



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO

FACULTAD DE QUÍMICA

**ESTUDIO COMPARATIVO DE MÉTODOS SINTÉTICOS PARA
EL ESQUELETO METAL-ORGÁNICO MIL-127(Fe)**

**TESIS
PARA OBTENER EL TÍTULO DE
QUÍMICO**

**PRESENTA
MARCO ANTONIO VÁZQUEZ PÉREZ**

**DIRECTOR DE TESIS
DR. ALFONSO RAMÓN GARCÍA MÁRQUEZ**



Ciudad Universitaria, CD. MX., 2016



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.

JURADO ASIGNADO:

PRESIDENTE: Prof. José Manuel Méndez Stivalet.
VOCAL: Prof. Jesús Gracia Mora.
SECRETARIO: Prof. Alfonso Ramón García Márquez.
1er. SUPLENTE: Prof. José Luis López Cervantes.
2° SUPLENTE: Prof. Aldo Arellano Hernández.

SITIO DONDE SE DESARROLLÓ EL TEMA:

LABORATORIO 209, EDIFICIO F, FACULTAD DE QUÍMICA, UNAM.

ASESOR DEL TEMA:

DR. ALFONSO RAMÓN GARCÍA MÁRQUEZ

SUSTENTANTE:

MARCO ANTONIO VÁZQUEZ PÉREZ

Agradecimientos.

Este trabajo se realizó como parte del proyecto DGAPA-PAPIIT IA 208316 y con ayuda del proyecto CONACyT 2013-05-231461 y 2015-270810.

Índice

Abreviaturas.....	5
1. Introducción	6
1.1 Planteamiento del problema.....	6
1.2 Objetivos	7
1.2.1 Objetivo general.....	7
1.2.2 Objetivos particulares.....	8
1.3 Hipótesis del trabajo.....	9
2. Antecedentes.....	10
2.1 Materiales	10
2.2 Materiales híbridos	10
2.2.1 Clasificación.....	11
2.2.2 Estrategias sintéticas	14
2.3 Materiales porosos	14
2.3.1 Clasificación.....	15
2.3.2 Propiedades y características.....	16
2.4 ¿Polímeros de coordinación o MOFs?	17
2.5 Esqueletos metal-orgánicos	19
2.5.1 Ventajas y desventajas de los MOFs contra materiales inorgánicos... ..	20
2.5.2 Descripción de estructuras	22
2.5.3 Síntesis	23
2.5.3.1 Síntesis convencional	24
2.5.3.2 Síntesis no convencional.....	25
2.5.3.3 Escalamiento a nivel industrial.....	29
2.5.4 Técnicas de caracterización	31
2.5.5 Aplicaciones.....	35
2.6 MIL-127(Fe)	37
3. Metodología experimental.....	40
3.1 Reactivos y equipos.....	40
3.2 Procedimiento experimental.....	42
3.2.1 Síntesis del ácido 3,3',5,5'-azobencentetracarboxílico (H ₄ - abtc).....	42
3.2.2 Síntesis solvotermal de MIL-127(Fe)	43
3.2.3 Síntesis por microondas de MIL-127(Fe)	44
3.2.4 Síntesis por aerosol de MIL-127(Fe)	45
4. Resultados y discusión	46
4.1 Ácido 3,3',5,5'-azobencentetracarboxílico	46
4.2 MIL-127(Fe)	49
5. Conclusiones.....	64
6. Anexo I.....	65
7. Referencias	71

Abreviaturas.

MOF = Esqueleto metal-orgánico

H₄-abtc = Ácido 3,3',5,5'-azobentetracarboxílico

BB = Bloque de construcción

SBU = Unidad secundaria de construcción

STY = Rendimiento espacio-tiempo

SEM = Microscopía electrónica de barrido

TEM = Microscopía electrónica de transmisión

RMN = Resonancia magnética nuclear

CUS = Sitios insaturados de coordinación

J = Constante de acoplamiento

MO= síntesis por microondas

ST= síntesis solvotermal

1. Introducción.

1.1 Planteamiento del problema.

Los compuestos híbridos han presentado un desarrollo relevante desde hace tiempo, dentro de ellos destacan los materiales porosos. Estos pueden presentar diversas aplicaciones entre las que destacan el almacenamiento y separación de gases, captura de CO₂, aprovechamiento energético, liberación controlada de fármacos, entre otros. Para diversos de estos usos, los esqueletos metal-orgánicos (MOFs) son uno de los materiales más prometedores que se han desarrollado de manera relativamente reciente.

Sin embargo, una de las principales dificultades que presentan es la menor eficiencia en su producción en comparación con, por ejemplo, los materiales zeolíticos. Es por esto que es recomendable llevar a cabo un estudio adecuado para comparar las distintas vías de síntesis que existen para estos materiales.

Por otro lado, siendo la reproducibilidad una característica fundamental en la experimentación científica, vale la pena comprobar que los resultados reportados en publicaciones puedan llevarse a cabo bajo los parámetros necesarios, pero con contextos distintos, es decir, en laboratorios y equipos distintos.

De manera paralela, cabe apoyarse de métodos distintos utilizados para la obtención de otro tipo de compuestos e intentar adaptarlos, en este caso, a la producción de MOFs, como en el caso de la síntesis por aerosol. Contribuyendo así tanto a la producción de conocimiento como a posibles descubrimientos de métodos más adecuados y eficientes para la obtención de estos materiales.

1.2 Objetivos.

1.2.1 Objetivo general.

Llevar a cabo un estudio comparativo de los métodos de síntesis del esqueleto metal-orgánico MIL-127(Fe).

1.2.2 Objetivos particulares.

- Obtener rendimiento y rendimiento espacio-tiempo (STY) de los métodos de síntesis de MIL-127(Fe) para compararlos.
- Determinar las características estructurales y propiedades del material híbrido sintetizado para verificar su correcta obtención y confrontar los resultados obtenidos.
- Realizar los primeros experimentos exploratorios sobre la síntesis por aerosol de MIL-127(Fe).

1.3 Hipótesis del trabajo.

Al ejecutar la síntesis de MIL-127(Fe) bajo los parámetros apropiados para su obtención mediante las vías reportadas, se espera obtener el material con una misma morfología, pero con rendimientos y propiedades superficiales distintas debido a la variación de condiciones.

Asimismo, utilizando el método de síntesis por aerosol, se obtendrá, al menos, un sólido a partir de los precursores del material en cuestión, lo que representaría el primer paso dentro del estudio de la obtención de MIL-127(Fe) por esta vía.

2. Antecedentes.

2.1 Materiales.

Los materiales son tan trascendentales en la vida del hombre que éste ha nombrado épocas históricas a partir del principal material que permitió avances importantes en las culturas euroasiáticas donde fue utilizado. Un material es algo con propiedades que le dan el potencial para una aplicación particular, ya sea estructural, como con un material de construcción; funcional, como los materiales utilizados para fabricar dispositivos (electrónicos, ópticos o magnéticos); biológico, como aquellos que tienen aplicaciones biomédicas. Todos estos son generalmente considerados como sólidos o líquidos organizados (un cristal líquido, por ejemplo) en los que las interacciones entre las entidades que forman el conjunto juegan papeles importantes en la determinación de las propiedades finales^[1].

2.2 Materiales híbridos.

Las culturas mesoamericanas también utilizaron materiales que impactaron la vida artística y cultural de la región, así como, muchos años después, a la comunidad científica. Uno de estos materiales es el azul maya, el cual es un compuesto híbrido, es decir, un material compuesto por una mezcla de componentes orgánicos e inorgánicos^[2], que se utilizó en diversos murales del sitio arqueológico de Bonampak en Chiapas (Fig. 1). Este pigmento sobresale por ser sumamente resistente a la biodegradación así como —al realizársele estudios posteriores— a ácidos, bases y disolventes orgánicos^[3]. Sin embargo,

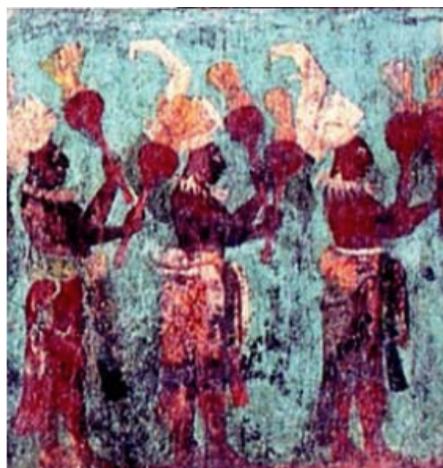


Figura 1. Fragmento de mural en Bonampak donde se utiliza el pigmento azul maya^[3].

tras su descubrimiento en 1931 por H. E. Merwin, tuvieron que pasar varios años para que se comprobara que el azul maya era en realidad un compuesto orgánico-inorgánico que contenía moléculas del colorante natural índigo dentro de los canales del mineral conocido como atapulgita^[4], ya que en un principio se creía que era un pigmento completamente inorgánico^[5].

Actualmente el conocimiento acerca de este tipo de materiales ha llegado a un profundidad increíble, a tal punto que, en ciertos casos, partiendo de determinadas propiedades deseadas, se pueden diseñar los materiales más convenientes^[6]. Debido a esto, no se podrían enunciar de manera breve todas las potenciales características que pueden poseer este tipo de materiales.

2.2.1 Clasificación.

Existen varias formas en que los materiales híbridos se pueden clasificar, la más utilizada es con base en la naturaleza de las interacciones entre sus partes. Ésta los divide en dos clases; la primera (clase I) corresponde a todos los sistemas en que los componentes orgánicos e inorgánicos se unen por interacciones débiles, tales como puentes de hidrógeno o fuerzas de van der Waals. Por otro lado, los materiales de clase II son estructuras en las que ambos componentes se unen a través de enlaces fuertes^[3,7] (Fig. 2 y Tabla 1).

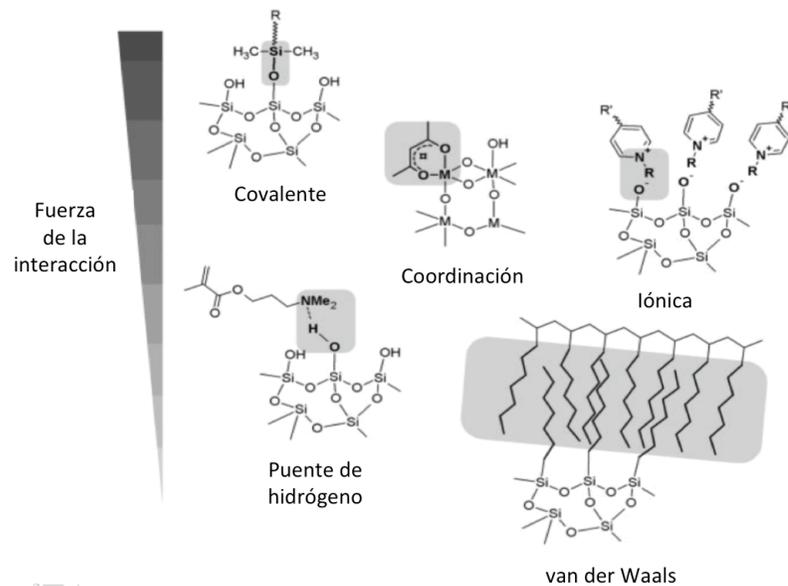


Figura 2. Esquema de las interacciones y su fuerza relativa^[8].

Tabla 1. Interacciones químicas y su fuerza^[8].

Tipo de interacción	Fuerza [kJ/mol]	Rango	Carácter
van der Waals	~50	Corto	No selectivo, no direccional
Puente de hidrógeno	5-65	Corto	Selectivo, direccional
Enlace de coordinación	50-200	Corto	Direccional
Enlace iónico	50-250	Largo	No selectivo
Enlace covalente	350	Corto	Predominantemente irreversible

Si no existen interacciones químicas fuertes entre los componentes orgánicos e inorgánicos, se forman mezclas o materiales compuestos (*composites* en inglés). Otro caso dentro de los materiales de clase I es cuando una red inorgánica y una orgánica se interpenetran

entre sí, sin interacciones químicas fuertes, dando origen a una red interpenetrada (IPN). Por otra parte, los de clase II se forman, cuando bloques de construcción (BB) inorgánicos (cationes o agregados) y orgánicos (moléculas o polímeros) se unen covalentemente (Fig. 3) [8].

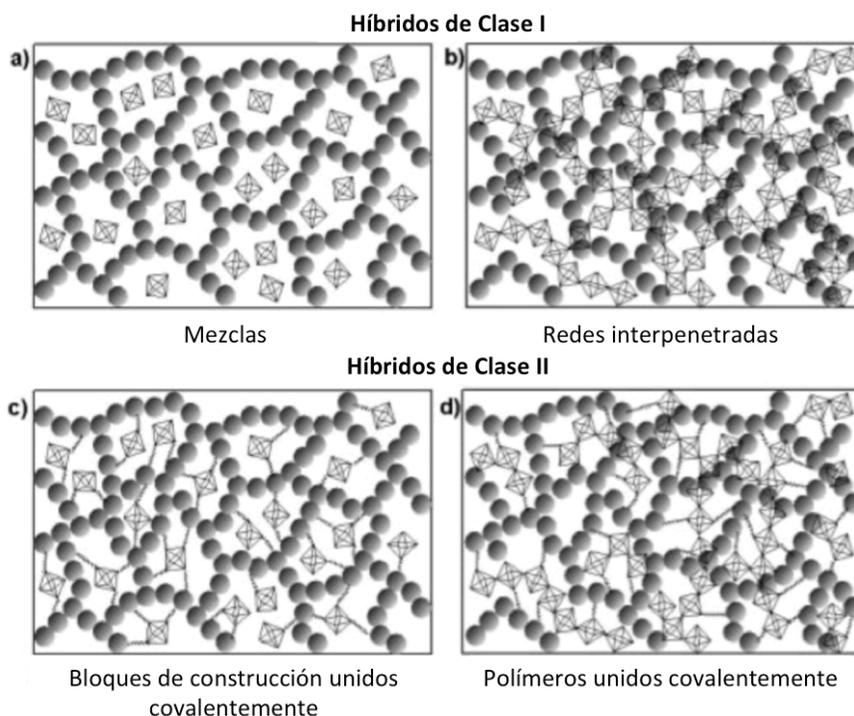


Figura 3. Clases de materiales híbridos^[8].

