



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO

**FACULTAD DE ESTUDIOS SUPERIORES
"ZARAGOZA"
INGENIERÍA QUÍMICA**

**SUCCINATOS DE CINC Y CADMIO COMO
ADSORBENTES DE MOLÉCULAS PEQUEÑAS**

T E S I S

QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE
INGENIERO QUÍMICO

PRESENTA:

OLIVIA MONROY ORTEGA

Tutor: Dr. Jorge Balmaseda Era

MÉXICO, D.F. 2010





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.

Dedicada a mis padres: Verónica O. M. y Andrés M. I., por todo el apoyo que me han brindado durante el transcurso de esta tesis y siempre. Por esas desveladas incontables que pasaron a mi lado, por las preocupaciones que les hice pasar, por su confianza, amor y cariño, y por estar siempre a mi lado animándome. Ustedes son el motivo por el que yo sigo aquí...

AGRADECIMIENTOS

A **Héctor**, por su amor, comprensión, dedicación, por su apoyo incondicional, por estar siempre a mi lado en los momentos difíciles, por ser también el motor de este trabajo y ser un ejemplo de perseverancia y paciencia.

Al **Dr. Jorge Balmaseda Era** por su amistad, apoyo, dedicación y confianza durante el desarrollo de esta tesis.

Al **Dr. Luis Felipe del Castillo Dávila** por su apoyo.

A **mis amig@s** por su apoyo, enseñanzas, consejos y estar siempre ahí para ayudarme.

A la **M. en C. Berenice Torruco Baca** por su apoyo en la síntesis de los succinatos metálicos

Al **Q. Miguel Angel Canseco Matínez** por su apoyo en la obtención de los espectros infrarrojos.

A la **M. en C. Paula Vera-Cruz Dutrenit** y al **Dr. Rubén Toscano** por su ayuda en la determinación estructural de la nueva fase del succinato de cinc.

Al **I. Q. Esteban Fragoso Israel** por su ayuda en la obtención de los análisis termogravimétricos.

Al **Instituto de Investigaciones en Materiales** por la beca otorgada durante la realización de esta tesis de licenciatura.

A los **proyectos:** 23-06 IMPULSA, DGAPA IN-115708 y IN-112109, SEP-CONACYT 61541 y CONACYT 82964 por el apoyo para la realización de esta tesis.

TABLA DE CONTENIDO

Índice de figuras	6
Índice de tablas	7
Índice de esquemas	8
Introducción	9
Capítulo 1. Estado del Arte	11
1.1 Materiales microporosos: concepto e importancia.....	11
1.2 Succinatos Metálicos.....	12
1.2.1 Ácidos Carboxílicos.....	13
1.3 Métodos analíticos para caracterizar a los succinatos metálicos.....	14
1.3.1 Espectroscopia Infrarroja.....	14
1.3.2 Difracción de Rayos X.....	17
1.3.3 Análisis Termogravimétrico.....	19
1.3.4 Adsorción Física.....	21
Capítulo 2. Materiales y Métodos	25
2.1 Reactivos y adsorbatos empleados.....	25
2.2 Preparación de los succinatos metálicos.....	25
2.3 Caracterización de los succinatos metálicos.....	27
Capítulo 3. Resultados y Discusión	29
3.1 Determinación del pH de desprotonación.....	29
3.2 Síntesis de los Succinatos Metálicos.....	30
3.3 Espectroscopia Infrarroja.....	31
3.4 Difracción de Rayos X.....	34
3.5 Análisis Termogravimétrico.....	40
3.6 Adsorción Física.....	42
Conclusiones	46
Recomendaciones	48
Bibliografía	49
Apéndices	52
I. Teoría ácido-base.....	52
II. Potenciometría.....	53
III. Cristalografía: conceptos básicos.....	56
IV. Difracción de Rayos X: concepto e importancia.....	57
V. Pícnometría.....	58
VI. Adsorción Física: Método Volumétrico.....	59
VII. Nomenclatura.....	61

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1. Sección de un sólido poroso; a: poro cerrado, b: poro abierto, c, d y f: canales y g: superficie.	11
Figura 2. Tipos de vibraciones moleculares.....	15
Figura 3. Fragmentos de las estructuras de las fases de los succinatos. a) <i>ZnSC' I</i> , b) <i>ZnSC' II</i> , c) <i>CdSC' I</i> y d) <i>CdSC' II</i>	19
Figura 4. Dimensiones del ión succinato considerado como cilindro.....	21
Figura 5. Clasificación de las isotermas de adsorción	23
Figura 6. Isotherma de adsorción (símbolos cerrados) y desorción (símbolos abiertos) de CO ₂ en baño de hielo seco y etanol en la fase del succinato de cinc obtenida.	24
Figura 7. a) Curva de titulación del ácido succínico valorado con hidróxido de sodio; b) Derivada de la curva de titulación del ácido succínico valorado con hidróxido de sodio	29
Figura 8. Espectros infrarrojos del ácido succínico y los succinatos metálicos.....	32
Figura 9. Patrón de difracción la fase <i>ZnSC' II</i> con asignación de índices de Miller	35
Figura 10. Patrón de difracción de la fase <i>CdSC' II</i> con asignación de índices de Miller	35
Figura 11. Patrón de difracción de la fase nueva del succinato de cinc con asignación de índices de Miller	37
Figura 12. Fragmento de la estructura de la fase nueva del succinato de cinc que muestra la coordinación tetraédrica del cinc.....	37
Figura 13. Estructura cristalina de la fase <i>ZnSC' II</i> : a) vista desde el eje cristalográfico a y b) vista desde el eje cristalográfico b.	38
Figura 14. Estructura cristalina de la fase <i>CdSC' II</i> : a) vista desde el eje cristalográfico a y b) vista desde el eje cristalográfico c.....	39
Figura 15. Canales de difusión con trayectoria en línea recta y zig-zag de la fase <i>CdSC' II</i>	39
Figura 16. Termograma del succinato de cinc fase <i>ZnSC' II</i>	40
Figura 17. Termograma del succinato de cadmio fase <i>CdSC' II</i>	41
Figura 18. Isotermas de adsorción (símbolos cerrados) y desorción (símbolos abiertos) de hidrógeno.....	43
Figura 19. Isotermas de adsorción (símbolos cerrados) y desorción (símbolos abiertos) de metano	44
Figura 20. Curva de titulación.....	54
Figura 21. Derivada de la curva de titulación	55
Figura 22. Curva de titulación del ácido maléico con NaOH 0.1M. (Dick 1979)	55
Figura 23. Parámetros de celda.	56
Figura 24. Experimento de adsorción volumétrica	59

ÍNDICE DE TABLAS

Tabla 1. Solubilidad en $g/100gH_2O$ (S) y constantes de disociación (pK_{a1} , pK_{a2}) de algunos ácidos dicarboxílicos simples (Morrison 1998).	13
Tabla 2. Frecuencias de las bandas características de los ácidos carboxílicos (Smith 1999)	16
Tabla 3. Frecuencias de las bandas características de las sales de ácidos carboxílicos: carboxilatos (Smith 1999)	17
Tabla 4. Datos cristalográficos de las diferentes fases de los succinatos metálicos reportadas.....	18
Tabla 5. Características de los reactivos y adsorbatos empleados	25
Tabla 6. Frecuencias de las bandas características del ácido succínico.	33
Tabla 7. Frecuencias de las bandas características de los succinatos metálicos	34
Tabla 8. Datos cristalográficos de los succinatos metálicos	36
Tabla 9. Diseño experimental.....	42
Tabla 10. Ejemplos de ácidos y sus respectivas bases conjugadas	53

ÍNDICE DE ESQUEMAS

Esquema 1. Estructura de un ácido carboxílico, donde R es un hidrógeno o un grupo orgánico.	13
Esquema 2. Enlace en los carboxilatos (Smith 1999).	16
Esquema 3. Resonancia del grupo carboxilato.	30
Esquema 4. Mecanismo de desprotonación.	30
Esquema 5. Fórmula estructural del ácido succínico	31

RESUMEN

En este trabajo se sintetizaron succinatos metálicos que son materiales microporosos, también conocidos como enrejados metal-orgánicos, debido a las estructuras tridimensionales porosas que presentan. Los succinatos metálicos, que se forman a partir del anión succinato enlazado a los metales de transición cinc y cadmio, fueron caracterizados y estudiados por adsorción física de gases: H_2 y CH_4 , para determinar su capacidad de retención de éstas moléculas pequeñas. Se emplearon tres métodos de síntesis para obtener el succinato de cinc y dos para obtener el succinato de cadmio, utilizando agua como único disolvente. Previamente a la síntesis, se determinó el pH de desprotonación del ácido succínico para la obtención del anión succinato, el cual forma el succinato metálico, al reaccionar con el catión (metal).

Por espectroscopia infrarroja, se determinó la coordinación del metal al ión succinato. El ácido succínico, presenta en su espectro, una banda característica que se le atribuye al grupo carbonilo ($C=O$) con una frecuencia de 1678 cm^{-1} . Esta banda no se presenta en los espectros de los succinatos metálicos, ya que este enlace doble pasa a ser un enlace y medio, mediante el cual se lleva a cabo la coordinación del metal, por lo que aparecen nuevas bandas que son características de los succinatos metálicos con un rango de frecuencias de $1556\text{-}1525$ y $1393\text{-}1388\text{ cm}^{-1}$.

Por difracción de rayos X, se realizó la determinación estructural a partir de monocristal de una fase nueva del succinato de cinc con fórmula empírica: $(Zn_2(OH)_2)(C_4H_4O_4)$ y un sistema cristalino ortorrómbico. También se determinó la formación de dos fases reportadas, una del succinato de cinc, con fórmula empírica: $Zn(C_4H_4O_4)$, sistema cristalino monoclinico y grupo espacial $C2/c$; y una del succinato de cadmio, con fórmula empírica: $(Cd_3(OH)_2)(C_4H_4O_4)_2$ y sistema cristalino ortorrómbico.

El análisis termogravimétrico de las fases reportadas, reveló que los succinatos presentan una temperatura de estabilidad térmica entre los $255\text{-}282\text{ }^\circ\text{C}$, el succinato de cinc presenta dos etapas durante su descomposición entre $255\text{ }^\circ\text{C}$ y $504\text{ }^\circ\text{C}$, a diferencia del succinato de cadmio que solo presenta una etapa de descomposición entre $282\text{ }^\circ\text{C}$ y $451\text{ }^\circ\text{C}$, la descomposición de ambos succinatos metálicos, da como producto final el óxido del metal correspondiente.

Las fases reportadas, se sometieron a estudios de adsorción física de hidrógeno, metano y dióxido de carbono (sólo para la fase de cinc). Estos estudios revelaron que a ciertas temperaturas, las estructuras de los materiales se comportan como enrejados rígidos (temperatura aproximada: -198°C o -81°C) o como enrejados flexibles (temperatura aproximada: 0°C). Se determinó, que la capacidad límite de adsorción del succinato de cadmio es mayor a la del succinato del cinc y la capacidad límite de adsorción de hidrógeno fue mayor a la de metano. Los resultados obtenidos ponen en evidencia la baja retención de hidrógeno y metano de los succinatos estudiados por lo que no son útiles como adsorbentes de estos gases combustibles. Sin embargo, pueden ser utilizados con éxito como tamices en la separación de mezclas de gases que contengan las moléculas antes mencionadas.

INTRODUCCIÓN

Los esfuerzos por detener el creciente deterioro del medio ambiente han impulsado el desarrollo de nuevas tecnologías ecológicamente viables. Para lograrlo se procura por una parte, disminuir el consumo de energéticos fósiles ya sea disminuyendo su consumo o utilizando fuentes alternativas de energía como la solar y por otra, reduciendo los contaminantes procedentes de la industria y los medios de transporte. Esta tesis se une a esos esfuerzos al atacar el problema de la remediación ambiental desarrollando materiales nanoporosos para la retención de moléculas pequeñas. Esta es una de las líneas de investigación en la que actualmente se trabaja con más fuerza. Una tecnología basada en procesos de adsorción que logre retener moléculas pequeñas eficientemente requiere una apropiada interacción de las moléculas con el enrejado poroso para lograr una adecuada retención.

Los materiales nanoporosos han sido ampliamente utilizados como tamices, adsorbentes y catalizadores. Entre los materiales nanoporosos más utilizados en la industria destacan las zeolitas y en general los sólidos nanoporosos cristalinos debido a las ventajas que ofrece la regularidad de sus poros y canales. Entre estos últimos han emergido recientemente aquellos que poseen enrejados metal-orgánicos como una prometedora alternativa debido a la enorme flexibilidad en el diseño de la topología de sus poros y los potenciales superficiales que brindan. Las cualidades antes mencionadas han permitido el diseño de materiales a la medida de las exigencias de las tecnologías relacionadas con los procesos de almacenamiento, separación y catálisis. Sin embargo, a pesar de las excepcionales propiedades adsorptivas de estos materiales, hasta la fecha sólo se ha publicado un número muy limitado de trabajos sobre adsorción en materiales porosos sintetizados mediante el ensamblaje de unidades moleculares. Esto hace evidente la necesidad de llevar a cabo investigaciones tanto experimentales como teóricas dirigidas a profundizar en el estudio de la síntesis y las propiedades adsorptivas de los sólidos en cuestión. En este sentido se proyecta este trabajo de tesis, el cual propone preparar materiales con enrejados metal-orgánicos basados en el ensamblaje del anión succinato mediante los metales cinc y cadmio, además estudiar la adsorción de moléculas pequeñas en ellos. El succinato es una molécula bidentada que unida a la coordinación tetraédrica y octaédrica de los metales; cinc y cadmio respectivamente, como ensambladores debe producir un enrejado nanoporoso eficaz en la retención de moléculas pequeñas.

El estudio de las propiedades de los succinatos metálicos, como adsorbentes de moléculas pequeñas no ha sido abordado, además, las síntesis reportadas de los succinatos de cinc y cadmio incluyen solventes orgánicos altamente contaminantes. En base a ello se plantea realizar el ensamblaje de aniones succinatos mediante cationes de cinc y cadmio utilizando como único disolvente el agua. Por lo que estos problemas serán tratados en este trabajo, para lo cual se propone el siguiente objetivo general:

“Sintetizar y caracterizar succinatos de cinc y cadmio con enrejados nanoporosos como adsorbentes de moléculas pequeñas.”

Para alcanzarlo se proponen los siguientes objetivos particulares:

1. *Sintetizar por vía hidrotermal los succinatos de cinc y cadmio.*
2. *Determinar la coordinación de los metales a los ligandos succinato mediante espectroscopia infrarroja y la estabilidad térmica mediante análisis termogravimétrico.*
3. *Determinar parámetros estructurales por difracción de rayos X y realizar un análisis de la estructura de poros y canales.*
4. *Obtener las isothermas de adsorción de hidrógeno y metano. Correlacionar las isothermas y capacidades límites de adsorción con las características estructurales.*

Estos objetivos parten de la hipótesis de que es posible obtener un enrejado nanoporoso a partir del ensamblaje de aniones succinatos mediante metales de transición cinc y cadmio.

La estructura de esta tesis, se presenta de la siguiente manera. En el capítulo 1; el estado de arte, se describen los materiales microporosos y particularmente los succinatos de cinc y cadmio, además de los métodos empleados en su caracterización, como son: la espectroscopia infrarroja, la difracción de rayos X, el análisis termogravimétrico y la adsorción física. En el capítulo 2; materiales y métodos, se exponen los métodos experimentales realizados para la preparación de los materiales microporosos, se describen las técnicas de caracterización y se presentan las herramientas de software empleadas en el procesamiento de los datos experimentales. Finalmente en el capítulo 3 se discuten los resultados obtenidos en las síntesis de los succinatos y en las técnicas de caracterización.

Capítulo 1.

Estado del Arte

1. 1 Materiales microporosos: concepto e importancia

Cualquier material sólido puede considerarse como poroso si contiene huecos, cavidades, intersticios o canales, como se muestra en la Figura 1 (Rouquerol, Avnir et al. 1994). Si estos huecos que son los espacios entre los átomos enlazados; tienen un volumen mayor al de una esfera con un diámetro de 0.25nm se pueden considerar como poros. Cuando estos poros se extienden en una dirección entonces se les llama canales (Figura 1). De acuerdo con las recomendaciones de la IUPAC¹, los sólidos microporosos son aquellos que contienen microporos y/o canales con diámetros menores de 2nm. 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 en los adsorbentes más utilizados en la práctica (Karger and Ruthven 1992; Roque-Malherbe 2007; Morris and Wheatley 2008; Czaja, Trukhan et al. 2009).

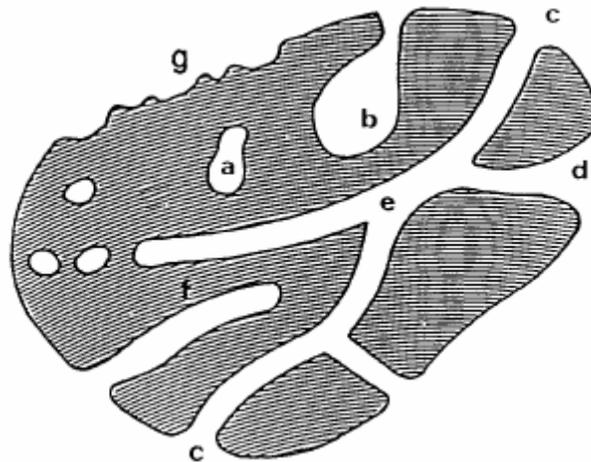


Figura 1. Sección de un sólido poroso; a: poro cerrado, b: poro abierto, c, d y f: canales y g: superficie.

Dentro los materiales porosos se distinguen varios tipos como las zeolitas, que presentan estructuras cristalinas particulares, sus poros son de dimensiones moleculares y forman redes

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

muy regulares. Otro tipo de materiales porosos están formados por la aglomeración de pequeñas partículas, como en los casos de algunos geles inorgánicos. En estos materiales la estructura final depende, principalmente, de la disposición original de las partículas primarias y de su tamaño. Los óxidos metálicos, carbonatos, nitratos y oxalatos, también son parte de los materiales porosos, los cuales son obtenidos mediante la eliminación selectiva de elementos de su estructura original para crear poros. Finalmente, los carbones, que son los materiales porosos más empleados en la práctica.

Recientemente, una nueva familia de materiales microporosos llamados MOF² (Férey 2008) o PCP³ (Watanabe, Sugiyama et al. 2009), formados por la coordinación de iones metálicos con ligandos orgánicos, han atraído mucho la atención. Con la característica de que al variar los ligandos orgánicos y los metales del material, su síntesis se puede adaptar fácilmente para controlar la conectividad, estructura y dimensión de los poros (Fletcher, Thomas et al. 2005) con oportunidades de una amplia gama de diferencias en la funcionalidad. A la fecha, un gran número de MOF han sido sintetizados por lo que se han convertido en un importante foco de investigación debido a que han demostrado diversas aplicaciones prometedoras, como son: la retención de especies nocivas para el medio ambiente, el almacenamiento de gases combustibles, la separación de componentes de alto valor agregado de diferentes tipos de mezclas (Czaja, Trukhan et al. 2009). Gracias a las propiedades de los materiales microporosos, estos se han utilizado en el almacenamiento de gases combustibles como el H₂ y CH₄ (Morris and Wheatley 2008), además en la separación y recuperación de CO₂. (Belmabkhout and Sayari 2009).

1.2 Succinatos Metálicos

Los dicarboxilatos han sido explorados como ligandos, en la síntesis de una gran cantidad de enrejados metal orgánicos con el propósito de obtener materiales microporosos (Mori and Takamizawa 2000). Entre los carboxilatos, se encuentran los succinatos, que se forman mediante el ensamblaje del anión succinato con metales, particularmente en este trabajo los metales de transición cinc y cadmio. Entre las técnicas usadas para preparar estos materiales, han alcanzado gran desarrollo aquellas que implican temperaturas de reacción moderadas, como son los procesos hidrotérmicos, los cuales tienen lugar en medio acuoso a temperaturas comprendidas entre 100 y 200 °C y presión autogenerada por el uso de autoclave (Bowden, Milton et al. 2003). Otra técnica que no ha sido reportada para la obtención de succinatos, es la síntesis a temperatura ambiente mediante la desprotonación del ácido succínico y tratamiento hidrotermal. Ambas técnicas son empleadas en este trabajo, la primera consiste en colocar la disolución que contiene al ión succinato y la disolución que contiene al metal en un autoclave, el cual es introducido al interior de una mufla, donde por medio de un incremento de temperatura y presión autogenerada, se forman cristales que son los succinatos. La segunda técnica radica en obtener los succinatos a temperatura ambiente y posteriormente colocarlos en la mufla o en condiciones de reflujo para

² Del Inglés *Metal-Organic Frameworks*, Enrejados Metal-Orgánicos

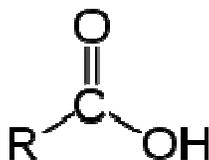
³ Del Inglés *Porous Coordination Polymers*, Polímeros de Coordinación Porosos

obtener cristales de mayor tamaño. Ambas técnicas se describen mediante la teoría ácido-base y las bases de la potenciometría, por lo que estos temas se enuncian en los apéndices I y II.

