simetría del pico comúnmente se asocia a la cinética de adsorción y desorción, si ésta es lenta y la superficie es heterogénea, las moléculas adsorbidas (o desorbidas) en los sitios altamente energéticos se retrasan significativamente.

Guiochon y colaboradores resolvieron este sistema de ecuaciones suponiendo para su validación que  $\lambda C \ll 1$ , refiriéndose a que la concentración del soluto en fase gaseosa sea pequeño para el perfil de los picos cromatográficos. La solución a este complejo sistema de ecuaciones refiere solo cuatro parámetros para determinar completamente la posición del pico y sus dimensiones; los primeros dos parámetros son la pendiente ( $K_1$ ) y la curvatura ( $K_2$ ) de la isoterma a diluciones infinitas, es decir, los primeros dos términos de la expansión en series o ecuación del virial (Ec. 1.4) considerando los efectos termodinámicos, el tercer parámetro es el coeficiente de difusión global ( $D'$ ) el cual considera los efectos cinéticos responsables de la dispersión y finalmente el tamaño de la muestra o el área del pico.

Las principales suposiciones para que Guiochon y colaboradores resolvieran el problema a partir de la ecuación anterior, son que: a) se debe suponer que la presión parcial del soluto es pequeña, b) la velocidad del gas acarreador es constante, es decir, no cambia con las migraciones de la banda, c) la fracción molar del soluto puede ser despreciable comparada con la del gas acarreador, d) a bajas concentraciones la variación del tiempo de retención es proporcional al tamaño de muestra y finalmente que e) la cinética de adsorción y desorción es más rápida comparada con los procesos cromatográficos dados en varios pasos por la difusión de la fase móvil.

En términos generales la solución al complejo sistema de ecuaciones en derivadas parciales da como resultado, la obtención de las isotermas de adsorción a través del ajuste realizado a la banda cromatográfica lo cual permite determinar que: a) el tamaño de la muestra se representa por medio del área del pico, b) el ensanchamiento de la banda de elusión corresponde a la difusión axial y a la resistencia a la transferencia de masa que puede ser relacionado a la altura equivalente del plato teórico, c) la pendiente y curvatura de la isoterma es consecuencia del tiempo de retención de la máxima concentración en el pico cromatográfico y finalmente que d) el tiempo de retención varía de acuerdo al incremento del tamaño de muestra así como de los efectos predominantes de la isoterma y adsorción. Los valores cuantitativos del análisis anterior se determinan a través de un ajuste de mínimos cuadrados.

Generalmente se supone una fase gaseosa ideal y los efectos de la temperatura se desprecian, presentándose un perfil de presiones constantes durante la elusión de la

banda a altas concentraciones, lo cual genera una mejor aproximación del perfil. La columna se opera con una misma velocidad de flujo ( $u$ ), los perfiles de la banda se obtienen para diferentes tamaños de muestra y el factor de capacidad de la columna ( $k'$ ) se mide con la corrección del segundo coeficiente del virial (Ec. 1.4). Estas suposiciones provienen de la variación de las constantes de equilibrio a través de la presión parcial en la fase gas a partir de los efectos de la isoterma.

Finalmente, se supone que el ensanchamiento de la banda de elusión se debe a la difusión existente dentro de la columna, éste es el llamado coeficiente de difusión global ( $D'$ ), el cual está en función del flujo del gas acarreador con que se lleva a cabo la parte experimental. Esta aproximación hace posible incluir la cinética de adsorción y desorción que describe la resistencia a la transferencia de masa. Siempre que la cinética de los cambios entre las fases estacionarias y móviles sea rápida, esta suposición será apropiada, dando como resultado que los perfiles de la banda de elusión obtenidos por la solución del sistema general de ecuaciones no puedan distinguirse de los obtenidos experimentalmente, dada la aproximación de los mismos.

Las ecuaciones del balance de masa para el soluto y de las fases móviles pueden describirse en diversas formas, dependiendo del modelo supuesto para representar el proceso cromatográfico. Para este trabajo se considera un caso de concentración infinita, de manera que las ecuaciones de balance de masa del soluto y las fases móviles se escriben de la siguiente forma:

$$\frac{\partial X}{\partial t}(1+k') + \frac{\partial(uX)}{\partial z} = D' \frac{\partial^2 X}{\partial z^2} \quad (1.9)$$

Y

$$\frac{\partial X}{\partial t} - \frac{\partial[u(1-X)]}{\partial z} = -D' \frac{\partial^2 X}{\partial z^2} \quad (1.10)$$

Donde  $\partial X/\partial t$ , es la fracción molar del compuesto en la fase móvil con respecto al tiempo,  $u$  la velocidad del gas acarreador,  $z$  la abscisa a lo largo de la columna,  $D'$  el coeficiente de difusión global y  $k'$  es factor de capacidad de la columna.

Suponiendo que la fracción molar en la fase gaseosa es despreciable comparada con la del gas acarreador, la ecuación de balance de masa para el gas acarreador puede ser omitida y así establecer que la fase gaseosa es compresible y la velocidad del gas incrementa regularmente entre la entrada y salida de la columna, así el perfil de velocidad puede considerarse como solución de la ecuación 1.9. Dunckhorst y Houghton (Dunckhorst 1966) suponen que la velocidad del gas es constante e igual a la velocidad promedio ( $u_a$ ). Si se reemplaza la fracción molar por la concentración, a partir de que:

$$C = \bar{C}vX \quad (1.11)$$



Donde  $C$  es la concentración del soluto en la fase gaseosa y  $C_v$  es la concentración promedio del gas acarreador, la ecuación 1.9 se reescribe de la siguiente forma:

$$\frac{dC}{dt}(1+k') + u_a \frac{dC}{dz} = D_a \frac{d^2 C}{dz^2} \quad (1.12)$$

Donde  $D_a$  es el coeficiente de difusión aparente. La derivación de la ecuación 1.12 a partir de la ecuación 1.9 se hizo considerando que la velocidad del gas es constante y los efectos de adsorción se desprecian, lo cual es consecuencia directa de despreciar el balance molar del gas acarreador: la suposición de la velocidad no cambia la migración de la banda.

La consideración matemática del sistema de ecuaciones diferenciales en derivadas parciales 1.9 y 1.10 reportadas por Haarhof y Van der Linde (Haarhof 1966) y por Jacob et al (Jacob 1969), señalan que la velocidad promedio del gas puede ser remplazada en la ecuación 1.12, conforme a la siguiente relación:

$$u = u_a \left( 1 + \frac{2k'_0 C}{(1+k'_0) C_v} \right) \quad (1.13)$$

Donde  $k'_0$  es el factor de capacidad de la columna a una presión parcial cero del soluto. Esta modificación permite una conveniente reintroducción de los efectos de adsorción y desorción. Este enfoque supone una concentración del soluto pequeña, lo cual permite reducir la isoterma a los primeros dos términos de la expansión:

$$C_s = K_1 C + K_2 C^2 \quad (1.14)$$

Donde  $C_s$  es la concentración de la fase estacionaria en equilibrio,  $K_1$  y  $K_2$  son la pendiente y la curvatura de la isoterma en el origen ( $C=0$ ), respectivamente. Así,  $k'$  es igual a la derivada de la isoterma multiplicada por la proporción de fase y es dada por:

$$k' = k'_0 \left( 1 + \frac{2K_2 C}{K_1} \right) \quad (1.15)$$

Sustituyendo las ecuaciones 1.13 y 1.15 en 1.12 se obtiene la ecuación diferencial que describe el perfil del pico o banda de elusión cromatográfico. Cuya solución es:

$$C(t) = \frac{\alpha}{\sqrt{t}} \frac{\exp\left(\frac{(t_R - t)^2}{\beta t}\right)}{\coth\left(\frac{\mu}{2}\right) + \operatorname{erf}\left[\frac{(t_R - t)}{\sqrt{\beta t}}\right]} \quad (1.16)$$

Donde  $\alpha$ ,  $\beta$ , y  $\mu$  son variables auxiliares, que ayudan a establecer los datos acorde con el ajuste del pico cromatográfico.

$$\begin{aligned}
 \alpha &= \frac{2\sqrt{D'}}{\lambda U \sqrt{\pi}} \\
 \beta^2 &= \frac{4D'}{U^2} \\
 \mu &= \frac{\lambda U m}{2D' S} \\
 t_R &= \frac{L}{U} \\
 \lambda &= \frac{2(K_2 \bar{C}_v - K_1)}{(K_1 + V_g/V_\ell) \bar{C}_v} \\
 U &= \frac{u_a}{1+k'_0} \\
 k'_0 &= \frac{K_1 V_\ell}{V_g}
 \end{aligned} \tag{1.17}$$

Así mismo  $K_1$  y  $K_2$  son los dos primeros coeficientes de la expansión de la isoterma,  $V_\ell$  es el área total de la superficie del adsorbente en la columna,  $V_g$  es el volumen disponible a la fase gaseosa,  $L$  es la longitud de la columna,  $S$  es el área de la sección transversal de la columna disponible para la fase gaseosa,  $u_a$  es la velocidad promedio del gas.

Las cuales se generan a partir de:

$$\begin{aligned}
 \alpha &= \frac{2mt_R}{\sqrt{\pi} LS \beta \mu} \\
 K_1 &= \varepsilon \left( \frac{t_R u_a}{L} - 1 \right) \\
 K_2 &= \frac{K_1}{\bar{C}_v} + \frac{\mu \beta^2 L (K_1 \varepsilon + 1)}{4mt_R \varepsilon \bar{C}_v} \\
 D' &= \frac{\beta^2 L^2}{4t_R^2}
 \end{aligned} \tag{1.18}$$

Los parámetros como  $D'$  (coeficiente de difusión),  $K_1$  (primer coeficiente de partición de la ecuación del virial) y  $K_2$  (segundo coeficiente de partición de la ecuación del virial) fueron estimados utilizando el algoritmo de Levenberg-Marquardt implementado en el programa Origin, a partir de los parámetros (1.17) de acuerdo a las ecuaciones (1.18). Los detalles de la función utilizada se muestran en el apéndice 1. Los valores de las constantes utilizadas en el ajuste se muestran en el apéndice 2.

# Capítulo 2.

## Materiales y Métodos

En el trabajo se preparan y estudian; hexacianocobaltatos (III) de manganeso(II) y cobalto (II), pentacianonitrosilferratos (III) de cobalto (II) y níquel (II) y succinatos de cobalto, níquel, zinc y cadmio, materiales resultantes del ensamblaje de bloques moleculares del tipo:  $M_3[Co(CN)_6]_2 \cdot nH_2O$ ,  $M[Fe(CN)_5NO] \cdot nH_2O$  y  $M(C_4O_4H_4) \cdot nH_2O$ , respectivamente. La obtención de la fase adecuada y su pureza dependen de las condiciones de preparación. Para el estudio de los compuestos obtenidos se emplearon técnicas de caracterización tales como: difracción de rayos X, espectroscopia infrarroja, técnicas de análisis térmico y la adsorción de gases por medio de cromatografía gaseosa inversa. En este capítulo se describen los métodos de preparación de cada uno de los compuestos, así como los equipos con que fueron estudiados.

### 2.1 Reactivos empleados

Sulfato de Cobalto  $CoSO_4 \cdot 7H_2O$ , Sulfato de Níquel  $NiSO_4 \cdot 6H_2O$ , Cloruro de Cadmio ( $CdCl_2$ ), Acetato de Cobalto  $[Co(CH_3COO)_2 \cdot 4H_2O]$  y Nitroprusiato de sodio  $Na_2[Fe(CN)_5NO] \cdot 2H_2O$  todos ellos marca Sigma-Aldrich.

Acetato de Zinc  $[Zn(CH_3COO)_2 \cdot 2H_2O]$  y Ácido Succínico ( $C_4H_6O_4$ ) de Química Meyer.

Hidróxido de Sodio (NaOH) de Mallinckrodt StanARD.

#### 2.1.1 Preparación de los sólidos microporosos

La manera más simple de preparar los hexacianocobaltatos (III), pentacianonitrosilferratos (III) y succinatos de metales de transición es mezclar soluciones acuosas que contengan los aniones complejos y el catión de interés.

El resultado en el caso de los hexacianocobaltato (III) y pentacianonitrosilferratos (III) es un fino precipitado policristalino, de ahí que el procedimiento se conozca como *método de precipitación* (Gentil 1968; Salvadeo 1959). Para el caso de los succinatos metálicos el procedimiento de obtención se conoce como *proceso hidrotérmico* (Barrer 1982).

### 2.1.2 Preparación de hexacianocobaltatos (III)

Se tomó 1.095 g (0.03M) de  $K_3[Co(CN)_6]$  y se disolvió en 109 mL de agua destilada. También se tomó 1.8 g (0.03M) de  $CoSO_4 \cdot 7H_2O$ . Con una relación estequiométrica de 3:2 con exceso del metal. La primera disolución se mezcla con agitación, a temperatura ambiente y gota a gota con la segunda. Inmediatamente aparece un precipitado que se deja reposar durante un día, luego se lava dispersándolo en agua destilada y centrifugando hasta la eliminación total de los compuestos solubles que no reaccionaron. Finalmente se deja secar al aire durante un día. El sólido obtenido se rotuló como  $CoIII Co$ .

De la misma forma se mezcla 2.7 g (0.03M) de  $MnSO_4 \cdot 4H_2O$  que se disuelve en 320 mL de agua destilada con una disolución de hexacianocobaltato (III) de potasio similar a la anterior. El sólido obtenido se rotuló como  $CoIIIMn$ .

### 2.1.3 Preparación de pentacianonitrosilferratos (III)

Se tomó 1.31 g (0.03M) de  $Na_2[Fe(CN)_5NO] \cdot 2H_2O$  y se disolvió en 150 mL de agua destilada. También se tomó 1.23 g (0.03M) de  $CoSO_4 \cdot 7H_2O$  que se disolvió en 150 mL de agua destilada. Con una relación estequiométrica de 1:1. La primera disolución se mezcla con agitación, a temperatura ambiente y gota a gota con la segunda. Inmediatamente aparece un precipitado el cual se agita durante 30 minutos y se deja reposar 72 horas a lo oscuro. Al terminar el reposo se lava 5 veces con agua destilada y se separa por medio de centrifugación. El sólido se coloca en un vidrio reloj y se deja secar al aire. El sólido obtenido se rotuló como  $NPCo$ .

De la misma forma se mezcla 1.15 g (0.03M) de  $NiSO_4 \cdot 6H_2O$  que se disuelve en 145 mL de agua destilada con una disolución de nitroprusiato de sodio similar a la anterior. El sólido obtenido se rotuló como  $NPNi$ .

### 2.1.4 Preparación de succinatos metálicos

Se tomó 0.118 g (0.01M) de  $C_4H_6O_4$  y se disolvió en 10 mL (0.02N) de  $NaOH$ . También se tomó 0.219 g (0.01M) de  $Zn(CH_3COO)_2 \cdot 2H_2O$  que se disolvió en 10 mL de agua desionizada. Con una relación estequiométrica 1:1. La primera disolución se mezcla a la segunda. Se disolvió con ayuda de ultrasonido durante un minuto, posteriormente se coloca en un autoclave de vidrio cerrado a  $90^\circ C$  durante 96 hrs. El precipitado obtenido se filtra y se seca al aire durante un día.

De la misma forma se mezcla 0.192 g de  $\text{NiCl}_2$  o 0.249 g de  $\text{Co}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  o 0.184 g  $\text{CdCl}_2$  que se disolvió en 10 mL de agua desionizada con una disolución de ácido succínico similar a la anterior. El sólido obtenido se rotuló como SCNi, SCCo y SCCd, respectivamente.

## **2. 2 Adquisición y procesamiento de los datos obtenidos mediante: Difracción de Rayos X (DRX) y Espectroscopia de Infrarrojo (IR)**

Los patrones de DRX de los sólidos estudiados fueron medidos en un difractómetro Bruker-D8 Advance con radiación  $\text{CuK}\alpha$  ( $\lambda=1.54183\text{\AA}$ ). Las mediciones se realizaron en el intervalo angular de 5 a  $60^\circ$  en  $2\theta$  con un paso angular de  $0.02^\circ$  y un tiempo de conteo de 3s en cada paso. La determinación de los parámetros de celda y la asignación de índices de Miller de los patrones se hicieron con los programas TREOR (Werner 1985) y DICVOL (Boultif 1991). A continuación se ajustó el perfil por el método de Le Bail (Le Bail 1988) con el fin de refinar los parámetros de celda obtenidos, este ajuste se llevó a cabo con el programa FULLPROF (Rodríguez-Carvajal 1993). El perfil se modeló con funciones pseudo-Voigt y se calculó diez veces el ancho a media altura (FWHM) alrededor de cada pico. La representación gráfica de los patrones durante el ajuste de perfil se hizo con el programa WinPLOTR (Roisnel 2000). El fondo fue interpolado gráficamente con el programa Origin.