Un requerimiento importante para considerar un sólido como un material híbrido es que la combinación entre las partes orgánicas e inorgánicas ocurra a nivel molecular. Por esto, sistemas comúnmente considerados híbridos, como polímeros con iones minerales, sales metálicas con aniones orgánicos y macromoléculas con pequeños contraiones inorgánicos (como polianilina⁺/ClO₄⁻) no se incluyen. De cualquier manera, esta consideración varía dentro de la comunidad científica. Otra característica importante es que su preparación se lleve a cabo a temperaturas moderadas (<200°C)^[3].

2.2.2 Estrategias sintéticas.

En principio, existen dos aproximaciones diferentes para la síntesis de materiales híbridos: el primero es el uso de BB que se unen para formar el material híbrido. En este caso, los precursores mantienen, al menos parcialmente, su integridad molecular a lo largo de la formación del material. En otras palabras, las propiedades presentes en los reactivos iniciales, también se exhiben en el material final.

El segundo enfoque es la formación *in situ* de los componentes. Éste se basa en que una o ambas unidades estructurales (orgánica e inorgánica) se forman a partir de precursores que se modifican al producirse un nuevo material. En estos casos, las moléculas discretas definidas se transforman en estructuras multidimensionales, mostrando a menudo propiedades diferentes a las de los precursores. La estructura interna del material final está determinada por la composición de estos precursores así como por las condiciones de reacción. El control sobre éstas es un paso crucial en el proceso; el cambiar una de las condiciones puede provocar la formación de dos materiales muy disímiles.

El enfoque mediante BB tiene la ventaja de que si, al menos un BB no sufre cambios estructurales significativos, se pueden realizar mejores predicciones de las propiedades y la estructura. Adicionalmente, los BB pueden ser diseñados de tal manera que proporcionen un mejor rendimiento en la formación de materiales^[8].

2.3 Materiales porosos.

De manera general, los materiales sólidos porosos son aquellos que están hechos de una fase continua sólida, que forma la estructura básica del material, y una fase fluida, que forma los poros del sólido y puede consistir de un gas o de un líquido^[9]. Estos poros pueden entenderse como cavidades, canales o intersticios, que son más

profundos que anchos^[10]. Bajo esta definición, muchos sólidos podrían entrar en el concepto de materiales porosos, pero no a todos se les denomina de dicha manera. Los materiales porosos deben poseer dos propiedades esenciales: una es que el material contenga una gran cantidad de poros y la otra es que estos hayan sido diseñados o sean parte inherente a los materiales^[11].

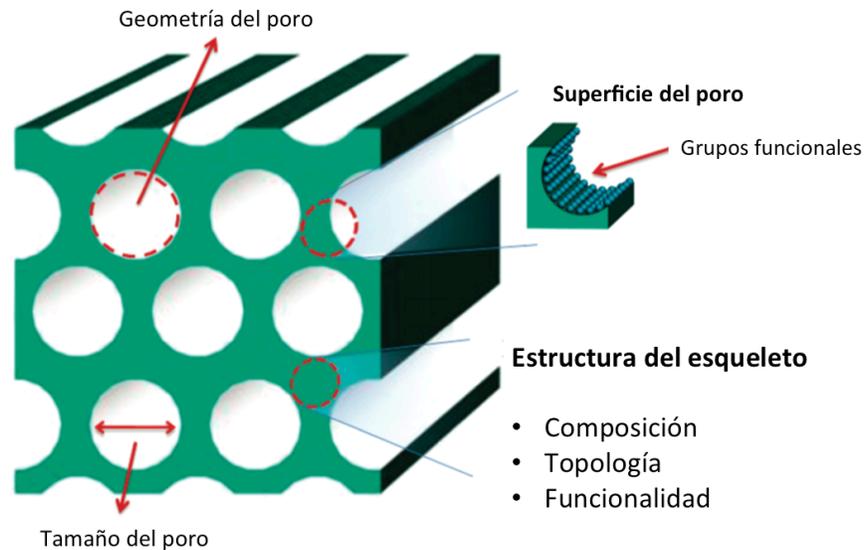


Figura 4. Características de los materiales porosos^[11].

2.3.1 Clasificación.

Para una caracterización adecuada de los materiales porosos, varias propiedades estructurales deben ser esclarecidas, como la geometría o forma de los poros, el tamaño de apertura del poro o la funcionalidad de la superficie dentro de los poros^[11]. Dentro de estos parámetros, el tamaño y la forma del poro podrían considerarse los más importantes^[12] ya que, según el tamaño de la apertura de los poros, los materiales porosos se clasifican como^[8,13,14,15]:

- Microporosos (diámetro de apertura de menos de 2 nm).
- Mesoporosos (diámetro de apertura de 2 a 50 nm).
- Macroporosos (diámetro de apertura mayor a 50 nm).

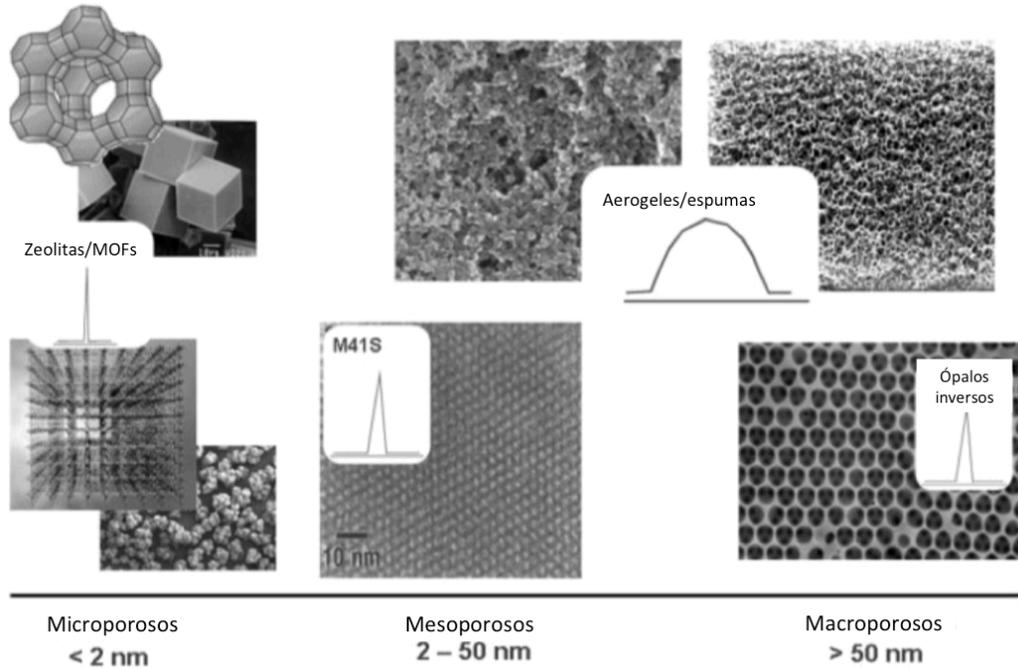


Figura 5. Tipos de materiales porosos^[8].

Cabe mencionar que existen otras clasificaciones de esta clase de materiales ya sea por su origen, composición, ruta sintética, etc.^[9]

2.3.2 Propiedades y características.

Dentro de las distintas propiedades que se miden en este tipo de materiales se encuentra la porosidad, que se define como la relación del volumen de poro entre el volumen total del cuerpo poroso y se expresa generalmente como un porcentaje o un número decimal. La porosidad puede ser de celda abierta, cerrada o ambas. La de celda abierta consiste en poros interconectados y semiinterconectados que tienen su superficie interna accesible al exterior. Por otro lado, la de celda cerrada es aquella cuyos poros están aislados del medio exterior. En ambos casos, se mide a través de análisis microscópicos, cálculos de masa-volumen, pesando el material en medios distintos o por flotación y se puede expresar como:

$$\theta = \left(\frac{V_p}{V_t} \right) \cdot 100 = \left(\frac{V_p}{V_s + V_p} \right) \cdot 100 \quad \text{Ec. 1}$$

donde V_p es el volumen de poro (cm^3), V_t es el volumen total del material (cm^3) y V_s es el volumen del sólido denso (cm^3).

El tamaño de poro es el diámetro nominal de los poros en un material. Generalmente, éste se refiere al promedio de los poros. Las formas de representarlo son como tamaño máximo de poro, tamaño medio de los poros y la distribución de tamaño de poro.

El área superficial específica es el área superficial total de una unidad de volumen o masa de material. Para materiales porosos de celda abierta, el área superficial externa es mucho más pequeña que aquélla al interior de los poros, por lo que el área superficial específica se suele referir a la superficie interna. Para materiales porosos de celda cerrada, el área de superficie específica sería la superficie externa, debido al aislamiento de los poros. Las mediciones de la superficie específica de los materiales porosos se hacen con el método de adsorción de gas (método BET), método de flujo de fluido y método de intrusión de mercurio^[9].

Se ha mencionado que entre las posibles maneras de estudiar a los materiales porosos, existe aquélla que lo hace por su composición, en ésta se encuentran los materiales inorgánicos, basados en carbono, polímeros orgánicos, materiales híbridos orgánico-inorgánicos, etc.^[15] Dentro de esta última categoría, se han realizado diversas innovaciones que han dado lugar a los compuestos porosos híbridos, donde se encuentran los MOFs, contruidos a partir de iones metálicos y ligantes orgánicos, los cuales han sido el objeto de diversas investigaciones^[16,17,18] en los últimos años.

2.4 ¿Polímeros de coordinación o MOFs?

Debido a la naturaleza interdisciplinaria de los materiales híbridos, existen diversos términos que han surgido respecto a ellos y sus

subgrupos. Uno de estos son los polímeros de coordinación, que la IUPAC define como un compuesto de coordinación con entidades de coordinación repetitivas que se extienden en 1, 2 o 3 dimensiones^[19]. Donde una entidad de coordinación es un ión o molécula neutra que se compone de un átomo central, generalmente un metal, que se une a un arreglo adyacente de átomos o grupo de átomos, cada uno de los cuales es llamado ligante^[20]. Las definiciones anteriores pueden ser consideradas muy generales, inclusive, hoy en día, sigue existiendo debate en torno a ellas, sin embargo, con un conocimiento previo en química, es posible entender de mejor manera a lo que se refieren.

Esto es un ejemplo de la dificultad que se presenta cuando una nueva clase de compuestos surge en el mundo científico, debido a que no existe un consenso respecto a la mejor manera de referirse a ésta. Y los esqueletos metal-orgánicos no escapan de la controversia. La IUPAC define un MOF como una red de coordinación con ligantes orgánicos que contiene vacíos potenciales. La última parte de la definición se debe a la propiedad de algunos de estos sistemas para cambiar de estructura dependiendo de las condiciones de temperatura, presión u otros estímulos bajo los que se encuentre el material^[19].

Tratando de evitar la mayor cantidad de confusiones, se ha propuesto^[21] una jerarquía de polímeros de coordinación y esqueletos metal-orgánicos (Fig. 6).

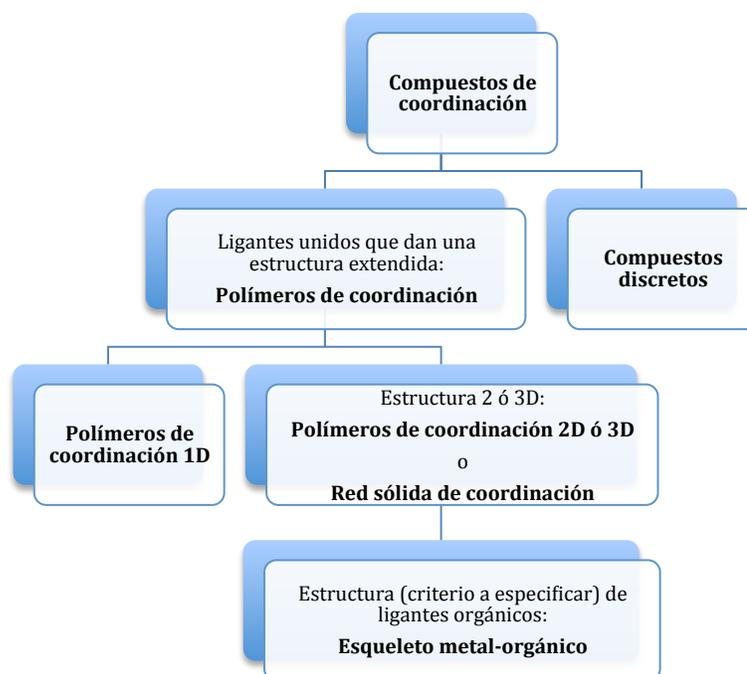


Figura 6. Jerarquía propuesta para los polímeros de coordinación y los esqueletos metal-orgánicos^[21].

Gracias a esto, podemos observar que la IUPAC coloca a los MOFs dentro del concepto más general de polímeros de coordinación, respecto a los que difieren debido a la primordial cuestión de la porosidad en sus estructuras, ya que los MOFs poseen porosidad permanente.

2.5 Esqueletos metal-orgánicos.

Los sólidos porosos híbridos resultan de la reacción entre especies orgánicas e inorgánicas para construir esqueletos multidimensionales, cuya estructura contenga ambas partes solamente unidas por enlaces fuertes^[22]. Sin embargo, para que un sólido pueda ser etiquetado como un esqueleto metal-orgánico, debe mostrar las propiedades siguientes: uniones fuertes que proporcionen robustez; condiciones sintéticas suaves, pudiendo ser a temperatura ambiente; ligantes orgánicos, que puedan ser fácilmente diseñados y modificados; la posibilidad de alterar las estructuras y propiedades del material mediante el diseño, tanto pre sintético como post sintético, de ligantes orgánicos, agregados

inorgánicos^[15]. Adicionalmente, algunos autores sugieren que es crucial que posean una estructura geométrica bien definida, es decir, que estos sólidos sean cristalinos^[23].