Los succinatos metálicos no han sido estudiados como adsorbentes, de ahí que este sea uno de los objetivos de este trabajo.

1.2.1 Ácidos Carboxílicos

Los ácidos carboxílicos constituyen un grupo de compuestos que se caracterizan por poseer un grupo carboxilo (COOH), el cual se produce cuando coinciden sobre el mismo carbono un grupo hidroxilo (OH) y un grupo carbonilo (C=O), como se muestra en el Esquema 1:



Esquema 1. Estructura de un ácido carboxílico, donde R es un hidrógeno o un grupo orgánico.

Un ácido carboxílico puede ceder protones por ruptura heterolítica del enlace O—H dando un protón y un ión carboxilato (Wade 2004). Si la cadena posee dos grupos carboxilos se le conoce como ácido dicarboxílico. En la Tabla 1 se resumen algunos ácidos dicarboxílicos simples y algunas características químicas.

Tabla 1. Solubilidad en g/100gH₂O (S) y constantes de disociación (pK_{a1}, pK_{a2}) de algunos ácidos dicarboxílicos simples (Morrison 1998).

<i>Nombre</i>		<i>Fórmula</i>	<i>S</i>	<i>pK_{a1}</i>	<i>pK_{a2}</i>
<i>IUPAC</i>	<i>común</i>				
Etanodioico	oxálico	HOOC-COOH	9.0	1.27	4.28
Propanodioico	malónico	HOOCCH ₂ COOH	74.0	2.85	5.70
Butanodioico	succínico	HOOC(CH ₂) ₂ COOH	6.0	4.19	5.64
Pentanodioico	glutárico	HOOC(CH ₂) ₃ COOH	64.0	4.35	5.42
Hexanodioico	adípico	HOOC(CH ₂) ₄ COOH	2.0	4.43	5.41

En la tabla anterior se encuentra el ácido succínico, del cual se parte para la obtención de los succinatos. A partir de las propiedades que éste presenta, se debe tomar en cuenta la solubilidad de este ácido en las condiciones generales de síntesis, esto es, las disoluciones de ácido succínico no deben pasar este límite de solubilidad ya que de otra forma tendríamos una disolución de ácido sobresaturada lo que puede causar que tengamos al ácido como una impureza en los

succinatos metálicos. De los pK_a se puede predecir que al realizar la desprotonación del ácido succínico la cesión de un protón, le resultará más fácil por ser una especie neutra, que cuando se lleve a cabo la cesión del segundo protón debido a que es una especie cargada negativamente.

Para realizar la desprotonación de los ácidos carboxílicos se debe usar una base fuerte. Los productos son el ión carboxilato, el catión que queda de la base, y como subproducto agua. La combinación de un ión carboxilato y un catión constituyen la sal de ácido carboxílico o también llamado carboxilato. En la Tabla 1, también se puede observar que en las cadenas lineales, los valores de las constantes de disociación aumentan conforme aumenta el tamaño de la cadena, por lo que, en la desprotonación del ácido adípico se necesita una cantidad mayor de la base utilizada que en la desprotonación del ácido oxálico utilizando la misma base debido a la diferencia en sus valores de pK_a .

Las sales de ácidos carboxílicos tienen propiedades muy diferentes a las de los ácidos de los que provienen. Estas sales son sólidos inoloros. Por lo general se funden a altas temperaturas, y con frecuencia se descomponen antes de alcanzar sus puntos de fusión. Los carboxilatos de metales alcalinos (Li^+ , Na^+ , K^+) y de amonio (NH_4^+) son bastantes solubles en agua, pero insolubles en solventes orgánicos no polares. Las sales carboxílicas de la mayor parte de los demás iones metálicos son insolubles en agua (Wade 2004).

Estas propiedades de las sales de ácido, se retomarán en la discusión de la síntesis de los succinatos metálicos.

1.3 Métodos analíticos para caracterizar a los succinatos metálicos

En muchos casos, es posible identificar un compuesto por métodos químicos. Si el compuesto ya fue analizado previamente se puede comparar sus propiedades físicas (punto de fusión, punto de ebullición, etc.) con los valores publicados. Sin embargo, estos procedimientos no son suficientes para compuestos complejos que nunca se hayan sintetizado ni caracterizado. Además, resultan imprácticos para síntesis con bajos rendimientos, ya que se necesita una muestra relativamente grande para llevar a cabo estos tipos de análisis. Se necesitan técnicas analíticas no destructivas que requieran de muestras pequeñas. Entre estas técnicas se distinguen la espectroscopia infrarroja, picnometría, la difracción de rayos X, el análisis termogravimétrico y la adsorción física.

1.3.1 Espectroscopia Infrarroja

La espectroscopia infrarroja se fundamenta en la absorción de la radiación infrarroja por las moléculas, causando modos de vibración en éstas. Esta radiación corresponde a longitudes de onda que van desde unos $8 \times 10^{-5} \text{ cm}$ hasta $1 \times 10^{-2} \text{ cm}$. Una molécula absorberá la energía de un haz

de luz infrarroja cuando dicha energía incidente sea igual a la necesaria para que se de una transición vibracional de la molécula. Es decir, la molécula comienza a vibrar de una determinada manera gracias a la energía que se le suministra mediante luz infrarroja.

Pueden distinguirse dos categorías básicas de vibraciones: de tensión y de flexión (Pavia, Lampman et al. 1996). Las vibraciones de tensión son cambios en la distancia interatómica a lo largo del eje del enlace entre dos átomos. Las vibraciones de flexión están originadas por cambios en el ángulo que forman dos enlaces. En la Figura 2 se representan los diferentes tipos de vibraciones moleculares.

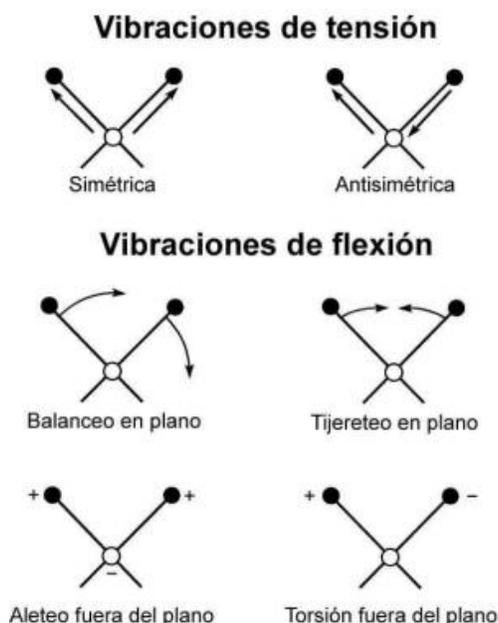


Figura 2. Tipos de vibraciones moleculares

La región del infrarrojo que contiene la mayor parte de las vibraciones de flexión se llama normalmente región dactilar del espectro (600 a 1400 cm^{-1}). El estudio de la espectroscopia infrarroja se concentra en las vibraciones de tensión simples que son las más características y predecibles. Esta técnica proporciona evidencia de los grupos funcionales presentes. Debido a esto, es una técnica muy utilizada en la caracterización de los MOF, ya que el espectro infrarrojo muestra regiones características de estos materiales híbridos.

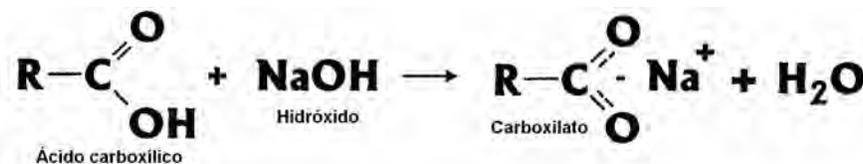
Cada compuesto tiene un espectro infrarrojo propio, en el caso particular de los succinatos de cinc y cadmio, se obtienen y analizan sus espectros, además se determina mediante esta técnica si la coordinación del metal al ligando succinato se ha llevado a cabo. Para llegar a este fin debemos tener en cuenta las bandas características de los ácidos carboxílicos y los succinatos, realizar una comparación de las bandas y así determinar las bandas que caracterizan la coordinación de los metales a los ligandos succinatos, en los succinatos metálicos.

En los ácidos carboxílicos, el doble enlace C=O produce bandas de tensión intensas en el infrarrojo, debido a que tiene un momento dipolar grande, estas se presentan en un intervalo de frecuencias aproximadamente de 1730-1700 cm^{-1} . La participación del grupo carbonilo en puentes de hidrógeno, con frecuencia ocasiona un ensanchamiento de la fuerte banda del carbonilo. Un ácido carboxílico también produce una banda O-H característica, debido al puente de hidrógeno tan fuerte de los ácidos carboxílicos, la ancha señal de la banda O-H aparece en el intervalo de frecuencias: 3500-2500 cm^{-1} . En el espectro de un ácido carboxílico, la amplia banda del hidroxilo aparece sobre la banda del CH₂. Este traslape de bandas da a la región de 3000 cm^{-1} una apariencia característica de un pico amplio (absorción O-H) con picos agudos (absorción CH₂) superpuestos a él. Los ácidos carboxílicos tienen un enlace C-O y la banda de tensión correspondiente a este enlace se presenta con un intervalo de frecuencia alrededor de 1320-1210 cm^{-1} . Finalmente se tienen dos bandas de flexión del O-H fuera del plano y en del plano, la banda de flexión en el plano se da con un intervalo de frecuencia de 1440-1395 cm^{-1} y la banda de flexión fuera del plano se presenta con un intervalo de frecuencia de 900-690 cm^{-1} . En la Tabla 2 se resumen las bandas características de los ácidos carboxílicos.

Tabla 2. Frecuencias de las bandas características de los ácidos carboxílicos (Smith 1999)

<i>Banda</i>	<i>Frecuencia (cm⁻¹)</i>
C=O tensión	1730-1700
C-O tensión	1320-1210
O-H tensión	3500-2500
CH ₂ tensión asimétrica	2936-2916
CH ₂ tensión simétrica	2865-2845
O-H flexión en el plano	1440-1395
O-H flexión fuera del plano	960-900

En los carboxilatos se debe tener en cuenta que el grupo OH del ácido no está presente, ya que al reaccionar, pasó a formar parte de la molécula de agua que es un subproducto de la reacción. El enlace en un carboxilato metálico, es bastante inusual. Los dos átomos de oxígeno en el carboxilato se encuentran coordinados al metal de la base precursora. Los dos enlaces C-O contienen sólo 3 electrones entre ellos; por lo que cada enlace puede ser considerado como "enlace y medio", con la característica de que los dos enlaces son equivalentes, y el tercer electrón puede considerarse como compartido por los dos enlaces C-O. Este tercer electrón se representa con las líneas punteadas en el Esquema 2.



Esquema 2. Enlace en los carboxilatos (Smith 1999).

Aunque los carboxilatos se derivan de los ácidos carboxílicos, la ausencia del grupo OH hace que su espectro sea radicalmente diferente. Es decir, se debe tener en cuenta la ausencia de las bandas de tensión y flexión del grupo OH que se encuentran en el espectro de ácidos carboxílicos, a menos que el carboxilato contenga agua de hidratación o agua coordinada se presentará una banda de tensión del grupo OH. Los dos "enlaces y medio" existentes en un carboxilato presentan bandas de tensión asimétrica y simétrica. A estas bandas las llamamos "CO₂ de tensión" son bandas fuertes y únicas. La intensidad de estas bandas se debe al momento dipolar de los enlaces carbono-oxígeno. La tensión asimétrica de CO₂, generalmente se presenta en un intervalo de frecuencias de 1650-1540 cm⁻¹, y la tensión simétrica se encuentra entre las frecuencias 1450 y 1360cm⁻¹. La banda asimétrica suele ser la más intensa de estas dos bandas. Ambas bandas deben estar presentes en un espectro para que exista un carboxilato lo que hace relativamente fácil la identificación de estos compuestos mediante sus espectros infrarrojos. Las bandas características de los carboxilatos se resumen en la Tabla 3.

Tabla 3. Frecuencias de las bandas características de las sales de ácidos carboxílicos: carboxilatos (Smith 1999)

<i>Banda</i>	<i>Frecuencia (cm⁻¹)</i>
CO ₂ tensión asimétrica	1650-1540
CO ₂ tensión simétrica	1450-1360
CH ₂ tensión asimétrica	2936-2916
CH ₂ tensión simétrica	2865-2845

1.3.2 Difracción de Rayos X

La difracción de rayos X es una herramienta útil en la caracterización de materiales (ver apéndice IV). Toda sustancia cristalina difracta los rayos X produciendo un patrón de difracción único, que constituye una huella de su estructura atómica y molecular. La intensidad y la posición de cada reflexión brinda la información básica requerida en el análisis de la estructura del cristal. La posición tiene relación con los parámetros de red y la intensidad con la estructura cristalina (Pecharsky and Zavalij 2005).

De los succinatos metálicos se encuentran reportadas dos fases del succinato de cinc y dos fases del succinato de cadmio. La tarea de esta parte de la caracterización es comparar los datos cristalográficos de los materiales obtenidos con los ya reportados y comprobar si se ha obtenido una fase reportada.

El conocimiento de la estructura cristalina de un sólido permite el cálculo de la densidad, ρ , mediante la siguiente relación:

$$\rho = ZM / V_c N_A$$

Z : número de átomos/moléculas asignados a cada celda unidad.

M : peso molecular

V_C : volumen de la celda unidad

N_A : número de Avogadro (6.023×10^{23} átomos o moléculas/mol)

Como las estructuras de los succinatos metálicos ya se encuentran reportadas, el cálculo de la densidad es simple y se utiliza este dato como parte de la caracterización de los materiales obtenidos, es decir, realizando una comparación entre la densidad de los succinatos obtenidos y los reportados, como información complementaria a espectroscopia infrarroja y difracción de rayos X, para determinar si se trata de la misma fase.

La Tabla 4 muestra los datos cristalográficos de las fases reportadas del succinato de cinc: *ZnSC I* y *ZnSC II* (Bowden, Milton et al. 2003) y también los datos de las fases reportadas del succinato de cadmio: *CdSC I* y *CdSC II* (Seguatni, Fakhfakh et al. 2005). Como se puede observar, ambas fases del succinato de cinc tienen fórmula empírica y sistema cristalino idénticos, la diferencia radica en el grupo espacial, parámetros de celda (ver apéndice III), y densidad. Las fases del succinato de cadmio son estructuras totalmente diferentes.

Tabla 4. Datos cristalográficos de las diferentes fases de los succinatos metálicos reportadas

	FASE			
	<i>ZnSC I</i>	<i>ZnSC II</i>	<i>CdSC I</i>	<i>CdSC II</i>
<i>Fórmula empírica</i>	Zn(C ₄ O ₄ H ₄)	Zn(C ₄ O ₄ H ₄)	(Cd(OH)) ₂ (C ₄ O ₄ H ₄)	(Cd ₃ (OH) ₂)(C ₄ O ₄ H ₄) ₂
<i>Sistema cristalino</i>	Monoclínico	Monoclínico	Monoclínico	Ortorrómbico
<i>Grupo Espacial</i>	C2	C2/c	P2 ₁ /c	Pcca
<i>a (Å)</i>	7.585(3)	6.922(4)	10.12(2)	10.657(2)
<i>b (Å)</i>	5.984(1)	6.787(4)	5.554(5)	6.681(3)
<i>c (Å)</i>	6.253(2)	11.267(6)	6.134(3)	16.949(3)
<i>β (°)</i>	108.51(3)	99.285(9)	96.24(8)	90
<i>V (Å³)</i>	269.1	522.4	349	1239
<i>Z</i>	2	4	2	4
<i>ρ</i>	2.24	2.31	3.57	3.23

En la Figura 3 se muestran fragmentos de la estructura de las diferentes fases de los succinatos metálicos. En ambos succinatos de cinc (Figura 3 a y b), se puede observar la coordinación tetraédrica que presenta el cinc con cuatro diferentes ligandos succinatos; cada ligando succinato contribuye con un átomo de oxígeno a cuatro átomos diferentes de cinc en un modo bidentado y a pesar de que ambos succinatos presentan la misma fórmula molecular, la distribución de sus átomos en el espacio es diferente. La fase *ZnSC I* adopta una conformación sinperiplanar, es decir cada mitad de la molécula del succinato se encuentra sobre un eje diferente, a diferencia de la fase *ZnSC II* en la cual la molécula del succinato se encuentra sobre el mismo eje, lo que da como resultado que los enrejados tridimensionales de éstas fases sean diferentes. En ambos succinatos de cadmio se puede apreciar la coordinación octaédrica que presenta el cadmio. En la fase *CdSC I* (Figura 3 c), cada ligando succinato contribuye con dos átomo de oxígeno a dos átomos

diferentes de cadmio en un modo bidentado, además los metales cadmio se unen entre sí por los oxígenos de iones hidroxilos en forma de capas dobles teniendo como pilares a los iones succinatos y en la fase *CdSC II* (Figura 3 d), cuatro de los enlaces del átomo de cadmio son a cuatro diferentes ligandos succinatos; cada ligando succinato contribuye con un átomo de oxígeno a cuatro átomos diferentes de cadmio en un modo bidentado, los dos enlaces restantes del átomo de cadmio los utiliza para unirse con dos átomos de cadmio diferentes mediante el átomo de oxígeno del ión hidroxilo, los metales se encuentran en una sola capa teniendo como pilares a los iones succinatos. Los enrejados tridimensionales de ambas fases del succinato de cadmio son diferentes.

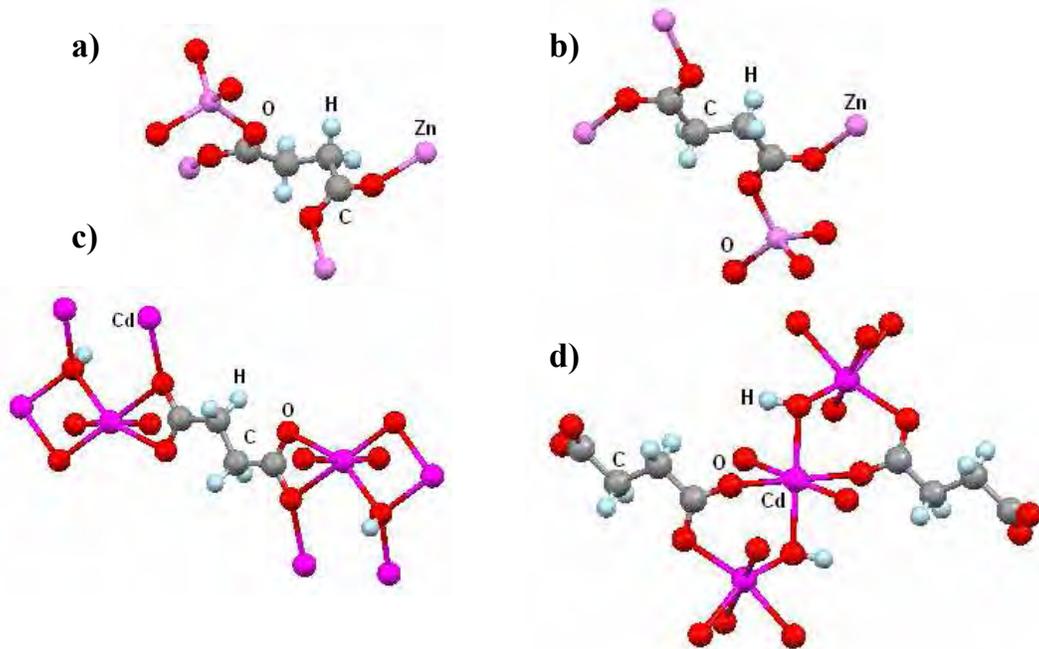


Figura 3. Fragmentos de las estructuras de las fases de los succinatos. a) *ZnSC I*, b) *ZnSC II*, c) *CdSC I* y d) *CdSC II*.

1.3.3 Análisis Termogravimétrico

El análisis térmico ha llegado a ser una herramienta muy popular en organizaciones académicas e industriales para la caracterización, evaluación y determinación de los parámetros de procesos de diversos tipos de materiales. La evolución térmica de los carboxilatos es parte de la caracterización de estos, ya que determina si contienen agua de hidratación, alguna impureza presente y principalmente las temperaturas a las cuales estos materiales son estables para determinar las condiciones de trabajo en la adsorción física. Es por esto que se debe conocer que es un análisis térmico y en que consiste.