Los espectros de IR se registraron en un espectrómetro FTIR (Equinox 55 de Bruker) en un disco de KBr. Las muestras de pentacianonitrosilferratos y las de hexacianoferratos fueron medidas en suspensión en Nujol, ya que la trituración y compresión en KBr reduce al ferricianuro a ferrocianuro (Reguera 1999; Requera 2006).

## **2. 3 Adquisición y procesamiento de los datos obtenidos mediante: Análisis Termogravimétrico (ATG)**

El perfil de pérdida de masa de las muestras estudiadas se obtuvo en el analizador termogravimétrico de alta resolución TGA 2950 de TA Instruments utilizando el software Thermal Advantage version 1.1. El TGA 2950 fue utilizado en el modo de velocidad de calentamiento dinámica. En este modo la velocidad de calentamiento se varía dinámicamente durante la rampa de calentamiento en respuesta a la derivada del cambio de masa (en la medida que la derivada se incrementa, la velocidad de calentamiento se disminuye y viceversa). La velocidad de calentamiento se restringió entre  $0.001\text{ }^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$  y  $5\text{ }^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$  con una resolución instrumental de 5. La

purga del horno se realizó con un flujo de 100 mL de N<sub>2</sub>, desde temperatura ambiente hasta 600°C.

Los termogramas fueron analizados por medio del software TA Universal Analysis, obteniendo información referente a la pérdida de peso durante el proceso isotérmico y la pérdida de peso total durante el proceso de deshidratación. Se estudió la pérdida de peso durante el proceso isotérmico, analizando y ajustando las curvas empleando el programa Origin.

## **2.4 Adquisición y procesamiento de los datos obtenidos mediante: Cromatografía Gaseosa Inversa (CGI)**

Los cromatogramas de las muestras estudiadas se obtuvieron en un cromatógrafo GC-8A de Shimadzu y detector FID. Utilizando una tarjeta de adquisición de datos National Instruments (NI USB-6210), se tomaron datos con una frecuencia de adquisición de 80 puntos por segundo. Los datos obtenidos se registraron utilizando LabView 8.2. Para los hexacianocobaltatos CoIII<sup>e</sup>M se trabajó a una temperatura de 180°C, un flujo de 26 mL·min<sup>-1</sup> y un volumen de inyección del espacio de cabeza (head space) a 17°C de 0.01 mL. Para los pentacianonitrosilferratos (III) NPNi, NPCo y todos los succinatos SC<sup>e</sup>M, a una temperatura de 120°C, 100°C y 230°C, respectivamente. El flujo del gas acarreador fue de 50 mL·min<sup>-1</sup> y el volumen de inyección del espacio de cabeza (head space) a 17°C de 0.01 mL. Se utilizaron columnas de vidrio de 72 cm de largo y 4 mm de diámetro interno. Para la inyección se utilizó una microjeringa de 10 µL. El espacio de cabeza (head space) se realizó en viales de 5 mL herméticamente sellados. Estas condiciones favorecieron a establecer un mejor pico cromatográfico de los sólidos microporosos estudiados.

### **2.4.1 Sustancias utilizadas para la caracterización de los sólidos porosos obtenidos**

n-Alcanos: n-pentano, n-hexano, n-heptano, n-octano, n-nonano y n-decano.

Alcoholes: metanol, etanol y n-propanol.

Aromáticos: benceno, tolueno y p-xileno.

## 2.4.2 Procedimiento para ajustar el perfil del cromatograma

Los coeficientes del virial y el coeficiente de difusión de la isoterma de adsorción de los compuestos orgánicos objeto de estudio, se determinaron utilizando el modelo de perfil para cromatografía no lineal, propuesto por Guichon y colaboradores., dado por la ecuación (1.16). Los parámetros  $D$  (coeficiente de difusión),  $K_1$  (primer coeficiente de partición de la ecuación del virial) y  $K_2$  (segundo coeficiente de partición de la ecuación del virial) de (1.16) fueron estimados utilizando el algoritmo de Levenberg-Marquardt, implementado en el software Microcal Origin v.6<sup>1</sup>. Los detalles de la función creada se muestran en el apéndice 1.

$$C(t) = \frac{\alpha}{\sqrt{t}} \frac{\exp\left(\frac{(t_R - t)^2}{\beta t}\right)}{\coth\left(\frac{\mu}{2}\right) + \operatorname{erf}\left[\frac{(t_R - t)}{\sqrt{\beta t}}\right]} \quad (1.16)$$

Donde  $\alpha$ ,  $\beta$ , y  $\mu$  son variables auxiliares que ayudan a establecer los datos acorde con el ajuste del pico cromatográfico.

$$\begin{aligned} \alpha &= \frac{2\sqrt{D'}}{\lambda U \sqrt{\pi}} \\ \beta^2 &= \frac{4D'}{U^2} \\ \mu &= \frac{\lambda U m}{2D' S} \\ t_R &= \frac{L}{U} \\ \lambda &= \frac{2(K_2 \bar{C}_v - K_1)}{(K_1 + V_g/V_\ell) \bar{C}_v} \\ U &= \frac{u_a}{1 + k'_0} \\ k'_0 &= \frac{K_1 V_\ell}{V_g} \end{aligned} \quad (1.17)$$

Así mismo  $K_1$  y  $K_2$  son los dos primeros coeficientes de la expansión de la isoterma,  $V_\ell$  es el área total de la superficie del adsorbente en la columna,  $V_g$  es el volumen disponible a la fase gaseosa,  $L$  es la longitud de la columna,  $S$  es el área de la sección transversal de la columna disponible para la fase gaseosa,  $u_a$  es la velocidad promedio del gas.

---

<sup>1</sup> www.microcal.com

Las cuales se generan a partir de:

$$\alpha = \frac{2mt_R}{\sqrt{\pi LS} \beta \mu}$$

$$K_1 = \varepsilon \left( \frac{t_R \mu_a}{L} - 1 \right)$$

$$K_2 = \frac{K_1}{\bar{C}_V} + \frac{\mu \beta^2 L (K_1 \varepsilon + 1)}{4mt_R \varepsilon \bar{C}_V}$$

$$D' = \frac{\beta^2 L^2}{4t_R^2}$$
(1.18)

Los parámetros como  $D'$  (coeficiente de difusión),  $K_1$  (primer coeficiente de partición de la ecuación del virial) y  $K_2$  (segundo coeficiente de partición de la ecuación del virial) fueron estimados utilizando el algoritmo de Levenberg-Marquardt implementado en el programa Origin, a partir de los parámetros (1.17) de acuerdo a las ecuaciones (1.18). Los detalles de la función utilizada se muestran en el apéndice 2. Los valores de las constantes utilizadas en el ajuste se muestran en el apéndice 3.



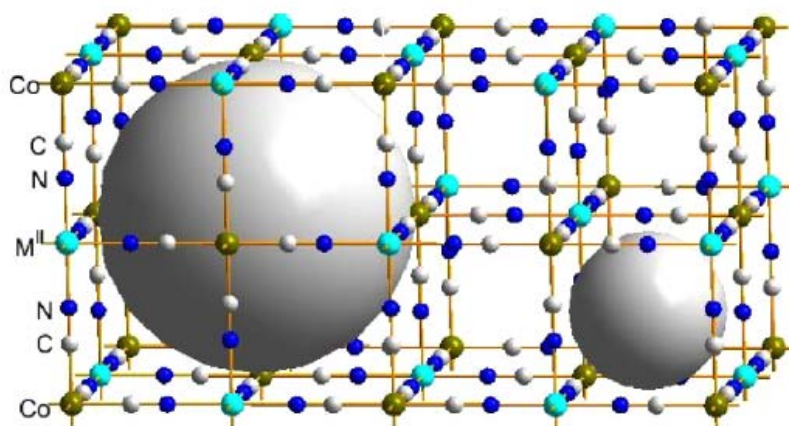
# Capítulo 3.

## Resultados y discusión

En este capítulo se detallan y discuten los resultados arrojados en la síntesis de los sólidos porosos objeto de estudio del presente trabajo de tesis, así como por la caracterización de los mismos, mediante técnicas de DRX, IR, ATG y CGI.

### 3.1 Hexacianocobaltatos (III)

Los hexacianocobaltatos (III) son sólidos moleculares obtenidos a partir del ensamblaje del bloque molecular  $[\text{Co}(\text{CN})_6]^{3-}$  y de cationes divalentes de los metales de primera transición como: Mn y Co. Sus estructuras se basan en un arreglo tridimensional de cadenas  ${}^i\text{M}-\text{C}\equiv\text{N}-{}^e\text{M}$ , donde  ${}^i\text{M}$  es el metal interno (metal del bloque molecular) y  ${}^e\text{M}$  es el metal externo (metal de la serie de transición) (Fig. 5).



**Figura 1.** Los poros más grandes son creados por vacancias del bloque molecular  $[\text{M}(\text{CN})_6]^{3-}$  y se mantienen comunicados por los intersticios (ventanas).

La síntesis realizada consistió en hacer reaccionar el  $\text{K}_3[\text{Co}(\text{CN})_6]$  con  $\text{MnSO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  y con  $\text{CoSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  a temperatura ambiente. Obteniéndose sólidos porosos de color blanco y rosa respectivamente, con un rendimiento de un 93%. Resultando insolubles en agua y en disolventes orgánicos tales como benceno, acetona y etanol.

La figura 6 muestra el espectro IR del CoIIIMn que es similar al obtenido para el CoIIICo, en este ultimo existe un corrimiento de las bandas principales debido a la metal ocupado (Tabla 1). Este espectro muestra tres bandas de absorción correspondientes a las vibraciones  $\nu(\text{CN})$ ,  $\delta(\text{CoCN})$  y  $\nu(\text{CoC})$ , estas ultimas dos son de frecuencia baja, la frecuencia  $\delta(\text{CoCN})$  esta alrededor de los  $450 \text{ cm}^{-1}$  pero la frecuencia  $\nu(\text{CoC})$  cae por debajo de los  $400 \text{ cm}^{-1}$  por lo cual no se observa en los espectros IR obtenidos. También se observan las bandas correspondientes a las vibraciones de las moléculas de agua adsorbidas,  $\nu(\text{OH})$ , esta última refleja que se da la coordinación del metal con el agua y  $\delta(\text{HOH})$ . Este espectro corrobora lo reportado por otros autores para esta estructura (Requera 2006).

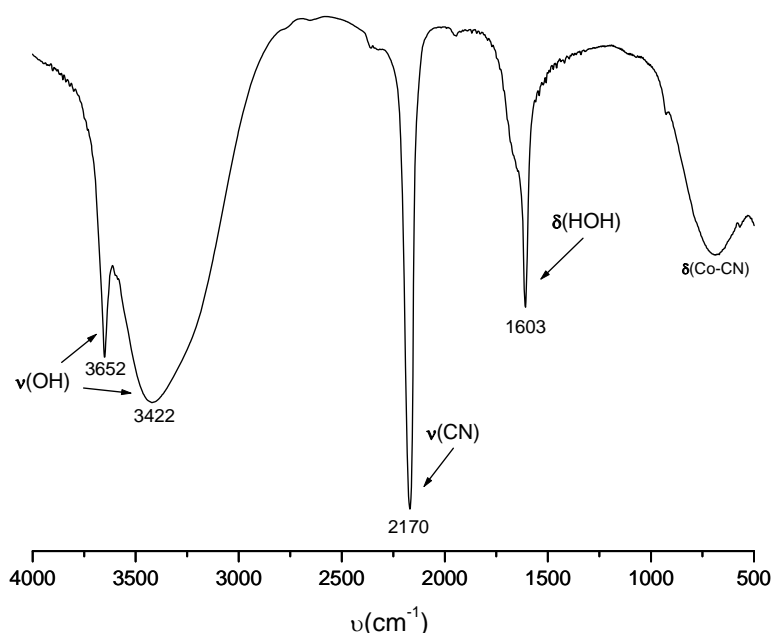


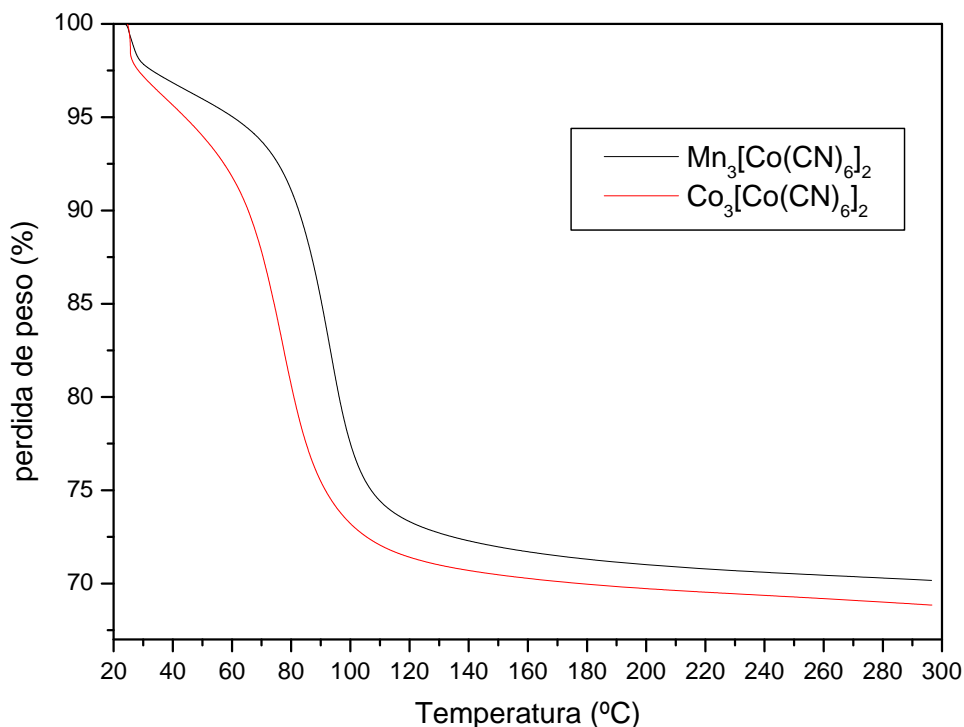
Figura 2. IR del hexacianocobaltato (III) de manganeso (II).

Tabla 1. Frecuencias principales en  $\text{cm}^{-1}$  de los Hexacianocobaltatos (III) estudiados.

Compuesto	$\nu(\text{OH})$	$\nu(\text{CN})$	$\delta(\text{HOH})$	$\delta(\text{CoCN})$
$\text{Mn}_3[\text{CoCN}_6]_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$	3652; 3422	2170	1603	684
$\text{Co}_3[\text{CoCN}_6]_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$	3645; 3413	2173	1608	689

Los poros de los hexacianocobaltatos (III) están llenos de moléculas de agua. Esto se debe a que la superficie de sus poros es polar. Las moléculas de agua ocupan los espacios libres del enrejado poroso. Para conocer el número de moléculas de agua presentes en el material y la temperatura de deshidratación para cada sólido microporoso se usa el análisis termogravimétrico. El proceso de deshidratación se debe tomar en cuenta para determinar la temperatura a la cual las moléculas de agua son evacuadas completamente del poro, lo cual establecerá si el material microporoso puede utilizarse como adsorbente o tamiz de algunos compuestos orgánicos volátiles.

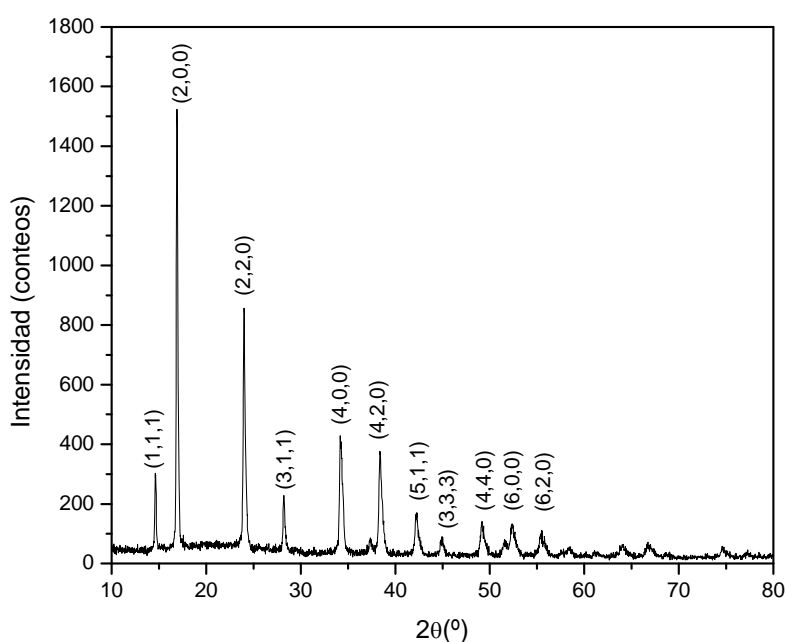
El análisis termogravimétrico indicó el proceso de deshidratación y descomposición de los sólidos porosos obtenidos. El proceso de deshidratación de los  $\text{CoIIIMn}$  y del  $\text{CoIIICo}$  ocurre a los  $90\text{ }^\circ\text{C}$  y  $80\text{ }^\circ\text{C}$ , respectivamente. La pérdida de peso del  $\text{CoIIIMn}$  representa trece moléculas de agua y  $\text{CoIIICo}$  representa catorce moléculas de agua por fórmula unitaria. La figura 7 muestra las curvas termogravimétricas de los mismos.