El término MOF se empezó a utilizar en mayor medida gracias Omar Yaghi y su grupo de trabajo alrededor de 1995^[24,25]. Sin embargo, fue hasta 1998 cuando se reportó sobre el primer MOF permanentemente microporoso, el $Zn(BDC)\cdot(DMF)(H_2O)$ o MOF-2^[26] (BDC= 1,4-bencendicarboxilato) con una estructura en dos dimensiones^[27].

En 1999, fueron reportados dos MOFs microporosos en tres dimensiones que han resultado ser estructuras importantes dentro de este tipo de materiales. El primero de estos MOFs es el HKUST-1 ($[Cu_3(BTC)_2(H_2O)_3]_n$, BTC = 1,3,5-bencenetricarboxilato)^[28]. El esqueleto final es neutro y tiene grandes aperturas y cavidades, un área superficial BET de 692.2 m²/g y un volumen total estimado con un solo punto, obtenido mediante el modelo de Dubinin-Radushkevich, de 0.333 cm³/g (N₂), que es comparable con la mayoría de zeolitas^[27].

El segundo de estos MOFs, el MOF-5 ($Zn_4O(BDC)_3$)^[29] poseía una estructura neutra en tres dimensiones. La superficie Langmuir se estimó en 2,900 m²/g, se calculó un volumen de poro de 0.61 cm³/cm³ (N₂), que era superior al de la mayoría de las zeolitas (que van de 0.18 cm³/cm³ para analcima hasta 0.47 cm³/cm³ para la zeolita A^[30]) y la densidad (0.59 g/cm³) fue uno de los más bajos registrados para cualquier material cristalino^[27].

2.5.1 Ventajas y desventajas de los MOFs contra materiales inorgánicos.

A diferencia de los sólidos inorgánicos similares a las zeolitas, que requieren el uso de agentes plantilla, en los MOFs el disolvente actúa

como plantilla. Dicha característica permite que el esqueleto de la mayoría de los MOF no posea carga neta. Los sólidos inorgánicos zeolíticos con esqueleto catiónico a menudo colapsan durante la extracción del agente plantilla, por las fuertes interacciones electrostáticas. Mientras que en los MOFs, los disolventes tienen interacciones débiles con el esqueleto, por lo que se pueden expulsar a baja temperatura.

Otra característica interesante de los MOFs concierne a la gran variedad de cationes que pueden utilizarse. Pueden aceptar muchos de los cationes conocidos, principalmente di-, tri- (incluyendo tierras raras) y tetravalentes. Este número se incrementa drásticamente al considerar la gran variedad de ligantes orgánicos que se pueden asociar con las partes inorgánicas. Lo cual significa que, potencialmente, las posibilidades de combinación son infinitas. Esto puede ser a la vez una desventaja; ya que de las posibles opciones, no todas podrían ser de interés o utilidad.

Por otra parte, muchos ligantes presentan la misma conectividad, por consiguiente el ligante funcionalizado puede ser sustituido por otro(s), siempre que la conectividad con las partes inorgánicas se conserve. Cuando esto es posible, se crean series de MOFs isoreticulares (IRMOFs), que poseen la misma topología de red pero con ligantes de distintas longitudes y funcionalizaciones. Esto disminuye el número de posibles esqueletos^[22]. La posibilidad de sintetizar un MOF con ligantes análogos fue llevada a cabo en 2002 a través de la construcción de una serie de IRMOFs^[31].

La principal desventaja es la baja estabilidad térmica de los MOFs, que se encuentra entre 350 y 400 °C, algunas veces más de 500 °C^[32], lo que descarta cualquier aplicación a altas temperaturas.

2.5.2 Descripción de estructuras.

No hay diferencias conceptuales en la descripción de las estructuras de los sólidos porosos inorgánicos clásicos y los híbridos. El esqueleto tridimensional se puede describir para los dos mediante la asociación de unidades secundarias de construcción (SBU)^[22]. Éstas son figuras geométricas simples que representan a los agregados inorgánicos o esferas de coordinación que están unidos entre sí por los componentes orgánicos (normalmente lineales) para formar el esqueleto del producto. El número de vértices representa el número de conexiones de la entidad en cuestión^[23] (Fig. 7).

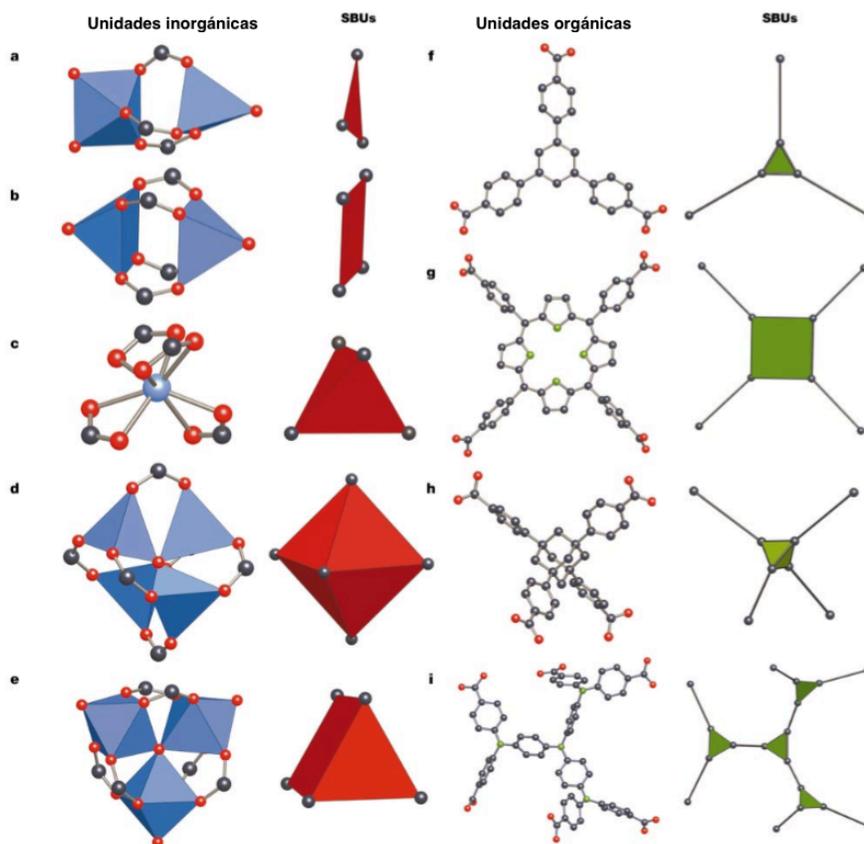


Figura 7. Unidades secundarias de construcción inorgánicas y orgánicas^[33].

La principal forma de describir la estructura de un MOF es la propuesta por Michael O'Keeffe, quien define los principios del diseño geométrico de estructuras sólidas basado en el concepto de redes

«aumentadas»^[34]. La idea de estas redes de conexión se basa en el antiguo concepto de coordinación. Por ejemplo, en una red [N,M], algunos vértices están conectados al punto N y otros al M. Con la intención de crear estructuras de baja densidad, O'Keeffe define el concepto de «decoración» como el proceso de sustitución de un vértice por un grupo de vértices y el «aumento» como el caso especial donde cada vértice de una red conectada a N se sustituye por un grupo de vértices conectados a N (Figura 8)^[22].

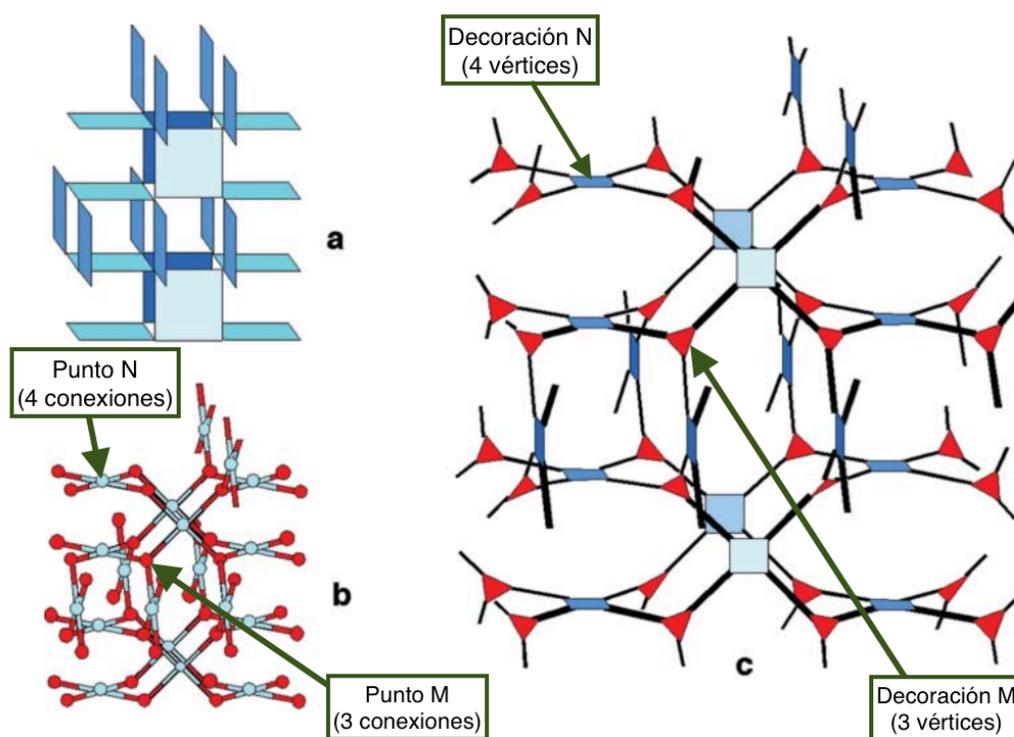


Figura 8. a) Estructura del Pt₃O₄ representada a través de cuadrados basados en sus conexiones. b) Estructura del Pt₃O₄ representada a través de esferas y líneas. c) Estructura del Pt₃O₄ mediante el principio de redes aumentadas^[22].

2.5.3 Síntesis.

El objetivo principal en la síntesis de MOFs es establecer las condiciones que lleven a la formación de BB inorgánicos bien definidos y que no haya una descomposición del ligante orgánico. El proceso de determinar las mejores condiciones sintéticas para un material

determinado es bastante complejo, por lo que la síntesis exploratoria es un campo obligado^[35].

Como ya se dijo, los MOFs se sintetizan en su mayoría mediante autoensamblaje de BB a baja temperatura (<250°C). Además del agua, los principales disolventes son alcoholes, dialquil formamidas y piridina. Para muchas síntesis, se remarca la adición de aminas para favorecer la reacción sin participar en la fórmula del compuesto final.

Los parámetros más importantes en la síntesis son el pH (principalmente ácido), la concentración y la temperatura^[22]. Asimismo, la naturaleza de la sal metálica inicial también puede influir en la cristalinidad de los productos, sobre todo por sus propiedades redox^[36].

Las condiciones sintéticas pueden tener un fuerte impacto en el tiempo, rendimiento, morfología y tamaño de partícula del material final. Además de la síntesis a temperatura ambiente y con calentamiento eléctrico convencional, es decir por convección a través de la transferencia de calor proveniente de una fuente (horno), se han empleado síntesis auxiliada por microondas, electroquímica, mecanoquímica, ultrasónica y aerosol^[35].

Las técnicas de síntesis de MOFs se dividen en dos clases principales: convencional y no convencional.

2.5.3.1 Síntesis convencional.

El término se aplica generalmente a reacciones llevadas a cabo por calentamiento eléctrico convencional. Dentro de la temperatura de reacción se distinguen dos intervalos: solvotermal y no solvotermal^[35]. Las reacciones solvotermales son aquéllas que tienen lugar en recipientes cerrados bajo presión autógena por encima del punto de ebullición del disolvente^[37]. Consecuentemente, las reacciones no solvotermales ocurren debajo o en el punto de ebullición del disolvente a

presión ambiental, por lo que a su vez se dividen en reacciones a temperatura ambiente y a temperaturas elevadas^[35]. A temperatura ambiente, una precipitación suele ser seguida por la recristalización o la evaporación lenta del disolvente^[38].

Algunos MOFs destacados se han podido obtener a temperatura ambiente con la mezcla de los precursores, por ejemplo el MOF-5, MOF-74, MOF-177, HKUST-1 o ZIF-8^[39,40,41]. Este método también se llega a denominar como reacción de precipitación directa y muestra que la cristalización de algunos MOFs ocurre en un breve periodo de tiempo.

El cambio de la temperatura de reacción tiene una fuerte influencia en la formación de producto y, a menudo, estructuras más condensadas y/o densas se obtienen a temperaturas más altas^[42,43]. La temperatura también puede tener una fuerte influencia en la morfología de los cristales^[44], mientras que los tiempos de reacción prolongados pueden llegar a provocar la degradación del MOF^[45].

2.5.3.2 Síntesis no convencional

Se utilizan métodos de calentamiento alternativos, como pueden ser el uso de un potencial eléctrico, radiación electromagnética, ultrasonido o mecánicamente^[35]. La fuente de energía está estrechamente relacionada con el tiempo de reacción, la presión y la energía por molécula que se introduce en un sistema^[46], y con estos parámetros se tiene un mejor control del producto y su morfología.

- Síntesis asistida por microondas.

La síntesis asistida por microondas se basa en la interacción de las ondas electromagnéticas con cargas eléctricas móviles. Estas pueden ser moléculas de disolvente polar o iones en una disolución, así como electrones o iones en un sólido. En este último, se forma una corriente eléctrica y el calentamiento es debido a la resistencia eléctrica del

material. En disolución, las moléculas polares tratan de alinearse tanto a un campo electromagnético oscilante de modo que las moléculas cambian sus orientaciones de forma constante. Por lo tanto, con la aplicación de la frecuencia apropiada, ocurren colisiones entre las moléculas, conduciendo a un aumento en la energía cinética. Gracias a la interacción directa de la radiación con los reactivos, el calentamiento asistido por microondas presenta un método energéticamente muy eficiente, por lo tanto, es posible un calentamiento homogéneo y rápido.