La definición generalmente aceptada de análisis térmico es: un grupo de técnicas en las que se mide una propiedad física de una sustancia y/o de sus productos de reacción en función de la temperatura mientras la sustancia se somete a un programa de temperatura controlado. Se pueden

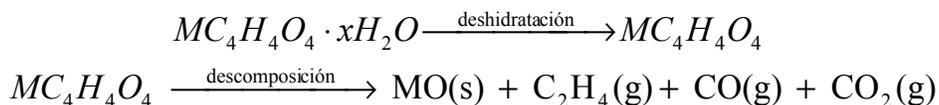
distinguir más de una docena de métodos térmicos, que difieren en las propiedades medidas y en los programas de temperatura. Es esta ocasión solo se discute el análisis termogravimétrico (TGA).

En un TGA, se registra en forma continua la masa de una muestra, colocada en una atmósfera controlada, en función de la temperatura o del tiempo al ir aumentando la temperatura de la muestra (normalmente lineal con el tiempo). La representación de la masa o del porcentaje de masa en función del tiempo se conoce como termograma.

Con la información que proporciona este método se pueden definir las temperaturas a las cuales un compuesto es estable. Con base en lo anterior, este método se utiliza en reacciones de descomposición, oxidación y procesos como la vaporización, sublimación y desorción.

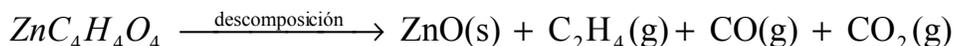
En lo que se refiere a los succinatos, se encuentran reportados los análisis termogravimétricos de las fases descritas en la sección 1.3.2, por lo que a partir de determinar que fase se obtuvo, se realizará su análisis termogravimétrico y se realizará una comparación con el análisis termogravimétrico del succinato metálico reportado.

Se sabe que los succinatos metálicos, se descomponen para dar como producto final sus óxidos respectivos (Randhawa and Gandotra 2006). Cuando el succinato metálico se encuentra hidratado ocurre la siguiente reacción (donde *M*: metal):



La reacción anterior representa dos pérdidas en el termograma del succinato metálico. La primera se le atribuye a la deshidratación del succinato y la segunda a la descomposición total del succinato para dar como producto final su óxido respectivo. Cuando el succinato metálico no se encuentra hidratado, el proceso termogravimétrico se reduce a su descomposición total. Estas reacciones son características del succinato de cinc. Para las fases de succinato de cadmio, las cuales presentan grupos hidroxilos, no se han reportado las reacciones que se llevan a cabo durante el proceso termogravimétrico, estas serán propuestas en el capítulo 3.

El succinato de cinc reportado no se encuentra hidratado, por lo que su proceso termogravimétrico se reduce a una sola etapa que es la descomposición (Randhawa and Gandotra 2006). El succinato es estable hasta los 428°C donde comienza su descomposición y culmina a los 522°C. El porcentaje de la pérdida de masa durante este proceso es de 55%, este valor está muy próximo al valor de la pérdida teórica que es 55.2%. Finalmente, queda como producto final óxido de cinc. La reacción de descomposición del succinato de cinc es:



Para las fases del succinato de cadmio (Seguatni, Fakhfakh et al. 2005), se encuentran reportadas las pérdidas durante la descomposición de las fases, pero no las reacciones que ocurren durante la descomposición. La fase *CdSC I* se descompone a 400°C en una sola etapa con un porcentaje de pérdida de masa total de 31.4% (el porcentaje de la pérdida teórica es de 31.5%). La fase *CdSC II* se descompone en dos etapas, la primera se da a 400°C y la segunda a 550°C, la segunda etapa se le atribuye a una fase de oxohidróxido, la pérdida de masa total es 37.2% que concuerda con la teórica que es 36.16%.

1.3.4 Adsorción Física

Adsorción puede entenderse como el incremento en la concentración de las moléculas de un gas en la superficie de un sólido (Roque-Malherbe 2007). El sólido es llamado adsorbente y el gas, el cual es capaz de ser adsorbido, se le llama adsorbato. El proceso de adsorción dependerá de la naturaleza del adsorbente, la naturaleza del adsorbato, la accesibilidad a los poros del adsorbente, la temperatura y la presión de trabajo.

En la adsorción influyen tanto las características del adsorbente como las del adsorbato. Ciertas veces la adsorción es afectada debido a que la accesibilidad a los poros de los materiales adsorbentes se encuentra restringida, la estructura cristalina presenta defectos o existe alguna impureza en el material, lo cual disminuye la capacidad adsorptiva de los materiales. En relación a los succinatos metálicos, el ión succinato presenta vibraciones, las cuales hacen que éste sea considerado como un cilindro. Estas vibraciones afectan las dimensiones efectivas de los enrejados, en particular las dimensiones de los poros. La dimensión del ión succinato considerado como un cilindro fue calculada de la estructura totalmente optimizada usando Gaussian 03 (Frisch, Trucks et al. 2003) al nivel de teoría BHandHLYP/6-311++g(d,p) y se muestra en la Figura 4, en la cual se observa que éste cilindro, tiene un diámetro de 2.6 Å, por lo que al tamaño real de los poros de los succinatos metálicos se les debe disminuir esta cantidad para así determinar el tamaño real de poro.

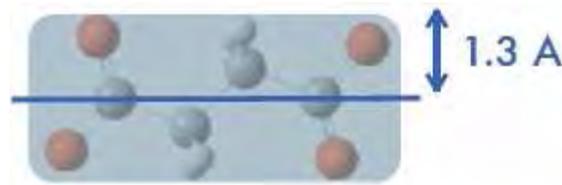


Figura 4. Dimensiones del ión succinato considerado como cilindro.

En lo referente a los adsorbatos a emplear, se debe contemplar los diámetros cinéticos de las moléculas. El H_2 tiene un diámetro cinético de 2.89 Å, mientras que el CH_4 presenta un diámetro cinético de 3.8 Å (Freeman and Pinnau 1997).

Durante la adsorción física de gases, la fase adsorbida se encuentra en equilibrio termodinámico con la fase gaseosa (Roque-Malherbe 2007). Esto es, $\mu_a = \mu_g$, donde μ es el potencial químico de

la fase adsorbida y la fase gaseosa respectivamente. Este hecho permite la aplicación de la regla de fases de Gibbs para sistemas de adsorción:

$$P + F = C + 2 + I$$

Donde F es el número de grados de libertad del sistema termodinámico en equilibrio, I es el número de fases bidimensional o restringido, P es el número de fases y C es el número de componentes. Entonces para un sistema de adsorción gas-sólido, donde el número de componentes $C = 2$ (el gas y el sólido), el número de fases restringidas $I = 1$ (la fase adsorbida), y el número total de fases $P = 3$ (gas, sólido y la fase adsorbida) tenemos:

$$F = C + 2 + I - P = 2 + 2 + 1 - 3 = 2$$

Como resultado, los datos de adsorción son expresados como:

$$n_a = F(P, T)$$

Esto es, la cantidad adsorbida n_a , en función de la presión P y temperatura T de equilibrio de la adsorción. En la práctica, esto se mide como la relación entre la cantidad adsorbida, n_a y la presión de equilibrio, P , a temperatura constante, T :

$$n_a = F(P)_T$$

La relación funcional que describe cualquier proceso termodinámico que se realice a temperatura constante es una isoterma. La isoterma se puede medir por varios métodos, en este trabajo se utilizará el método volumétrico (ver apéndice IV).

Las isotermas de adsorción proporcionan valores de las capacidades límite de adsorción de los materiales, este dato es uno de los parámetros trascendentes en la determinación de la potencialidad como adsorbentes de los materiales, principalmente en el almacenamiento de hidrógeno. Para este año se tiene como referencia una capacidad de adsorción límite de hidrógeno del 6% en peso para considerar emplear un material en el almacenamiento de este gas (Reguera 2009).

Los diferentes tipos de isotermas de adsorción según la IUPAC se muestran en la Figura 5.

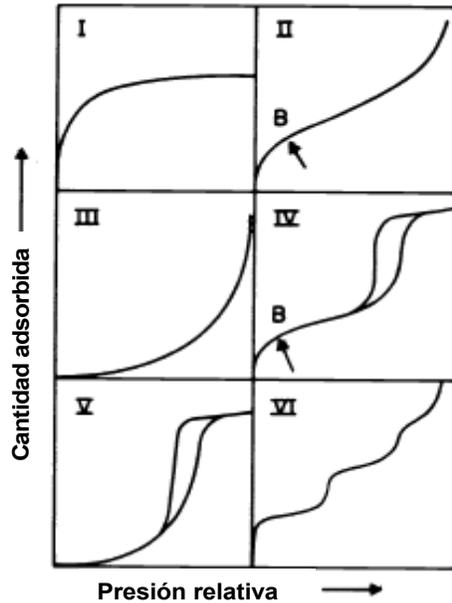


Figura 5. Clasificación de las isothermas de adsorción

La isoterma reversible de tipo I es cóncava al eje de presión relativa y la cantidad adsorbida llega a su límite cuando el valor de la presión relativa tiende a 1. Este tipo de isothermas se obtienen a menudo en la adsorción física de materiales microporosos.

La isoterma de adsorción tipo II se obtiene en adsorbentes no porosos o macroporosos, donde puede ocurrir la adsorción en una sola capa o multicapas sin restricción. El punto de inflexión de la isoterma es llamado punto B. Este punto indica la etapa en la cual el recubrimiento de la monocapa es concluido y comienza la adsorción en multicapas.

La isoterma reversible tipo III es convexa al eje de presión relativa y no presenta un punto B. esto indica que las interacciones adsorbato-adsorbente son relativamente débiles.

La isoterma del tipo IV es típica de los materiales mesoporosos. La característica de esta isoterma es la curva de histéresis, la cual esta asociada a la condensación en el poro. La meseta al final de isoterma es el resultado del límite de la adsorción a través de un rango de altas presiones relativas, lo cual indica el llenado completo del poro. La parte inicial de esta isoterma se puede atribuir a la adsorción monocapa-multicapa como en el caso de la isoterma tipo II.

La isoterma de tipo V muestra condensación en el poro e histéresis. Sin embargo en contraste al tipo IV, la parte inicial de esta isoterma de adsorción esta relacionada con isothermas del tipo III, indicando las débiles interacciones entre el adsorbente y el adsorbato.

Finalmente, la isoterma tipo VI es un caso especial, la cual representa una adsorción gradual en multicapas en una superficie no porosa.

Los MOF o PCP con estructura flexible y dinámica han llamado mucho la atención debido a que muestran isothermas de adsorción únicas que no están clasificadas en los tipos de isothermas de la IUPAC. Estas isothermas tienen la característica de que para una cantidad adsorbida dada, la presión correspondiente a la curva de adsorción es mayor a la curva de desorción, dando como resultado una amplia histéresis entre la adsorción y la desorción. Esta histéresis, supone que se trata de enrejados flexibles, los cuales dan lugar a una transición de fase: de un estado de poro “cerrado” sin espacio para almacenar moléculas a un estado de poro “abierto” en respuesta a un estímulo externo (Watanabe, Sugiyama et al. 2009). Este fenómeno llamado “gate adsorption”, (G.A.) es prometedor para la separación de moléculas con alta selectividad, así como la detección molecular. Un ejemplo de estas isothermas se muestra en la Figura 6.

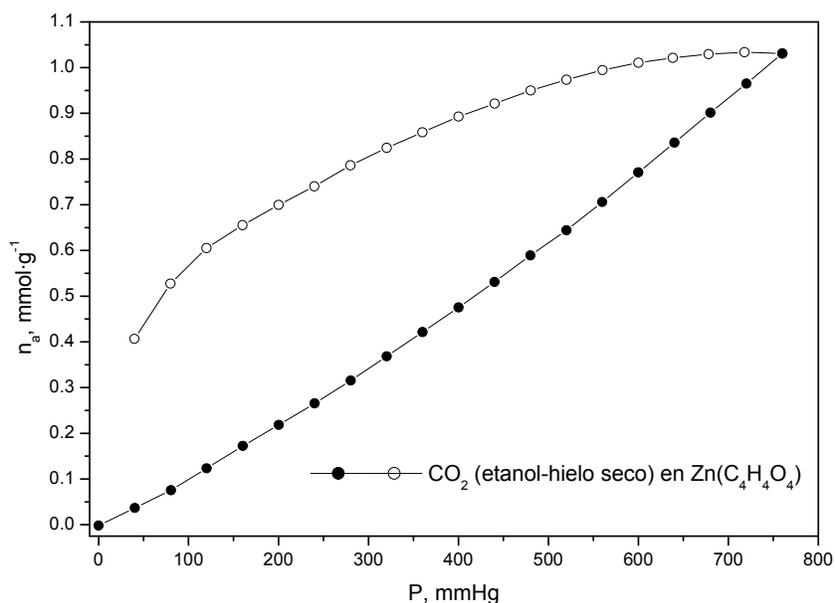


Figura 6. Isotherma de adsorción (símbolos cerrados) y desorción (símbolos abiertos) de CO₂ en baño de hielo seco y etanol en la fase del succinato de cinc obtenida.

La isoterma de adsorción-desorción de CO₂ en baño de hielo seco y etanol de la fase del succinato de cinc obtenida, muestra una marcada histéresis la cual se debe a que encontramos en presencia de un enrejado flexible a estas condiciones. Esta isoterma se discutirá en el capítulo 3, ya que es resultado del estudio adsorptivo realizado al succinato de cinc.

Capítulo 2.

Materiales y Métodos

En este trabajo se prepararon y estudiaron succinatos de cinc y cadmio, materiales resultantes del ensamblaje del anión succinato y los metales de transición cinc y cadmio. Para llevar a cabo la síntesis de los succinatos, se realizó previamente un análisis potenciométrico con el objetivo de conocer el pH de desprotonación del ácido succínico y así, determinar el pH óptimo de trabajo, para realizar la síntesis de los succinatos a temperatura ambiente y posteriormente someterlos a tratamiento hidrotermal. La pureza de los materiales microporosos depende de las condiciones de preparación. Para la caracterización de los succinatos se emplearon técnicas como la espectroscopia infrarroja, la difracción de rayos X, y el análisis termogravimétrico. La accesibilidad a la porosidad de los materiales se estudió mediante adsorción física de gases.

2.1 Reactivos y adsorbatos empleados

Los reactivos que se utilizaron en la síntesis de los succinatos metálicos y los adsorbatos empleados en el estudio adsorbtivo (H_2 y CH_4) se muestran en la Tabla 5.

Tabla 5. Características de los reactivos y adsorbatos empleados

<i>Nombre del reactivo/adsorbato</i>	<i>Fórmula</i>	<i>Marca</i>	<i>Pureza</i>
Cloruro de Cadmio	$CdCl_2 \cdot xH_2O$	Sigma-Aldrich	Grado reactivo
Acetato de Zinc	$Zn(CH_3COO)_2 \cdot 2H_2O$	Química Meyer	Grado reactivo
Ácido Succínico	$C_4H_6O_4$	Química Meyer	99.8%
Hidróxido de Sodio	NaOH	Hycel	Solución volumetrica valorada 1N
Hidrógeno	H_2	Praxair	Ultra-alta pureza
Metano	CH_4	Airgas	Ultra-alta pureza

2.2 Preparación de los succinatos metálicos

Para la obtención de los succinatos metálicos, se emplearon tres diferentes métodos de síntesis para el succinato de cinc y dos métodos de síntesis para el succinato de cadmio. La finalidad del tratamiento hidrotermal en cada método es obtener mejores cristales de mayor tamaño. Los métodos empleados fueron los siguientes:

Método 1: Síntesis de los succinatos metálicos a temperatura ambiente, con tratamiento hidrotermal en autoclave de acero inoxidable recubierta de teflón a presión autogenerada y una temperatura de 115°C.

Para llevar a cabo la síntesis de los succinatos en este caso, se prepararon 30ml de disolución 0.1M de ácido succínico, posteriormente se le agregó hidróxido de sodio para desprotonarlo. También se prepararon 30ml de disolución 0.1M de la sal del metal. La disolución de la sal del metal se añadió lentamente por goteo a la disolución del ácido desprotonado. Se observó la aparición de precipitados llamados succinatos desde que se comenzó a añadir la sal del metal. Finalmente la disolución que contiene los precipitados se colocó en un autoclave de acero inoxidable recubierta de teflón a 115°C por 144hrs. Los precipitados presentaron un mayor tamaño, éstos se lavaron y secaron a temperatura ambiente durante un día. El lavado consiste en dejar sedimentar los sólidos para posteriormente decantar las aguas madres, agregarle agua desionizada y agitar lentamente. Finalmente, se deja que los precipitados sedimenten y se realiza el mismo procedimiento tres veces más. El lavado tiene la finalidad de eliminar las impurezas y precursores que puedan encontrarse en los succinatos y que sean solubles en agua.

Método 2: Síntesis de los succinatos metálicos a temperatura ambiente, con tratamiento hidrotermal bajo condiciones de reflujo.

Para efectuar la síntesis de los succinatos se siguió un procedimiento similar al anterior hasta la precipitación de los succinatos. Se dejó reposar los succinatos en sus aguas madres por 24 horas para someterlos a un tratamiento hidrotermal bajo condiciones de reflujo a presión atmosférica, durante 12 horas. Al terminar el tratamiento hidrotermal, los precipitados se lavaron, filtraron y finalmente se secaron a temperatura ambiente durante un día.

Método 3: Síntesis del succinato de cinc en autoclave de acero inoxidable recubierta de teflón a presión autogenerada y temperatura de 150°C.

Para realizar ésta síntesis, el ácido succínico (0.3543 g) se disolvió en 6 ml de hidróxido de sodio 1N. Se tomaron 12 ml de una disolución 4M de acetato de cinc, ésta se añadió lentamente a la disolución del ácido desprotonado y se colocó en ultrasonido por dos minutos. Finalmente la disolución resultante presentó una capa superior de color blanco indicando que la reacción se había iniciado, es decir comenzaban a formarse los

precipitados. Se colocó la disolución en autoclave de acero inoxidable con recubierta de teflón y se llevo a la mufla a una temperatura de 150°C por 72hrs para que la reacción finalizara completamente. Los precipitados se lavaron, filtraron y finalmente se secaron a temperatura ambiente durante un día.

2.3 Caracterización de los succinatos metálicos.

En el análisis potenciométrico se empleó un potenciómetro marca CONDUCTRONIC, modelo PC18 con un intervalo de 0-14 pH con electrodo de vidrio, una resolución de 0.01 pH y una precisión de ± 0.02 pH. Para realizar este análisis se pesaron 0.118g de ácido succínico y se disolvieron en 12 ml de agua desionizada, también se preparó una disolución 0.1N de hidróxido de sodio. La solución de hidróxido de sodio se adicionó gota a gota a la disolución del ácido succínico y el pH se registró cada 0.5 ml agregados de solución de hidróxido de sodio, hasta que el cambio en el pH fue significativo. A partir de ese momento la dosis se redujo a 0.02 ml de hidróxido de sodio hasta conseguir un pH básico constante.

Los espectros infrarrojos se registraron en un espectrómetro FT-IR marca Termo Scientific modelo Nicolet 6700 capaz de trabajar con una resolución de hasta 0.16cm^{-1} , el cual dispone de una fuente de infrarrojo medio con un intervalo de trabajo entre $4000\text{-}550\text{cm}^{-1}$. Cuenta con un accesorio ATR¹ modelo Smart Orbit. El modo de obtención de los espectros fue por medio de la técnica ATR o por transmisión. La muestra se colocó sobre la superficie plana de un cristal de diamante en el ATR y con el tornillo micrométrico se presionó la muestra sobre la superficie del cristal.

Los patrones de difracción de rayos X de los sólidos obtenidos fueron medidos en un difractómetro Bruker-D8 Advance con radiación $\text{CuK}\alpha$ ($\lambda=1.54183\text{\AA}$), equipado con un detector Vantec-1. Las mediciones se realizaron en el intervalo angular de 6 a 60° en 2θ con un paso angular de 0.02° y un tiempo de conteo de 3 segundos en cada paso. Los parámetros de celda y la asignación de los índices de Miller se realizaron con ayuda del programa DICVOL, éste se basa en el método de dicotomía volumétrica variando los parámetros de red y ángulos interaxiales en cantidades finitas hasta encontrar la solución (Boultif and Louër 2004). Antes de registrar los patrones de polvos las muestras fueron pulverizadas en un mortero de ágata. La determinación estructural de la fase nueva del succinato de cinc se realizó a partir de monocristal en un difractómetro Bruker Smart Apex equipado con un detector CCD. Los datos fueron adquiridos con el software SMART a 25°C , utilizando la radiación Moka ($l = 0.71073 \text{ \AA}$) desde un tubo fino de enfoque. La estructura fue resuelta por métodos directos, utilizando el programa SHELXS-97 y el refinado se realizó por método de mínimos cuadrados en F2, SHELXL-97, incorporado en SHELXTL V 5.10.