**Figura 3. Curvas termogravimétricas de los hexacianocobaltatos (III) de manganeso(II) y cobalto (II).**

De acuerdo a la literatura este único paso de deshidratación corresponde a la desolvatación de las aguas zeolíticas, enlazadas por puentes de hidrógeno a las aguas coordinadas y a las aguas de coordinación, enlazadas directamente a los metales externos. Estos materiales son estables hasta una temperatura alrededor de los  $350\text{ }^\circ\text{C}$ , donde ocurre la descomposición de los mismos.

La difracción de rayos X constituye la vía habitual de acceso a la estructura molecular y simetría reticular de los sólidos cristalinos. Basándose en la interacción de un haz de radiación incidente (los rayos X) con la materia. Dicha radiación penetra en la muestra y en aquellas que poseen carácter cristalino, se difracta dependiendo del recorrido del haz de rayos X en el cristal. Generando un patrón de difracción típico de cada sustancia cristalina. El patrón de polvos del hexacianocobaltato (III) de cobalto (II) se muestra en la figura 8.



**Figura 4. Patrón de polvo del hexacianocobaltato (III) de cobalto (II).**

La figura 8 muestra el espectro de difracción de rayos X del hexacianocobaltato (III) de cobalto (II) el cual es similar para el de manganeso (II), este último presenta un corrimiento de picos alrededor de  $0.2^\circ$  con respecto a  $2\theta$ . Se observa que las señales están muy bien definidas y que el material obtenido tiene buena cristalinidad. Los sólidos obtenidos presentan una estructura cúbica (ccc) perteneciente al grupo espacial  $Fm\bar{3}m$ . El bloque unitario,  $[\text{Co}(\text{CN})_6]^{3-}$  es un bloque rígido debido a que los metales se mantienen enlazados a través de un fuerte ligando, el grupo ciano  $\text{CN}^-$  (Fig. 5). En la tabla 2 se muestran los datos cristalográficos de los sólidos obtenidos y de los sólidos reportados, (Roque 2007). La determinación de los parámetros de celda y la asignación de índices de Miller de los patrones se hicieron con los programas TREOR y DICVOL

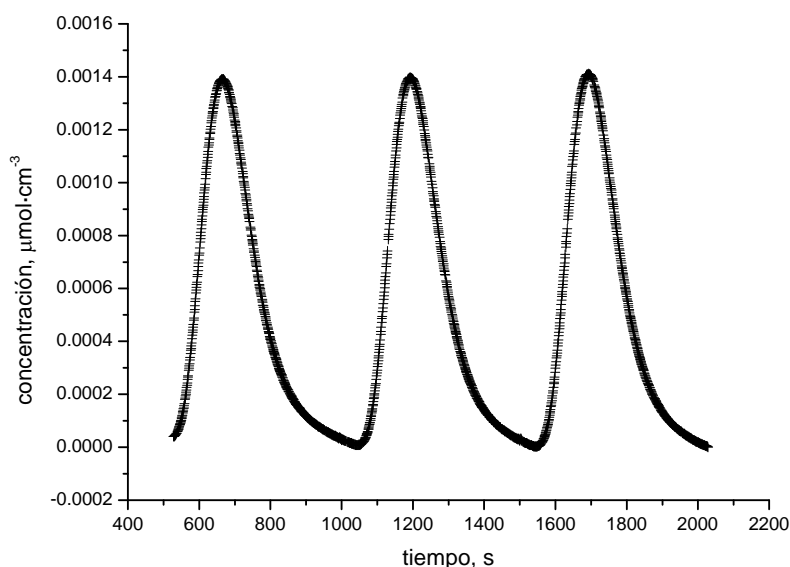
**Tabla 2. Datos cristalográficos de los Hexacianocobaltatos (III).**

	Obtenida	Reportada (Roque 2007)	Obtenida	Reportada (Roque 2007)
Fórmula empírica	$\text{Mn}_3[\text{CoCN}_6]_2 \cdot 13\text{H}_2\text{O}$		$\text{Co}_3[\text{CoCN}_6]_2 \cdot 14\text{H}_2\text{O}$	
Sistema cristalino	Cúbico	Cúbico	Cúbico	Cúbico
Grupo espacial	Fm3m	Fm3m	Fm3m	Fm3m
a=b=c (Å)	10.4210 (3)	10.4211 (1)	10.2210 (4)	10.2210 (1)
$\alpha=\beta=\gamma$ (°)	90	90	90	90
Volumen (Å <sup>3</sup> )	1131.7 (3)	1131.7 (5)	1067.5 (2)	1067.5 (3)

Todo lo anterior confirma que estamos en presencia de estructuras ya reportadas en literatura.

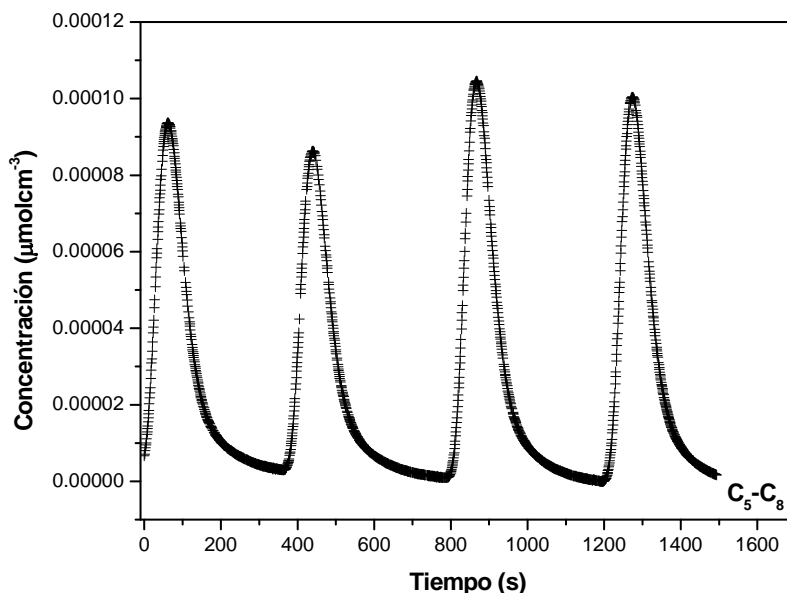
### 3.1.1 Análisis por Cromatografía Gaseosa Inversa del hexacianocobaltato (III) de manganeso (II).

A partir del análisis de cromatografía gaseosa inversa se determinaron los coeficientes de difusión, las constantes de partición que dan pie a la obtención de isothermas de adsorción de los compuestos orgánicos volátiles tales como: alcoholes, aromáticos, y n-alcenos. El tiempo de retención de los COVs se establece por medio de los datos directos generados por el cromatografo, la figura 9 muestra un ejemplo claro de la reproducibilidad de las bandas de elusión.



**Figura 5. Reproducibilidad del método de inyección.**

Se observa que durante las pruebas realizadas en cromatografía gaseosa inversa de las bandas de elusión se obtiene una reproducibilidad alrededor de un 98%, observando un perfil asimétrico en todos los casos, señalando que se está trabajando fuera de la zona de Henry. Donde tanto el máximo del pico y el ancho de la banda se obtienen en valores similares alrededor de un 95%, con un error aproximado del 3%, lo cual dentro de la cromatografía son valores que se encuentran dentro de los rangos aceptables.



**Figura 6. Cromatograma esquemático de la separación de n-pentano a n-octano en CoIIIMn.**

Este análisis es totalmente novedoso para este tipo de estructuras. Esta técnica caracteriza al sólido poroso a través de su eficiencia o resolución para separar dos compuestos conocidos y así establecer si dicho material puede ser empleado como adsorbente y tamiz. El cromatograma de la figura 10 muestra la separación de n-alcános de n-pentano a n-octano, el cual es una representación esquemática de la separación de los picos cromatográficos obtenidos para las mezclas binarias respectivas. Para establecer si existe una buena resolución esta debe presentar valores de 0.5 a 1 (de acuerdo a la teoría cromatográfica propuesta por Guiochon) y para afirmar que existe una separación total de estos compuestos el poder separador debe ser mayor a 1 valor establecido por la teoría cromatográfica, los valores de estos dos conceptos se calculan de acuerdo a las ecuaciones (1.7) y (1.8). La tabla 3 muestra las resoluciones calculadas de las mezclas binarias de aromáticos, alcoholes y n-alcános.

**Tabla 3. Resoluciones de las mezclas binarias sobre el CoIIIMn.**

Mezcla binaria del adsorbato	Adsorbente	$t_{R1}$ (s)	$t_{R2}$ (s)	$w_1$ (s)	$w_2$ (s)	Resolución	Poder separador
Benceno-Tolueno	CoIIIMn	76	127	9	24	3.09	2.09
Tolueno-Xileno		128	198	22	28	2.08	1.08
Metanol-Etanol		23	34	6	10	1.37	0.37
Etanol-Propanol		33	41	8	4	1.33	0.33
Pentano-Hexano		142	517	138	142	2.67	1.67
Hexano-Heptano		515	982	141	159	3.11	2.11
Heptano-Octano		982	1328	144	136	2.47	1.47
Octano-Nonano		1471	1683	134	145	1.51	0.51
Nonano-Decano		1632	1896	142	157	1.76	0.76
Metano		7					

Nota:  $t_{R1}$ ,  $t_{R2}$  tiempos de retención del compuesto 1 y 2 respectivamente.  $w_1$  y  $w_2$  es el semiancho del pico cromatográfico del compuesto 1 y 2 respectivamente.

La resolución obtenida en el CoIIIMn muestra que para el caso de aromáticos y las n-alcanos se logra una muy buena separación de los compuestos dando pie a que podamos concluir que este sólido poroso puede emplearse como adsorbente o tamiz de este tipo de COVs.

### 3.1.2 Análisis por Cromatografía Gaseosa Inversa del hexacianocobaltato (III) de cobalto (II).

Igual que en el epígrafe anterior la técnica se emplea para evaluar al sólido poroso y determinar si puede emplearse como adsorbente y tamiz. Los datos obtenidos (Tabla 4) para el CoIIICo son muy similares a los del CoIIIMn, dado que ambos presentan el mismo bloque molecular.

**Tabla 4. Resoluciones de las mezclas binarias sobre el CoIIICo.**

Mezcla binaria del adsorbato	Adsorbente	$t_{R1}$ (s)	$t_{R2}$ (s)	$w_1$ (s)	$w_2$ (s)	Resolución	Poder separador
Benceno-Tolueno	CoIIICo	88	146	12	28	2.90	1.90
Tolueno-Xileno		145	244	25	32	3.47	2.47
Metanol-Etanol		18	30	5	9	1.71	0.71
Etanol-Propanol		31	37	3	7	1.20	0.20
Pentano-Hexano		160	673	164	163	3.14	2.14
Hexano-Heptano		672	1196	163	165	3.21	2.21
Heptano-Octano		1196	1697	165	158	3.10	2.10
Octano-Nonano		1723	1965	167	163	1.46	0.46
Nonano-Decano		1966	2132	148	153	1.10	0.10
Metano		9					

Al generarse valores arriba de 1.5 se establece un buen análisis cuantitativo, concluyendo que la eficiencia de la columna es alta y que el material estudiado puede emplearse como adsorbente y tamiz, en compuestos tales como los aromáticos y algunas n-alcanos. Para los casos donde la resolución decrementa sus valores es por que existe una interferencia fuerte entre los dos picos.

Al establecerse la resolución y poder separador del CoIIIMn y CoIIICo se determinaron coeficientes de partición, el coeficiente de difusión e isothermas de adsorción de acuerdo al modelo propuesto por Guiochon (Ec. 1.16). Estos resultados se muestran en la tabla 11.

### 3. 2 Pentacianonitrosilferratos (III)

Los Pentacianonitrosilferratos (III) son sólidos moleculares obtenidos a partir del ensamblaje del bloque molecular  $[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}]_2$  y de cationes divalentes de los metales de primera transición como: Co y Ni. Sus estructuras se soportan en los puentes que forman los grupos ciano CN entre dos metales de transición pero en este caso el metal interno se encuentra enlazado octaédricamente a cinco grupos ciano CN y un grupo nitrosil NO formando los aniones  $[\text{M}(\text{CN})_5\text{NO}]$ . En la estructura cristalina los grupos NO se quedan sin enlazar por el oxígeno. Ello conduce a la formación de enrejados con sistemas de canales apropiados para la separación de moléculas pequeñas (Boxhoorn 1985; Kuyper 1987). Los metales externos completan su esfera de coordinación con moléculas de agua. El número de ellas depende de la estructura cristalina y puede variar entre 1 y 3 (Gómez González 2002). Además de los poros que se pueden formar debido a la presencia de los grupos nitrosil NO, algunos pentacianonitrosilferratos (III) adoptan estructuras cristalinas con poros mayores interconectados, los cuales se producen, a consecuencia de vacancias estructurales de los aniones  $[\text{M}(\text{CN})_5\text{NO}]$ , o del metal externo (Fig. 11) (Mullica 1991; Gómez González 2002).

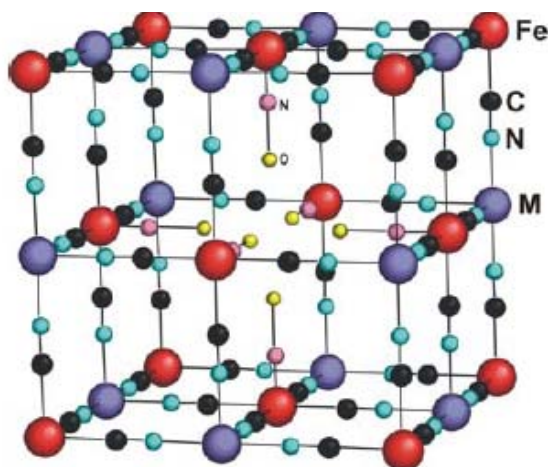
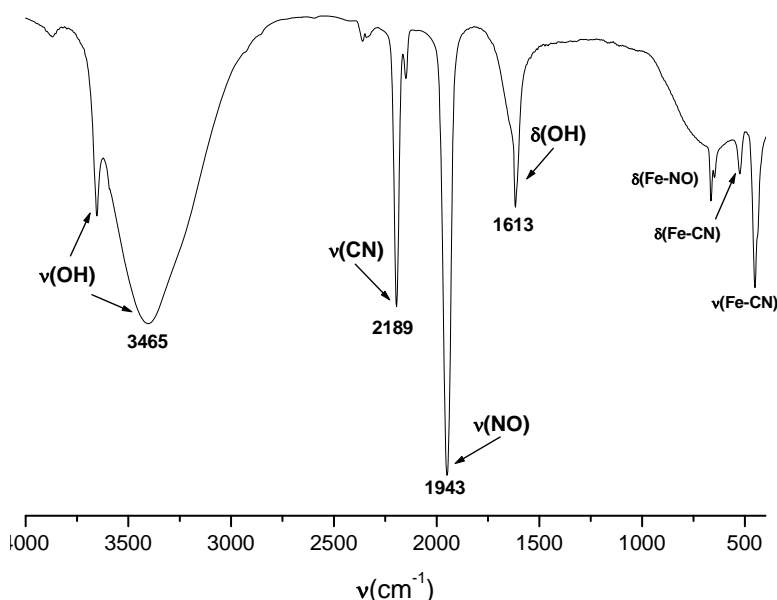


Figura 7. Estructura de las cavidades formadas por la ausencia del metal externo.



La síntesis consistió en hacer reaccionar al  $\text{Na}_2[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  con  $\text{CoSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  y con  $\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  a temperatura ambiente. Obteniéndose sólidos porosos de color rosa pastel y verde pistache, respectivamente. Con un rendimiento del 96%. Resultando insolubles en agua y en disolventes orgánicos tales como benceno, acetona y etanol.