Este tipo de síntesis, se ha lleva a cabo usualmente a una temperatura por encima de 100°C con tiempos de reacción alrededor de una hora. En general, la irradiación por microondas permite una síntesis más rápida de cristales más pequeños en comparación con el calentamiento eléctrico convencional. La síntesis de MOFs asistida por microondas se ha centrado principalmente en la aceleración de la cristalización, la formación de productos a nanoescala y mejorar la pureza del producto. Debido al calentamiento directo de los disolventes y la velocidad de nucleación más alta que se ha observado^[35].

- Síntesis electroquímica.

La síntesis electroquímica de MOFs fue reportada por primera vez en 2005 por investigadores de BASF^[47]. Su principal objetivo fue la exclusión de aniones como nitrato, perclorato, o cloruro, durante las síntesis, ya que afectan los procesos de producción a gran escala. En lugar de utilizar sales, los iones metálicos se introducen continuamente a través de la disolución anódica al medio de reacción, que contiene las moléculas del ligante y una sal conductora. La deposición de metal sobre el cátodo se evita mediante el uso de disolventes próticos, aunque en el proceso se forma H₂. Otra opción es el uso de compuestos tales como acrilonitrilo, ésteres acrílico o maleico que son reducidos preferentemente. En los procesos industriales, la ruta electroquímica

ofrece la ventaja de ejecutar un proceso continuo y obtener un mayor contenido de sólidos en comparación con el resto de los métodos^[35].

- Síntesis mecanoquímica.

En este tipo de síntesis, la rotura mecánica de los enlaces intramoleculares es seguida por una transformación química. Su uso para la síntesis de MOFs porosos se informó por primera vez en 2006^[48].

El interés en la síntesis mecanoquímica es debido a múltiples razones. Un punto importante es la cuestión ambiental, ya que las reacciones pueden llevarse a cabo a temperatura ambiente bajo condiciones libres de disolventes. Asimismo, los tiempos de reacción cortos, normalmente en el intervalo de 10 a 60 minutos, pueden dar lugar a rendimientos cuantitativos y, generalmente, se obtienen productos con un tamaño pequeño de partículas. Además, en algunos casos las sales metálicas pueden ser reemplazadas por los respectivos óxidos como reactivos iniciales, dando como resultado que el agua sea el único producto secundario. En contraste, los óxidos metálicos son raramente utilizados en las reacciones con el uso de disolvente debido a su baja solubilidad, lo que da una mayor variedad para la elección de reactivos^[35].

La adición de pequeñas cantidades de disolventes, llamada molienda asistida por líquido (LAG), ha permitido la aceleración de las reacciones mecanoquímicas^[49], debido a un probable aumento de la energía cinética de los reactivos^[35].

- Síntesis sonoquímica.

La sonoquímica trata con la química que tiene lugar tras la aplicación de ultrasonido de alta energía a una mezcla de reacción, lo que produce la formación de burbujas, su crecimiento y colapso. Esto se llama cavitación y conduce a la rápida liberación de energía con

velocidades de calentamiento y enfriamiento $>10^{10} \text{ Ks}^{-1}$, temperaturas de $\sim 5,000 \text{ K}$ y presiones de $\sim 1,000 \text{ bar}$.

En un líquido homogéneo, las reacciones químicas pueden tener lugar dentro de las burbujas o cavidades (condiciones extremas), en la interfase (temperaturas y presiones intermedias) o en el medio, donde están presentes fuerzas de cizalla intensas. Las condiciones extremas mencionadas pueden conducir a la formación de moléculas en un estado excitado así como de radicales libres y el rompimiento de enlaces.

El objetivo principal de la síntesis sonoquímica en la síntesis de MOFs era encontrar un método rápido, amigable con el ambiente, energéticamente eficiente y a baja temperatura (ambiente) que pudiera llevarse a cabo de manera sencilla. Esto es de especial interés para futuras aplicaciones, ya que una reacción rápida facilitaría la síntesis de MOFs a gran escala^[35].

- Síntesis por aerosol.

A pesar de que en el proceso por aerosol el calentamiento se lleva a cabo por convección, se puede considerar como un método no convencional debido a que su producción es continua y no en lote como en los otros métodos. Este método consta de pocos pasos para su preparación, mantiene tanto una producción como colección continua del material final y genera muy pocos residuos.

El método consiste en la atomización de dispersiones o disoluciones químicas en el interior de un gas portador. A estas pequeñas gotas de líquido se les denomina «aerosol». Éste se somete a la evaporación del disolvente y la condensación del soluto no volátil en partículas sólidas. En la mayoría de los casos, ambos procesos son inducidos térmicamente. Las gotas se pueden generar utilizando

diferentes métodos de atomización, aunque todos están asociados con la desestabilización mecánica de la interfaz disolución/atmósfera.

La primera condición importante para que el proceso por aerosol sea eficaz es utilizar una disolución o una dispersión coloidal estable, es decir, un sol, como «disolución» inicial. El sol precursor debe ser cinéticamente estable a lo largo del proceso.

El proceso por el cual ocurre la preparación de materiales porosos mediante la técnica por aerosol es el autoensamblaje inducido por evaporación (EISA), que puede hacer uso de catalizadores y agentes de plantilla.

En este proceso, el sol se nebuliza en forma de pequeñas gotas que son subsecuentemente acarreadas por aire en un tubo de secado calentado por arriba de las temperaturas de evaporación de las especies volátiles, es decir, el disolvente. Esta evaporación rápida desencadena el proceso de autoensamblaje mediante el concentrado progresivo de los precursores y, en algunos casos, el tensoactivo dentro del sistema. El último paso se dedica a la remoción del tensoactivo, así como el secado y endurecimiento del material^[50].

Algunos de los MOFs que se han podido obtener mediante este método han sido el HKUST-1, ZIF-8, $\text{Fe}_3(\text{BTC})_2$ ^[51].

2.5.3.3 Escalamiento a nivel industrial.

Los retos para el uso de los MOFs en aplicaciones industriales se encuentran en su producción y en el cumplimiento de ciertos requisitos, entre los que se encuentran una alta porosidad, estabilidad térmica y química, así como la sustentabilidad.

De la misma forma, las siguientes cuestiones deben ser tomadas en cuenta: disponibilidad y costo de los materiales de partida, las condiciones de síntesis (baja temperatura, presión ambiental), el

proceso de activación, rendimientos altos, minimizar la cantidad de disolvente^[35]. También se deben alcanzar altos rendimientos espacio-tiempo (STY), σ_P , (en $\text{kg}/\text{m}^3 \cdot \text{s}$), es decir la mayor cantidad de «masa de un producto formado por volumen de disolvente y el tiempo»^[52].

Las principales rutas sintéticas que se buscan implementar a nivel industrial son el método electroquímico y solvotermal. En la Figura 9 se presenta un diagrama con el proceso semitécnico para la síntesis a gran escala de dos MOFs mediante ambos métodos^[53].

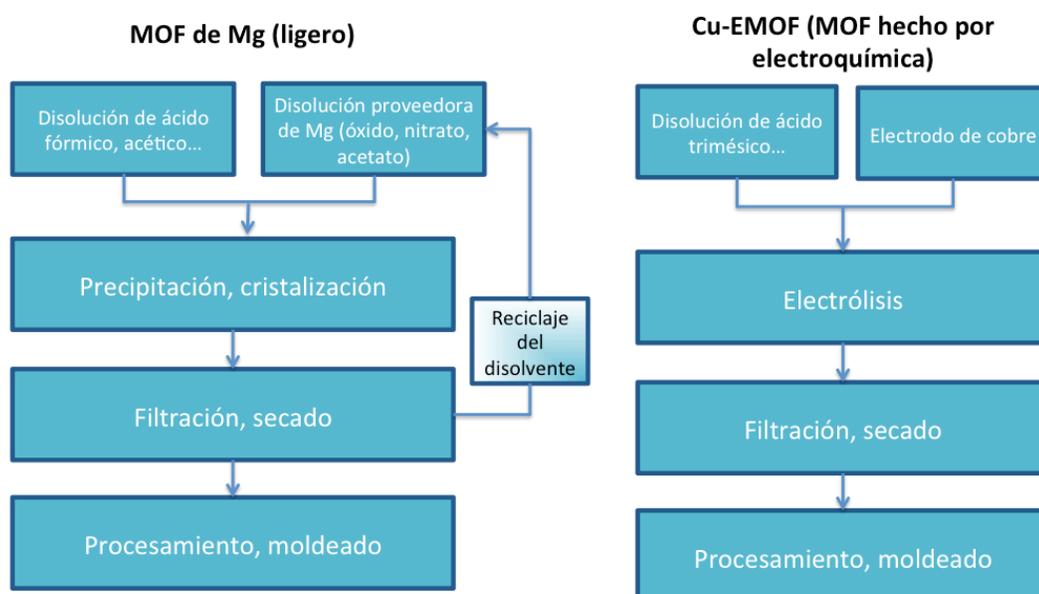


Figura 9. Diagrama simplificado del procedimiento industrial de las síntesis solvotermal y electroquímica^[53].

Utilizando métodos solvotermiales, el primer intento exitoso de producción de MOF a mayor escala fue el del HKUST-1 al lograr sintetizarse 80 g^[54] y, posteriormente, el MOF-5 se sintetizó a una escala de 50 g^[55].

2.5.4 Técnicas de caracterización.

Existen diversas técnicas que permiten obtener información acerca de las propiedades estructurales, electrónicas y químicas de los materiales; el uso de algunas de ellas se describe a continuación.

- Resonancia magnética nuclear (RMN).

Hay una variedad de núcleos que pueden ser utilizados como sondas en RMN en estado sólido debido a su actividad, muchos de ellos se pueden encontrar en materiales híbridos, tales como ^{13}C , ^{19}F , ^{27}Al , ^{29}Si , ^{31}P , ^{51}V y ^{117}Sn ^[8].

- Espectroscopía de fotoelectrones de rayos-X (XPS).

La energía de los electrones internos es muy específica para el elemento del átomo al que pertenece, por lo tanto, el espectro proporciona información sobre la composición elemental de la región superficial. La técnica también ofrece la oportunidad de utilizar un bombardeo de iones para realizar atomización catódica sobre la superficie capa por capa y obtener un perfil de profundidad^[8].

- Microscopías electrónicas.

Proveen de una imagen directa de la muestra, se pueden obtener información sobre distintas propiedades si se acopla con técnicas analíticas. Además, permite observar patrones de difracción para conocer la orientación de los cristales. Los instrumentos más potentes pueden llegar a investigar la estructura cristalina.

Microscopía electrónica de transmisión (TEM): las imágenes se producen mediante la incidencia de un haz de electrones, sobre muestra delgada, parcialmente transmitido llegando a proporcionar información de la estructura interna. En ocasiones, es difícil recibir detalles de una muestra debido al bajo contraste, por la interacción débil con los

electrones del material. Los materiales híbridos, por su alto contenido de componentes orgánicos, a menudo tienen este problema, pero puede ser superado por el uso de tintes como compuestos de metales pesados.

Microscopía electrónica de barrido (SEM): en general, la resolución va de 20 nm a 1 nm, que es menor que la de TEM, pero en la microscopía de barrido se pueden obtener imágenes de un área relativamente grande del material y, gracias a su variedad de modos de análisis, se puede realizar la medición de la composición y la naturaleza de la muestra de manera tanto cualitativa como cuantitativa. La composición elemental de la muestra puede ser determinada mediante el espectro de energía perdida de los electrones transmitidos^[8].

- Difracción de rayos-X.

Se utiliza regularmente para identificar las diferentes fases en una muestra policristalina. Sus ventajas más importantes para el análisis de materiales híbridos son su rapidez y que es un método no destructivo^[8].

- Técnicas de análisis térmico.

Análisis termogravimétrico (TGA): estudia los cambios de peso de las muestras en relación con los cambios de temperatura. Con respecto a los materiales híbridos, se emplea comúnmente para investigar la estabilidad térmica (temperaturas de degradación), la cantidad de componente inorgánico, que por lo general se mantiene hasta el final de la medición debido a su alta resistencia térmica, y el nivel de humedad o compuestos orgánicos volátiles absorbidos en el material.

Calorimetría diferencial de barrido (DSC): proporciona información relativa a procesos exotérmicos o endotérmicos, como cambios de fase o descomposición térmica, del material en relación con su capacidad calorífica^[8].

- Adsorción de gases.

El método de adsorción de gas se basa en la teoría de la adsorción de gas (adsorbato) sobre superficies sólidas (adsorbente). Los gases se adsorben físicamente (fisisorción: adsorción reversible sin cambio en la especie química adsorbida) sobre la superficie sólida a bajas temperaturas en atmósfera de los gases de adsorción^[9,56].

Las isotermas de adsorción (de N₂ o Ar) permiten investigar el área superficial, así como el tamaño de poro. El área superficial puede calcularse a partir tanto del modelo Brunauer-Emmett-Teller (BET) como del modelo de Langmuir^[15]. Asimismo, proporcionan información sobre la forma en que el gas interacciona con la superficie^[56].

Se recomienda que la cantidad de gas adsorbida se exprese en mol de adsorbato por gramo de adsorbente desgasificado. Las isotermas de adsorción se muestran de forma gráfica a través de la cantidad de gas adsorbida, n^a en mol·g⁻¹, contra la presión relativa al equilibrio, p/p° , donde p° es la presión de saturación del adsorbato puro a la temperatura de la medición, o en contra de p cuando la temperatura está por encima de la temperatura crítica del adsorbato.

La mayoría de las isotermas de fisisorción se pueden agrupar en seis tipos (Fig. 10):

Tipo I: las presentan sólidos microporosos con superficies externas relativamente pequeñas. La cantidad de gas adsorbida es limitada principalmente por el diámetro del microporo.