¹ Del inglés *Attenuated Total Reflectance*: Reflectancia Total Atenuada

El análisis termogravimétrico se realizó en el equipo SDT Q600 de TA Instruments, el cual realiza análisis térmico simultáneo de termogravimetría, calorimetría diferencial de barrido y análisis térmico diferencial. El SDT Q600 fue utilizado con una razón de calentamiento de 5°C/min desde temperatura ambiente hasta 600°C, la purga del horno se realizó con un flujo de 100 ml de aire, y se utilizaron 10 mg de muestra que fueron colocados en un crisol de alúmina, éste crisol se colocó en la balanza del equipo previamente tarada y finalmente se realizó el análisis. Las pérdidas en cada uno de los procesos térmicos así como las temperaturas en que estos comienzan y terminan fueron determinadas utilizando el software TA Universal Analysis.

La medición de la densidad específica de los succinatos metálicos se realizó siguiendo el método picnométrico de inmersión en agua (ver apéndice V).

Las isothermas de adsorción de gases se realizaron en el analizador de superficie y porosidad ASAP 2020 de la marca Micromeritics. Las isothermas de hidrógeno y metano se realizaron en baños criogénicos de hielo y agua y nitrógeno líquido o hielo seco respectivamente. En un rango de presiones desde 1 mmHg hasta 760 mmHg. Se utilizaron de 30-50 mg de muestra la cual fue previamente desgasificada al vacío (10^{-5} mmHg) con una rampa de calentamiento de 1°C/min hasta 100 °C, posteriormente se le realizaron 12 horas de vacío y finalmente se procedió con el análisis adsorptivo empleando el método volumétrico (apéndice VI).

Capítulo 3.

Resultados y Discusión

En este capítulo se discute la síntesis de los succinatos de cinc y cadmio y su caracterización. Mediante espectroscopia infrarroja se analizan las vibraciones correspondientes a los grupos funcionales presentes y se comprueba que los materiales obtenidos por los diferentes métodos de síntesis son succinatos metálicos. Por difracción de rayos X se realizan análisis estructurales y de fases. Con el análisis termogravimétrico se determinan las temperaturas de descomposición y se complementan los análisis espectroscópicos y estructurales en base a las pérdidas en los diferentes procesos térmicos. Finalmente, utilizando adsorción de gases, se determina la potencialidad de las fases estudiadas como adsorbentes de moléculas pequeñas.

3.1 Determinación del pH de desprotonación

En la figura 7, se muestra la curva de titulación del ácido succínico y los puntos de equivalencia donde ocurre la cesión de los protones del ácido.

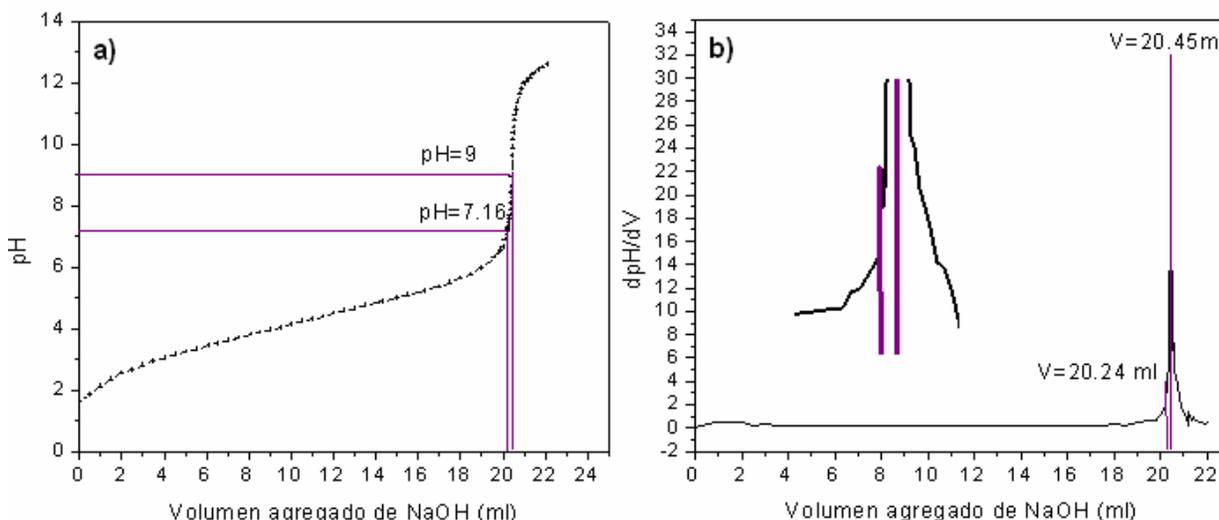
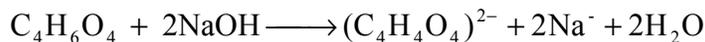


Figura 7. a) Curva de titulación del ácido succínico valorado con hidróxido de sodio; b) Derivada de la curva de titulación del ácido succínico valorado con hidróxido de sodio

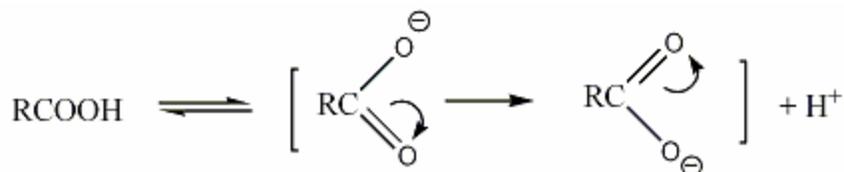
Los volúmenes a los cuales ocurren los puntos de equivalencia se determinan a partir de los máximos de la curva de la derivada (figura 7 b). Con estos datos se obtienen los valores de pH a los cuales ocurren los procesos de desprotonación, interpolando los valores de los volúmenes en

la curva de titulación (figura 7 a). La cesión del primer protón ocurre a pH=7.16 mientras que la del segundo ocurre a pH=9. Esta diferencia en los valores de pH de desprotonación esta en concordancia con los valores de pKa reportados para el ácido succínico (ver sección 1.2.1).

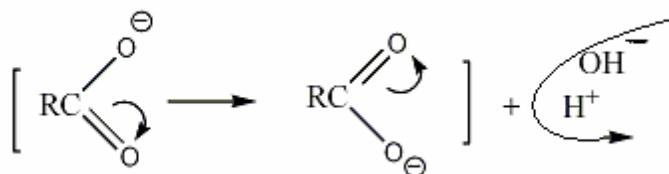
La reacción de desprotonación del ácido succínico es la siguiente:



Según la teoría ácido-base (ver apéndice I), el ácido succínico se disocia parcialmente por ser un ácido débil, lo cual no ocurre con el hidróxido de sodio que es una base fuerte y se disocia completamente. Al agregar la disolución de hidróxido de sodio a la del ácido, el hidróxido es capaz de desprotonar al ácido siguiendo el mecanismo que se describe a continuación. El hidrógeno se encuentra deslocalizado en el grupo carboxilato del ácido debido a la resonancia que este presenta (esquema 3). Al acercarse los grupos OH⁻ al grupo carboxilato se alcanza el equilibrio cuando el protón se encuentra más cerca del OH⁻ que del carboxilato (esquema 4). Después de haber perdido un protón la acidez del ión orgánico disminuye y se requiere una concentración mayor de grupos OH⁻ para lograr la segunda desprotonación por un mecanismo similar.



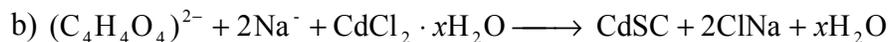
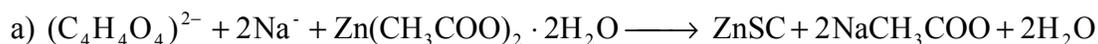
Esquema 3. Resonancia del grupo carboxilato.



Esquema 3. Mecanismo de desprotonación.

3. 2 Síntesis de los Succinatos Metálicos

Las reacciones de formación de los succinatos metálicos son las siguientes (a: succinato de cinc con un rendimiento de 43%, b: succinato de cadmio con un rendimiento de 57%):

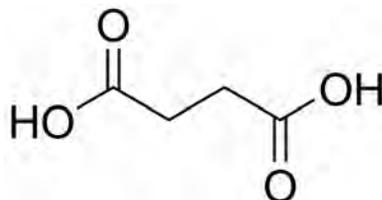


Al agregar la disolución de acetato de cinc a la del ácido desprotonado, ocurre la formación del succinato de cinc y del acetato de sodio (reacción a). El succinato de cinc precipita debido a la baja solubilidad que presenta: 1g/100 ml de agua (Pan, Zhang et al. 2007), mientras que el acetato de sodio no precipita, debido a la alta solubilidad que posee: 47g/100 ml de agua (Lide 2008). Al adicionar acetato de cinc en presencia del ácido desprotonado, se incrementa la concentración del catión común Zn^{2+} lo que provoca una disminución de la solubilidad del succinato de cinc el cual precipita. Al aumentar la concentración de los iones Zn^{2+} , el producto de las concentraciones de los iones succinato e iones cinc es mayor que la K_{ps} del succinato de cinc por lo que se excede el límite de solubilidad del succinato de cinc y este precipita. Esta reacción de precipitación, se rige por el principio de Le Chatelier, la disolución que contiene al ácido succínico desprotonado es una reacción en equilibrio, viéndose éste perturbado por la adición de la disolución del acetato de cinc, como consecuencia el equilibrio se desplaza hacia la derecha, lo que implica la formación de productos, reestableciéndose el equilibrio, por lo que al seguir adicionando la disolución del acetato de sodio se siguen formando precipitados y de esta forma se mantiene el equilibrio. Un mecanismo similar ocurre en la formación del succinato de cadmio (reacción b).

La causa por la que, formados los precipitados, se colocan en autoclave a una temperatura de 115°C o a reflujo, es debido a que la temperatura aumenta la solubilidad de los succinatos metálicos. El incremento en la solubilidad de los precipitados favorece la disolución de los cristales más pequeños y el crecimiento de los núcleos mayores resultando en la formación de cristalitas de mayores dimensiones promedio (Freixedes, Bauzá et al. 2000).

3.3 Espectroscopia Infrarroja

El ácido succínico, del cual se parte para la obtención de los succinatos, como ya se mostró anteriormente, tiene los grupos funcionales siguientes: dos hidroxilos, dos carbonilos y dos CH_2 , como se muestran en el esquema 5:



Esquema 5. Fórmula estructural del ácido succínico

Los espectros infrarrojos obtenidos mediante la metodología expuesta en el capítulo 2 para el ácido succínico usado en este trabajo y los succinatos metálicos obtenidos se muestran en la figura 8.

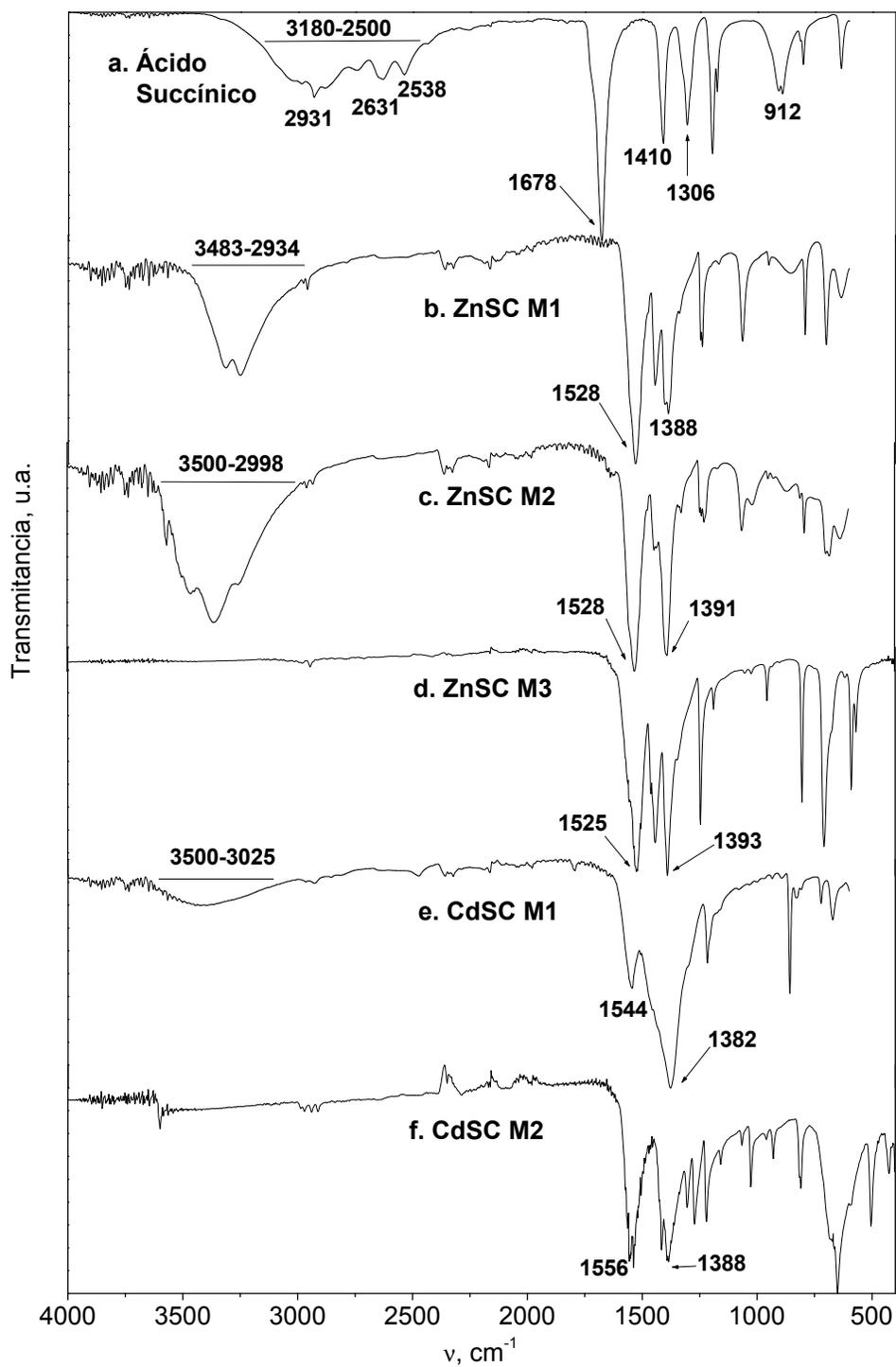


Figura 8. Espectros infrarrojos del ácido succínico y los succinatos metálicos

El doble enlace C=O del ácido succínico produce una banda de tensión intensa en el infrarrojo, ya que presenta un momento dipolar grande, esta banda se presenta en una frecuencia de 1678cm^{-1} (figura 8 a). El espectro, también presenta la banda de tensión del O-H que se presenta como una ancha señal, debido al puente de hidrógeno tan fuerte del ácido succínico, esta banda O-H se presenta en un intervalo de frecuencia de $3180\text{-}2500\text{ cm}^{-1}$. En el espectro se puede notar los picos agudos que se superponen a la ancha señal de tensión del grupo OH. Estos picos agudos son bandas de tensión de los grupos CH_2 y tienen frecuencias de 2931 , 2631 y 2538 cm^{-1} . La banda de tensión que corresponde al enlace C-O se presenta con una frecuencia de 1306 cm^{-1} . Finalmente las dos bandas de flexión del O-H fuera del plano y en del plano, se presentan con una frecuencia de 912 y 1410 cm^{-1} respectivamente. Todas las bandas se presentan dentro de los rangos establecidos para las bandas de los ácidos carboxílicos (Smith 1999). Esta asignación de bandas se resume tabla 6.

Tabla 6. Frecuencias de las bandas características del ácido succínico.

<i>Banda</i>	<i>Frecuencia, ν (cm^{-1})</i>
OH tensión	3180-2500
CH_2 tensión	2931, 2631, 2538
C=O tensión	1678
OH flexión en el plano	1410
OH flexión fuera del plano	912
C-O tensión	1306

El succinato de cinc sintetizado por el método 1: *ZnSC M1* (figura 8 b) presenta la banda de OH de tensión en un intervalo de frecuencia de $3486\text{-}2934\text{ cm}^{-1}$, esta banda también se presenta en el espectro del succinato de cinc sintetizado por el método 2: *ZnSC M2* (figura 8 c) con un intervalo de frecuencia de $3500\text{-}2998\text{ cm}^{-1}$, la cual puede ser una indicación de que estos succinatos tienen agua de hidratación, agua coordinada al succinato o presentan grupos OH en su estructura. Esta banda no se presenta en el espectro del succinato de cinc sintetizado por el método 3: *ZnSC M3* (figura 8 d) por lo tanto se puede decir que este succinato no presenta agua de hidratación o coordinada ni tampoco grupos OH coordinados en su estructura. La ausencia de la banda de tensión del grupo C=O, en los succinatos de cinc, que se presenta con una frecuencia de 1678 cm^{-1} en el ácido succínico (figura 8 a) es la indicación de que se ha llevado a cabo la coordinación del metal con el anión succinato, por lo que se presentan las bandas a las que llamamos CO_2 de tensión (sección 1.3.1). En el espectro del *ZnSC M1*, las bandas de tensión asimétrica y simétrica del CO_2 se presentan con frecuencias de 1528 y 1388 cm^{-1} respectivamente, en el espectro del *ZnSC M2* estas bandas se presentan con frecuencias de 1528 y 1391 cm^{-1} respectivamente y en el espectro del *ZnSC M3* estas bandas se presentan con frecuencias de 1525 y 1393 cm^{-1} respectivamente. En la tabla 7 se resume la asignación de las bandas de los succinatos de cinc.

Tabla 7. Frecuencias de las bandas características de los succinatos metálicos

<i>Banda</i>	<i>Frecuencia, ν (cm^{-1})</i>				
	<i>ZnSC M1</i>	<i>ZnSC M2</i>	<i>ZnSC M3</i>	<i>CdSC M1</i>	<i>CdSC M2</i>
OH tensión	3483-2934	3500-2998	-----	3500-3025	-----
CO ₂ tensión asimétrica	1528	1528	1525	1544	1556
CO ₂ tensión simétrica	1388	1391	1393	1382	1388

El análisis de espectroscopia infrarroja realizado a los succinatos de cadmio arrojó que el succinato sintetizado mediante el método 1: *CdSC M1* (figura 8 e), presenta agua de hidratación, agua coordinada al succinato o presentan grupos OH en su estructura ya que en su espectro aparece una banda de tensión del grupo OH con una frecuencia de 3500-3025 cm^{-1} . Esta banda no se presenta el espectro del succinato de cadmio sintetizado pos el método 2: *CdSC M2* (figura 8 f), por lo que podríamos afirmar que este succinato no tiene agua de hidratación ni coordinada. La ausencia de la banda C=O tensión en ambos espectros de los succinatos es la indicación de que la coordinación del metal con el anión succinato se ha realizado, por lo tanto se presentan las bandas que llamamos CO₂ de tensión (sección 1.3.1); debidas al momento dipolar de los enlaces carbono-oxígeno. Estas bandas de tensión asimétrica y simétrica se presentan en el espectro del *CdSC M1* con una frecuencia de 1544 y 1382 cm^{-1} y en el espectro del *CdSC M2* con una frecuencia de 1556 y 1388 cm^{-1} . Esta asignación de bandas se resume en la tabla 7.

3. 4 Difracción de Rayos X

El análisis de difracción de rayos X reveló la formación de las fases reportadas: *ZnSC II* y *CdSC II*, descritas en la sección 1.3.2. La fase *ZnSC II* se obtuvo por el método de síntesis 3 y la fase *CdSC II* por el método de síntesis 2. El patrón de difracción con la asignación de los índices de Miller del succinato de cinc se muestra en la figura 9 y para el succinato de cadmio se presenta en la figura 10. Los datos cristalográficos y la densidad obtenida mediante picnometría para ambas fases se muestran en la tabla 8. En esta tabla se puede observar que no existen diferencias significativas en los datos cristalográficos de los materiales obtenidos y los reportados, por lo que se corrobora que son las mismas fases.