En los espectros IR de los pentacianonitrosilferratos (III), aparecen bandas de absorción IR bien definidas, debido a los movimientos de vibración de  $\nu(\text{CN})$  y  $\nu(\text{NO})$  (Fig. 12). En el caso de las estructuras obtenidas la banda  $\nu(\text{CN})$  se encuentra alrededor de  $2180\text{-}2200\text{ cm}^{-1}$  (Tabla 5). La posición de esta banda es característica de estas estructuras. La banda de absorción  $\nu(\text{CN})$  sirve para analizar la forma en la que el metal se une al N del ligando ciano CN. Los pentacianonitrosilferratos cúbicos tienen vibraciones  $\nu(\text{OH})$  típicas de agua zeolítica. La presencia de vacancias del anión nitroprusiato permite que el agua no coordinada se encuentre llenando dichas vacancias (Fig. 11).

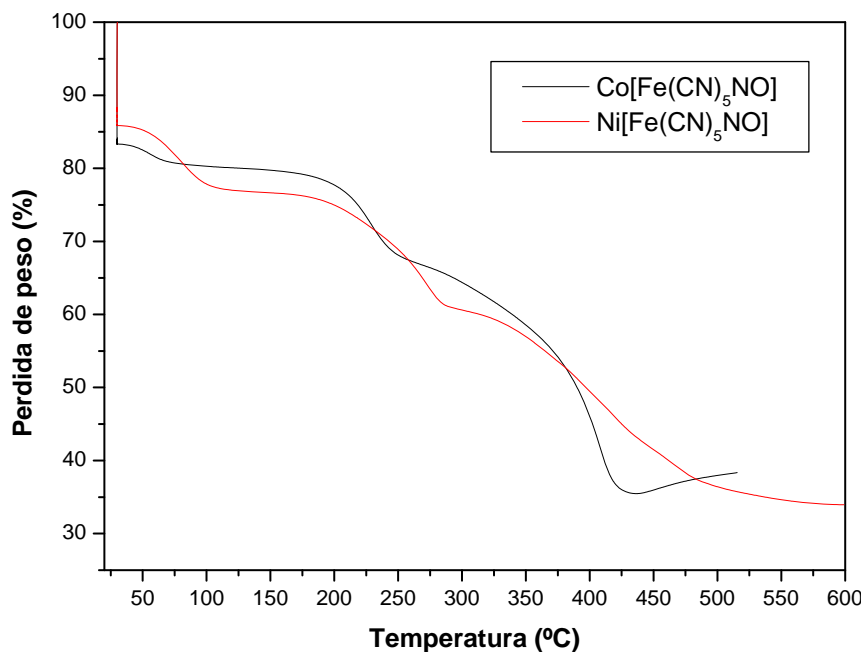


**Figura 8. Espectro de infrarrojo del Pentacianonitrosilferrato (III) de cobalto (II).**

**Tabla 5. Frecuencias principales en  $\text{cm}^{-1}$  de los Pentacianonitrosilferratos (III) estudiados.**

Compuesto	$\nu(\text{OH})$	$\nu(\text{CN})$	$\nu(\text{NO})$	$\delta(\text{OH})$	$\delta(\text{FeNO})$	$\delta(\text{FeCN})$	$\delta(\text{FeCN})$
$\text{Co}[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}] \cdot n\text{H}_2\text{O}$	3651; 3465	2189	1943	1613	663	518	485
$\text{Ni}[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}] \cdot n\text{H}_2\text{O}$	3651; 3396	2193	1944	1616	662	520	495

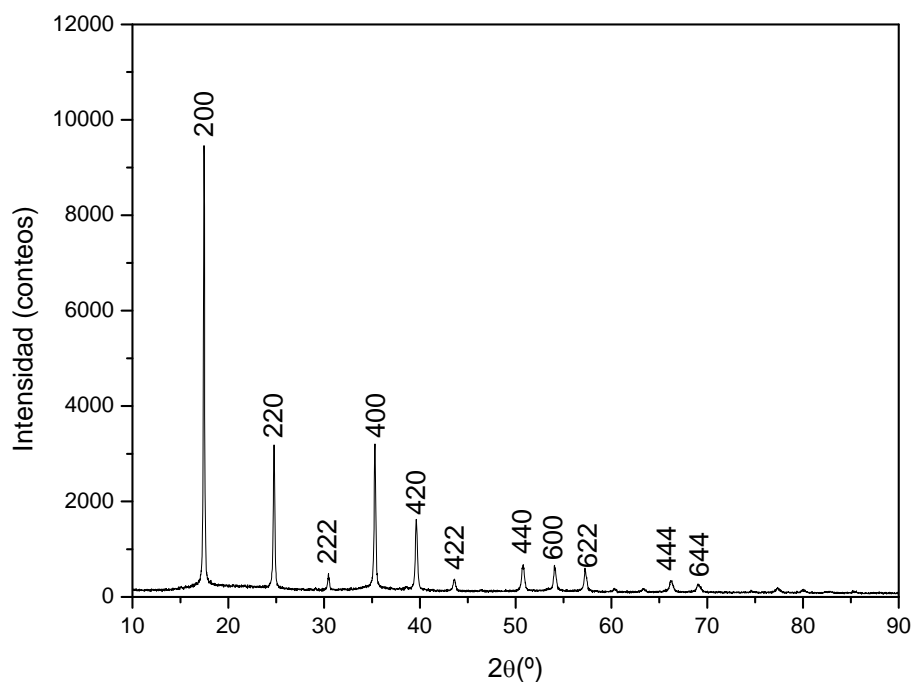
La figura 13 muestra las curvas termogravimétricas de los nitroprusiatos obtenidos. Estas estructuras tienen los poros y canales de su enrejado llenos de moléculas de agua. El proceso de deshidratación de los NPCo y del NPNi ocurre a los 70 °C y 100 °C, respectivamente. La pérdida de peso del NPCo y del NPNi representa cinco moléculas de agua por fórmula unitaria.



**Figura 9. Curvas termogravimétricas de los pentacianocitrosilferratos (III) de cobalto (II) y níquel (II).**

De acuerdo a la literatura las tres etapas obtenidas por el análisis termogravimétrico corresponden en primer lugar a la desolvatación de las aguas zeolíticas, enlazadas por puentes de hidrógeno a las aguas coordinadas, en segundo lugar se presenta la pérdida del grupo nitrosil NO y finalmente se presenta la pérdida del grupo ciano CN. Dando como resultado que estos materiales sean estables hasta una temperatura alrededor de los 140-150°C, posterior a esta temperatura ocurre la descomposición de los mismos.

La figura 14 muestra el espectro de difracción de rayos X del pentacianitrosilferrato (III) de cobalto (II) y de níquel (II) obtenidos. En este se observa que las señales están muy bien definidas y que el material obtenido tiene buena cristalinidad.



**Figura 10. Patrón de polvo del pentacianonitrosilferrato (III) de cobalto (II).**

La determinación de los parámetros de celda y la asignación de índices de Miller de los patrones se hicieron con los programas TREOR y DICVOL. Los sólidos moleculares obtenidos presentan una estructura cúbica fcc, del grupo espacial Fm3m con parámetros de celda muy similares entre ellos. Los resultados de los cálculos realizados (Tabla 6) no presentan diferencia significativa con los reportados para una estructura pentahidratada  $M[Fe(CN)_5NO] \cdot 5H_2O$  ( $M = Co, Ni$ ).

**Tabla 6. Datos cristalográficos de los Pentacianonitrosilferratos (III).**

	Obtenida	Reportada (Reguera 2006)	Obtenida	Reportada (Reguera 2006)
Fórmula empírica	<b><math>Co[Fe(CN)_5NO] \cdot 5H_2O</math></b>		<b><math>Ni[Fe(CN)_5NO] \cdot 5H_2O</math></b>	
Sistema cristalino	Cúbico	Cúbico	Cúbico	Cúbico
Grupo espacial	Fm3m	Fm3m	Fm3m	Fm3m
a=b=c (Å)	10.2470 (3)	10.2470 (1)	10.1610 (4)	10.1610 (1)
$\alpha=\beta=\gamma$ (°)	90	90	90	90
Volumen (Å <sup>3</sup> )	1075.09 (1)	1075.1 (3)	1049.09 (2)	1049.1 (3)

Todo lo anterior confirma que estamos en presencia de estructuras ya reportadas en literatura.

### 3.2.1 Análisis por Cromatografía Gaseosa Inversa del pentacianonitrosilferrato (III) de cobalto (II).

Este análisis es totalmente novedoso para este tipo de estructuras. Esta técnica caracteriza al sólido poroso a través de su eficiencia o resolución para separar dos compuestos conocidos y así establecer si dicho material puede ser empleado como adsorbente y tamiz. En la figura 10 se muestra los cromatogramas obtenidos de una mezcla de n-alcános. En los mismos se observa una buena resolución de todos los compuestos. Para establecer si existe una buena resolución esta debe presentar valores de 0.5 a 1 y para afirmar que existe una separación total de estos compuestos el poder separador debe ser mayor a 1. El análisis cuantitativo se realiza a partir de las ecuaciones (1.7 y 1.8 del capítulo 1). La tabla 7 muestra los resultados obtenidos de las resoluciones para el caso de NPCo.

Tabla 7. Resoluciones obtenidas para NPCo.

Mezcla binaria del adsorbato	Adsorbente	$t_{R1}$ (s)	$t_{R2}$ (s)	$w_1$ (s)	$w_2$ (s)	Resolución	Poder separador
Benceno-Tolueno		---	---	---	---	---	---
Tolueno-Xileno		---	---	---	---	---	---
Metanol-Etanol		---	---	---	---	---	---
Etanol-Propanol		---	---	---	---	---	---
Pentano-Hexano	<b>NPCo</b>	29	60	4	12	3.87	2.87
Hexano-Heptano		60	74	9	15	1.16	0.16
Heptano-Octano		72	85	12	8	1.30	0.30
Octano-Nonano		84	98	9	14	1.21	0.21
Nonano-Decano		99	116	11	19	1.13	0.13
Metano		---	---	---	---	---	---

El análisis correspondiente a la separación y eficiencia de la columna para el caso del NPCo mostró que para el caso de las mezclas binarias de aromáticos y de alcoholes no presenta retención alguna. Sin embargo para n-alcános se obtiene una resolución adecuada y un poder separador no adecuado por lo que el sólido poroso obtenido no es adecuado para el tamizaje de n-alcános. Esto deberá estudiarse posteriormente en condiciones cromatográficas diferentes.

### 3.2.2 Análisis por Cromatografía Gaseosa Inversa del pentacianonitrosilferrato (III) de níquel (II).

De igual forma que en el epígrafe anterior, el análisis realizado por CGI para el NPNi servirá para determinar si es capaz de actuar como adsorbente y tamiz para compuestos volátiles orgánicos, los datos obtenidos se muestran en la tabla 8.

Tabla 8. Resoluciones obtenidas para NPNi.

Mezcla binaria	Adsorbente	$t_{R1}$ (s)	$t_{R2}$ (s)	$w_1$ (s)	$w_2$ (s)	Resolución	Poder separador
Pentano-Hexano	NPNi	349	1688	323	619	2.84	1.84
Hexano-Heptano		1687	2325	627	761	0.92	--

El análisis correspondiente a la separación y eficiencia de la columna para el caso del NPNi mostró que para el caso de las mezclas binarias de aromáticos y de alcoholes así como de algunos n-alcanos no presentan retención alguna para estas condiciones cromatográficas. Tanto la resolución como el poder separador del sólido poroso obtenido nos indican que no es adecuado para el tamizaje. Esto deberá estudiarse posteriormente en condiciones cromatográficas diferentes.

Al establecerse la resolución y poder separador del NPCo y NPNi se determinaron coeficientes de partición, el coeficiente de difusión e isothermas de adsorción de acuerdo al modelo propuesto por Guiochon y col (ver 1.7.3). Estos resultados se muestran en la tabla 11.

## 3.3 Succinatos Metálicos

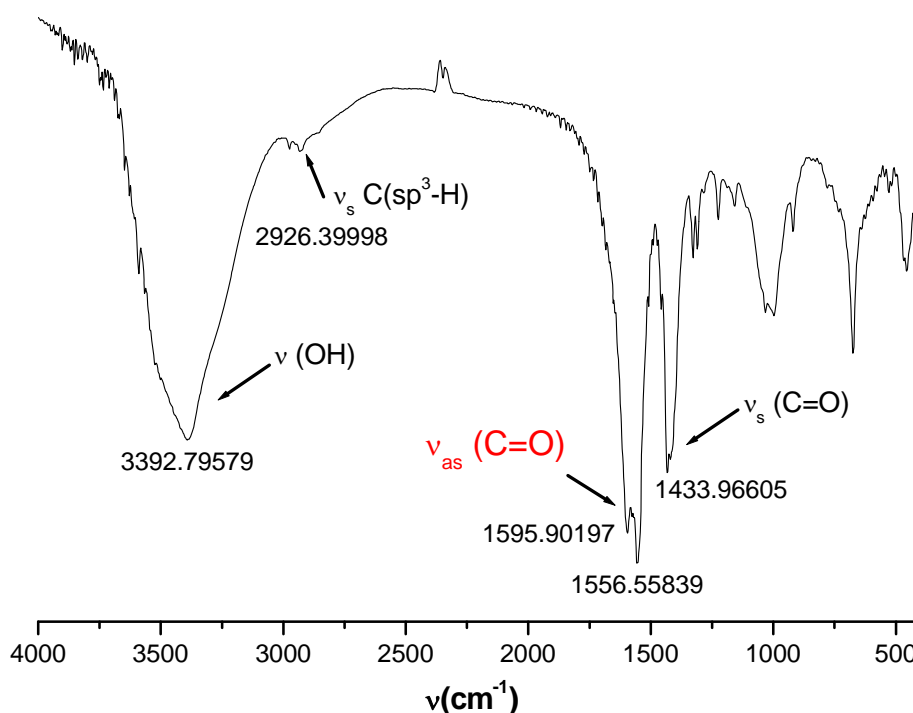
Se diseñó una nueva ruta de síntesis para los succinatos metálicos  $\text{Co}(\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_4)$ ,  $\text{Zn}(\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_4)$ ,  $\text{Cd}(\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_4)\cdot\text{H}_2\text{O}$ , usando únicamente agua como disolvente en condiciones hidrotérmicas a diferencia de otros autores que utilizan otros disolventes que pudieran actuar también como plantilla, así como otras temperaturas.

La síntesis consistió en hacer reaccionar al ácido succínico ( $\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_4$ ) con  $\text{Co}(\text{CH}_3\text{COO})_2\cdot 4\text{H}_2\text{O}$ , con  $\text{NiCl}_2$ , con  $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2\cdot 2\text{H}_2\text{O}$  y con  $\text{CdCl}_2$  en condiciones hidrotermales a  $90^\circ\text{C}$ . Obteniéndose sólidos de diferentes colores. Los colores característicos de los succinatos metálicos de la primera serie de transición se deben a la absorción de luz visible, que provoca una transición de los electrones de uno a otro orbital d. Si son absorbidas determinadas longitudes de onda de la luz blanca, entonces las longitudes no absorbidas constituyen el color complementario. En la tabla 9 se muestran los colores de los succinatos metálicos obtenidos. El rendimiento de la síntesis empleada es de un 92%. Resultando insolubles en agua y en disolventes orgánicos tales como benceno, acetona y etanol.

**Tabla 9. Colores de los succinatos metálicos.**

Sal empleada	Succinato	Color
$\text{Co}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	Cobalto	Rosa
$\text{NiCl}_2$	Níquel	Verde
$\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	Zinc	Blanco
$\text{CdCl}_2$	Cadmio	Blanco

Los espectros IR obtenidos de los succinatos metálicos resultaron ser semejantes, por ello solo se muestra un solo espectro (Fig. 15).



**Figura 11. Espectro de infrarrojo del succinato de cobalto.**

La figura 15 muestra el espectro de infrarrojo característico de los succinatos metálicos, en el cual aparece un grupo de señales anchas e intensas centradas alrededor de los  $3392 \text{ cm}^{-1}$  características de  $\nu(\text{OH})$  del agua, de igual forma aparece una pequeña banda en  $2926 \text{ cm}^{-1}$  típica de la coordinación del Carbono  $\text{sp}^3\text{-H}$ . La ausencia de una banda cercana a los  $1700 \text{ cm}^{-1}$  indica que la coordinación con el metal ha ocurrido. Aparece una doble banda en  $1595$  y  $1556 \text{ cm}^{-1}$  de las  $\nu_{\text{as}}(\text{C}=\text{O})$  coordinado, indicando un doble modo de coordinación; además aparece una banda en  $1433 \text{ cm}^{-1}$  de la  $\nu_{\text{s}}(\text{C}=\text{O})$  coordinado. De esta forma la separación  $\Delta$  entre la  $\nu_{\text{as}}(\text{C}=\text{O})$  y la  $\nu_{\text{s}}(\text{C}=\text{O})$  es de  $162$  y de  $123$  respectivamente.