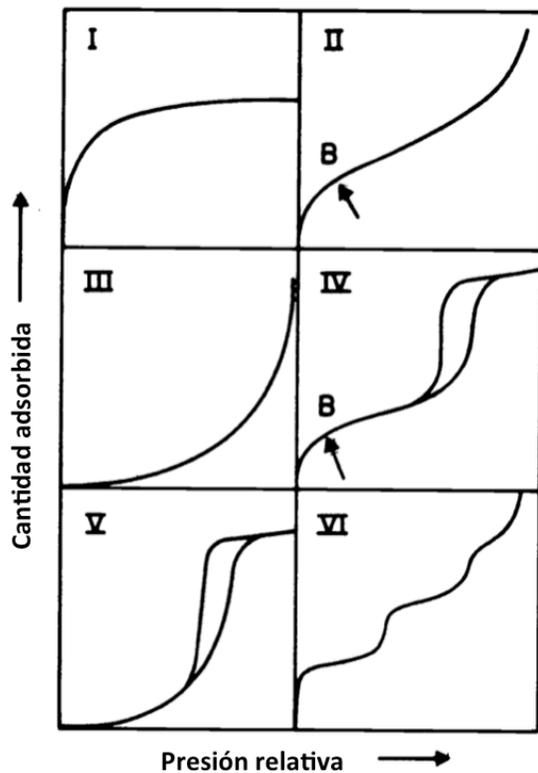


Figura 10. Tipos de isothermas de adsorción^[56].

Tipo II: es la forma normal de la isoterma obtenida con un adsorbente no poroso o macroporoso. Representa la adsorción irrestricta monocapa-multicapa. El punto B, comienzo de la sección media casi lineal de la isoterma, se usa a menudo para indicar la etapa en la que se formó una monocapa y comienza la adsorción en multicapas.

Tipo III: esta isoterma no presenta un punto B. No son muy comunes, pero hay una serie de sistemas (nitrógeno sobre polietileno) que dan isothermas con

curvatura gradual y un punto B indistinto. En estos casos, las interacciones adsorbato-adsorbato desempeñan un papel importante.

Tipo IV: un rasgo característico de este tipo es su ciclo de histéresis (curvas de adsorción y desorción que no coinciden), que se asocia con la condensación capilar que ocurre en materiales mesoporosos y limita la cantidad adsorbida en un intervalo con alta p/p° . La parte inicial de la isoterma tipo IV se atribuye a la adsorción monocapa-multicapa, como en las isothermas tipo II. Estas isothermas se dan en muchos adsorbentes industriales mesoporosos.

Tipo V: comparten dos rasgos con las tipo III: son poco comunes y en ellas la interacción adsorbente-adsorbato es débil.

Tipo VI: la nitidez de las etapas depende del sistema y la temperatura. Representa la adsorción de múltiples capas por etapas sobre una superficie uniforme no porosa. La altura de cada peldaño representa la formación de una monocapa sobre la superficie y, en el caso más simple, permanece casi constante después de dos o tres capas. Entre los mejores ejemplos de isothermas tipo VI se encuentran aquellos obtenidos con Ar o Kr sobre carbón negro grafitico a temperatura de nitrógeno líquido^[56].

2.5.5 Aplicaciones.

La alta porosidad y ausencia de volúmenes muertos en este tipo de materiales son las características principales que los vuelven muy útiles para llegar a sustituir zeolitas, carbón activado y óxidos metálicos en industrias. Algunos de sus usos se describen a continuación.

- Purificación de gases.

Un campo donde los MOFs se pueden utilizar es en la eliminación de trazas (ppm) de componentes de azufre en varios gases. Aquellas estructuras con sitios metálicos abiertos accesibles serían adecuadas para la quimisorción de moléculas ricas en electrones y generadoras de olores como aminas, fosfinas, alcoholes o moléculas con azufre.

- Separación de gases.

Generalmente, en estos procesos, las mezclas de gases consisten en componentes que tienen concentraciones en el mismo orden de magnitud, al contrario de lo que ocurre en los procesos de purificación. Comúnmente, se utilizan adsorbentes zeolíticos para separar mezclas de gases mediante destilación o procesos de adsorción-desorción variando la presión y/o la temperatura^[53].

En el ámbito ambiental, debido a la menor energía de adsorción para el proceso de fisorción en los MOFs, como el MIL-53(Cr)^[57], se

necesita una presión parcial de CO₂ más alta para alcanzar una capacidad de adsorción suficiente en comparación con otros materiales. Por lo que actualmente los MOFs sólo se pueden utilizar de manera eficaz en la separación de CO₂ a altas presiones^[53].

- Almacenamiento de gases.

Debido a la estructura única de los MOFs y, sobre todo, a la ausencia de volumen muerto, se vuelve posible aumentar el almacenamiento volumétrico de gases por encima de los niveles conocidos. Este efecto puede ser muy pronunciado y depende del tipo, temperatura y presión del gas, así como del MOF que se use.

El mecanismo de almacenamiento se basa predominantemente en la fisisorción, por lo que no hay grandes barreras energéticas a superar. Para la liberación de H₂ almacenado, por ejemplo, una reducción de la presión es suficiente para extraer el gas dentro de los MOFs en unos pocos segundos.

Sin embargo, en el caso del H₂, no se ha podido alcanzar una capacidad de almacenamiento significativa a temperatura ambiente, debido al bajo grado de interacción entre las moléculas de hidrógeno y su relativamente bajo calor de adsorción.

- Catálisis heterogénea.

La selectividad de forma y tamaño es una consideración muy importante para muchos procesos catalíticos industriales, y generalmente se logra con el uso de catalizadores de naturaleza nanoporosa. Con el fin de proporcionar este comportamiento selectivo de forma y/o tamaño, el catalizador debe tener poros uniformes de dimensiones moleculares. Cada MOF puede ofrecer características estructurales únicas para lograr esta selectividad^[53].

Gracias a la falta de volumen muerto, el transporte de masa en los poros de los MOFs no se encuentra obstaculizado. Como resultado de sus grandes áreas superficiales, los catalizadores basados en MOFs tienen una alta densidad de sitios activos expuestos por unidad de volumen^[58].

2.6 MIL-127(Fe).

El material microporoso presentado en este trabajo tiene como nombre MIL-127(Fe), también llamado MOF-soc-(Fe), y está formado por Fe(III) y ácido 3,3',5,5'-azobencentetracarboxílico (H₄-abtc).

La primera vez que se reportó este material fue con indio (III)^[59, 60]. Desde entonces, ha demostrado propiedades útiles en el almacenamiento de gases^[59,60, 61], catálisis^[62] y liberación controlada de fármacos^[63], así como una estabilidad en presencia de agua que es destacable en el ámbito de los MOFs^[64]. En la estructura cristalina del MIL-127(In), cada átomo de indio es trivalente, lo que produce una estructura general catiónica (con carga 1+ por fórmula unitaria)

que se equilibra con iones NO₃⁻. Los iones NO₃⁻ desordenados ocupan estadísticamente dos posiciones con igual probabilidad (Fig. 11). Por lo tanto, un total de cuatro iones NO₃⁻ residen en cada cápsula nanométrica tipo carcerando y no son capaces de escapar debido al impedimento estérico (las dimensiones de la ventana son de 7.651 Å por 5.946 Å, sin incluir los radios de van der Waals)^[59,60].

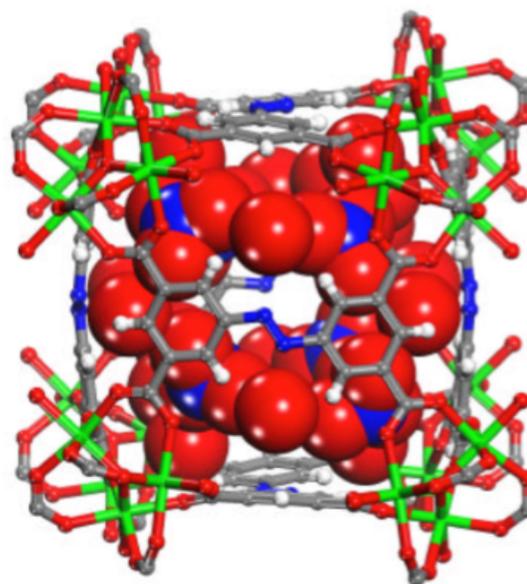


Figura 11. Cápsula nanométrica tipo carcerando con los átomos de NO₃⁻^[64].

El MIL-127(Fe) tiene la fórmula molecular $\text{Fe}_3\text{OX}(\text{C}_{16}\text{N}_2\text{O}_8\text{H}_6)_{1.5}(\text{H}_2\text{O})_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ($\text{X}=\text{OH}, \text{F}$) y se encuentra formado por trímeros octaédricos de Fe(III), que comparten un puente μ^3 -oxo central y están unidos a seis H_4 -abtc, produciendo un esqueleto tridimensional que muestra una topología SOC (*square octahedral cubic* en inglés) con una microporosidad notable ($S_{\text{BET}} \sim 1400 \text{ m}^2/\text{g}$; $V_{\text{P}} \sim 0.7 \text{ cm}^3/\text{g}$). Esta estructura se dice que conduce a dos tipos de poros: un sistema de canales accesibles de $\sim 6 \text{ \AA}$ y jaulas de $\sim 10 \text{ \AA}$, las cuales poseen aperturas de alrededor de 4 \AA ^[61,64].

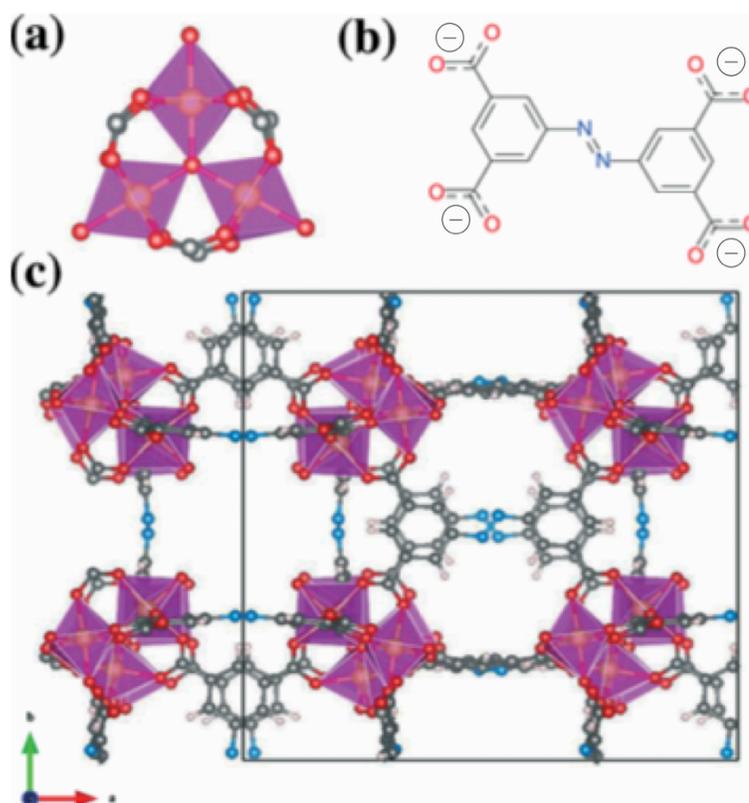


Figura 12. a) Trímero octaédrico de Fe(III), b) H_4 -abtc, c) MIL-127(Fe), donde la celda unitaria se encuentra en el cuadro negro (los trímeros metálicos, hierro, carbono, oxígeno, nitrógeno e hidrógeno se representan como poliedros morados, esferas amarillas, grises, rojas, azules y blancas respectivamente)^[64].

Se ha propuesto que este MOF posee dos tipos de comportamiento en sus poros. El primer tipo es hidrofílico, porque las moléculas de agua

coordinadas a los centros metálicos se encuentran dentro de las jaulas. Otras moléculas de agua (huéspedes) ocupan el volumen libre restante en estos canales y forman puentes de hidrógeno con las moléculas de agua coordinadas. Mientras que los canales, de aproximadamente un diámetro de 1 nm, están libres de huéspedes tras la síntesis de MIL-127, lo que podría deberse a un comportamiento hidrofóbico^[59,60].

Las principales ventajas que tiene específicamente el MIL-127(Fe), en comparación de su análogo con In(III), es el bajo costo y la naturaleza amigable con el ambiente del Fe(III). Además, presenta una cantidad significativa de sitios insaturados de coordinación (CUS) de hierro como ácido de Lewis, es decir, hasta dos por trímero, lo que puede llevar a la formación de un aducto de coordinación con las moléculas del disolvente en los CUS del hierro localizados en el borde de las ventanas^[64] lo que es útil en la catálisis heterogénea.

Los métodos sintéticos que se han reportado para el MIL-127(Fe) han sido solvotermal^[61,61,64,65], microondas^[64] y por métodos a presión ambiental^[62].

A través de estos antecedentes se tiene un mejor marco de referencia acerca de los tópicos que esta tesis comprende, como son el estudio comparativo de dos métodos de síntesis reportados en la literatura del esqueleto metal-orgánico MIL-127(Fe) para determinar cuál de ellos presenta mejores propiedades de porosidad y rendimiento, así como el más viable para su escalamiento industrial.

Una última sección de este trabajo es la síntesis exploratoria de este MOF mediante generación por aerosol, lo que se discute brevemente y se compara con los dos métodos anteriores.

3. Metodología experimental.

3.1 Reactivos y equipos.

Reactivos (Nombre; Fórmula; Marca; Pureza; MM; CAS; Lote; Masa/volumen total):

- *Hidróxido de sodio*; NaOH; Meyer; ACS (99 %); 40 g/mol; 1310-73-2; L0613241; 1 kg.
- *Ácido 5-nitroisoftálico*; C₈H₅NO₆; Aldrich; 98 %; 211.13 g/mol; 618-88-2; MKBS4414V; 100 g.
- *Glucosa*; C₆H₁₂O₆; Farmacia París; -; 180.06 g/mol; 50-99-7; 20150819; 1 kg.
- *Ácido clorhídrico*; HCl; J. T. Baker; 36.5-38 %; 36.45 g/mol; 7647-01-0; P42C01; 2.5 L.
- *Propan-2-ol*; C₃H₈O; J. T. Baker; 99.97 %; 60.10 g/mol; 67-63-0; 9084-05; 2.5 L.
- *Cloruro de hierro (III) hexahidratado*; FeCl₃·6H₂O; Sigma Aldrich; ≥98 %; 270.30 g/mol; 10025-77-1; MKBN3994V; 250 g.
- *Trietilamina*; C₆H₁₅N; Sigma Aldrich; ≥99 %; 101.19 g/mol; 121-44-8; SHBF2074V; 1 L.
- *Pluronic F-127*; -; Sigma; -; 9003-11-6; SLBG6026V; 250 g.
- *Dimetilsulfóxido*; CH₃SOCH₃; Sigma Aldrich; ≥99.9 %; 78.13 g/mol; 67-68-5; MKBK4349V; 4 L.
- *Agua destilada*; H₂O; Conquimex; Reactivo analítico; 18.02 g/mol; 7732-18-5; 127303-CQM; 20 L.