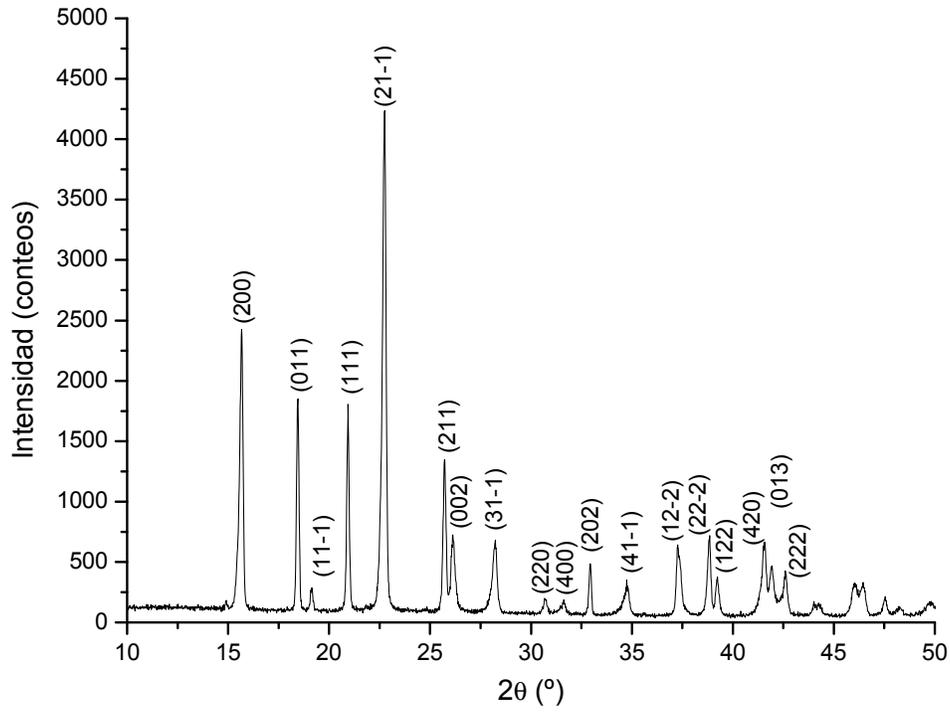


Figura 9. Patrón de difracción la fase *ZnSC II* con asignación de índices de Miller

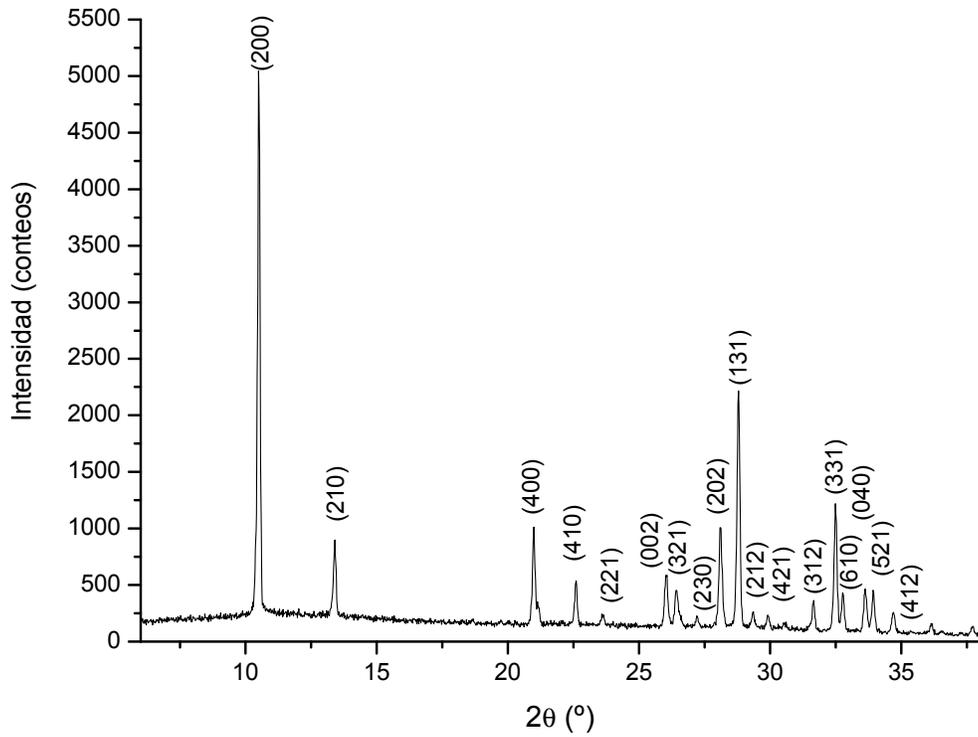


Figura 10. Patrón de difracción de la fase *CdSC II* con asignación de índices de Miller

Tabla 8. Datos cristalográficos de los succinatos metálicos

	<i>Fase nueva del succinato de cinc</i>	<i>ZnSC II Fase Obtenida</i>	<i>ZnSC II Fase Reportada</i>	<i>CdSc II Fase Obtenida</i>	<i>CdSC II Fase Reportada</i>
Fórmula empírica	(Zn ₂ (OH) ₂)(C ₄ O ₄ H ₄)	Zn(C ₄ O ₄ H ₄)		(Cd ₃ (OH) ₂)(C ₄ O ₄ H ₄) ₂	
Sistema cristalino	Ortorrómbico	Monoclínico	Monoclínico	Ortorrómbico	Ortorrómbico
Grupo espacial	Cccm	C2/c	C2/c	Pcca	Pcca
a (Å)	4.7915(13)	6.916(15)	6.922(4)	10.691(7)	10.657(2)
b (Å)	21.204(6)	6.782(14)	6.787(4)	6.865(7)	6.681(3)
c (Å)	6.6907(19)	11.482(17)	11.267(6)	17.009(11)	16.949(3)
β(°)	90	99.970(17)	99.285(9)	90	90
Volumen (Å ³)	679.768	530.4	522.4	1248	1239
Z		4	4	4	4
ρ	1.6	2.26	2.31	3.32	3.23

El análisis por difracción de rayos X a partir de monocristal, reveló la formación de una fase nueva del succinato de cinc sintetizada por el método 2, la cual ha sido obtenida por primera vez en esta tesis, su patrón de difracción con asignación de índices de Miller se muestra en la figura 11. Los datos cristalográficos y densidad de la nueva fase identificada se muestran en la tabla 8. El cinc, de igual forma que en la fase *ZnSC II* presenta una coordinación tetraédrica, la cual es a dos ligandos succinatos y a dos oxígenos de grupos hidroxilo como se observa en la figura 12, cada ligando succinato contribuye con un átomo de oxígeno a cuatro átomos diferentes de cinc en un modo bidentado y los metales se unen entre sí por átomos de oxígeno de grupos hidroxilo. Los estudios de espectroscopia infrarroja demostraron existencia de grupos hidroxilos en la estructura cristalina, lo cual se corroboró en la determinación estructural.

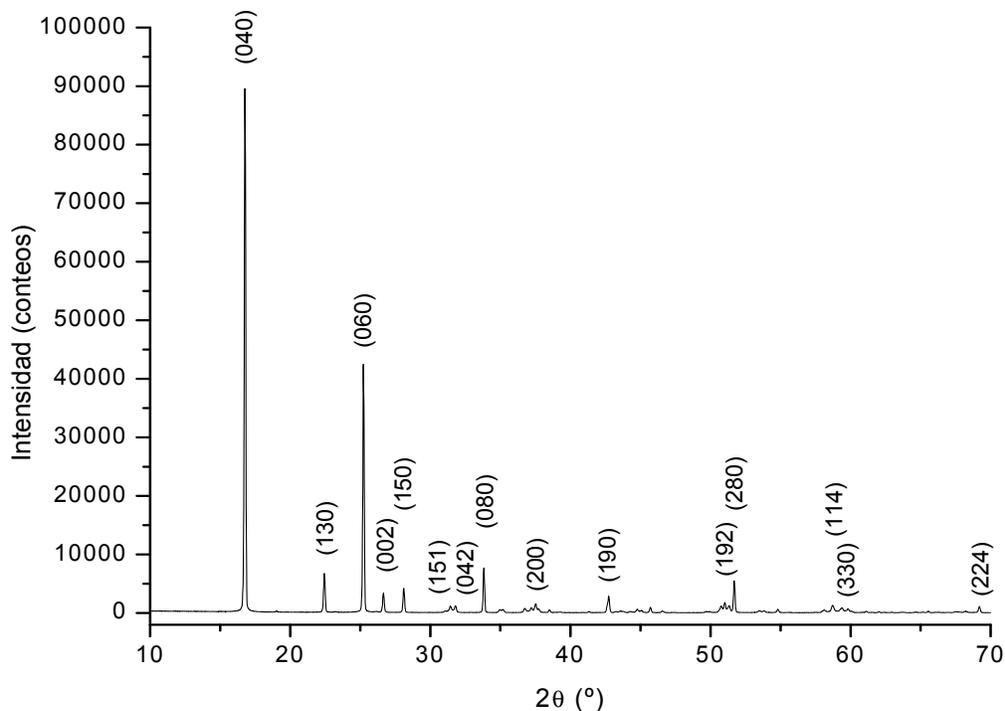


Figura 11. Patrón de difracción de la fase nueva del succinato de cinc con asignación de índices de Miller

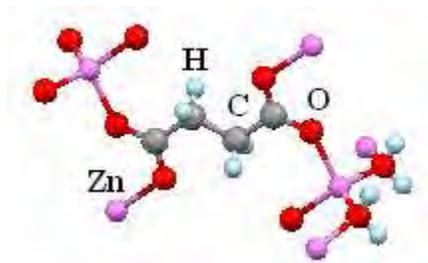


Figura 12. Fragmento de la estructura de la fase nueva del succinato de cinc que muestra la coordinación tetraédrica del cinc.

Las fases reportadas de los succinatos obtenidos, presentan estructuras cristalinas con poros definidos. Para estimar las dimensiones reales de estos, se debe tomar en cuenta las vibraciones del ión succinato (ver sección 1.3.4), las cuales afectan las dimensiones efectivas de los canales. La figura 13, corresponde a una vista desde los ejes cristalográficos a y b de la estructura cristalina de la fase *ZnSC II*, en la cual se pueden apreciar poros definidos con sus respectivas dimensiones, las que se encuentran en rojo son las dimensiones afectadas debido a las vibraciones del ión succinato y van de 1-1.6 Å. Las dimensiones que se deben a la separación de los metales por los ligandos succinatos, no se ven afectadas por las vibraciones del ión succinato y estas varían entre 3.6-12.3 Å.

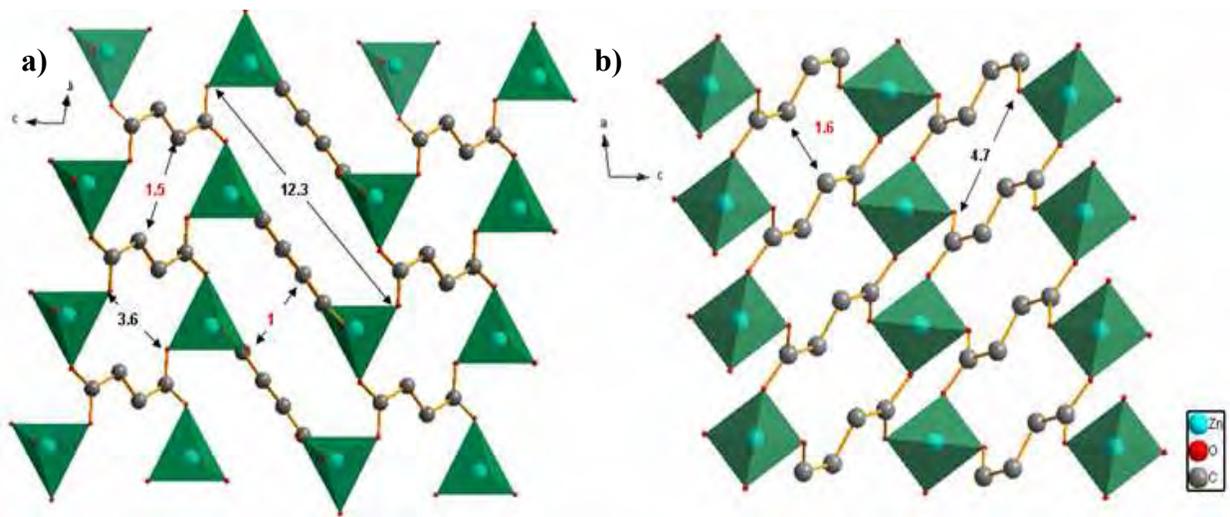


Figura 13. Estructura cristalina de la fase *ZnSC II*: a) vista desde el eje cristalográfico a y b) vista desde el eje cristalográfico b.

Conociendo las dimensiones del diámetro cinético de los adsorbatos: hidrógeno: 2.89 Å y metano: 3.8 Å (Freeman and Pinnau 1997), que estamos interesados en retener, podemos percatarnos que las dimensiones de algunos poros son menores, por lo que la adsorción puede verse afectada por la restricción estérica del sólido.

Debido a la coordinación octaédrica del cadmio, la fase *CdSC II*, presenta una estructura cristalina que muestra capas inorgánicas con pilares orgánicos (figura 14 a). Esta estructura tiene poros definidos, aunque la única dimensión de poro que mantiene su valor, es la distancia que separa las capas inorgánicas (6.4 Å), las demás dimensiones se encuentran entre 1.4-2.2 Å (figura 14 a y b), debido a las vibraciones del ión succinato.

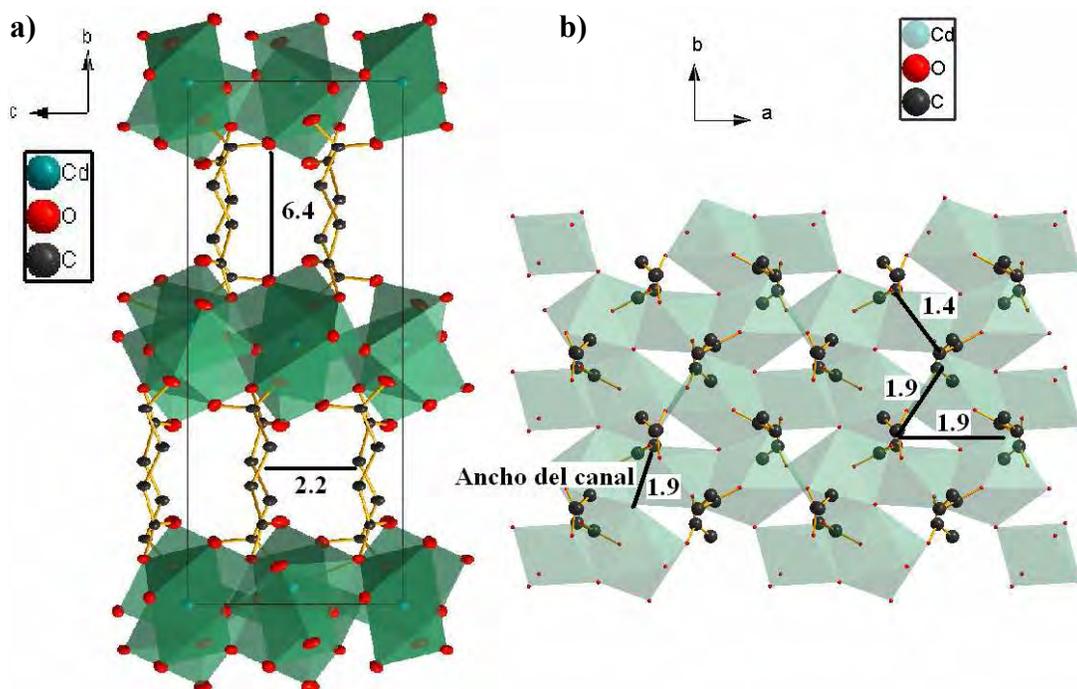


Figura 14. Estructura cristalina de la fase *CdSC II*: a) vista desde el eje cristalográfico *a* y b) vista desde el eje cristalográfico *c*.

La difusión al interior del succinato de cadmio (fase *CdSC II*), puede verse afectada por el tamaño de los poros, ya que las dimensiones de éstos son menores que los diámetros cinéticos de las moléculas en estudio. Aunque, este material presenta canales definidos entre las capas inorgánicas por las que el adsorbato puede difundirse y pueda verse favorecida la adsorción. Estos canales tienen trayectorias en línea recta sobre el eje cristalográfico “*a*” o en forma angular entre el eje cristalográfico “*a*” y “*b*”; y también presenta trayectoria en zig-zag a lo largo del eje cristalográfico “*a*” y “*b*”, como se muestra en la figura 15.

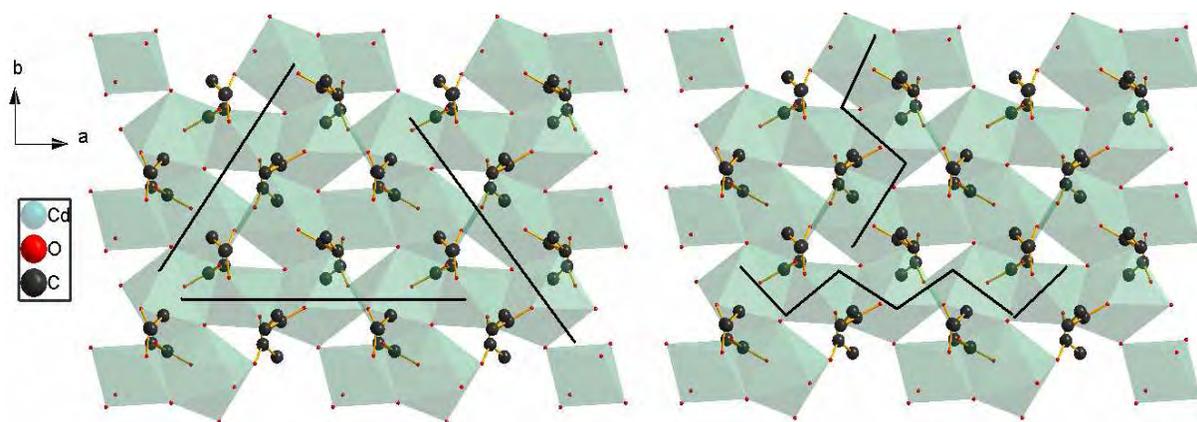


Figura 15. Canales de difusión con trayectoria en línea recta y zig-zag de la fase *CdSC II*.

3.5 Análisis Termogravimétrico

El termograma de la fase *ZnSC II* del succinato de cinc obtenida (figura 16), reveló, que ésta no presenta agua de hidratación ni agua coordinada, lo coincide con los resultados obtenidos por espectroscopia infrarroja y difracción de rayos X, ya que no existen bandas que indiquen la presencia de grupos OH pertenecientes a agua de hidratación. La fase *ZnSC II* es estable hasta una temperatura de 255.8 °C, temperatura en la cual comienza su descomposición y culmina a 504.08 °C, ésta descomposición se da en dos etapas para dar como producto final óxido de cinc, ZnO. La pérdida de masa total observada es de 52.8%, comparada con la pérdida teórica, que es de 55%, existe una pequeña diferencia significativa, la cual puede atribuirse a que la descomposición no se logró completamente debido a la segunda etapa que ésta presenta, por lo que restos de la fase se encuentran en el producto final. La reacción de descomposición del succinato de cinc se mostró en la sección 1.3.3.