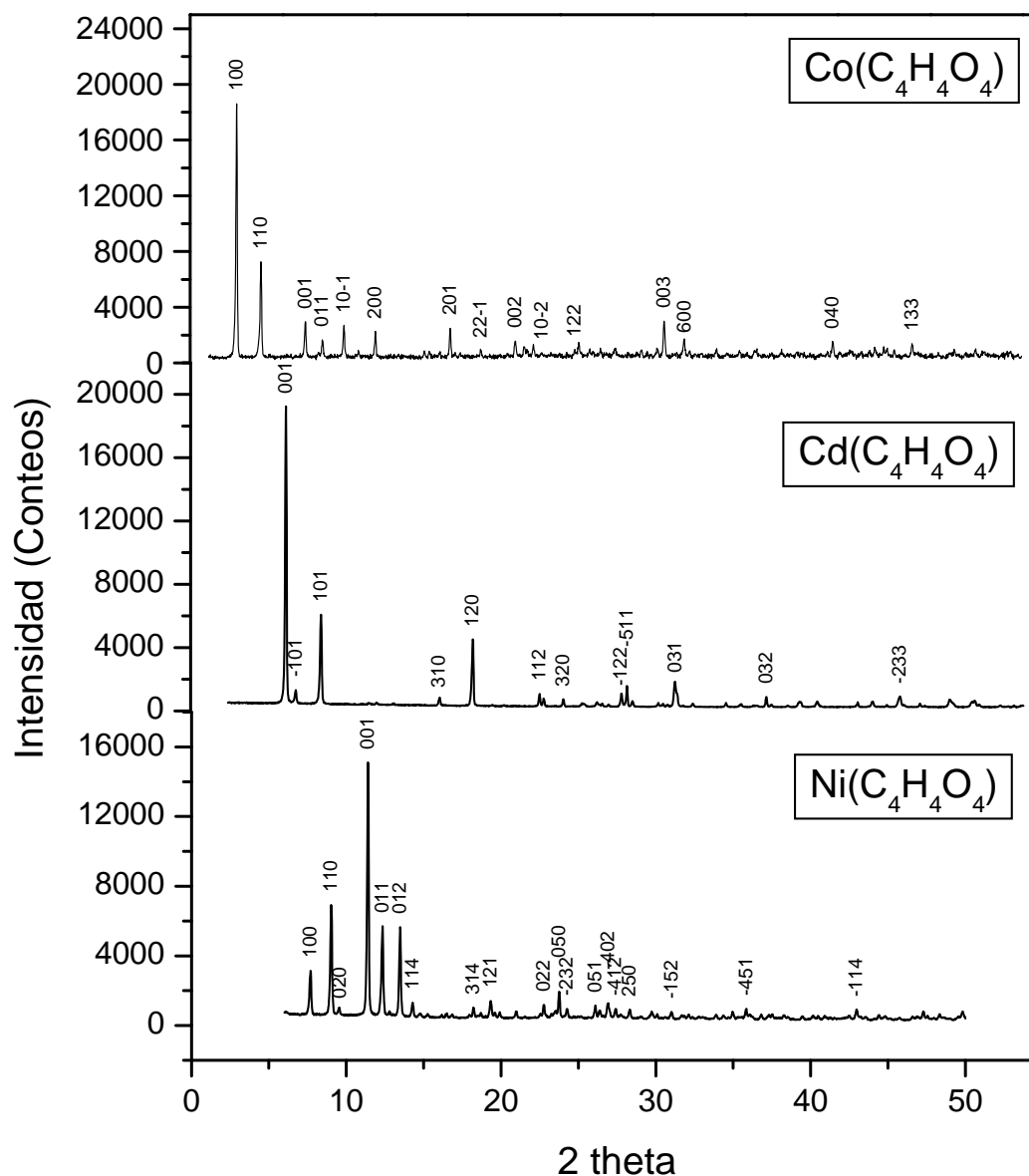


Figura 12. Patrones de polvos de los succinatos metálicos.

El análisis por difracción de rayos X de polvos (Fig. 16) reflejó cambios en los parámetros cristalográficos de los compuestos obtenidos con respecto a los reportados. En general se obtienen celdas pertenecientes al mismo sistema cristalino pero con volúmenes diferentes a los reportados anteriormente.

La determinación de los parámetros de celda y la asignación de índices de Miller de los patrones se hicieron con los programas TREOR y DICVOL. Los resultados de los cálculos realizados se muestran en la tabla 10 y se comparan con los succinatos ya reportados obtenidos en diferentes condiciones.

Las estructuras obtenidas del succinato de cobalto, de níquel y de cadmio son diferentes a las reportadas por lo que estamos en presencia de estructuras nuevas no reportadas en literatura. El succinato de zinc presenta los mismos parámetros de celda que los reportados en literatura, por lo que se obtuvo el mismo material reportado bajo otra vía de síntesis.

**Tabla 10. Datos cristalográficos de los Succinatos metálicos.**

	Obtenida	Reportada (Forster 2005)	Obtenida	Reportada (Lightfoot 2003)
Fórmula empírica	<b>Co(C<sub>4</sub>H<sub>4</sub>O<sub>4</sub>)·2H<sub>2</sub>O</b>		<b>Zn(C<sub>4</sub>H<sub>4</sub>O<sub>4</sub>)·7H<sub>2</sub>O</b>	
Sistema cristalino	Monoclínico	Monoclínico	Monoclínico	Monoclínico
Grupo espacial	P2/M	P2 <sub>1</sub> /c	C2	C2
a (Å)	11.8241 (7)	7.888(2)	7.5766 (2)	7.585(3)
b (Å)	19.092 (2)	19.082(6)	5.9780 (2)	5.984(1)
c (Å)	7.8981 (6)	23.630(7)	6.2616 (1)	6.253(2)
α (°)	90	90	90	90
β (°)	91.763 (5)	91.700 (5)	108.447 (2)	90
γ (°)	90	90	90	108.51 (3)
Volumen (Å <sup>3</sup> )	1782 (2)	3555(2)	269 (5)	269.1 (2)

**Tabla 10. Continuación.**

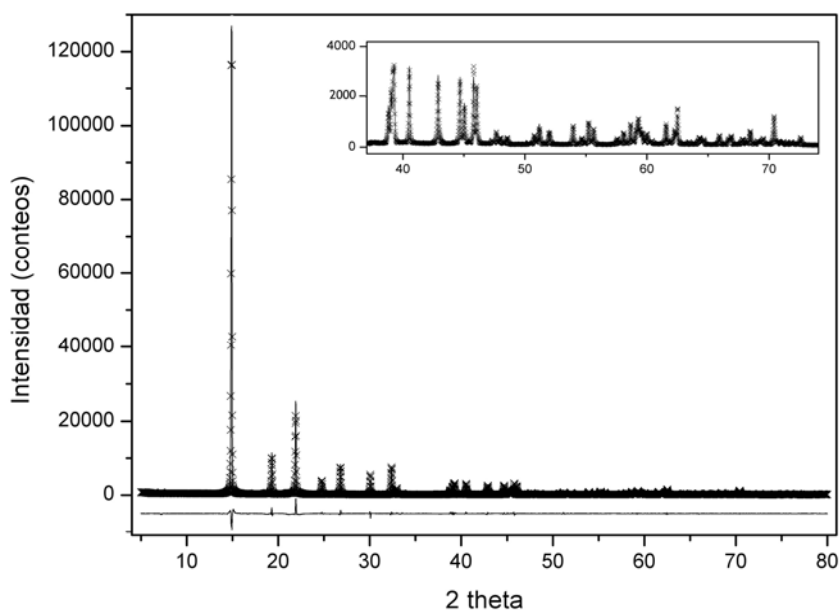
	Obtenida	Reportada (Cheethman 2002)	Obtenida	Reportada (Vaidhyanathan 2002)
Fórmula empírica	<b>Ni(C<sub>4</sub>H<sub>4</sub>O<sub>4</sub>)·H<sub>2</sub>O</b>		<b>Cd(C<sub>4</sub>H<sub>4</sub>O<sub>4</sub>)·2H<sub>2</sub>O</b>	
Sistema cristalino	Monoclínico	Romboédrico	Monoclínico	Ortorrómbico
Grupo espacial	P 2/M	R-3c	P 2/M	Fddd
a (Å)	13.626 (2)	21.040(1)	17.143 (2)	7.4194(6)
b (Å)	18.777 (2)	21.040(1)	9.084 (1)	17.963(2)
c (Å)	9.1921 (9)	45.860(4)	8.813 (1)	24.574(2)
α (°)	90	90	90	90
β (°)	121.878 (7)	90	98.063 (7)	90
γ (°)	90	90	90	90
Volumen (Å <sup>3</sup> )	1997 (3)	1758.1(2)	1501.99(4)	3275.1(5)



En la síntesis reportada del compuesto de Cd se utilizan moléculas orgánicas de dimensiones mayores que las del agua (guanadina protonada) (Vaidhyathan 2002), las cuales pudieran estar sirviendo de plantilla para obtener enrejados más porosos y de celdas mayores que cuando se utiliza agua. En el caso de los compuestos de Co, Ni y Zn la síntesis reportada se realizó con otros disolventes y a temperaturas superiores a las empleadas en este trabajo (Cheethman 2002; Lightfoot 2003; Forster 2005 ).

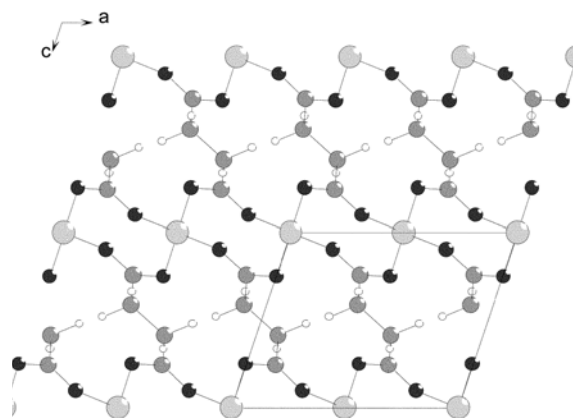
Dado que los parámetros de la celda para el succinato de zinc reportado y el obtenido son prácticamente idénticos se procedió a ajustar por Le Bail, de acuerdo al modelo estructural reportado. El valor de chi obtenido a partir del ajuste de Le Bail realizado a la estructura fue de 2.57, el método dice que si el valor de chi es menor de tres, el ajuste realizado es bueno. Corroborando así que los datos teóricos con los datos del ajuste son equivalentes.

El resultado de este ajuste se ilustra en la figura 17, en ella se observar la diferencia entre el perfil teórico y el experimental, la cual es muy pequeña. Concluyendo así que el método de síntesis empleado en este trabajo de tesis es más simple para la obtención de estos sólidos microporosos y por tanto novedoso.



**Figura 13. Ajuste de Le Bail del succinato de zinc. La diferencia entre el perfil teórico (línea continua) y experimental (cruces) se muestra en la parte inferior del gráfico.**

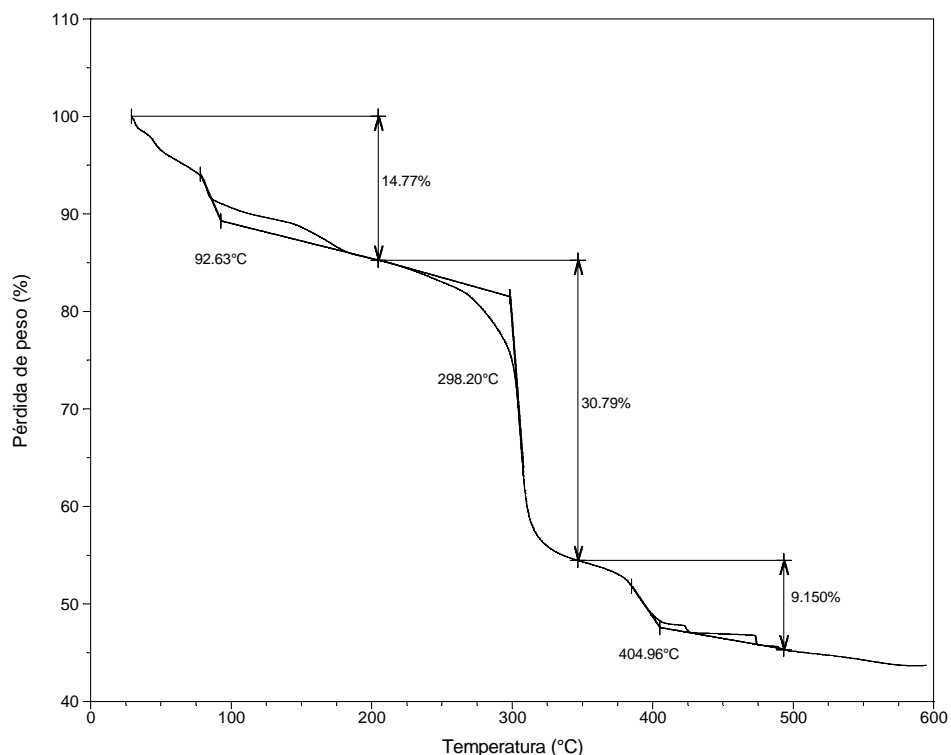
La figura 18 ilustra la estructura para el succinato de zinc, la cual muestra las cavidades que se obtienen en estos sólidos microporosos, estableciendo así el espacio que puede ser ocupado por moléculas de pequeño diámetro efectivo.



**Figura 14. Representación esquemática de la estructura del succinato de zinc.**

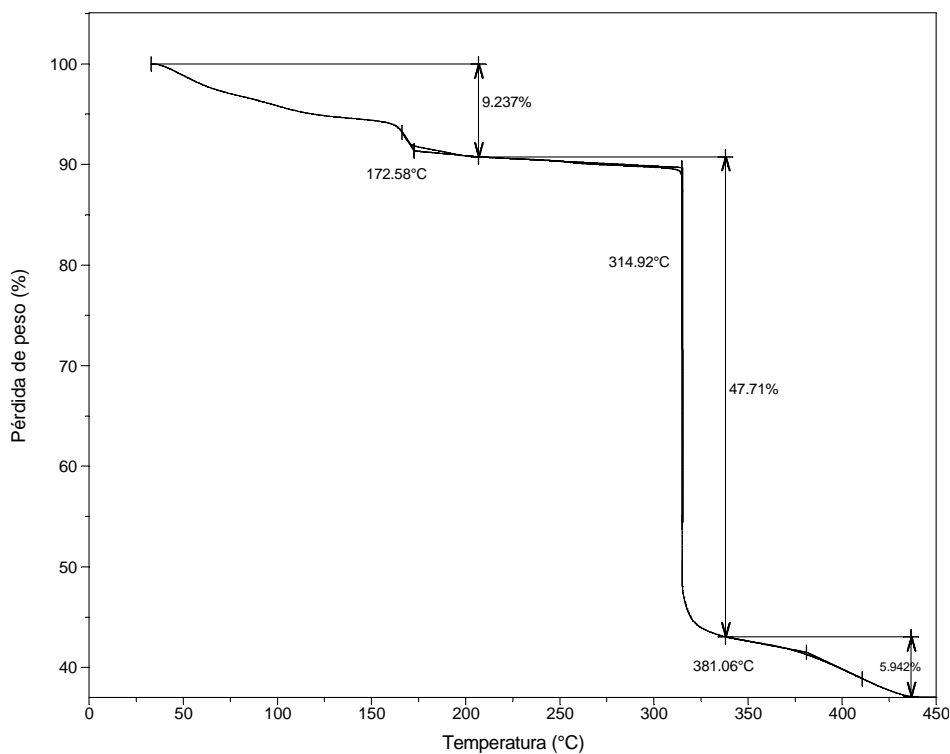
Las curvas termogravimétricas de los succinatos presentan en general pérdidas de agua y una pérdida por descomposición a alta temperatura. Las pérdidas de agua están asociadas a la formación de aglomerados de agua más débilmente enlazados entre sí, que las que forman puentes de hidrógeno con las aguas coordinadas y las asociadas a las aguas coordinadas.

La figura 19 muestra el análisis Termogravimétrico del succinato de cobalto. Este presenta tres pérdidas de masa. La primera etapa de pérdida corresponde a un 14% de aguas a partir de 35° hasta 202 °C y que es equivalente dos moléculas de agua por formula unitaria. La segunda pérdida corresponde a un 31% que se debe a la descomposición del succinato de cobalto a una temperatura de 298°C, y finalmente la última pérdida corresponde a un 9% por la formación de los óxidos generados por el proceso de descomposición. Este material presenta una estabilidad térmica alrededor de los 250°C.