Equipos:

- Equipo para resonancia magnética nuclear de protón MR marca Varian, con un campo magnético de 9.4 Tesla

- localizado en la USAII, Facultad de Química. El archivo FID fue analizado con el programa Mnova de Mestrelab Research.
- Espectrómetro de masas 6530 marca Agilent con la técnica de ionización por electrospray con detector de tiempo de vuelo.
 - Difractómetro de rayos-X D8 Advance Davini marca Bruker, localizado en la USAII, Facultad de Química. Measurement. Para medir, se utilizó una fuente de cobre $K_{\alpha\text{Cu}}$ con $\lambda = 1.5406 \text{ \AA}$, un tamaño de paso de 0.02° y tiempo de 1 s por paso.
 - Espectrofotómetro de FT-IR Nicolet iS5 marca Thermo Scientific con módulo iD5 ATR localizado en el laboratorio 213, Posgrado de la Facultad de Química.
 - Analizador de alta velocidad de área superficial y tamaño de poro Nova e[®] Series marca Quantachrome Instruments localizado en el laboratorio 100, Posgrado de la Facultad de Química. El área superficial se calculó mediante los modelos de Bernauer Emmett Teller y Langmuir.
 - Termobalanza de alta resolución modulada Q5000 IR marca TA Instruments localizada en el CICATA, IPN.
 - Microscopio electrónico de barrido JEOL JSM-5900-LV marca SEMTech Solutions localizado en la USAII, Facultad de Química.
 - Horno de microondas Multiwave 3000 marca Anton Para localizado en el Laboratorio de Hidrógeno, IER, UNAM.
 - Equipo de síntesis por aerosol del laboratorio 209, Edificio F, Facultad de Química. Su descripción se encuentra en la sección 3.2.4.

3.2 Procedimiento experimental.

3.2.1 Síntesis del ácido 3,3',5,5'-azobencentetracarboxílico (H₄-abtc)^[66].

En un matraz bola de dos bocas con agitación magnética se disuelven 6.3215 g (30 mmol) de ácido 5-nitroisoftálico en 80 mL de NaOH_(ac) 3 M. La mezcla resultante se calienta a 80 °C. Paralelamente,

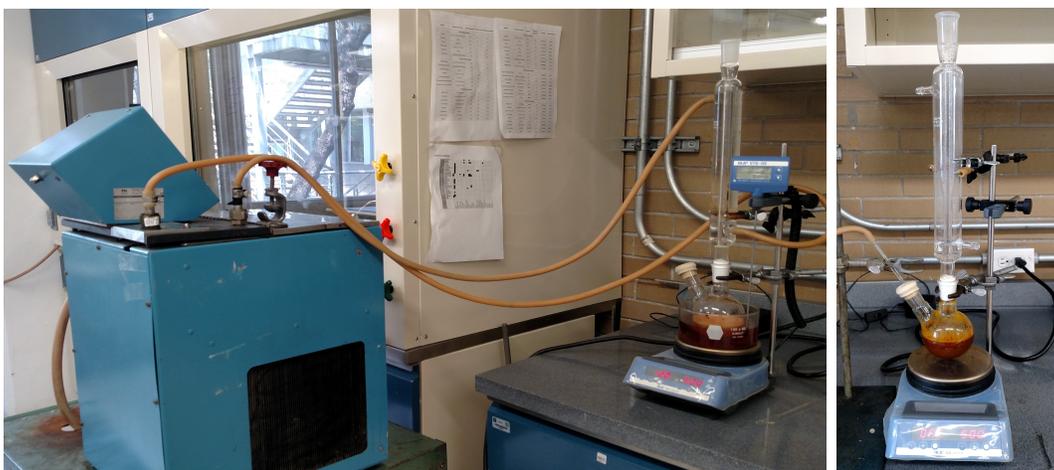


Figura 13. Síntesis del H₄-abtc.

se disuelven 35.9020 g (200 mmol) de glucosa en 30 mL de agua destilada, calentando a 80 °C. En el siguiente paso, la disolución de glucosa se adiciona cuidadosamente al matraz que contiene la mezcla de ácido 5-nitroisoftálico con NaOH, lo que provoca un cambio de coloración. El sistema de reacción se cierra y se deja por 24 horas a 80 °C. EL dispositivo de reacción se ilustra en la Figura 13.

Al término de este período, la mezcla se deja enfriar a temperatura ambiente y se burbujea con aire por 3 días. El avance de la reacción puede observarse con la aparición de un precipitado café claro.

Posteriormente el sólido es filtrado al vacío y trasvasado a un vaso de precipitados para redisolverse en 80 mL de agua destilada. La disolución resultante se acidifica hasta un pH de 2 con HCl 37 %

precipitando un sólido color mostaza, que es filtrado de nuevo y lavado con etanol.

3.2.2 Síntesis solvotermal de MIL-127(Fe)^[64].

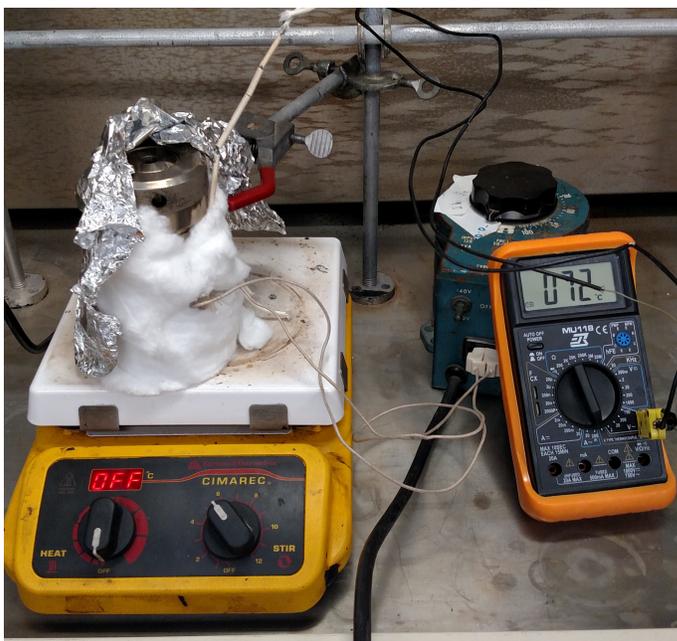


Figura 14. Síntesis solvotermal.

En un vaso de precipitados se colocan 2 mL de isopropanol y 0.3644 g (1.02 mmol) de H₄-abtc, dispersados con ayuda de agitación magnética. Después se añaden 0.2 mL de una disolución acuosa de NaOH 12.6 M. Mientras tanto, se prepara una disolución de cloruro de hierro (III) hexahidratado (FeCl₃·6H₂O) en isopropanol

pesando 0.5600 g (2.07 mmol) y disolviéndolos en 1.6 mL del disolvente orgánico.

Se junta la disolución de FeCl₃·6H₂O con la mezcla de H₄-abtc y NaOH_(ac). Esta mezcla de reacción se pasa a un reactor de teflón y se introduce en un autoclave sin purgar. Utilizando un recubrimiento con una resistencia conectada a un reóstato, así como una cubierta de algodón y otra de papel aluminio, se calienta a 85 °C por 24 horas.

Pasado este tiempo, se deja enfriar a temperatura ambiente. El sólido naranja se filtra, se lava con agua destilada y después con etanol.

El sistema utilizado para esta síntesis se ilustra en la Figura 14.

3.2.3 Síntesis por microondas de MIL-127(Fe)^[64].

Esta síntesis se llevó a cabo en el Laboratorio de Hidrógeno del Departamento de Materiales Solares a cargo del Dr. Sebastian Pathiyamattom ubicado en el Instituto de Energías Renovables de la UNAM ubicado en Temixco, Morelos.

En un reactor de teflón adaptado para síntesis de microondas con agitación magnética, se adicionan 0.2403 g (0.889 mmol) de $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, 0.2233 g (0.623 mmol) de $\text{H}_4\text{-abtc}$ y 29 μL (0.142 mmol) de trietilamina en 20 mL de

isopropanol. Tras un par de minutos de agitación, el reactor es cerrado e introducido en el horno de microondas (Fig. 15) y se lleva a 130°C por 15 minutos con una potencia de 400 W.

El sólido anaranjado obtenido es dispersado de nuevo y centrifugado a (10,000 rpm, 15 minutos). La fracción líquida es descartada y el sólido se redispersa en 10 mL de isopropanol, para después volverse a centrifugar bajo las mismas condiciones de velocidad y tiempo. Tras esto, la fracción líquida se descarta de nueva cuenta. Esta secuencia es repetida 2 veces más utilizando etanol y el sólido se deja secar al aire libre.



Figura 15. Horno de microondas Multiwave 3000, marca Anton Paar del IER de la UNAM.

3.2.4 Síntesis por aerosol de MIL-127(Fe).

El equipo utilizado para llevar a cabo esta síntesis fue ensamblado en el laboratorio por el alumno Miguel Ángel Campos Arellanes.

El sistema consiste en regulador de flujo conectado a un nebulizador y, posteriormente, a un horno (350°C, 36 cm de largo) a través de un tubo de cuarzo protegido por otro de PVC. Al final del sistema, el tubo está conectado a un colector y éste, a una bomba de vacío permite el flujo de aire (Fig. 16). El dispositivo es parte de un desarrollo de tecnología, por lo que no se pueden dar más detalles al respecto.

La mezcla de reacción se nebuliza y es arrastrada mediante el flujo de aire a través del sistema. Las gotas de la nebulización empiezan a evaporarse de manera progresiva debido al aumento de temperatura y el producto se acumula en un filtro de teflón de 0.22 μm de tamaño de poro dentro del colector. Finalmente, se lava de la misma manera que el sólido sintetizado por el método asistido por microondas.

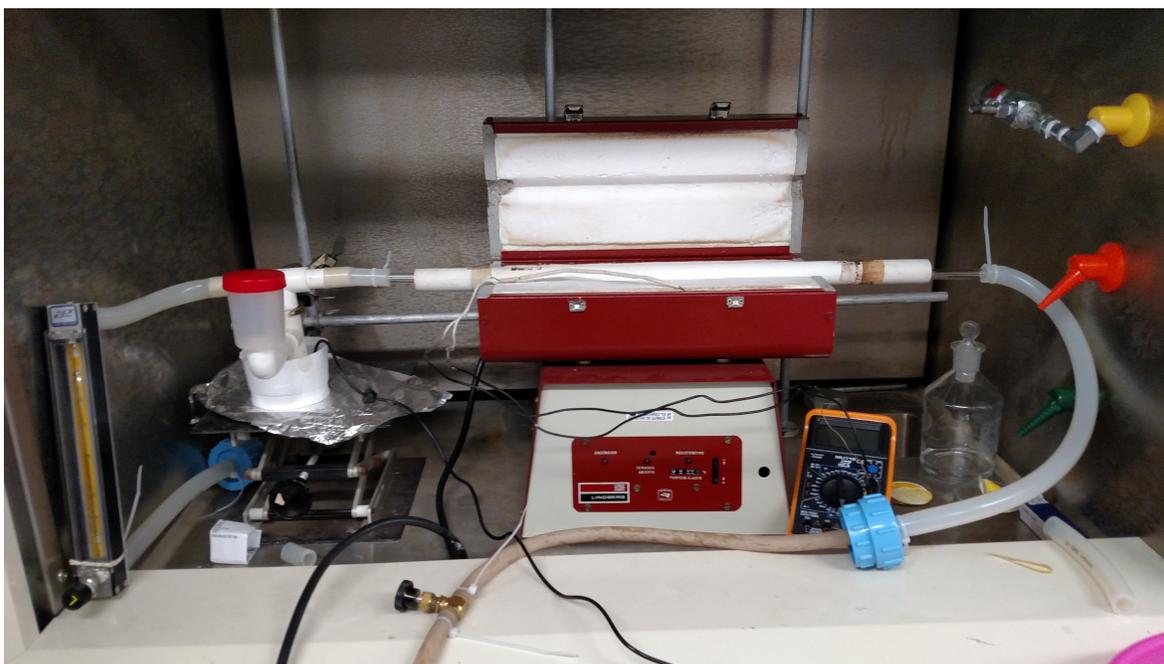
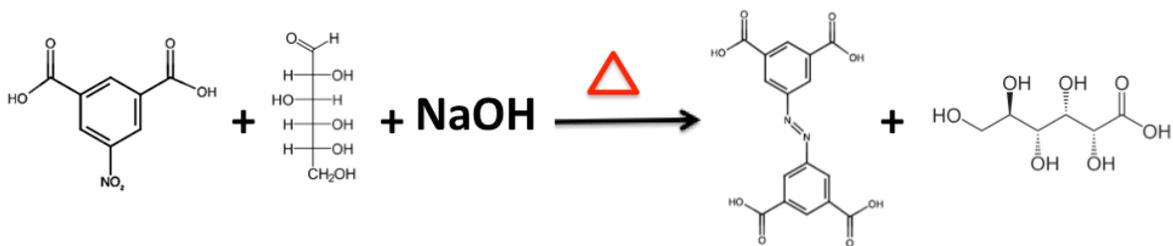


Figura 16. Equipo para la síntesis por aerosol.

4. Resultados y discusión.

4.1 Ácido 3,3',5,5'-azobentetracarboxílico.



Reacción 1. Formación del H₄-abtc.

En la síntesis del ligante se obtuvieron 4.2823 g, lo que supuso un rendimiento del 79.84 %.

La Figura 17 muestra las posiciones de los protones observados en el espectro de ¹H RMN obtenido. Se observa un triplete en 8.62 ppm correspondiente al protón 1, que se encuentra acoplado ($J=1.6$ Hz) con ambos protones etiquetados con 2. Asimismo, el doblete en 8.55 ppm es producido por los protones señalados con el número 2 los que, al ser equivalentes, solamente se acoplan ($J=1.6$ Hz) con el protón 1. Como se observa señalado en la Figura 18, las señales en 3.33 y 2.48 ppm corresponden agua deuterada y DMSO-*d*₆ respectivamente.