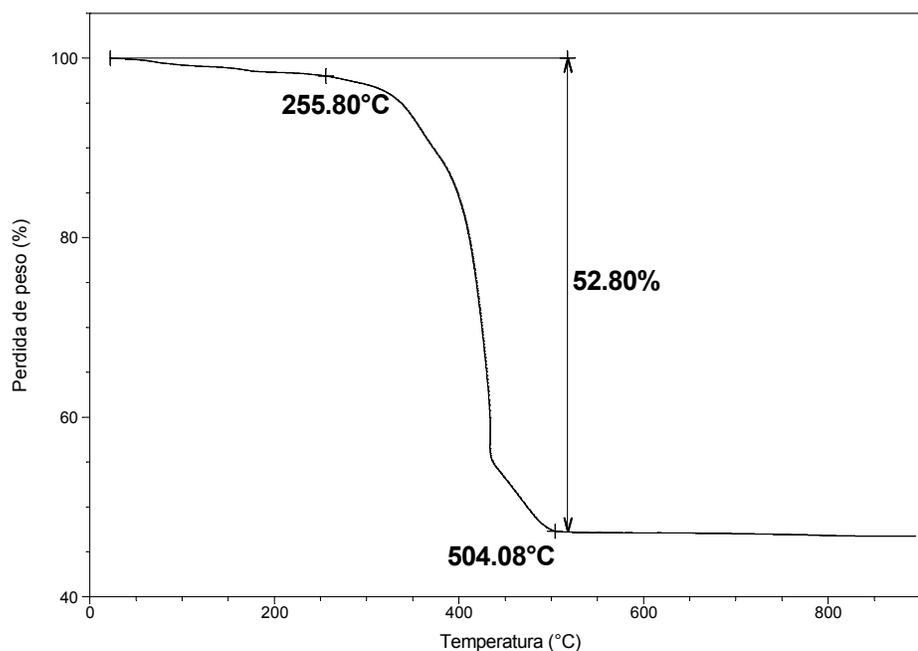


Figura 16. Termograma del succinato de cinc fase *ZnSC II*

En el termograma de la fase *CdSC I* obtenida (figura 17), no se observaron pérdidas a bajas temperaturas que sugieran la presencia de moléculas de agua en la fase en estudio. Estos resultados concuerdan con los obtenidos utilizando espectroscopia infrarroja y difracción de rayos X, ya que en el espectro correspondiente no aparecen bandas que indiquen la presencia de agua, ni en la fórmula empírica existe agua de hidratación. La fase es estable hasta una temperatura de 282.39 °C a la cual comienza su descomposición y finaliza a 451.12 °C, la descomposición de la fase da en una sola etapa. La pérdida total observada es de 35.67%, lo cual

esta en acuerdo con la pérdida teórica, que es de 36.16%, lo que justifica que el producto final sea óxido de cadmio

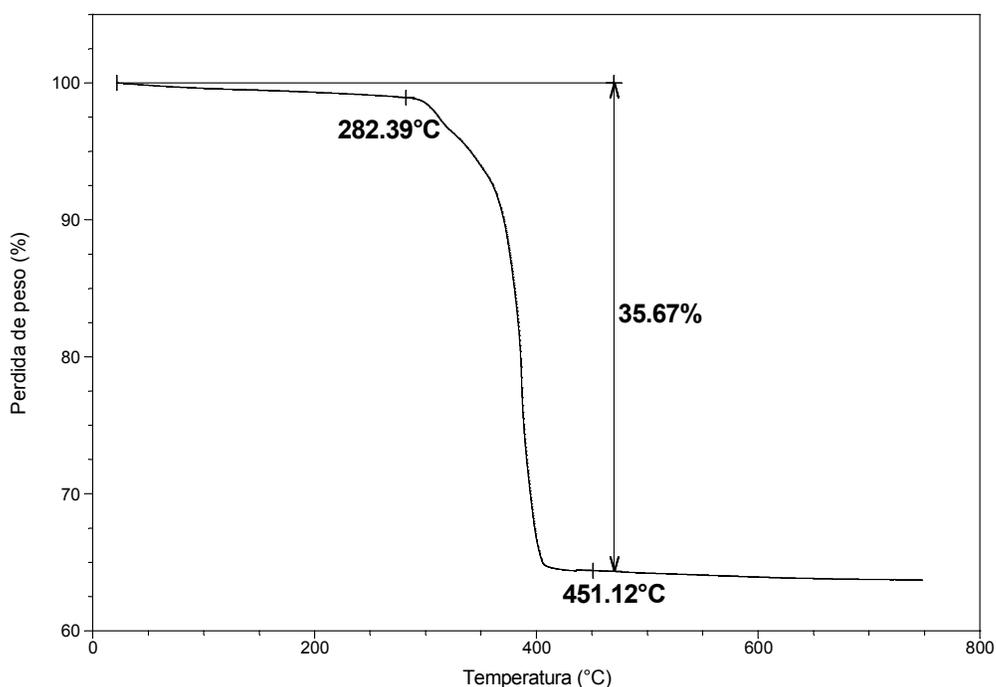
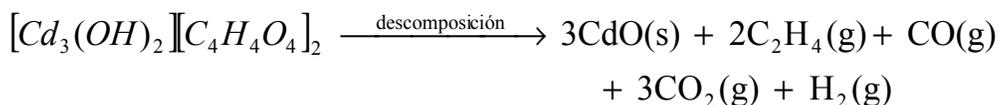


Figura 17. Termograma del succinato de cadmio fase *CdSC II*

Comparando el análisis termogravimétrico reportado de la fase *CdSC II* (Seguatni, Fakhfakh et al. 2005), con el obtenido en este trabajo, la fase obtenida en este trabajo es una fase más pura que la reportada, debido a que la fase obtenida presenta una sola etapa durante su descomposición a diferencia de la fase reportada la cual exhibe dos etapas durante su descomposición y la segunda etapa se la atribuyen a una fase de oxohidróxido, esta fase se descompone totalmente por lo que ambas fases se descomponen para dar como producto final CdO.

La reacción de descomposición para esta fase *CdSC II* no se ha reportado, ésta se propone partiendo de los antecedentes existentes para la fase del succinato de cinc (Randhawa and Gandotra 2006). La reacción de descomposición para la fase *CdSC II*, es la siguiente:



Así el succinato de cadmio se descompone en eteno, monóxido de carbono, dióxido de carbono e hidrógeno los cuales se encuentran en fase gaseosa y sólo quedan sólidos de óxido de cadmio como producto de la descomposición.

Finalmente, comparando ambas fases de los succinatos metálicos obtenidos, podemos percatarnos de que el porcentaje de la pérdida de masa en la fase *ZnSC II* es mayor que en la fase *CdSC II*. Si recordamos la fórmula molecular (tabla 8) y la reacción de descomposición de ambas fases, entenderemos el porque de este suceso. La fórmula molecular para la fase *ZnSC II* es: $Zn(C_4O_4H_4)$ y para la fase *CdSC II* es: $(Cd_3(OH)_2)(C_4O_4H_4)_2$. De acuerdo con la reacción de descomposición de ambas fases, la fase *ZnSC II* se descompone dando como producto final óxido de cinc: ZnO , suponiendo que tenemos un mol de *ZnSC II* durante la descomposición se pierde un mol de $C_4O_3H_4$ en forma de diferentes gases y solo queda un mol de sólidos de ZnO , como se mostró en la reacción de descomposición de esta fase, por lo tanto el porcentaje de la masa que se pierde es 52.8%. Este valor, es mayor al valor del porcentaje de pérdida de masa de la fase *CdSC II*. Suponiendo que tenemos un mol de la fase *CdSC II*, ésta se descompone dando como producto sólido tres moles de óxido de cadmio: $3CdO$, este producto tiene un porcentaje de masa (64.33%) mayor al que se pierde durante la descomposición (35.67%). Por lo que la diferencia, en el porcentaje de pérdida de masa de ambas fases, esta acorde con la fórmula molecular de cada fase.

3. 6 Adsorción Física

Para realizar la caracterización superficial de las muestras obtenidas se diseñó un experimento que tenía en cuenta los siguientes factores: adsorbato, adsorbente y temperatura; y en cada uno de ellos se tuvieron en cuenta dos niveles: hidrógeno y metano, *ZnSC* y *CdSC*, agua-hielo (temperatura aproximada: 0°C) y nitrógeno líquido (temperatura aproximada -198°C) o etanol-hielo seco (temperatura aproximada -81°C), respectivamente, como se muestra en la tabla 9. Como se puede apreciar el factor temperatura cuenta con el nivel hielo y agua, y el nivel nitrógeno líquido o hielo seco y etanol, pareciera que el segundo nivel presenta dos subniveles lo cual es incorrecto, ya que para realizar las isotermas de hidrógeno se emplea nitrógeno líquido como baño criogénico y para realizar las isotermas de metano se emplea un baño criogénico de hielo seco y etanol. El motivo por el cual no se emplea como baño criogénico al nitrógeno líquido para realizar las isotermas de metano es simple: debido a que a la temperatura que se encuentra el nitrógeno líquido, el metano es sólido, es por eso que se utiliza un baño criogénico con una temperatura mayor: hielo seco y etanol, para realizar la isoterma en condiciones similares y que el metano no solidifique durante el estudio adsorativo.

Tabla 9. Diseño experimental

Factores	Niveles	
Adsorbato	Hidrógeno	Metano
Adsorbente	<i>ZnSC II</i>	<i>CdSC II</i>
Temperatura	Hielo y agua	Nitrógeno líquido o Hielo seco y etanol

A partir del diseño experimental, se obtuvieron ocho isotermas de adsorción-desorción, aunque en la figura 18 y figura 19 solo se muestran siete isotermas debido a que las isotermas de metano

en baño de hielo seco y etanol muestran un comportamiento similar en ambos succinatos metálicos: el metano no se adsorbe, por lo que solo se muestra una isoterma característica de éste comportamiento.

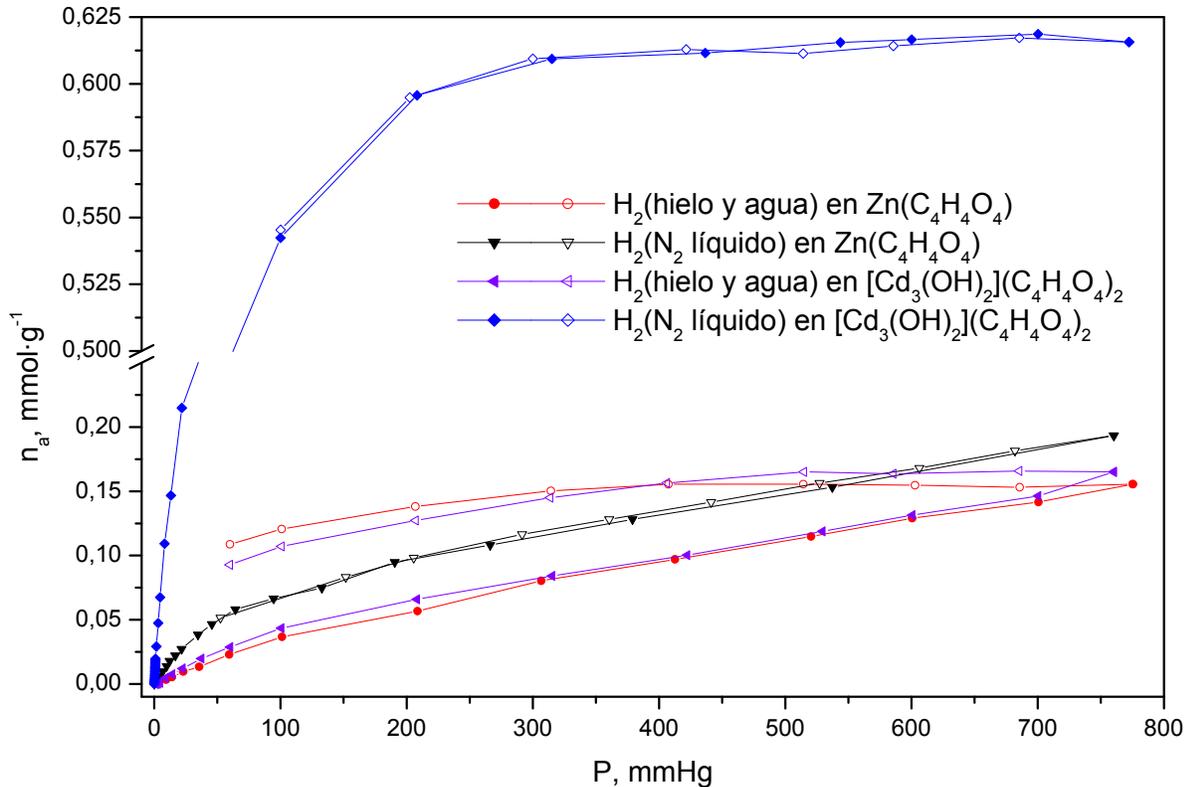


Figura 18. Isotermas de adsorción (símbolos cerrados) y desorción (símbolos abiertos) de hidrógeno

Como se aprecia en la figura 18, las isotermas de adsorción de hidrógeno en baño de nitrógeno líquido para ambos adsorbentes, muestran un comportamiento del Tipo I descrito por la IUPAC, este tipo de isoterma nos indica que el material es microporoso. El succinato de cadmio muestra una mayor capacidad límite de adsorción (0.613mmol/g) que el succinato de cinc (0.2mmol/g) esto se debe a que las dimensiones de algunos poros del succinato de cadmio son mayores a las dimensiones de los poros del succinato de cinc por la diferencia que existe en los enrejados tridimensionales (sección 3.4). Con el baño criogénico de nitrógeno líquido, ambas estructuras se comportan como enrejados rígidos ya que no hay histéresis característica de estructuras flexibles (Watanabe, Sugiyama et al. 2009).

Cuando se utiliza como mezcla criogénica hielo y agua, las isotermas que presentan los adsorbentes no se encuentran descritas dentro de los tipos de isotermas de la IUPAC y presentan una marcada histéresis, lo que sugiere que con este baño ambos materiales microporosos se comportan como enrejados flexibles y el proceso de adsorción involucra el fenómeno G.A. (ver sección 1.3.4) el cual da lugar a una transición de fase: de un estado de poro “cerrado” sin espacio para almacenar moléculas a un estado de poro “abierto” (Watanabe, Sugiyama et al. 2009). Nuevamente el succinato de cadmio presenta una capacidad límite de adsorción mayor

(0.17 mmol/g) que el succinato de cinc (15 mmol/g), debido a la estructura más abierta y canales con trayectorias definidas que presenta el succinato de cadmio (sección 3.4).

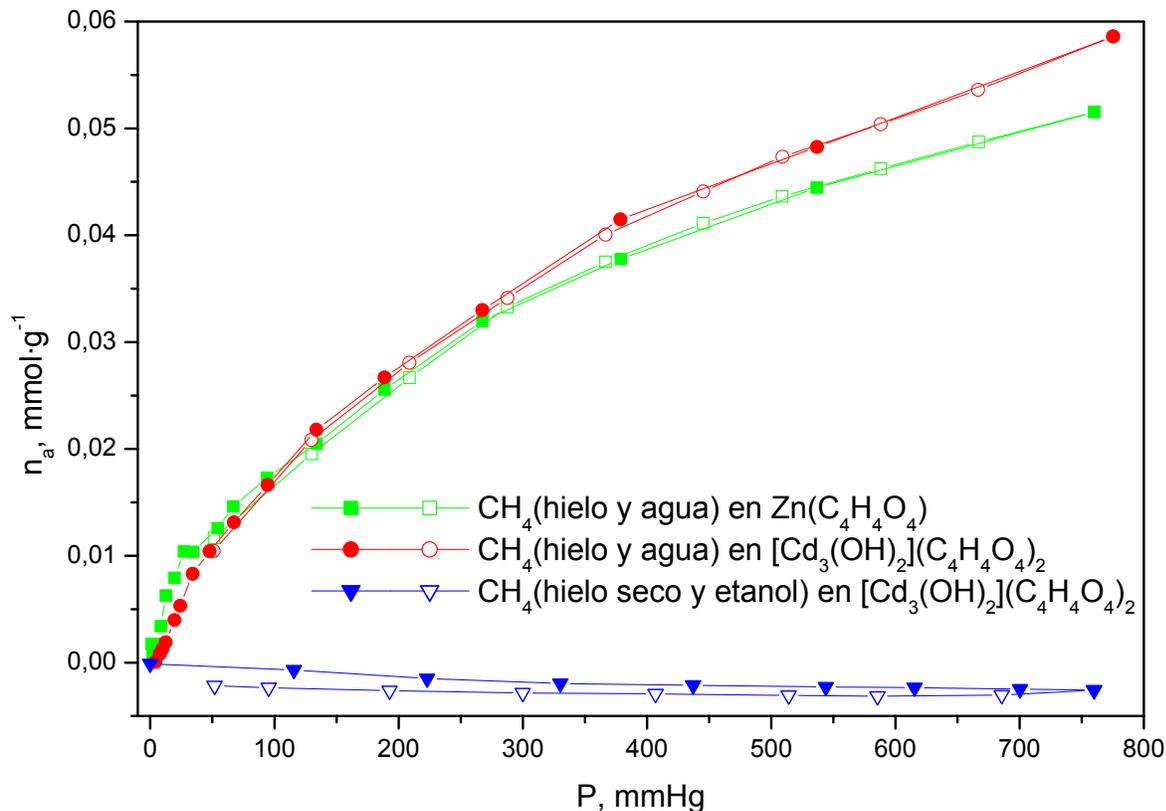


Figura 19. Isothermas de adsorción (símbolos cerrados) y desorción (símbolos abiertos) de metano

Las isoterma de adsorción de metano en baño criogénico de hielo seco y etanol (figura 19), en ambos succinatos, son similares y muestran que el metano no se adsorbe en ningún succinato metálico con este baño, ya que ambos enrejados son rígidos a esta temperatura, además, el diámetro cinético del metano es mayor a las dimensiones de los poros de los succinatos metálicos, por lo éste no difunde en los enrejados de los sólidos estudiados. Al aumentar la temperatura con el baño de hielo y agua, los enrejados muestran ciertas vibraciones que provocan que el metano pueda difundir en los enrejados de ambos materiales aunque en pequeñas cantidades comparadas con las cantidades adsorbidas de hidrógeno. Como en las isoterma anteriores, en éstas también se puede observar que la capacidad límite de adsorción del succinato de cadmio es mayor (0.059 mmol/g) que el succinato de cinc (0.052mmol/g) por las diferencias en las estructuras cristalinas lo que resulta en volúmenes de poros accesibles diferentes.

En general, las isoterma muestran que la capacidad límite de adsorción del succinato de cadmio es superior a la capacidad de adsorción del succinato de cinc independientemente del adsorbato y la temperatura, debido a que las dimensiones de los poros reducen la accesibilidad en el succinato de cinc y restringen la difusión de los adsorbatos, además de que el succinato de cadmio cuenta con canales con trayectorias de difusión establecidas y tiene dimensiones de poros ligeramente

mayores al succinato de cinc. Debido a que las capacidades límite de adsorción de los succinatos metálicos son muy bajas (Reguera 2009), estos materiales no pueden ser empleados como adsorbentes de hidrógeno y metano, pero pueden ser utilizados como tamices en la separación de mezclas de gases que contengan las moléculas antes mencionadas.

La temperatura tiene un papel muy importante en el proceso de adsorción física, como se puede observar en las isothermas de ambos adsorbatos. En las isothermas de adsorción de H_2 (figura 18) al realizar el experimento de adsorción con un baño de nitrógeno líquido, en general, las estructuras cristalinas se encuentran rígidas por lo que el H_2 difunde en ambos succinatos. Al aumentar la temperatura durante el proceso de adsorción, con el baño de hielo y agua, las estructuras cristalinas se comportan como enrejados flexibles por lo que la adsorción, la cual disminuye, es el resultado del aumento de temperatura que se da cambiando el baño. En la figura 19, se presentan las isothermas de adsorción de metano. En estas isothermas, al realizar la adsorción con un baño de etanol-hielo seco, el adsorbato no difunde en ningún material microporoso debido a que las estructuras se encuentran rígidas y el tamaño del diámetro cinético del CH_4 es mayor a las dimensiones de los poros de ambos materiales. En cambio, cuando se aumenta la temperatura del proceso de adsorción, con el baño de agua hielo, las vibraciones que presentan los enrejados, permiten la difusión del adsorbato. Por lo que el rol de la temperatura en las isothermas de adsorción de hidrógeno y metano es diferente, ya que en las isothermas de hidrógeno la capacidad límite de adsorción disminuye al aumentar la temperatura y en las isothermas de metano, al aumentar la temperatura se logra la adsorción.

Finalmente el efecto del tipo de adsorbato en la adsorción física se debe al tamaño del diámetro cinético que éste presenta. La capacidad de adsorción de hidrógeno es mayor a la capacidad de adsorción de metano, debido a que, el diámetro cinético del hidrógeno es menor que el del metano, además de que se considera al CH_4 como una molécula no deformable mientras que el H_2 es una molécula lineal, por lo que además de tener un diámetro cinético menor, tiene una posición en la que su difusión se ve favorecida. La difusión de moléculas lineales es mas favorecida en los succinatos, esto se corrobora con la isoterma de adsorción de CO_2 (la cual es una molécula lineal) en baño de hielo seco y etanol en la fase *ZnSC II* (figura 6), en la cual se puede apreciar una capacidad límite de adsorción de 1.025 mmol/g.

La histéresis que presenta la isoterma de adsorción de CO_2 , sugiere que la fase *ZnSC II* se comporta como un enrejado flexible a esta temperatura (aproximadamente $-81\text{ }^\circ\text{C}$), por lo que el proceso de adsorción involucra el fenómeno G. A. (ver sección 1.3.4) el cual da lugar a una transición de fase: de un estado de poro “cerrado” sin espacio para almacenar moléculas a un estado de poro “abierto” (Watanabe, Sugiyama et al. 2009).