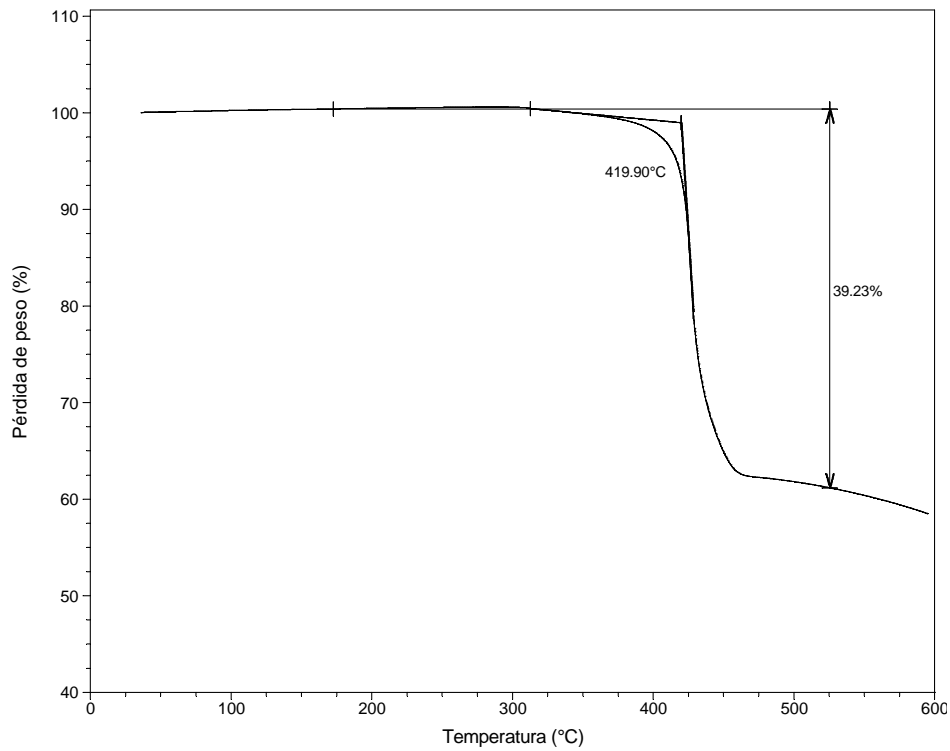
**Figura 15. Curva termogravimetrica del succinato de Co.**

El proceso Termogravimétrico del succinato de níquel presenta (Fig.20) una gradual pérdida de peso que consiste en tres etapas, la primer pérdida corresponde a un 9% alrededor de los 172°C, esta etapa consiste en la desolvatación de las aguas coordinadas por puente de hidrogeno, equivalente a una molécula de agua por formula unitaria. La segunda pérdida corresponde a un 47% alrededor de los 310°C correspondiente a la descomposición del succinato de níquel, este es estable hasta una temperatura aproximada de 300°C. El ultimo escalón presenta una pérdida de masa de 5% que corresponde al oxido de níquel presente por la descomposición del sólido.



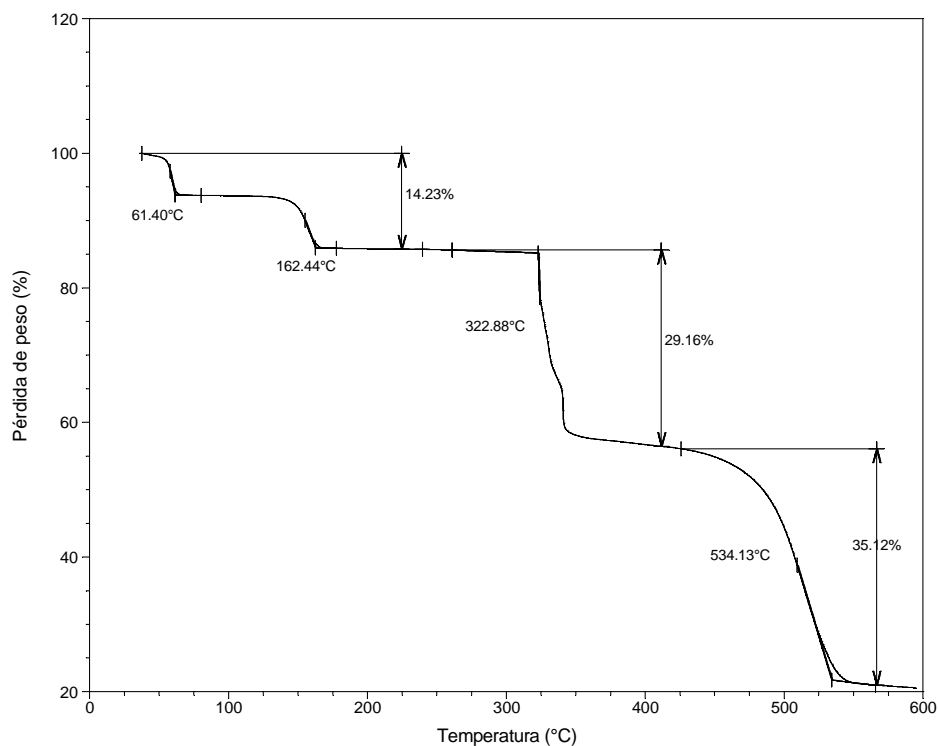
**Figura 16. Curva termogravimetrica del succinato de níquel.**

El proceso termogravimétrico del succinato de zinc (Fig. 21) muestra la pérdida de masa en una sola etapa de 39% equivalente a siete moléculas de agua por fórmula unitaria alrededor de los 410°C. Se tiene que las desorción de las moléculas de agua no coordinadas y las enlazadas a ellas por puente de hidrógeno no se pueden diferenciar. Las enlazadas por puente de hidrógeno deben estabilizar las coordinadas. En consecuencia, la desorción de estas aguas se manifiesta en la derivada de la curva termogravimétrica con un sólo paso.



**Figura 17. Curva termogravimetrica del Succinato de Zinc.**

Finalmente, el proceso termogravimétrico (Fig. 22) del succinato de Cadmio muestra una pérdida de masa del 14% a partir de 61° hasta 162 °C equivalente a dos moléculas de agua por formula unitaria, apareciendo de igual forma una pérdida de masa alrededor del 29% a una temperatura de 322°C que corresponde a la descomposición del succinato de cadmio. Y una tercera pérdida de masa de 35% del oxido de cadmio formado por la descomposición del succinato



**Figura 18. Curva termogravimétrica del Succinato de Cadmio.**

### **3.3.1 Análisis por Cromatografía Gaseosa Inversa del succinatos metálicos**

El estudio realizado a los succinatos metálicos por CGI estableció que la adsorción es superficial, estableciendo de esta forma nulos datos para determinar si son sólidos porosos capaces de emplearse como adsorbentes y tamices de gases. La figura 23 muestra el cromatograma con las bandas de elusión, con tiempos de retención muy cortos y muy estrecho el semiancho por lo que de esta forma no se puede establecer el análisis bajo ningún tipo. Esto deberá estudiarse posteriormente en condiciones cromatográficas diferentes.

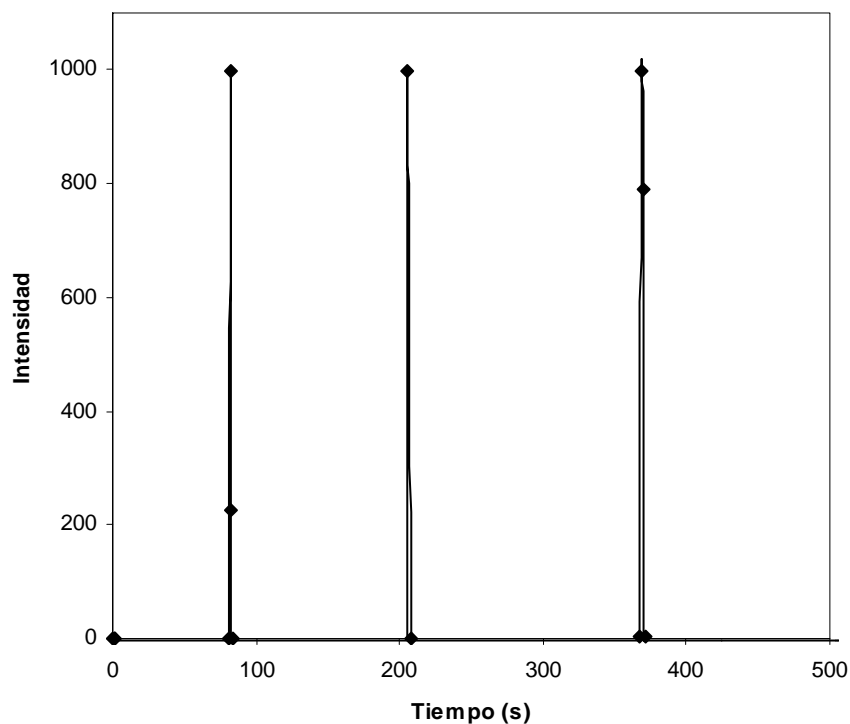


Figura 19. Cromatograma de Succinatos Metálicos.

### 3. 4 Ajuste del perfil cromatográfico de los hexacianocobaltatos (III) y pentacianonitrosilferratos (III)

La tabla 11 muestra los valores correspondientes a los coeficientes de partición y coeficiente de difusión correspondientes a los hexacianocobaltatos (III) y a los pentacianonitrosilferratos (III). Obtenidos del ajuste realizado a los picos cromatográficos (Fig. 24) a través del modelo propuesto por Guiochon (Ec. 1.16) (Guiochon 1984).

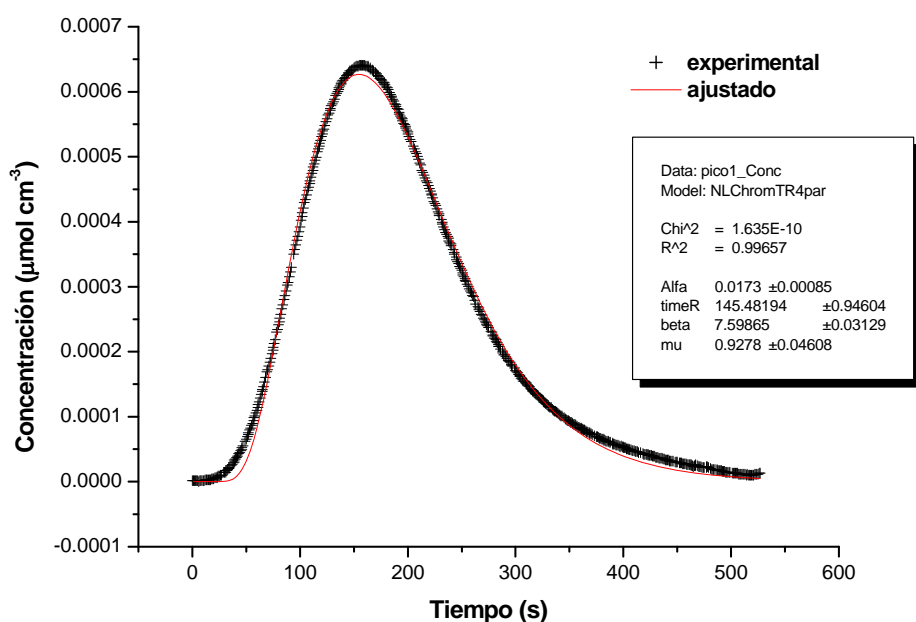


Figura 20. Perfil del Pico cromatográfico ajustado de n-hexano para CoIIIMn.

Tabla 11. Coeficientes de partición  $K_1$ ,  $K_2$  y coeficiente de difusión  $D'$  en los materiales porosos.

Adsorbente	Adsorbato	$K_1$ ( $\text{cm}^3 \text{m}^{-2}$ )	$K_2$ ( $\text{cm}^6 \text{m}^{-2} \mu\text{mol}$ )	$D'$ ( $\text{cm}^2 \text{s}^{-1}$ )
CoIIIMn	$\text{C}_5\text{H}_{12}$	179.80	0.2802	0.0632
	$\text{C}_6\text{H}_{14}$	311.72	0.9606	0.0245
	$\text{C}_7\text{H}_{16}$	112.61	0.8496	0.1069
	$\text{C}_8\text{H}_{18}$	198.98	3.4807	0.0485
	$\text{C}_9\text{H}_{20}$	387.69	16.276	0.0119
	$\text{C}_{10}\text{H}_{22}$	521.05	29.6725	0.0125
CoIIICo	$\text{C}_5\text{H}_{12}$	222.19	0.3352	0.0411
	$\text{C}_6\text{H}_{14}$	200.38	0.6635	0.0565
	$\text{C}_7\text{H}_{16}$	288.12	1.6201	0.0094
	$\text{C}_8\text{H}_{18}$	413.39	6.7895	0.0162
	$\text{C}_9\text{H}_{20}$	267.39	13.459	0.0134
	$\text{C}_{10}\text{H}_{22}$	383.99	19.658	0.0275
NPCo	$\text{C}_5\text{H}_{12}$	35.268	0.2648	0.0236
	$\text{C}_6\text{H}_{14}$	78.698	0.3491	0.0145
	$\text{C}_7\text{H}_{16}$	86.489	0.4863	0.0358
	$\text{C}_8\text{H}_{18}$	102.65	1.2681	0.0178
	$\text{C}_9\text{H}_{20}$	94.687	3.5698	0.0136
	$\text{C}_{10}\text{H}_{22}$	426.43	9.1458	0.0254
NPNi	$\text{C}_5\text{H}_{12}$	146.69	0.3146	0.0167
	$\text{C}_6\text{H}_{14}$	159.36	0.5982	0.0156

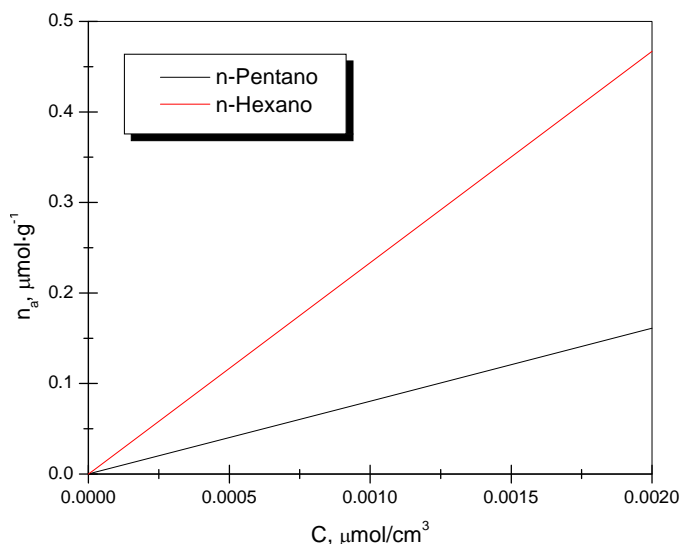


El primer coeficiente de partición del virial (tabla 12) estimado por el modelo de Guiochon (Ec. 1.16) tiene en general una correlación positiva con el número de carbonos de la serie de los n-alcános. Esto es debido a que al aumentar el número de átomos de carbono aumenta el número de átomos de hidrógeno. Aumentando la probabilidad de presencia de dipolos momentáneos o fuerzas de London. Las cuales son las responsables de las interacciones adsorbato-adsorbente.

Por otra parte el segundo coeficiente de partición del virial (tabla 12) derivado a partir del modelo de Guiochon (Ec. 1.16) es positivo, lo que sugiere que la interacción adsorbato-adsorbato es mayor que la interacción adsorbato-adsorbente en la fase adsorbida. Debido a los sitios energéticos donde se realiza la interacción.

Los valores estimados para la variable auxilia del coeficiente de difusión (tabla 12) son del orden de  $10^{-2}$  al igual que los reportados para carbonos activados (Guiochon 1984) con una polaridad superficial similar, lo cual da validez a los ajustes realizados.

En la figura 25 se muestra la gráfica de las isothermas de adsorción para el n-Pentano y n-Hexano. La isoterma muestra una dependencia cercana a la lineal entre la cantidad adsorbida y la concentración del soluto en el gas acarreador. Este comportamiento indica que se está en la zona de Henry. En la misma figura se ilustra la disminución de la pendiente con el número de átomos de carbono en la cadena del adsorbato. La pendiente de la curva esta determinada por el primer coeficiente de partición (Ec. 1.16) por lo que dicha correlación sugiere una dependencia similar de dicho coeficiente con el número de átomos de carbono como se discutirá más adelante.



**Figura 21. Isothermas de adsorción calculadas para n-Pentano y n-hexano.**

Realizando una regresión lineal se puede comprobar que todos los puntos caen dentro de un intervalo de confianza del 95% (Fig. 26). El valor estimado de la pendiente de la recta es mayor en el de manganeso que en el de cobalto. Lo que puede explicarse teniendo en cuenta el radio iónico de ambos cationes.

El radio iónico del cobalto es mayor que el del manganeso por lo que el campo eléctrico del cobalto es más fuerte que el de manganeso a la misma distancia del catión (Shannon 1976).