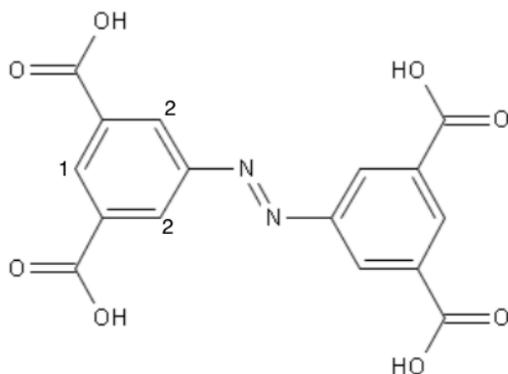


Figura 17. Hidrógenos del H₄-abtc del espectro de ¹H.

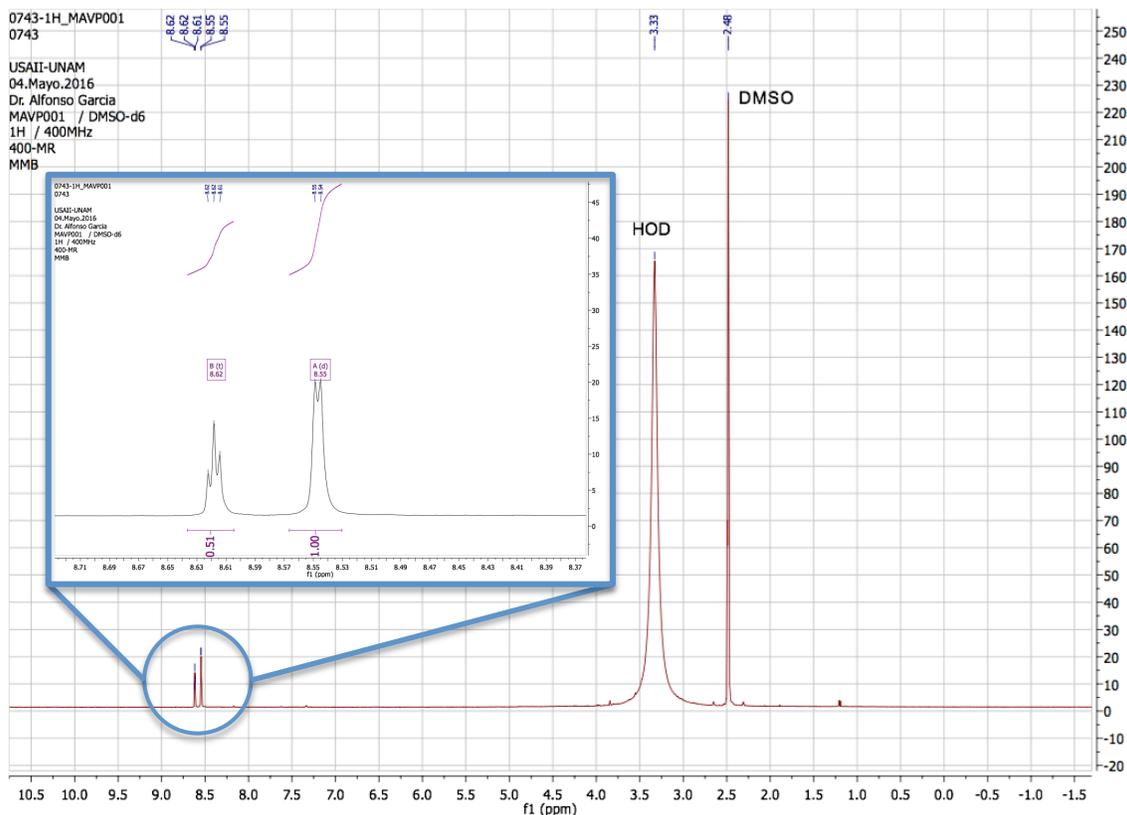


Figura 18. Espectro de ^1H RMN del $\text{H}_4\text{-abtc}$.

También se llevó a cabo un análisis de espectrometría de masas (Fig. 19) para comprobar la obtención del producto, conociendo que su masa molar es de 358.26 g/mol, mediante la ubicación de la señal de su ión molecular. Éste se encontró en 359.05 m/z, al realizarse un escaneo mediante ionización por electrospray en modo positivo, la diferencia entre la masa molar y el valor obtenido se debe a la adición de un protón.

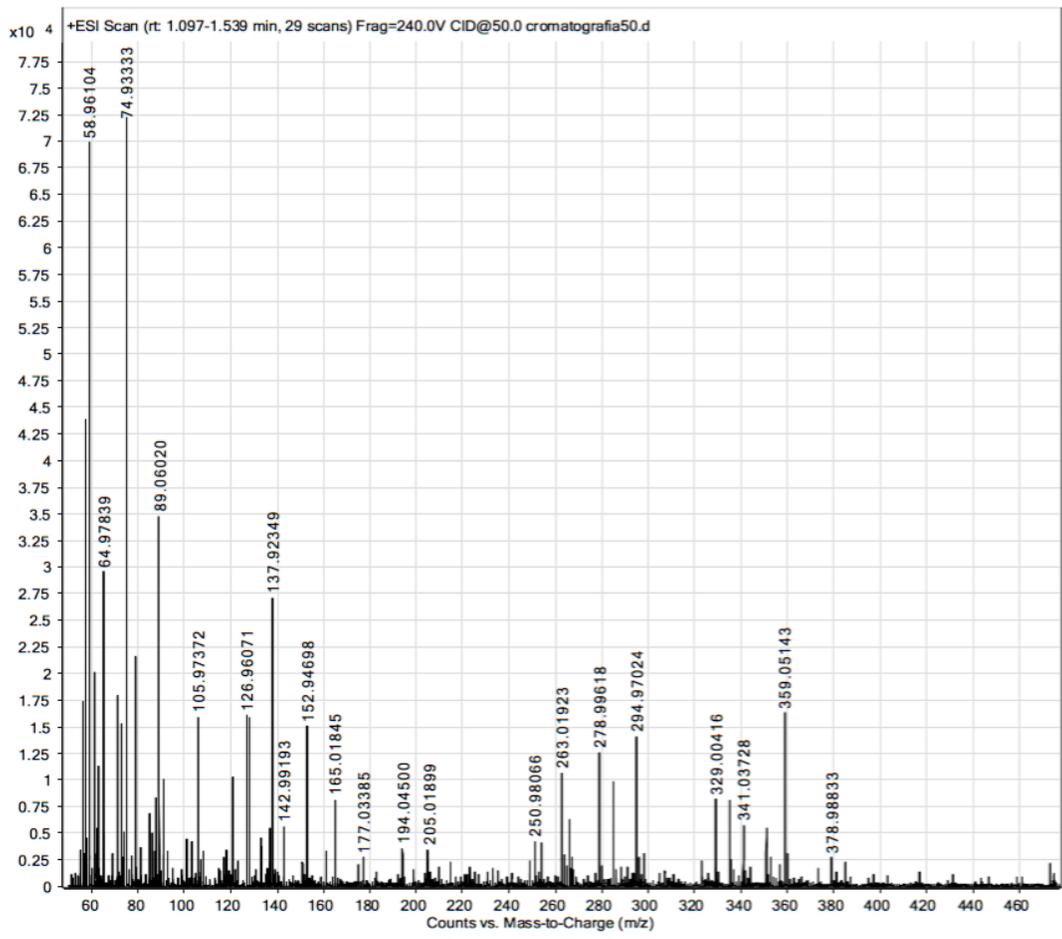


Figura 19. Espectro de masas del H₄-abtc.

4.2 MIL-127(Fe).

En los casos de las síntesis solvotermal y por microondas de MIL-127(Fe), se obtuvo un polvo fino color naranja pálido. Los resultados tanto de rendimiento como de rendimiento espacio tiempo se muestran en la Tabla 2.

Tabla 2. Masas de reactivos, producto y rendimientos.

Síntesis	Iteración	H ₄ -abtc [g]	FeCl ₃ [g]	MIL-127(Fe) [g]	Rendimiento [%]	STY [kg m ⁻³ día ⁻¹]
Solvotermal (ST)	1	0.3644	0.5600	0.4116	82.94±8.47	16.46±1.68
	2	0.3660	0.5600	0.5562	99.9	22.25±1.68
	3	0.3662	0.5654	0.5003	93.42±8.47	20.01±1.68
Microondas (MO)	1	0.2233	0.2403	0.1492	64.06±1.69	511.54±11.79
	2	0.2219	0.2415	0.1373	58.66±1.69	470.74±11.79
	3	0.2225	0.2477	0.1427	59.44±1.69	489.26±11.79

En el caso de la síntesis solvotermal (ST) y asistida por microondas (MO) se obtuvieron rendimientos cercanos y superiores a los reportados^[64] respectivamente. Por otro lado, en la segunda síntesis de MIL-127(Fe) ST, a pesar de los procedimientos de limpieza y molienda que se realizaron, se obtuvo un rendimiento cuantitativo (>99.9 %). Los resultados que se encontraron en la literatura no indican la masa obtenida del material por lo que una comparación adecuada con aquellos resultados reportados es complicada en este caso. La fórmula molecular que se utilizó fue Fe₃OOH(C₁₆N₂O₈H₆)_{1.5}(H₂O)₃.

El método MO presenta un rendimiento porcentual menor en comparación con el ST por lo que, si se pretende un mayor aprovechamiento de los reactivos, la primera (MO) no sería una vía tan conveniente. Empero, al tomar en cuenta los factores de tiempo, masa obtenida y volumen de disolvente utilizado, los cuales son de vital importancia al considerar un escalamiento industrial de la síntesis, el método MO presenta un mucho mejor STY (alrededor de 20 veces mayor) que la síntesis convencional.

En la difracción de rayos-X (Fig. 20 y 21), los máximos más notables en los difractogramas obtenidos coinciden con aquellos reportados en la literatura^[59,62,61,64,65].

No se pudo llevar a cabo un refinamiento de Rietveld a los difractogramas debido a que hace falta un archivo *.cif* obtenido de una difracción de rayos-X de monocristal, para obtener el difractograma simulado. De igual manera, se complicó el refinamiento debido a una relación grande entre la señal y el ruido de la muestra. Esto se debe a el efecto de fluorescencia entre el hierro y el cobre de la fuente de radiación, así como al hecho de que se pudo haber colocado poca muestra al realizar el análisis.

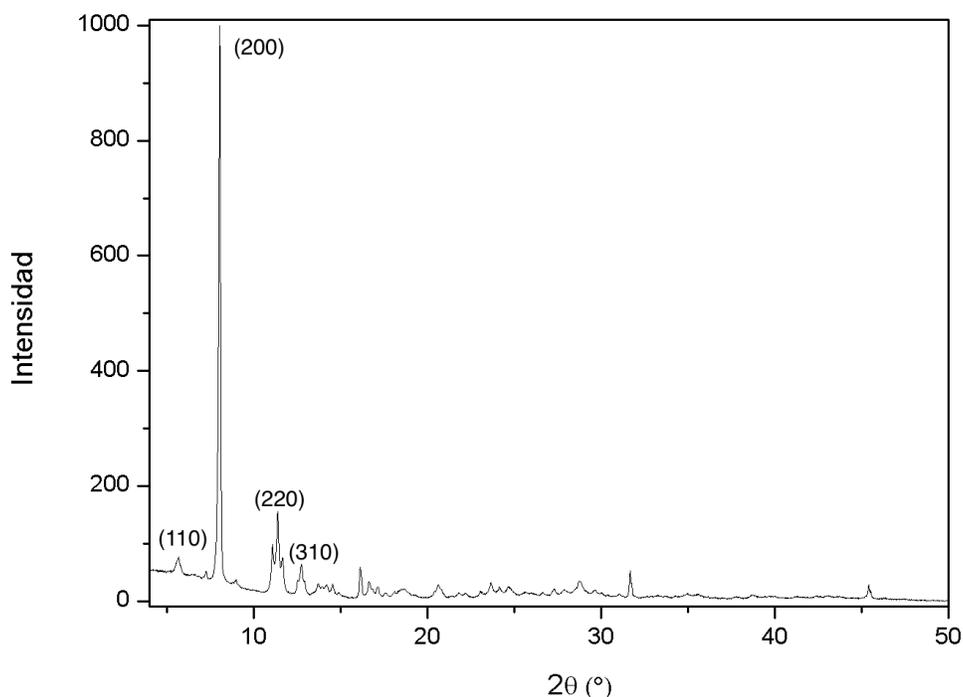


Figura 20. Difractograma de rayos-X del MIL-127(Fe) ST.

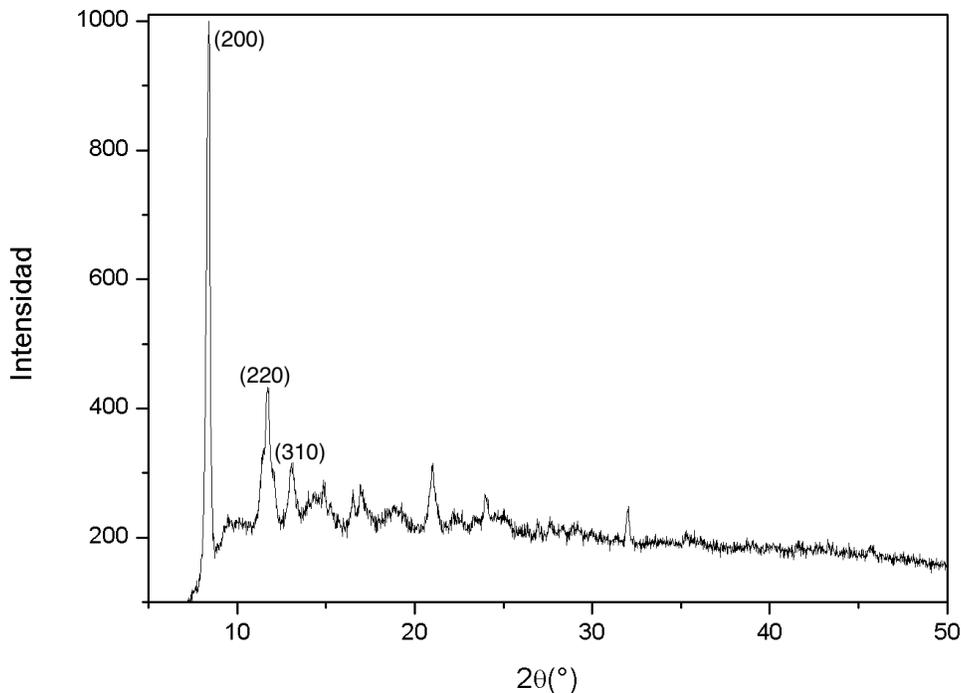


Figura 21. Difractograma de rayos-X del MIL-127(Fe) MO.