CONCLUSIONES

Se logró sintetizar los succinatos metálicos por medio de una reacción de precipitación en condiciones hidrotermales, que se logró por la adición del metal (Zn^{2+} o Cd^{2+}) como ión común a la disolución del ácido succínico desprotonado, disminuyendo la solubilidad del succinato metálico haciendo que éste precipitara.

La coordinación del metal al ión succinato se corroboró mediante espectroscopia infrarroja. Comprobándose la desaparición de la banda característica del ácido succínico ($C=O$ con una frecuencia de 1678 cm^{-1}) en los succinatos metálicos y presentándose las bandas que indican la coordinación del metal (bandas llamadas CO_2 de tensión simétrica y asimétrica con rangos de frecuencias $1556-1525$ y $1393-1388\text{ cm}^{-1}$ respectivamente).

Por difracción de rayos X, se realizó la determinación estructural a partir de monocristal de una fase nueva del succinato de cinc con fórmula empírica: $(Zn_2(OH)_2)(C_4H_4O_4)$ y un sistema cristalino ortorrómbico. También se determinó la estructura cristalina del ZnSC M3 y CdSC M2 que resultaron ser las fases *ZnSC II* (con fórmula empírica: $Zn(C_4H_4O_4)$, sistema cristalino monoclinico y grupo espacial $C2/c$) y *CdSC II* (con fórmula empírica: $(Cd_3(OH)_2)(C_4H_4O_4)_2$ y sistema cristalino ortorrómbico), estas fases fueron obtenidas por un método de síntesis más simple al reportado (Bowden, Milton et al. 2003; Seguatni, Fakhfakh et al. 2005). Además, se determinaron dimensiones reales de poros de los enrejados metal-orgánicos, lo que estableció que el tamaño de los poros de los materiales serían una restricción para obtener una eficaz adsorción al ser comparadas con los diámetros cinéticos de los adsorbatos.

El análisis termogravimétrico mostró, que los succinatos presentan una temperatura de estabilidad térmica entre los $255-282\text{ }^\circ\text{C}$, la fase *ZnSC II* presenta dos etapas durante su descomposición, la cual inicia a $255\text{ }^\circ\text{C}$ y culmina a $504\text{ }^\circ\text{C}$ a diferencia de la fase *CdSC II* que solo presenta una etapa de descomposición que comienza a $282\text{ }^\circ\text{C}$ y termina a $451\text{ }^\circ\text{C}$, la descomposición de ambos succinatos metálicos, da como producto final el óxido del metal correspondiente.

Los estudios de adsorción física, revelaron que a ciertas temperaturas, las estructuras de ambos materiales se comportan como enrejados rígidos (temperatura aproximada: -198 o $-81\text{ }^\circ\text{C}$) o como enrejados flexibles (temperatura aproximada: $0\text{ }^\circ\text{C}$). Se determinó que la capacidad límite de adsorción siempre fue mayor para el hidrógeno que para el metano y fue independiente del adsorbente y el baño criogénico, esto implica que la adsorción de moléculas lineales es más favorecida que la adsorción de metano, lo cual se corroboró con la isoterma de adsorción de CO_2 en la fase *ZnSC II*. Según el adsorbente utilizado, la fase *ZnSC II* siempre presentó una capacidad de adsorción mayor a la fase *CdSC II*, independientemente del baño criogénico y del adsorbato, debido a las características estructurales de cada material (sección 3.4). Además, ambos succinatos metálicos demostraron un comportamiento similar; esto es, con un baño criogénico de nitrógeno líquido (temperatura aproximada: -198°C), los materiales microporosos; presentaron

una capacidad límite de adsorción mayor de H_2 , que con un baño criogénico de agua hielo (temperatura aproximada: $0^\circ C$). Caso contrario en la adsorción del CH_4 , la cual con un baño criogénico de hielo seco y etanol (temperatura aproximada $-81^\circ C$) el adsorbato no se difunde en el material y en un baño criogénico de hielo y agua, se logra la adsorción en ambos succinatos metálicos. Lo que significa que el rol de la temperatura en las isothermas de adsorción de hidrógeno y metano es diferente, ya que en las isothermas de hidrógeno al aumentar la temperatura la capacidad límite de adsorción disminuye y en las isothermas de metano, al aumentar la temperatura se logra el proceso de adsorción.

Finalmente, debido a las bajas capacidades límite de retención de hidrógeno y metano de los succinatos metálicos, ponen en evidencia que no son útiles como adsorbentes de estos gases combustibles. Sin embargo, pueden ser utilizados con éxito como tamices en la separación de mezclas de gases que contengan las moléculas antes mencionadas.

RECOMENDACIONES PARA TRABAJOS FUTUROS

1. Continuar con la síntesis de succinatos metálicos, empleando diferentes metales de transición para tratar de obtener enrejados con mayores dimensiones de poros que permitan una mejor adsorción física.
2. Emplear ligandos orgánicos y metales de transición diferentes para obtener nuevos materiales con mejores propiedades adsorptivas. Basándose en los métodos de síntesis aquí propuestos los cuales implican la obtención del pH óptimo de trabajo para obtener el anión.
3. Utilizar plantillas en la síntesis de materiales microporosos para obtener una mayor porosidad, como por ejemplo DMF (dimetilformamida).
4. Realizar estudios de adsorción física a altas presiones, en los materiales obtenidos en esta tesis, con el fin de mejorar las capacidades límite de adsorción y tener diversas aplicaciones como en membranas mixtas de separación a altas presiones, etc.

BIBLIOGRAFÍA

- Belmabkhout, Y. and A. Sayari (2009). "Adsorption of CO₂ from dry gases on MCM-41 silica at ambient temperature and high pressure. 2: Adsorption of CO₂/N₂, CO₂/CH₄ and CO₂/H₂ binary mixtures." Chemical Engineering Science **64**: 3729-3735.
- Bermejo Martínez, F. (1990). Química analítica general, cuantitativa e instrumental. Madrid, Paraninfo.
- Boultif, A. and D. Louër (2004). "Powder pattern indexing with the dichotomy method." Journal of Applied Crystallography **37**:724-731.
- Bowden, T. A., H. L. Milton, et al. (2003). "Hydrothermal syntheses and crystal structures of three zinc succinates: Zn(C₄H₄O₄)- α , Zn(C₄H₄O₄)- β and K₂Zn(C₄H₄O₄)₂." Dalton Transactions: 936-939.
- Braga, D., F. Grepioni, et al. (1998). "Crystal Engineering and Organometallic Architecture." Chemical Reviews **98**(4): 1375-1405.
- Brown, M. E. (1998). Introduction to thermal analysis : Techniques and applications London, Chapman and Hall.
- Brusau, E. V., J. C. Pedregosa, et al. (2000). "Seven-Coordinated Diaquasuccinatocadmium(II) Bidimensional Polymer: Crystal Structure and Vibrational and Thermal Behavior." Journal of Solid State Chemistry **153**: 1-8.
- Callister, W. D. (2009). Introducción a la ciencia e ingeniería de los materiales México, Limusa-Wiley.
- Carson, C. G., K. Hardcastle, et al. (2009). "Synthesis and Structure Characterization of Copper Terephthalate Metal–Organic Frameworks." European Journal of Inorganic Chemistry **16**: 2338-2343
- Cullity, B. D. (2001). Elements of x-ray diffraction. Upper Saddle River, New Jersey, Prentice Hall.
- Czaja, A. U., N. Trukhan, et al. (2009). "Industrial applications of metal–organic frameworks " Chemical Society Reviews **38**: 1284-1293.
- Day, R. A. (1989). Química analítica cuantitativa. México, Prentice Hall.
- Dick, J. G. (1979). Química analítica México, Manual Moderno.
- Dodd, J. W. (1987). Thermal methods. Chichester, J. Wiley.
- Domínguez-Domínguez, S., A. Berenguer-Murcia, et al. (2008). "Zeolite LTA/carbon membranes for air separation." Microporous and Mesoporous Materials **115**: 51-60.
- Duarte Carlos , U. P. (2001). Difracción de rayos X por polvos. México D. F., Sociedad Mexicana de Cristalografía.
- Férey, G. (2008). "Hybrid porous solids: past, present, future." Chemical Society Reviews **37**: 191-214.
- Fletcher, A. J., K. M. Thomas, et al. (2005). "Flexibility in metal-organic framework materials: Impact on sorption properties." Journal of Solid State Chemistry **178**: 2491-2510.
- Forster, P. M., A. R. Burbank, et al. (2004). "The role of temperature in the synthesis of hybrid inorganic–organic materials: the example of cobalt succinates." Chemical Communications: 368-369.
- Forster, P. M. and A. K. Cheetham (2002). "Open-Framework Nickel Succinate, [Ni₇(C₄H₄O₄)₆(OH)₂(H₂O)₂]*2H₂O: A New Hybrid Material with Three-Dimensional Ni-O-Ni Connectivity." Chemie International Edition **41**(3): 457-459.

- Forster, P. M., N. Stock, et al. (2005). "A High-Throughput Investigation of the Role of pH, Temperature, Concentration, and Time on the Synthesis of Hybrid Inorganic–Organic Materials." Angewandte Chemie International Edition **44**: 7608 -7611.
- Freeman, B. and I. Pinnau (1997). "Separation of gases using solubility-selective polymers." Trends in polymer science **5**(5): 167-173.
- Freixedes, F. G., A. C. Bauzá, et al. (2000). Cristalización en disolución: conceptos básicos. Barcelona, España, Editorial Reverté.
- Frisch, M. J., G. W. Trucks, et al. (2003). Gaussian 03W, version 6.0, Gaussian, Inc., Pittsburgh PA.
- Gerardo Cabañas Moreno, R. A. T. (1997). Cristalografía de Policristales por Difracción de Rayos X. México D. F., Sociedad Mexicana de Cristalografía.
- Guillou, N., C. Livage, et al. (2006). "Cobalt and Nickel Oxide Architectures in Metal Carboxylate Frameworks: From Coordination Polymers to 3D Inorganic Skeletons." European Journal of Inorganic Chemistry: 4963-4978.
- Hatakeyama, T. and Z. Liu (1998). Handbook of thermal analysis. Chichester ; New York, Wiley.
- Hirscher, M., B. Panella, et al. (2009). "Metal-organic frameworks for hydrogen storage." Microporous and Mesoporous Materials.
- Hu, Q., B. J. Dou, et al. (2009). "Mesoporous silicalite-1 nanospheres and their properties of adsorption and hydrophobicity." Microporous and Mesoporous Materials.
- Jia, A., L.-L. Lou, et al. (2009). "Selective oxidation of benzyl alcohol to benzaldehyde with hydrogen peroxide over alkali-treated ZSM-5 zeolite catalysts." Journal of Molecular Catalysis A: Chemical **306**: 123-129.
- Karger, J. and D. M. Ruthven (1992). Diffusion in zeolites and other microporous solids, Wiley-Interscience Publication.
- Li, M., C. Feng, et al. (2009). "Application of an electrochemical-ion exchange reactor for ammonia removal." Electrochimica Acta **55**: 159-164.
- Lide, D. R. (2008). Handbook of chemistry and physics: a ready reference book of chemical and physical data. Boca Raton, Florida, CRC.
- Livage, C., C. Egger, et al. (2001). "Hydrothermal versus Nonhydrothermal Synthesis for the Preparation of Organic-Inorganic Solids: The Example of Cobalt(II) Succinate." Chemistry of Materials **13**: 410-414.
- Mori, W. and S. Takamizawa (2000). "Microporous Materials of Metal Carboxylates." Journal of Solid State Chemistry **152**(1): 120-129.
- Morris, R. E. and P. S. Wheatley (2008). "Gas Storage in Nanoporous Materials." Angewandte Chemie International Edition **47**: 4966 – 4981.
- Morrison, R. T. (1998). Química orgánica México, D. F., Addison-Wesley Longman.
- Nakamoto, K. (1997). Infrared and raman spectra of inorganic and coordination compounds. New York, J. Wiley.
- Pan, J., G. Zhang, et al. (2007). "Growth and characterization of a novel nonlinear optical crystal zinc succinate, Zn(C₄H₄O₄)." Journal of Crystal Growth **308**: 89-92.
- Pavia, D. L., G. M. Lampman, et al. (1996). Introduction to spectroscopy. A guide for students of organic chemistry. Estados Unidos, Saunders Golden Sunburst Series.
- Pecharsky, V. K. and P. Y. Zavalij (2005). Fundamentals of powder diffraction and structural characterization of materials. Springer, New York.
- Randhawa, B. S. and K. Gandotra (2006). "A comparative study on the thermal decomposition of some transition metal carboxylates." Journal of Thermal Analysis and Calorimetry **885**(2): 417-424.

- Reguera, E. (2009). "Almacenamiento de Hidrógeno en Nanocavidades." Revista Cubana de Física **26**(1): 3-14.
- Roque-Malherbe, R. M. A. (2007). Adsorption and diffusion in nanoporous materials. Boca Raton, CRC.
- Rouquerol, J., D. Avnir, et al. (1994). "Recommendations for the characterization of porous solids." Pure & Applied Chemistry **66**(8): 1739-1758.
- Rowsell, J. L. C. and O. M. Yaghi (2004). "Metal-organic frameworks: a new class of porous materials." Microporous and Mesoporous Materials **73**: 3-14.
- Ruthven, D. M. (1984). Principles of adsorption and adsorption processes. New York, Wiley.
- Sands, D. E. (1978). Introducción a la cristalografía Barcelona, Reverte.
- Seguatni, A., M. Fakhfakh, et al. (2005). "Elaboration, structural, thermal and vibrational studies of two new cadmium hybrid compounds: $[\text{Cd}(\text{OH})_2][\text{O}_2\text{C}(\text{CH}_2)_2\text{CO}_2]$, and $[\text{Cd}_3(\text{OH})_2][\text{O}_2\text{C}(\text{CH}_2)_2\text{CO}_2]_2$." Solid State Sciences **7**: 1272-1279.
- Seguatni, A., L. S. Smiri, et al. (2008). " $[\text{Cd}(\text{O}_2\text{C}(\text{CH}_2)_2\text{CO}_2)]$: An unprecedented 3D hybrid organic-inorganic topology." Journal of Physics and Chemistry of Solids **69**: 1419-1421.
- Silverstein, R. M. (1998). Spectrometric identification of organic compounds. New York, J. Wiley.
- Smith, B. C. (1999). Infrared spectral interpretation : a systematic approach. Boca Raton, CRC.
- Stuart, B. (2004). Infrared spectroscopy : fundamentals and applications. Chichester, West Sussex, J. Wiley.
- Tóth, J. (2002). Adsorption, Theory, Modeling and Analysis. New York, Surfantant Science Series.
- Vaidhyanathan, R., S. Natarajan, et al. (2002). "Open-Framework Cadmium Succinates of Different Dimensionalities." Inorganic Chemistry **41**(20): 5226-5234.
- Vogel, A. I. (1989). Química analítica cuantitativa: Tería y práctica. Buenos Aires, Kepelusz.
- Wade, L. G. (2004). Química orgánica México, Prentice Hall.
- Watanabe, S., H. Sugiyama, et al. (2009). "Free energy analysis for adsorption-induced lattice transition of flexible coordination framework." The Journal of Chemical Physics **130**(16): no. art. 164707.
- Wendlandt, W. W. (1986). Thermal analysis. New York, J. Wiley.
- Wright, P. A. (2008). Microporous framework solids, RSC Materials Monograph.
- Yaghi, O. M., H. Li, et al. (1998). "Synthetic Strategies, Structure Patterns, and Emerging Properties in the Chemistry of Modular Porous Solids." Accounts of Chemical Research **31**(8): 474-484.
- Zhao, X., A. J. Fletcher, et al. (2004). "Hysteretic Adsorption and Desorption of Hydrogen by Nanoporous Metal-Organic Frameworks." Science **306**: 1012-1015.
- Zheng, Y.-Q. and J. Sun (2003). "Two succinato-pillared coordination polymer: hydrothermal syntheses, crystal structures and properties of $\text{Mn}_5(\text{OH})_2\text{L}_4$ and $\text{Cd}_3(\text{OH})_2\text{L}_2$ with $\text{H}_2\text{L}=\text{HOOC}(\text{CH}_2)_2\text{COOH}$." Journal of Solid State Chemistry **172**: 288-295.

APÉNDICES

I. Teoría ácido-base

Las palabras latinas acidus (agrio) y acetum (vinagre) dieron origen a los términos modernos ácido y ácido acético. Se consideraba que los compuestos alcalinos (bases) eran sustancias que neutralizaban a los ácidos, como la caliza y las cenizas (del árabe al kalai). Aunque para comprender mejor el significado de las palabras ácido y base es necesario conocer las tres distintas definiciones de ácidos y bases: la definición de Arrhenius, la de Brønsted-Lowry y la de Lewis.

La teoría de Arrhenius, desarrollada al final del siglo XIX, ayudo a comprender mejor los ácidos y las bases. Se definió a los ácidos como sustancias que se disocian en agua para dar iones H_3O^+ . Se suponía que los ácidos más fuertes, como el ácido sulfúrico (H_2SO_4) se disociaban en mayor grado que los ácidos débiles como el ácido acético (CH_3COOH).

En la definición de Arrhenius, las bases son sustancias que se disocian en agua para dar iones hidroxilo. Se suponía que las bases fuertes, como en NaOH , se disocian más en agua que las bases más débiles y porco solubles en ella, como el $\text{Mg}(\text{OH})_2$.

La acidez o basicidad de una disolución acuosa se mide mediante la concentración de H_3O^+ . Ya que esta concentración puede abarcar un amplio margen de valores, la acidez o basicidad de una disolución se mide en escala logarítmica. Se define al pH como el logaritmo negativo en base 10 de la concentración de H_3O^+ .

$$\text{pH} = -\log_{10} [\text{H}_3\text{O}^+]$$

Una disolución neutra tiene un pH de 7, una disolución ácida tiene un pH menor que 7 y una disolución básica o alcalina tiene un pH mayor a 7.

La definición de Arrhenius fue una contribución importante para comprender muchos ácidos y bases, pero no explica la reactividad de compuestos como el amoniaco (NH_3). Se sabe que el amoniaco neutraliza a los ácidos, pero no tiene un ión hidroxilo en su fórmula molecular, por la tanto es necesaria una teoría más versátil de los ácidos y las bases para incluir al amoniaco y muchos ácidos y bases orgánicos.

En 1923 se desarrolló la definición de Brønsted-Lowry de ácidos y bases, que se fundamenta en la transferencia de protones. Un ácido de Brønsted-Lowry es cualquier especie que puede donar un protón y una base de Brønsted-Lowry es cualquier especie que puede aceptar un protón.

Cuando una base acepta un protón, es capaz de donarlo: se transforma en ácido. Cuando un ácido dona un protón, puede aceptarlo después: se transforma en base. Una de los principios más importantes de la definición de Brønsted-Lowry es el concepto de ácidos y bases conjugados. Algunos ejemplos su muestran en la Tabla 10. Además cabe mencionar que en la reacción de un ácido con una base, por lo general el equilibrio favorece al ácido y a la base más débil.

Tabla 10. Ejemplos de ácidos y sus respectivas bases conjugadas

	Ácido	Base conjugada	
Muy fuertes	H_2SO_4	HSO_4^-	Extremadamente débiles
	HCl	Cl^-	
	HNO_3	NO_3^-	
Fuertes	H_3O^+	H_2O	Muy débiles
	HSO_4^-	SO_4^{2-}	
Medianamente fuertes	H_3PO_4	$H_2PO_4^-$	Débiles
	CH_3COOH	CH_3COO^-	
Débiles	NH_4^+	NH_3	Medianamente fuertes
	HCO_3^-	CO_3^{2-}	
	HPO_4^{2-}	PO_4^{3-}	
Muy débiles	H_2O	OH^-	Fuertes

Finalmente, G. N. Lewis dedujo un tipo de reacciones en las que, una base podría usar su par aislado de electrones, para enlazarse a algún otro tipo de especie deficiente de electrones. Desde este punto de vista podemos definir una reacción ácido-base a partir de los enlaces que se forman y se rompen, más que al protón que se transfiere.

Lewis definió a las bases como compuestos con electrones no compartidos que pueden donar para formar nuevos enlaces. Los ácidos de Lewis son compuestos que pueden aceptar estos pares de electrones para formar nuevos enlaces. Como un ácido de Lewis acepta un par de electrones se le llama electrófilo, de la palabra griega que significa “amante de electrones”. A una base de Lewis se le llama nucleófilo, o “amante de núcleos” porque dona electrones a un núcleo con orbital vacío.