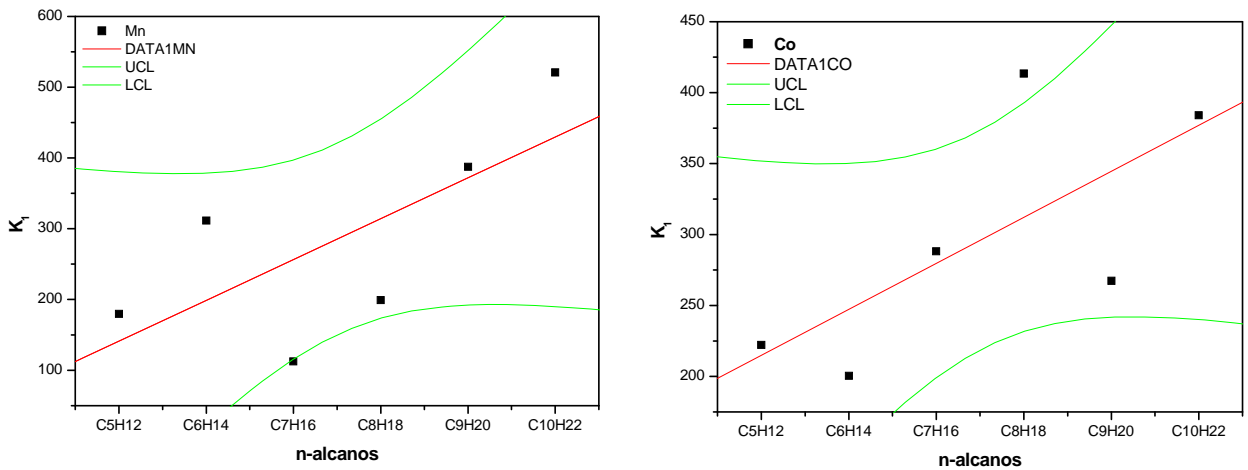


Figura 22. Regresión lineal entre el primer coeficiente de partición y la serie de n-alcenos.

# CONCLUSIONES

Se obtuvieron los compuestos de hexacianocobaltatos (III) de manganeso (II) y cobalto (II); y los pentacianonitrosilferratos (III) de cobalto (II) y níquel (II) en las fases cúbicas acorde a la metodología propuesta en la literatura.

Se obtuvieron los compuestos de succinatos metálicos porosos a partir del ácido succínico y los cationes divalentes de Co, Ni, Zn y Cd utilizando un proceso hidrotermal y una síntesis que emplea únicamente agua como disolvente.

Las estructuras obtenidas del succinato de cobalto, de níquel y de cadmio en general resultaron ser una fase monoclinica con diversas dimensiones de acuerdo al metal divalente empleado, las cuales son diferentes a las reportadas en la literatura encontrada, por lo que estamos en presencia de estructuras nuevas no reportadas. En el caso del succinato de zinc se obtiene la misma estructura reportada pero ésta fue obtenida por un método más simple.

Los estudios de termogravimetría de los succinatos metálicos de cobalto, níquel y cadmio muestran una temperatura de deshidratación alrededor de los 200°C y una temperatura de estabilidad térmica de 300°C. El succinato de zinc presenta únicamente una etapa de deshidratación y descomposición del mismo la cual esta alrededor de los 340°C, la temperatura de estabilidad es a los 300°C.

Por cromatografía gaseosa inversa se determinaron para los coeficientes de partición de la ecuación del virial para los hexacianocobaltatos (III) de manganeso (II) y de cobalto (II) y los pentacianonitrosilferratos (III) de níquel (II) y de cobalto (II). Estos presentan una correlación positiva con el número de carbonos de la serie de los n-alcanos. De igual forma se determinaron los coeficientes de difusión los cuales son del orden de  $10^{-2}$  cm<sup>2</sup>/s muy similares a los de carbonos activados.

El poder de resolución de los hexacianocobaltatos (III) de manganeso (II) y de cobalto (II), para los n-alcanos, alcoholes y aromáticos seleccionados fueron mayores a 1, de acuerdo a la teoría cromatográfica. El poder separador para los n-alcanos fue mayor a 1, de acuerdo a la teoría cromatográfica, lo que indica que puedan emplearse como adsorbentes y tamices de estos compuestos orgánicos volátiles.

El poder de resolución de los pentacianonitrosilferratos (III) de níquel (II) y de cobalto (II) para alcoholes y aromáticos seleccionados fueron menores a 1 y para los n-alcanos fue mayor a 1, de acuerdo a la teoría cromatográfica. El poder separador no pudo ser calculado bajo estas condiciones cromatográficas para los alcoholes y aromáticos. Solo para el caso de la mezcla binaria n-pentano-n-hexano el poder separador fue mayor a 1. Lo que indica que en general no puedan emplearse como adsorbentes y tamices de estos compuestos orgánicos volátiles.

Las isotermas de adsorción calculadas para el n-Pentano y n-Hexano por el modelo propuesto por Guiochon corresponden a una adsorción ideal lo que indica que las interacciones se efectúan en la zona de Henry.

# RECOMENDACIONES PARA TRABAJOS FUTUROS

1. Continuar con la síntesis de succinatos metálicos utilizando otros ligandos orgánicos que permitan obtener enrejados de mayor porosidad.
2. Estudiar por cromatografía gaseosa inversa a los succinatos metálicos a menores temperaturas y flujos con un sistema de adquisición de datos de mayor resolución en tiempo, para determinar los coeficientes de difusión en estos materiales.
3. Establecer otras condiciones cromatográficas para obtener una mejor resolución y poder separar de los alcoholes y aromáticos, para los hexacianocobaltatos (III) de manganeso (II) y de cobalto (II) y para los pentacianonitrosilferratos (III) de níquel (II) y de cobalto (II).
4. Utilizar la solución numérica de la ecuación de fenómenos de transporte para mejorar la aproximación de la isoterma de adsorción utilizadas. Emplear modelos para las isotermas de adsorción como el de Dubinin y el modelo de la derivada de soluciones Langmuir-Freundlich.
5. Publicación de dos artículos científicos en revistas de alto factor de impacto, uno que contenga los detalles de la síntesis de los succinatos metálicos y su caracterización estructural y superficial y otro con el estudio por cromatografía gaseosa inversa de la adsorción y transporte de n-alcanos y aromáticos en hexacianocobaltatos (III) y pentacianonitrosilferratos (III).

# APENDICES

## I. Función utilizada para modelar el perfil de los cromatogramas

### [GENERAL INFORMATION]

Function Name=NLChromTR4par  
Brief Description=user1  
Function Source=N/A  
Function Type=User-Defined  
Function Form=Y-Script  
Number Of Parameters=4  
Number Of Independent Variables=1  
Number Of Dependent Variables=1

### [FITTING PARAMETERS]

Naming Method=User-Defined  
Names=Alfa,timeR,beta,mu  
Meanings=?  
Initial Values=V(V),V(V),V(V),V(V)  
Lower Bounds=--(X,OFF)  
Upper Bounds=--(X,OFF)  
Number Of Significant Digits=

### [FORMULA]

Conc=(Alfa\*EXP(-((timeR-time)^2)/(time\*beta^2)))/(SQRT(time)\*(1/TANH(mu/2)+ERF(((timeR-time))/(SQRT(time)\*beta))));

### [CONSTRAINTS]

/\*Enter general linear constraints here\*/

### [CONSTANTS]

### [INITIALIZATIONS]

/\*Scripts to be executed before fitting, a good place for complicated initialization.\*/

[AFTER FITTING]

/\*Scripts to be executed after fitting, a good place for generating results.\*/

getn

(v gas acarr [cm/s]) ua

(Long. Col. [cm<sup>3</sup>]) lcolumn

(Vol. disp. gas [cm]) Vdead

(Porosidad) Epsilon

(Conc Solute Gas) Cv

(Cosntantes del modelo);

$D1=(\text{beta}*\text{lcolumn}/(2*\text{timeR}))^2;$

$K1=\text{Epsilon}*(\text{timeR}*ua/\text{lcolumn} - 1);$

$K2=(4*\text{Power}(\text{Epsilon},2)*ns*\text{Power}(\text{timeR},2)*ua - \text{Power}(\text{beta},2)*(-1 + \text{Power}(\text{Epsilon},2))*\text{lcolumn}*\mu*Vdead + \text{Power}(\text{Epsilon},2)*\text{lcolumn}*\text{timeR}*(-4*ns + (\text{Power}(\text{beta},2)*\mu*ua*Vdead)/\text{lcolumn}))/ (4.*Cv*\text{Epsilon}*\text{lcolumn}*ns*\text{timeR});$

type -a "K1=\$(K1)";

type -a "K2=\$(K2)";

type -a "D1=\$(D1)";

[INDEPENDENT VARIABLES]

time=

[DEPENDENT VARIABLES]

Conc=

[CONTROLS]

General Linear Constraints=Off

Initialization Scripts=Off

Scripts After Fitting=On

Number Of Duplicates=N/A

Duplicate Offset=N/A

Duplicate Unit=N/A

Generate Curves After Fitting=Yes

Curve Point Spacing=Same X as Fitting Data

Generate Peaks After Fitting=Yes

Generate Peaks During Fitting=Yes

Generate Peaks with Baseline=Yes

Paste Parameters to Plot After Fitting=Yes

Paste Parameters to Notes Window After Fitting=Yes

Generate Residue After Fitting=No

Keep Parameters=No

## II. Constantes utilizadas en el ajuste del perfil de los cromatogramas de acuerdo a la ecuación (1.16)

Las condiciones experimentales de medición de los cromatogramas de los n-alcanos en los sólidos microporosos estudiados se presentan en la Tabla I. A partir de ellas se calcularon algunas de las constantes utilizadas en el ajuste de los cromatogramas (Tabla II).

**Tabla I. Condiciones experimentales de medición de los cromatogramas.**

	adsorbato	T (K)	Pv (MPa)	T <sub>c</sub> (K)	F <sub>0</sub> (cm <sup>3</sup> /s)	L (cm)
ColIII Co	n-Pentano	290.15	0.0502115	453.15	0.4340	6
	n-Hexano		0.0139886			
	n-Heptano		0.00403618			
	n-Octano		0.00118755			
	n-Nonano		0.00085697			
	n-Decano		0.0000951866			
	Benceno		0.00861252			
	Tolueno		0.000748027			
	p-Xileno		0.000723488			
	Metanol		0.0110114			
Etanol	0.0049129	453.15	0.4340			
n-Propanol	0.00156236					
ColIIIMn	n-Pentano	290.15	0.0502115	453.15	0.5	6
	n-Hexano		0.0139886			
	n-Heptano		0.00403618			
	n-Octano		0.00118755			
	n-Nonano		0.00085697			
	n-Decano		0.0000951866			
	Benceno		0.00861252			
	Tolueno		0.000748027			
	p-Xileno		0.000723488			
	Metanol		0.0110114			
Etanol	0.0049129	453.15	0.4340			
n-Propanol	0.00156236					
NPCo	n-Pentano	290.15	0.0502115	393.15	0.8343	6
	n-Hexano		0.0139886			
	n-Heptano		0.00403618			
	n-Octano		0.00118755			
	n-Nonano		0.00085697			
n-Decano	0.0000951866					
NPNi	n-Pentano	290.15	0.0502115	383.15	0.8343	6
	n-Hexano		0.0139886			

Donde T es la temperatura del ambiente de trabajo, Pv es la presión del gas, F<sub>0</sub> es el flujo del gas acarreador a la salida de la columna, T<sub>c</sub> es la temperatura de la columna y L es la longitud de la columna.



**Tabla II. Constantes utilizadas en el ajuste de los cromatogramas con ayuda de la función descrita en el apéndice I.**

	adsorbato	$\eta$ ( $\mu\text{mol}$ )	m (g)	$\overline{C}_v$ ( $\mu\text{mol/s}$ )	$u_a$ (cm/s)	$F_{rec}$ ( $\text{cm}^3/\text{s}$ )	$V_\lambda$ ( $\text{cm}^3/\text{g}$ )	$V_g$ ( $\text{cm}^3$ )	S ( $\text{cm}^2$ )	$\varepsilon$				
CoIII Co	n-Pentano	0.2081344	0.3396	694.5504	76.7366	0.320286	0.38	0.025043	0.0004733	0.164604				
	n-Hexano	0.05798		339.6266										
	n-Heptano	0.01673		180.3866										
	n-Octano	0.004923		98.5628										
	n-Nonano	0.0035523		16.2314										
	n-Decano	0.0003956		31.1684										
	Benceno	0.03570		116.5078										
	Tolueno	0.003101		50.8705							76.7361	0.47052	0.03679	0.006132
	p-Xileno	0.002999		24.0459										
	Metanol	0.04564		713.725										
Etanol	0.020365	520.6057	76.7366	0.320286	0.025043	0.0004733								
nPropanol	0.00647622	294.9205												
CoIIIMn	n-Pentano	0.2081344	0.3842	694.5504	76.7403	0.368993	0.448	0.02885	0.0004808	0.167614				
	n-Hexano	0.05798		339.6266										
	n-Heptano	0.01673		180.3866										
	n-Octano	0.004923		98.5628										
	n-Nonano	0.0035523		16.2314										
	n-Decano	0.0003956		31.1684										
	Benceno	0.03570		116.5078										
	Tolueno	0.003101		50.8705							76.7361	0.47052	0.03679	0.006132
	p-Xileno	0.002999		24.0459										
	Metanol	0.04564		713.725										
Etanol	0.020365	520.6057	76.7403	0.368993	0.02885	0.0004808								
nPropanol	0.00647622	294.9205												
NPCo	n-pentano	0.2081344	0.4186	277.433	76.7360	0.534198	0.319	0.041769	0.0069615	0.338246				
	n-hexano	0.05798		122.1955										
	n-heptano	0.01673		56.1094										
	n-octano	0.004923		26.4233										
	n-nonano	0.0035523		16.2314										
	n-decano	0.0003956		6.1736										
NPNi	n-pentano	0.2081344	0.4229	231.5058	76.7406	0.5070	0.292	0.03964	0.006606	0.296854				
	n-hexano	0.05798		99.1687										

Donde  $\eta$  es la masa inicial del soluto, m es la cantidad de muestra,  $\overline{C}_v$  es la concentración promedio del gas acarreador,  $u_a$  es la velocidad promedio del gas acarreador,  $F_{rec}$  es el flujo rectificado del gas acarreador,  $V_\lambda$  es el volumen de poro total del adsorbente en la columna,  $V_g$  es el volumen disponible a la fase gaseosa, S es el área de la sección transversal de la columna disponible para la fase gaseosa y  $\varepsilon$  es la porosidad del adsorbente.

Las constantes descritas en la Tabla II fueron calculadas a partir de las siguientes relaciones:

$$F_{rec} = F_0 f_1 f_2 f_3 \quad (0.1)$$

$$\bar{C}_v = \frac{P_v}{RT} \quad (0.2)$$

$$\eta = \frac{P_v V}{RT} \quad (0.3)$$

$$V_o = f_1 F_{rec} t_m \quad (0.4)$$

$$u_a = \frac{LF_0}{V_o} \quad (0.5)$$

con:

$$f_1 = \frac{3\left(\frac{P_{entrada}}{P_{salida}}\right)^2 - 1}{2\left(\frac{P_{entrada}}{P_{salida}}\right)^3 - 1}$$

$$f_2 = \frac{T_c}{T} \quad (0.6)$$

$$f_3 = \frac{\left(P_{entrada} - P_v(H_2O)\right)}{P_{entrada}}$$

donde:

$$P_{entrada} = 2.806739 \text{ atm}$$

$$P_{salida} = 1 \text{ atm}$$

$$P_v(H_2O) = 0.0230723 \text{ atm}$$

$$t_m = 16 \text{ s}$$



# BIBLIOGRAFÍA

- Achachad, M., Charia, M., Bernatchou, A. (1992). "Study of improved NH<sub>3</sub>-H<sub>2</sub>O solar absorption refrigerating machine in rabat (moroco)." Solar Energy Materials and Solar Cells **28**: 71-79.
- Achachad, M., Charia, M., Bernatchou, A. (1993). "Solar adsorption heat transformer applications to absorption refrigerating machine." International Journal of Energy Research **17**: 719-716.
- Avgul, N. N., Kiselev, A. V. (1970). "Chemistry and Physics of Carbon." Tomo 6. Marcel Dekker, New York.
- Ayrault, S., Jimenez, B., Garnier, E., Fedoroff, M., Jones, D., Loss-Neskovic, C. (1998). "Sorption mechanisms of cesium on Cu<sup>112</sup>Fe(CN)<sub>6</sub> and Cu<sup>112</sup>[Fe(CN)<sub>6</sub>]<sub>2</sub> hexacyanoferrates and their relation to the crystalline structure." Journal of Solid State Chemistry **141**: 475-485.
- Baker, F. S. (1998). Jan.U.S.Patent No. 5,710,092.. U.S. **Patent No. 5,710,092.**
- Balmaseda, J. (1998). Aplicaciones de la espectroscopia Mössbauer y otras técnicas complementarias al análisis estructural de sólidos microporosos. La Habana, Universidad de La Habana. **Tesis de Maestría.**
- Balmaseda, J. (2003). Evaluación de la estructura superficial y los potenciales de adsorción en materiales formados a partir del ensamblaje de los bloques moleculares: [Fe(CN)<sub>6</sub>] y [Fe(CN)<sub>5</sub>NO]. Instituto de Materiales y Reactivos. La Habana, Universidad de La Habana. **Tesis de Doctorado:** 113.
- Barrer, R. M. (1978). "Zeolites and Clay Minerals as Sorbents and Molecular Sieves." Academic, London.
- Barrer, R. M. (1982). "Hydrothermal Chemistry of Zeolites." Academic Press: London.
- Barton, T. J., Bull, Lucy M. Klemperer, W. G., Loy, D. A., McEnaney, B., Misono, M., Monson, P. A., Pez, G., Scherer, G. W., Vartuli, J. C., Yaghir, O. M. (1999). "Tailored porous materials." Chemistry of Materials **11**: 2633-2656.
- Beinert, H. (2002). "Spectroscopy of succinate dehydrogenases, a historical perspective." Biochimica et Biophysica Acta (BBA) - Bioenergetics **1553**(1-2): 7-22.
- Bosch, P. (2003). "La zeolita, una piedra que hierve." Materiales Avanzados **1**: 15-22.
- Boultif, A., Louer, D. (1991). "Indexing of Powder Diffraction Patterns for Low-Symmetry Lattices by the Successive Dichotomy Method " Journal of Applied Crystallography **24**: 987-993.
- Boxhoorn, G., Moolhuysen, J., Coolegem, J.G.F., Van Santen, R.A. (1985). "Cyanometallates: An underestimated class of molecular sieves." Journal of the Chemical Society, Chemical Communications **19**: 1305 - 1307.
- Breck, D. W. (1974). "Zeolites Molecular Sieves: Structure, Chemistry, and Use." John Wiley & Sons, New York.
- Bülow, M., Micke, A. (1995). "Determination of transport coefficients in microporous solids." Adsorption **1**(1): 29-48.
- Cai, Q., Buts, A., Seaton, N., Biggs, M. (2005). "Molecular simulation of gas transport in nanoporous carbons." Diffusion Fundamentals **2**(11): 1-2.
- Cao, X. L., Colenutt, B. A., Sing, K. S. W. (1991). "Study of microporous carbons by gas chromatographic determination of heats of physisorption." Journal of Chromatography A **555**(1-2): 183-190.

- Caro, J., Bülow, M., Schirmer, W., Kärger, J., Heink, W., Pfeifer, H., Petrowitschdzanov, S. (1985). "Microdynamics of methane, ethane and propane in zsm-5 type zeolites." Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions **1**(81): 2541-2550.
- Carruthers, J. D., Payne, D. A., Sing, K. S. W., Stryker, L. J. (1971). "Specific and nonspecific interactions in the adsorption of argon, nitrogen, and water vapor on oxides." Journal of Colloid and Interface Science **36**(2): 205-216.
- Cartraud, P., Cointot, A., Renaud, A. (1981). "Zeolitic properties of mixed hexacyanoferrate(II) :  $K_2Zn_3[Fe(CN)_6]_2 \cdot xH_2O$ ." Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions **77**(1): 1561-1567.
- Chalk, S. (2002). "Progress report for hydrogen, fuel cells, and infrastructure technologies program." Inf. téc., U.S. Department of Energy, 1000 Independence Avenue, S.W. Washington, D.C. 20585-0121.
- Cheetham, A. K. (2002). "Open-Framework Nickel Succinate,  $[Ni_7(C_4H_4O_4)_6(OH)_2(H_2O)_2] \cdot 2H_2O$ : A New Hybrid Material with Tree - Dimensional Ni-O-Ni Connectivity." Angewandte Chemie International Edition **41**(3): 457-459.
- Cheng, X., McEnaney, B., Mays, T., Alcañiz Monge, J., Cazorla Amorós, D., Linares Solano, A. (1997). "Theoretical and experimental studies of methane adsorption on microporous carbons." Carbon **35**: 1251–1258.
- Dabrowski, A. (2001). "Adsorption—from theory to practice." Advances in Colloid and Interface Science **93**: 135–224.
- Eddaoudi, M., Moler, D. B., Li, H., Chen, B., Reineke, T. M., O’Keeffe, M., Yaghi, O. M. (2001). "Modular Chemistry: Secondary Building Units as a Basis for the Design of Highly Porous and Robust Metal-Organic Carboxylate Frameworks." Accounts of Chemical Research **34**(4): 319-330.
- Eddaoudi, M., Kim, J., Rosi, N., Vodak, D., Wachter, J., O’Keeffe, M., Yaghi, O.M. (2002). "Systematic design of pore size and functionality in isorecticular mofs and their application in methane storage." Science **295**: 469-472.
- Favre, D. E., Schaefer, D.J., Auerbach, S.M., Chmelka, B.F. (1998). "Direct measurement of intercage hopping in strongly adsorbing guest-zeolite systems." Physical Review Letters **81**(26): 5852.
- Feng, S. (2001). "New Materials in Hydrothermal Synthesis." Accounts of Chemical Research **34**(3): 239-247.
- Fleck, M. T., E.; Bohaty, L. Z. (2002). "Synthesis of manganese succinate." Kristallogr **3**: 215, 429.
- Forster, P. M., Burbank, A. R., O’Sullivan, M. C., Guillou, N., Livage, C., Férey, G., Stock, N., Cheetham, A. K. (2005 ). "Single-crystal characterization of  $Co_7(OH)_6(H_2O)_3(C_4H_4O_4)_4 \cdot 7H_2O$ ; A new cobalt succinate identified through high throughput synthesis." Solid State Sciences **7**: 1549-1555.
- Gardner, G. B., Venkataraman, D., Moore, J. S., Lee, S. (1995). "Spontaneous assembly of a hinged coordination network." Nature **374**: 792–795.
- Gentil, L. A., Baran, E. J., Aymonino, P. J. (1968). "Crystallographic data of some nitroprussides." Z. Naturforsch **23b** **9**: 1264.
- Gómez González, A. (2002). Resolución de estructuras cristalinas en materiales moleculares derivados del azul de prusia a partir de patrones de difracción de polvos. La Habana, Universidad de La Habana. **Tesis Doctoral**.
- Guiochon, G., Jaulmes, A., Vidal-Madjar, C., Lurelli, A. (1984). "Study of Peak Profile in Nonlinear Gas Chromatography. 2. Determination of the Curvature of

- Isotherms at Zero Surface Coverage on Graphitized Carbon Black." Journal of Physical Chemistry **88**: 5385-5391.
- Guiochon, G., Jaulmes, A., Vidal-Madjar, C., Ladurelli, A. (1984). "Study of Peak Profiles in Nonlinear Gas Chromatography. 1. Derivation of a Theoretical Model." Journal of Physical Chemistry **88**: 5379-5385.
- Guiochon, G., Guillemin, C. L. (1988). Quantitative Gas Chromatography. Amsterdam-Oxford-New York-Tokyo, Elsevier.
- Guiochon, G., Golshan, S. S., Katti, A. M. (1994). Kinetics of Adsorption in Porous Adsorbents. Fundamentals of Preparative and Nonlinear Chromatography. A. Press, Academic Press Limited
- Gutiérrez, M. C., Osuna, S., Baráibar, I. (2005). "Solid surface mapping by inverse gas chromatography." Journal of Chromatography A **1087**: 142-149.
- Huber, J. F. K., Gerritse, R. G. (1971). "Evaluation of dynamic gas chromatographic methods for the determination of adsorption and solution isotherms." Journal of Chromatography **5309**: 137-158.
- Iwamoto, T., Nishikiori, S. I., Kitazawa, T. (1995). "Mineralomimetic chemistry of cyanometallates." Supramolecular Chemistry **6**: 179–186.
- Kärger, J., Ruthven, D.M. (1992). "Diffusion in zeolites and other microporous solids." John Wiley & Sons, New York.
- Kärger, J., Vasenkov, S., Auerbach, S.M. (2002). Diffusion in zeolites. Handbook of zeolite catalysts and microporous materials. S. M. In Auerbach, Carrado, K.A. and Dutta, P.K. New York, Marcel-Dekker Inc.
- Kim, Y. J., D.-Y. Bull. (1999). "Synthesis of iron succinate." Korean Chemistry Society **20**: 827.
- Kuyper, J., Boxhoorn, G. (1987). "Hexacyanometallate salts used as alkeneoxide polymerization catalysts and molecular sieves." Journal of Catalysis **105**(1): 163-174.
- Latoskie, C., Gubbins, K. E., Quirke, N. (1993). "Pore size distribution of microporous carbons: A density functional theory approach." Journal of Physical Chemistry **97**: 4786–4796.
- Le Bail, A., Duroy, H., Fourquet, J. L. (1988). "Ab-initio structure determination of LiSbWO<sub>6</sub> by X-ray powder diffraction." Materials Research Bulletin **23**(3): 447-452.
- Lightfoot, P. (2003). "Hydrothermal syntheses and crystal structures of three zinc succinates: Zn(C<sub>4</sub>H<sub>4</sub>O<sub>4</sub>)-□, Zn(C<sub>4</sub>H<sub>4</sub>O<sub>4</sub>)-□ and K<sub>2</sub>Zn(C<sub>4</sub>H<sub>4</sub>O<sub>4</sub>)<sub>2</sub>." The Royal Society of Chemistry: 936-939.
- Mallouk, T. E., May. (1997). "Host–guest chemistry–crowns get organized." Nature **387**: 350–351.
- Margariti, S., Bassiotis, I., Roubani-Kalantzopoulou, F. (2004). "Physicochemical characterization of interfaces." Journal of Colloid and Interface Science **274**: 413-420.
- Martínez-García, R., Reguera, E., Balmaseda, J., Ramos, G., Yee-Madeira, H. (2004). "On the crystal structures of some nickel hexacyanoferrates (ii,iii)." Powder Diffraction **19**(3): 284-291.
- McCusker, L. B., Liebau, F., Engelhardt, G. (2001). "Nomenclature of structural and compositional characteristics of ordered microporous and mesoporous materials with inorganic hosts." Pure Applied Chemistry **73**(2): 381-394.
- Oki, A., Zeller, M., Coranza, Y., Luevano, J., Hunter, A. D. (2007). "Hydrothermal synthesis and structure of an open framework Co<sub>0.7</sub>Zn<sub>1.3</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>(NH<sub>3</sub>-

- CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>NH<sub>3</sub>) and Co<sub>6</sub>. (OH)<sub>4</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>4</sub>Zn<sub>1.80</sub>, a new adamite type phase." Inorganica Chimica Acta **360**(9): 2917-2922.
- Pons, M., Meunier, F. (1999). "Thermodynamic based comparison of sorption systems for cooling and heat pumping." International Journal of Refrigeration **22**: 5-7.
- Puente, J. R. (2004). Estudio de Hexacianocobaltatos (III) mediante adsorción de vapores. Instituto de Materiales y Reactivos Facultad de Física. Ciudad de la Habana., Universidad de la Habana.
- Reguera, E., Y-M, H. Bertran, J. F., Nuñez, L. (1999). "Mössbauer spectra of ferrous salts of transition metal cyano compleces." A survey, Transition Metal Chemistry **24**: 163-167.
- Requera, E., Rodriguez-Hernandez, J., Champi, A., Duque, J.G., Granado, E., and Rettori, C. (2006). "Unique Coordination of Copper in Hexacyanometallates." Zeitschrift für Physikalische Chemie **220**.
- Robinson, F., Zaworotko, M. J. (1995). "Triple interpenetration in [Ag(4,4'-Bipyridine)][NO<sub>3</sub>], a cationic polymer with a 3-dimensional motif generated by self-assembly of t-shaped building-blocks." Journal of the Chemical Society, Chemical Communications **23**: 2413-2414.
- Rodriguez-Carvajal, J. (1993). "Recent advances in magnetic structure determination by neutron powder diffraction." Physica B: Condensed Matter **192**(1-2): 55-69.
- Roisnel, T., Rodriguez-Carvajal, J. (2000). WinPLOTR: a Windows tool for powder diffraction patterns analysis Materials Science Forum. Proceedings of the Seventh European Powder Diffraction Conference (EPDIC 7).
- Roque, J., Reguera, E., Balmaseda, J., Rodriguez Hernandez, J., Reguera, L., Del Castillo, L.F. (2007). "Porous hexacyanocobaltates(III): Role of the metal on the framework properties." Microporous and Mesoporous Materials.
- Roque Malherbe, R. (1987). "Adsorción Física de Gases." ENPES, La Habana.
- Roque-Malherbe, R. (2000). "Complementary approach to the volume filling theory of adsorption in zeolites." Microporous and Mesoporous Materials **41**: 227-240.
- Roswell, J. L. C., Yaghi, O. M. (2004). "Metal-organic frameworks: a new class of porous materials." Microporous and Mesoporous Materials **73**: 3-14.
- Rudzinski, W., Everett, D. H. (1992). "Adsorption of Gases on Heterogeneous Surfaces." Academic.
- Ruthven, D. M. (1984). "Principles of Adsorption and Adsorption Processes." Wiley-Interscience, New York.
- Salvadeo, P. G. (1959). "Gazz. Chim. Ital." **89**: 2184.
- Seifer, G. B. (1959). "Zeolitic properties of the ferrocyanides." Zhur. Neorg. Khim **4**: 1860-1863.
- Sing, K. S. W. (1985). "Reporting physisorption data for gas/solid systems." Pure Applied Chemistry **57**(4): 603-619.
- Sing, K. S. W. (1989). "The use of gas adsorption for the characterization of porous solids." Colloids and Surfaces **38**(1): 113-124.
- Sing, K. S. W. (1989). "The use of physisorption for the characterization of microporous carbons." Carbon **27**(1): 5-11.
- Sing, K. S. W. (1998). "Adsorption methods for the characterization of porous materials." Advances in Colloid and Interface Science **76-77**: 3-11.
- Thielmann, F., Baumgarten, E. (2000). "Characterization of Microporous Aluminas by Inverse Gas Chromatography." Journal of Colloid and Interface Science **229**: 418-422.
- Thielmann, F. (2004). "Introduction into characterisation of porous materials by inverse gas chromatography." Journal of Chromatography A **1037**: 115-123.

- Vaidhyanathan, R. N., S., Rao, C. N. R. (2002). "Open-Framework Cadmium Succinates of Different Dimensionalities." Inorganic Chemistry **41**: 5226-5234.
- Wang, Y., Zhu, Q., Zhang, H. (2007). "Selected-control synthesis of hierarchical nickel structures." Materials Research Bulletin **42**(8): 1450-1456.
- Werner, P.-E. E., L. Westdahl, M. (1985). "TREOR, a semi-exhaustive trial-and-error powder indexing program for all symmetries." Journal of Applied Crystallography **18**: 367-370.
- Yaghi, M., Li, H. (1995). "Hydrothermal Synthesis of a Metal-Organic Framework Containing Large Rectangular Channels." Journal of the American Chemical Society **117**: 10401-10402.
- Yaghi, O. M., Li, H., Groy, T. L. (September 1996). "Construction of porous solids from hydrogen-bonded metal complexes of 1,3,5-benzenetricarboxylic acid." Journal of the American Chemical Society **118**(38): 9096-9101.
- Yaghi, O. M., Li, H. (October 1995). "Hydrothermal synthesis of a metal-organic framework containing large rectangular channels." Journal of the American Chemical Society **117**(41): 10401-10402.
- Yaghi, O. M., O'Keeffe, Michael., Ockwig, Nathan W., Chae, Hee K., Eddaoudi, Mohamed., and Kim, Jaheon. (2003). Reticular synthesis and the design of new materials. Nature Publishing Group. **423**: 705-714.
- Yaghi, O. M., Li, G., Li, H. (1995). "Selective binding and removal of guests in a microporous metal-organic framework." Nature **378**: 703-706.
- Yaghi, O. M., Davis, C. E., Li, G., Li, H. (March 1997). "Selective guest binding by tailored channels in a 3-d porous zinc(II)-benzenetricarboxylate network." Journal of the American Chemical Society **119**(12): 2861-2868.
- Yaghi, O. M., Li, H., Davis, C., Richardson, D., Groy, T. L. (1998). "Synthetic strategies, structure patterns, and emerging properties in the chemistry of modular porous solids." Accounts of Chemical Research **31**: 575-585.
- Zaworotko, M. J. (1997). "Cooperative bonding affords a wholesome story." Nature **386**: 220-221.