II. Potenciometría

El análisis potenciométrico en este trabajo, se utiliza con la finalidad de determinar el pH de desprotonación del ácido succínico, lo cual nos permite conocer el pH óptimo de trabajo para obtener los precipitados llamados succinatos a temperatura ambiente. Este fin se logra mediante la titulación del ácido con una base y determinando el punto de equivalencia a través de la

medición del pH durante la titulación. Este tipo de titulación se conoce como titulación potenciométrica (Vogel 1989).

El término titulación se refiere al proceso en el cual se mide la cantidad de volumen requerido para alcanzar el punto de equivalencia. El punto en el cual termina la titulación, se denomina punto final y por lo general este punto corresponde al punto de equivalencia de la titulación o tan cerca como sea posible. El punto de equivalencia se define como el punto de la titulación en el cual una cantidad dada del titulante equivale exactamente estequiométricamente hablando, a la cantidad de solución titulada (Dick 1979). El titulante es la solución de concentración conocida de la cual se determinara el volumen requerido en la titulación y la solución titulada es la disolución de concentración desconocida que se desea analizar. En una titulación potenciométrica el punto de equivalencia se detecta determinando el volumen en el cual ocurre un cambio de pH relativamente grande cuando se adiciona titulante. El pH en el cual se da el punto de equivalencia, lo llamamos pH de desprotonación y será el pH óptimo de trabajo al realizar la síntesis de los succinatos y asegurar la formación de estos. Para determinar este pH se debe realizar una curva de titulación, la cual consiste en graficar pH contra volumen del titulante como se muestra en la Figura 20.

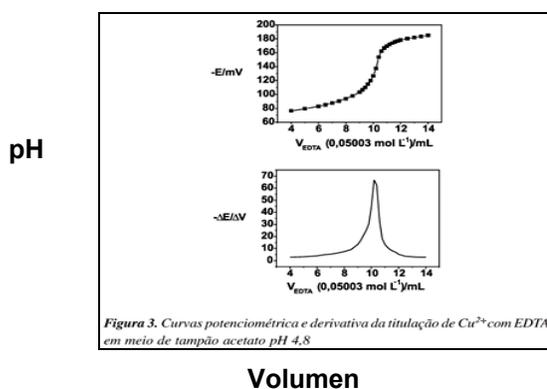


Figura 3. Curvas potenciométrica e derivada da titulação de Cu^{2+} com EDTA em meio de tampão acetato pH 4,8

Figura 20. Curva de titulación

Cuando se cuenta con la curva de titulación se debe determinar el punto de inflexión de la curva (punto de equivalencia), con algún método, ya sea trazando una línea vertical a partir del punto de inflexión de la curva hasta encontrar la intersección con el eje del volumen, aunque existe cierta inexactitud en este procedimiento. Para conocer este punto de manera exacta se debe tomar en cuenta que un punto de inflexión matemáticamente representa un cambio de pendiente, por lo tanto al graficar la derivada debe existir un máximo que es el punto de equivalencia.

La Figura 21 muestra la grafica de la derivada de la curva de titulación, esto es, el cambio de pH con el cambio de volumen ($\Delta\text{pH}/\Delta\text{V}$) contra el volumen titulante. La curva que resulta muestra el máximo esperado que nos indica el punto de equivalencia. El volumen de equivalencia se determina trazando una línea vertical desde este pico hasta el eje del volumen. Finalmente con este dato de volumen de equivalencia, en la Figura 20 se puede determinar el pH del punto de equivalencia, trazando una línea horizontal desde este punto hasta el eje del pH, el cual será el pH de desprotonación.

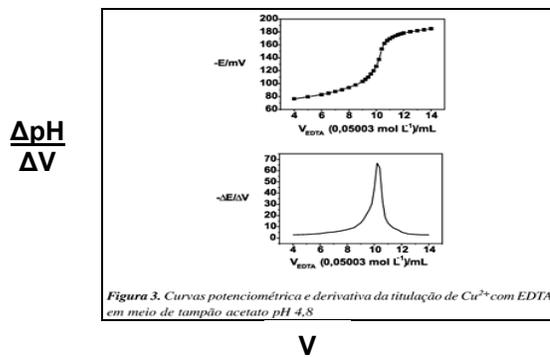


Figura 21. Derivada de la curva de titulación

En un ácido poliprótico su curva de titulación muestra varios puntos de equivalencia, debido a que estos ácidos liberan más de un ión hidrógeno. En la Figura 22 se muestra la curva de titulación de un ácido diprótico: el ácido maléico, el cual libera dos iones hidrógeno por lo que presenta dos puntos de inflexión lo cual se traduce en dos máximos en la derivada de la curva de titulación. La segunda inflexión en la curva de titulación representa el punto de equivalencia en el cual se determina el pH óptimo de trabajo.

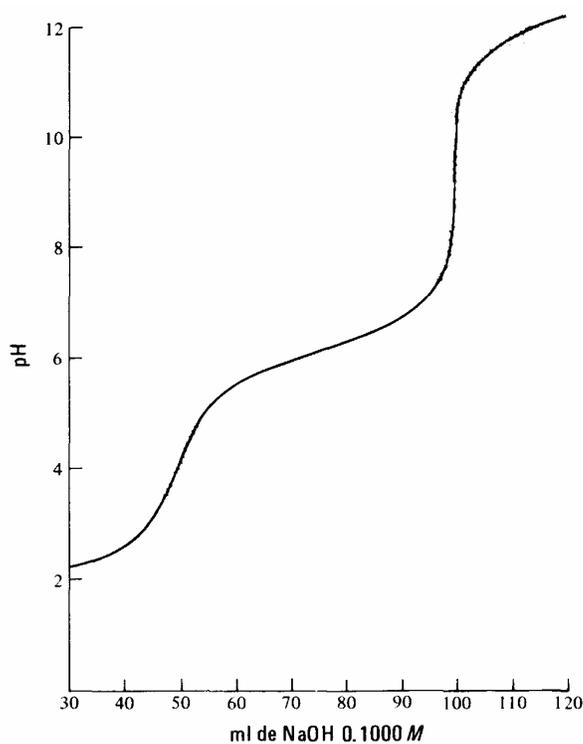


Figura 22. Curva de titulación del ácido maléico con NaOH 0.1M. (Dick 1979)

III. Cristalografía: conceptos básicos

Una celda unidad es como una plantilla maestra para todo el cristal. Los parámetros de celda que determinan el tamaño y forma de esta, son especificados por medio de las longitudes a , b y c , de las tres aristas independientes y los tres ángulos α , β y γ entre estas aristas (Figura 23). Estos ejes definen un sistema de coordenadas apropiado al cristal.

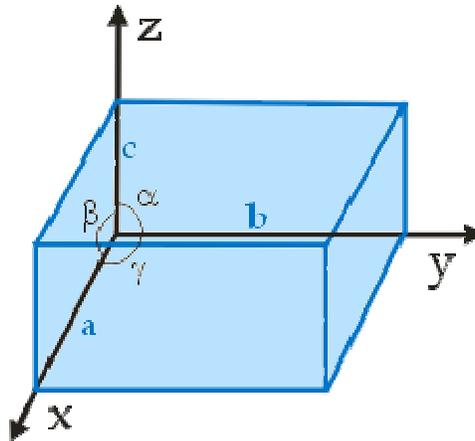


Figura 23. Parámetros de celda.

Un sistema cristalino se define como las restricciones en la geometría de una celda unidad. Es decir, dependiendo de los elementos de simetría presentes (a , b , c , α , β y γ), se le designa un sistema cristalino a esta celda unidad. A las posiciones en la celda unidad de los átomos o moléculas que forman el material cristalino se denominan puntos reticulares. Las alternativas de arreglo de estos átomos o moléculas son las siguientes:

- P: Celda primitiva o simple en la que los puntos reticulares son sólo los vértices del paralelepípedo.
- F: Celda centrada en las caras, que tiene puntos reticulares en las caras y en los vértices. Si sólo tienen puntos reticulares en las bases, se designan con las letras A, B ó C según sean las caras que tienen los dos puntos reticulares.
- I: Celda centrada en el cuerpo que tiene un punto reticular en el centro de la celda, además de los vértices.
- C: Primitiva con ejes y ángulos iguales, ó hexagonal doblemente centrada en el cuerpo, además de los vértices.

Combinando los 7 sistemas cristalinos con las disposiciones de los puntos de red mencionados se obtendrían 28 redes cristalinas posibles. En realidad, solo existen 14 configuraciones básicas demostradas, pudiéndose el resto obtener a partir de ellas (Sands 1978). Estas estructuras se denominan redes de Bravais. Un grupo cuyos elementos incluyen los elementos de simetría de puntos (grupos puntuales) y las traslaciones de un cristal se llama grupo espacial. Para determinar

los grupos espaciales debemos combinar cada uno de los 32 grupos puntuales con cada uno de los redes de Bravais. Además para describir la orientación de los diferentes planos y direcciones en un cristal se utilizan los índices de Miller, y se usan para ellos los símbolos h, k, y l, los cuales son números enteros. La orientación de una superficie de un cristal plano se puede definir considerando como el plano corta a los ejes cristalográficos principales del sólido. La asignación de los índices de Miller (h, k, l) consiste en determinar un conjunto de números que cuantifican los cortes y que sólo puede usarse para identificar un plano o una superficie.

IV. Difracción de Rayos X: concepto e importancia

Los rayos X son las radiaciones de longitud de onda más corta que se atribuyen a cambios reversibles en la energía de los sistemas atómicos y se manifiestan en forma de energía radiante. (Duarte Carlos 2001) Se originan en el salto de un electrón de una órbita a otra en el interior del átomo. Para producirlos eficientemente, se disparan electrones de alta velocidad “alta energía” (la velocidad de la luz) sobre un trozo de “material pesado”. Los electrones involucrados en la emisión de rayos x, son aquellos que se encuentran en los niveles más profundos de energía. Así se establece una serie bien definida de rayos X para cada tipo de átomo. Para clasificar las frecuencias convenientemente, se considera que los átomos consisten en una serie de capas de electrones que rodean al núcleo, la capa más cercana al núcleo se le denomina capa K, la siguiente capa L, etc. La designación K, L, M, N, O, P, etc. de las diferentes capas de electrones se asignó con la espectroscopia de rayos X y es idéntica a los números cuánticos $n= 1, 2, 3, 4, 5, 6$, etc. Cuando falta un electrón de la capa más profunda K, salta al lugar vacío un electrón cercano de la siguiente capa, emitiendo simultáneamente un fotón. Estos rayos X que desprenden millones de átomos producen el efecto descrito antes. Ya que la capa L ahora tiene un electrón menos, por lo tanto, puede saltar un electrón M al hueco de la capa L, con la consecuente emisión de otro rayo X, pero de diferente frecuencia. Esta serie de saltos continua hasta que se llega al a capa exterior, por lo que un solo átomo puede emitir rayos X de diferentes longitudes de onda.

Los rayos X son radiaciones cuya longitud de onda oscila entre 0.02 \AA a 100 \AA . No todos los electrones pierden toda su energía; algunos están menos acelerados y puede obtenerse una distribución de energías en el espectro continuo de rayos X de velocidad máxima a frecuencias mucho más pequeñas para un valor dado de potencial acelerado V. Así, una propiedad importante y útil de los rayos X es su capacidad para penetrar la materia sólida.

La difracción de rayos X es una herramienta útil y muy importante para la caracterización básica de materiales, permite determinar si existe mezcla de fases, diferentes compuestos presentes, la presencia de la fase o compuesto deseado y determinar estructuras. Toda sustancia cristalina dispersa los rayos X formando un patrón de difracción único, produciendo una huella de su estructura atómica y molecular. La intensidad y posición de cada reflexión contiene la información básica requerida en el análisis de la estructura del cristal. Debido a que átomos diferentes tienen un distinto número de electrones, su dispersión relativa varía. Como consecuencia, la estructura del cristal determina la intensidad y posición de los picos en el patrón de difracción. Aun cuando dos cristales tengan redes idénticas, el tipo de átomos que los forman

puede ser diferente. Por lo tanto, cada especie de cristal difracta los rayos X en una forma característica distinta.

La difracción de los rayos X presenta una característica única que es con la que los componentes se identifican como compuestos específicos a partir de sus diagramas de difracción y constituye lo que probablemente sea la aplicación más amplia de este método. La difracción de rayos X aporta un panorama general sobre la composición de materiales cristalinos, es por esto un método muy importante en la caracterización de materiales cristalinos.

El equipo utilizado en la difracción de rayos X se llama difractómetro. Este equipo se conecta a una computadora que tiene los programas que permiten configurarlo para la medición de los difractogramas y los programas para interpretar y analizar estos difractogramas.

Cuando se obtiene el difractograma de un material, el primer problema a resolver consiste en determinar los parámetros de celda, el sistema cristalino y el grupo espacial; a partir de los cuales se pueden asignar índices de Miller al patrón de difracción.

V. Picnometría

Descripción del procedimiento usado, para determinar la densidad específica de los materiales, empleando el picnómetro por medio de la norma ASTM D 854-00 Standard Test Method for Specific Gravity Of Soils.

1. Se determinó y registró la masa del picnómetro limpio y seco (M_p).
2. Se colocó el material en el picnómetro (aproximadamente 0.15g de material).
3. Se determinó la masa del material en el picnómetro y se le restó la masa del picnómetro. Este valor determinó la masa del material (M_o).
4. Se adicionó agua desionizada hasta llenar $\frac{3}{4}$ partes del picnómetro.
5. Se removió el aire atrapado, aplicando un vacío parcial por 10 minutos.
6. Se llenó el con agua desionizada. El agua se agregó lenta y cuidadosamente para prevenir que burbujas de aire quedaran atrapadas. Se limpió el picnómetro por fuera con una tela limpia y seca. Se determinó y registró la masa del picnómetro lleno con agua y la muestra (M_b).
7. Se vació el picnómetro y se limpió. Se lleno solo con agua desionizada y se limpió por fuera con una tela limpia y seca. Se determinó y registró la masa del picnómetro y agua (M_a).
8. Se vació el picnómetro, se lavo y se secó.

Para realizar el cálculo de la densidad específica del material; G, se hizo uso de la siguiente ecuación:

$$G = \frac{M_o}{M_{agua}} \quad M_{agua} = M_o - (M_b - M_a)$$

Donde:

M_o : Masa de material (g)

M_{agua} : Masa del agua (g)

M_a : Masa del picnómetro llenado con agua

M_b : Masa del picnómetro llenado con el material y agua (g)

M_f : Masa del picnómetro

VI. Adsorción Física: Método Volumétrico

Un experimento de adsorción volumétrica (Roque-Malherbe 2007), Figura 24, consta de un termostato o baño, una celda para la muestra (la muestra tiene un volumen V_g), la cual se encuentra a la temperatura experimental T , un contenedor con un volumen determinado, conocido como volumen calibrado, V_c , una conexión a la reserva de gas y un transductor para la medición de presión. El volumen total que se encuentra entre la válvula 3 (esta válvula se encuentra temperatura ambiente, T_r), y la celda de la muestra es llamado V_2 , y el volumen entre las válvulas 1, 2 y 3 (que también se encuentran a T_r), es llamado V_1 .

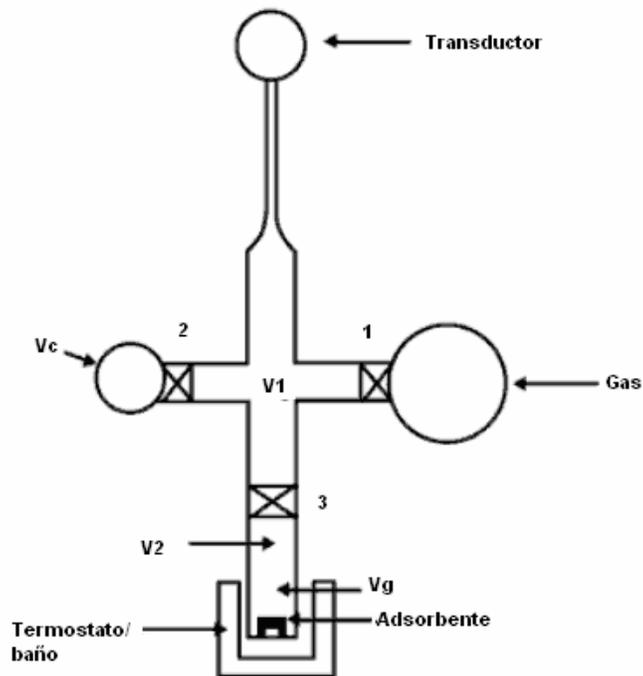


Figura 24. Experimento de adsorción volumétrica

El gas es introducido al sistema, previamente evacuado con vacío, en dosis de volumen V_1 , y la presión resultante P_1 , es medida con el transductor. Subsecuentemente, la válvula 2 es abierta, dando como resultado la presión P_2 . Entonces, V_1 se calcula de la siguiente manera:

$$V_1 = \frac{V_c P_2}{P_1 - P_2}$$

Después, cuando se abre la válvula 3 el gas entra en contacto con el adsorbente que se encuentra a la temperatura T . El volumen donde se encuentra la muestra es llamado volumen muerto V_d y se calcula de la siguiente forma:

$$V_d = V_2 + \frac{V_g T_r}{T}$$

Los volúmenes V_2 y V_g , son medidos con la muestra en la celda, usando helio, que es un gas que no se adsorbe a la temperatura experimental.

La aplicación del método volumétrico para la determinación de una isoterma de adsorción puede resumirse en el siguiente procedimiento. Primero el adsorbato es introducido en dosis de volumen V_1 , esta cantidad es medida generalmente en centímetros cúbicos a STP (temperatura y presión estándar 0°C y 1.01325×10^5).

$$n_{dosis}^i = \frac{P_1^i V_1}{RT_r} + \frac{P_2^{i-1} V_d}{RT_r}$$

Donde P_2^{i-1} es la presión de equilibrio previa a la adsorción (en la etapa $i-1$), T_r es la temperatura ambiente, V_1 es el volumen de dosis, V_d es el volumen muerto, P_1^i es la presión inicial (en la etapa i) y n_{dosis}^i es el número inicial de moles durante la adsorción i . Cuando ese encuentra en el equilibrio la cantidad de gas no adsorbida se calcula mediante:

$$n_{final}^i = \frac{P_2^i (V_1 + V_d)}{RT_r}$$

Donde P_2^i es la presión en el equilibrio en la etapa i . La cantidad adsorbida en la etapa i , $\Delta^i n_a$, es calculada mediante la siguiente expresión:

$$\Delta^i n_a = \frac{n_{dosis}^i - n_{final}^i}{m_s}$$

En la cual m_s es la masa de adsorbente desgasificado. Finalmente, la isoterma es calculada con la suma de las diferentes etapas de la adsorción:

$$n_a^i = \sum_{j=1}^i \Delta^j n_a$$

Donde n_a^i es la cantidad adsorbida en la etapa i . la isoterma experimental se obtiene graficando n_a^i vs P_2^i .

VII. Nomenclatura

ZnSC: Succinato de cinc

CdSC: Succinato de cadmio

ZnSC I: Fase reportada del succinato de cinc con fórmula empírica: $Zn(C_4O_4H_4)$, sistema cristalino monoclinico y grupo espacial C2 (Bowden, Milton et al. 2003).

ZnSC II: Fase reportada del succinato de cinc con fórmula empírica $Zn(C_4O_4H_4)$, sistema cristalino monoclinico y grupo espacial C2/c (Bowden, Milton et al. 2003).

CdSC I: Fase reportada del succinato de cadmio con fórmula empírica: $(Cd(OH))_2(C_4O_4H_4)$ y sistema cristalino monoclinico (Seguatni, Fakhfakh et al. 2005).

CdSC II: Fase reportada del succinato de cadmio con fórmula empírica: $(Cd_3(OH)_2)(C_4O_4H_4)_2$ y sistema cristalino ortorrómbico (Seguatni, Fakhfakh et al. 2005).

ZnSC M1: Succinato de cinc sintetizado por el método 1: síntesis a temperatura ambiente, con tratamiento hidrotermal en autoclave de acero inoxidable recubierta de teflón a presión autogenerada y una temperatura de 115 °C.

ZnSC M2: Succinato de cinc sintetizado por el método 2: síntesis a temperatura ambiente, con tratamiento hidrotermal bajo condiciones de reflujo.

ZnSC M3: Succinato de cinc sintetizado por el método 3: síntesis a en autoclave de acero inoxidable recubierta de teflón a presión autogenerada y temperatura de 150 °C.

CdSC I: Succinato de cadmio sintetizado por el método 1 (método similar al empleado en la síntesis del *ZnSC M1*).

CdSC II: Succinato de cadmio sintetizado por el método 2 (método similar al empleado en la síntesis del *ZnSC M2*).