Utilizando la ley de Bragg y sabiendo que la celda es cúbica, se obtuvieron los planos de la estructura a partir de los máximos observados (Tabla 3). Para determinar la distancia interplanar, primero se indexaron los planos a su máximo respectivo, esto se realizó con el difractograma del MIL-127(Fe) ST (Fig. 20). Al tener los planos, se definió la celda como una cúbica centrada en las caras (las sumas de los cuadrados de los índices de Miller para cada plano dan un resultado par).

$$a = d \sqrt{(h^2 + k^2 + l^2)} \quad \text{Ec. 2}$$

Con ayuda de la Ecuación 2 y los datos del plano 200 (el máximo más apreciable en ambos difractogramas), se obtuvieron los parámetros de celda, siendo 21.96 Å y 21.07 Å para los materiales obtenidos por los métodos ST y MO, respectivamente. Dichas longitudes son muy

similares a los resultados que se han reportan para el material con Fe(III)^[64].

Tabla 3. Obtención de los planos cristalográficos.

MIL-127(Fe)	2θ [°]	senθ [°]	d [Å]	(h k l)
ST	5.6856	0.0496	15.5315	011
	8.0376	0.0701	10.9911	200
	11.3892	0.0992	7.7631	220
	12.7416	0.1110	6.9420	310
MO	8.3876	0.0731	10.5333	200
	11.6960	0.1019	7.5601	220
	13.1168	0.1142	6.7442	310

La confirmación de pureza se observó mediante TGA. Los resultados indican una masa residual de 16.96 % (MO) y 17.02 % (ST), inferior a la calculada de 30.48 %. Por otro lado, la bibliografía consultada muestra una masa residual entre 20 y 30 %^[62,63,64].

En la Figura 22 se observa que la masa residual fue de 17.02 %, mientras que el agua no estructural representa el 25.51 % de la masa total del material, por lo que al hacer el ajuste, se obtiene que la masa residual fue de 22.85 % para el MIL-127(Fe) ST. Asimismo, en la Figura 23 el agua no estructural representa el 24.98 % de la masa total, gracias a lo que se obtiene una masa residual ajustada del 22.61 % para el MIL-127(Fe) MO; esto se acerca más, en ambos casos, a lo calculado.

Estos resultados sugieren un exceso de alrededor de 8% de materia orgánica en la estructura que podría encontrarse en las cavidades del material. Sin embargo, también podría ser debido a la adsorción de gases en la superficie del material o, en el peor de los casos, a una activación incompleta.

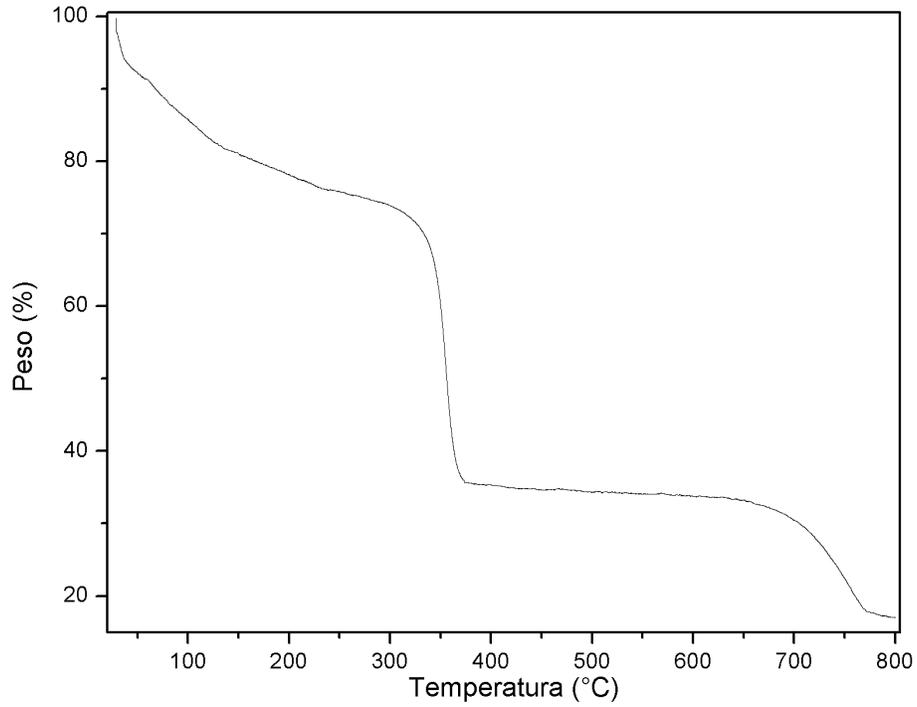


Figura 22. Análisis termogravimétrico del MIL127(Fe) ST.

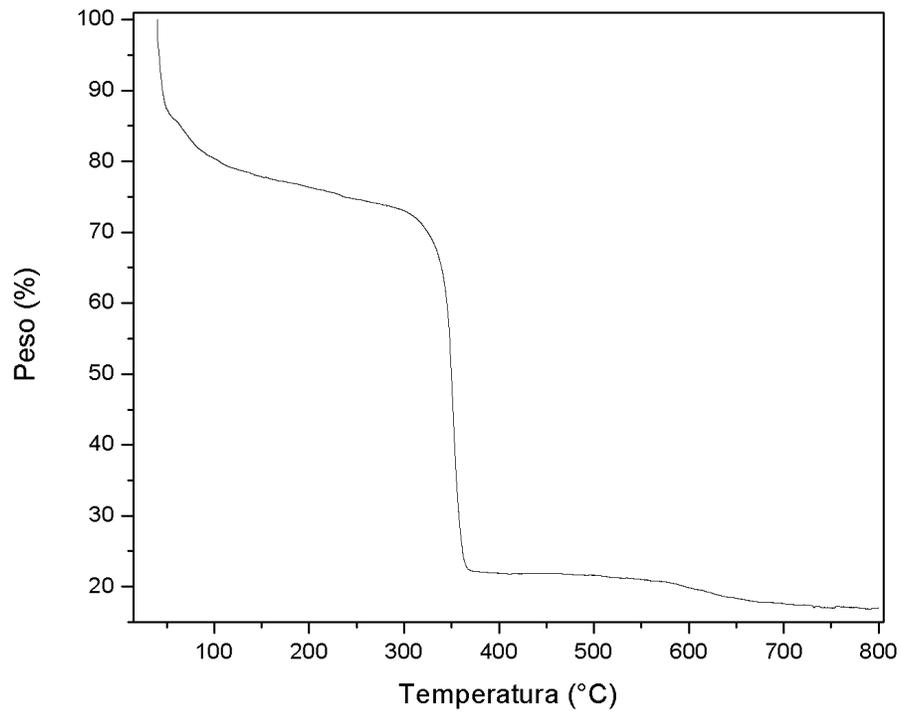


Figura 23. Análisis termogravimétrico del MIL127(Fe) MO.

En los espectros de infrarrojo de los materiales sintetizados por ambos métodos, se observa la señal correspondiente al carbonilo del grupo ácido carboxílico a *ca* 1625 cm^{-1} . La señal en 1377 cm^{-1} es debida al estiramiento $\nu_s(\text{OCO})$ del carboxilato^[65]. Por otro lado, las señales pequeñas que se observan alrededor de 1266 cm^{-1} son atribuidas a la presencia del grupo azo.

Por la presencia de los hidroxilos en los grupos ácido así como, posiblemente, a moléculas de agua en los canales del material, se observa una señal ancha en 3300 cm^{-1} que oculta la señal general de carbonos insaturados alrededor de 3100 cm^{-1} . Sin embargo, en el espectro del MIL-127(Fe) MO (Fig. 25) se pueden apreciar algunas pequeñas señales un poco desplazadas hacia 3000 cm^{-1} .

Se aprecian señales a *ca* 1580 y 1452 cm^{-1} que indican la presencia de insaturaciones aromáticas. En 775 y 716 cm^{-1} se pueden notar las señales que en este caso se atribuyen a la presencia de una trisustitución en el anillo aromático.

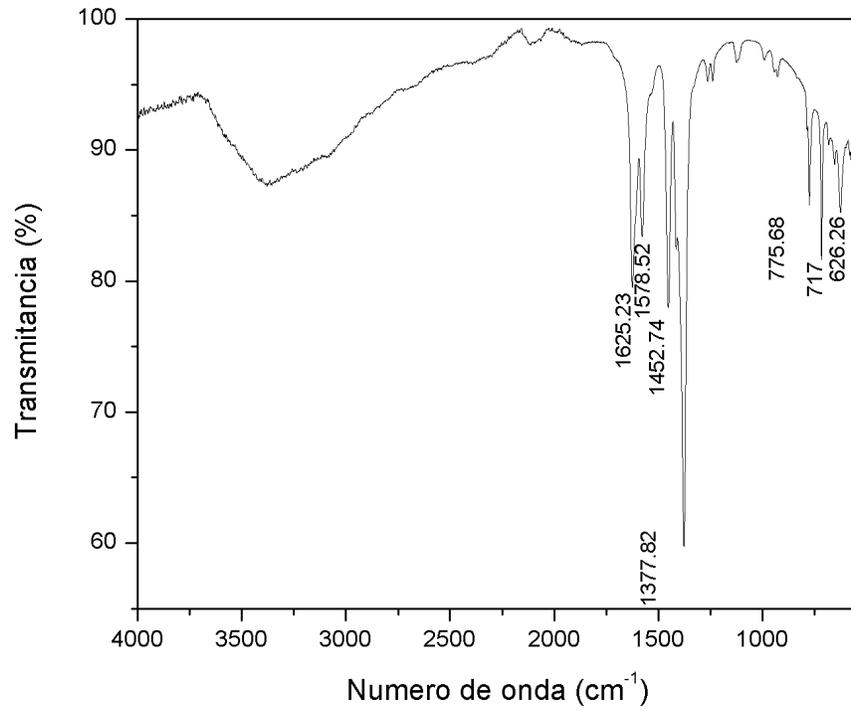


Figura 24. Espectro de FT-IR del MIL127(Fe) ST.

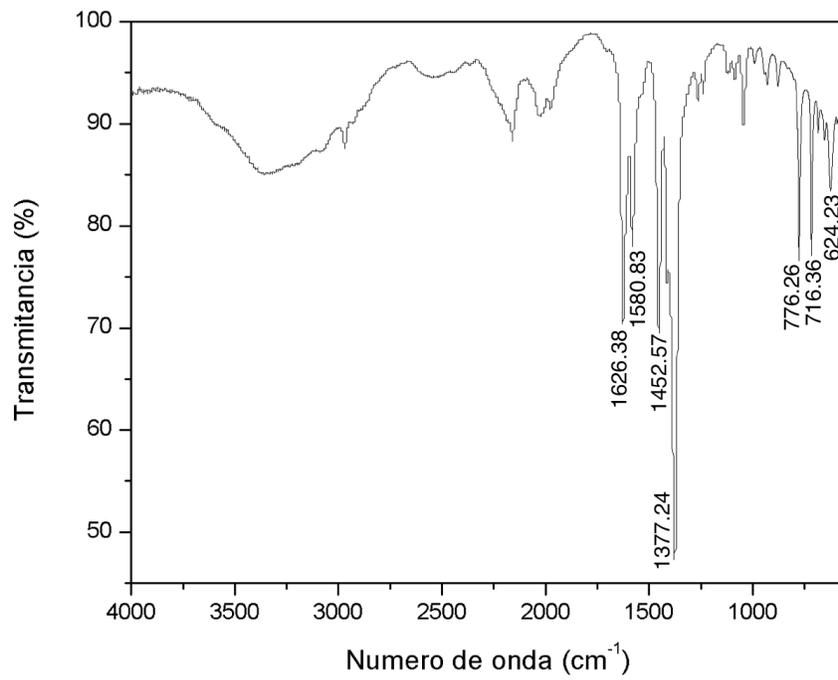


Figura 25. Espectro de FT-IR del MIL-127(Fe) MO.

Los estudios de adsorción y desorción de nitrógeno de los compuestos muestran un área superficial (S_{BET}) de 1168 y 1349 m^2/g para los materiales obtenidos por los métodos solvotermal (Fig. 26) y microondas (Fig. 27), respectivamente. Esta relación de áreas entre ambos materiales concuerda con la tendencia observada^[64], que se explica en la bibliografía gracias al hecho de que la síntesis asistida por microondas permite un calentamiento más homogéneo, resultando en la formación de partículas de menor tamaño, en comparación con el método solvotermal^[64], lo que favorece una mayor área superficial en el material sintetizado por este método. En ambos casos, el tipo de isoterma es de tipo I, que corresponden a un material microporoso.

En ambos casos se observa histéresis, siendo más notoria en la isoterma del MIL-127(Fe) ST (Fig. 27). Debido al tamaño de poro obtenido, se atribuye a la condensación que ocurre en los huecos intersticiales que se forman entre las partículas del material, lo que implica una desorción irregular. Asimismo, estos huecos se forman por el acomodo de las partículas al llevar a cabo el análisis de adsorción.

El diámetro y volumen de poro se calcularon utilizando la teoría de funcionales de la densidad, obteniéndose como resultados diámetros de 13.26 Å (ST) y 13.79 Å (MO); así como volúmenes de 0.484 cm^3/g (ST) y 0.540 cm^3/g (MO). Esto indica que el MIL-127(Fe) MO posee tanto una mayor área superficial, así como poros más accesibles debido a su mayor tamaño. Esto es más conveniente para los usos que se le han dado a este material.

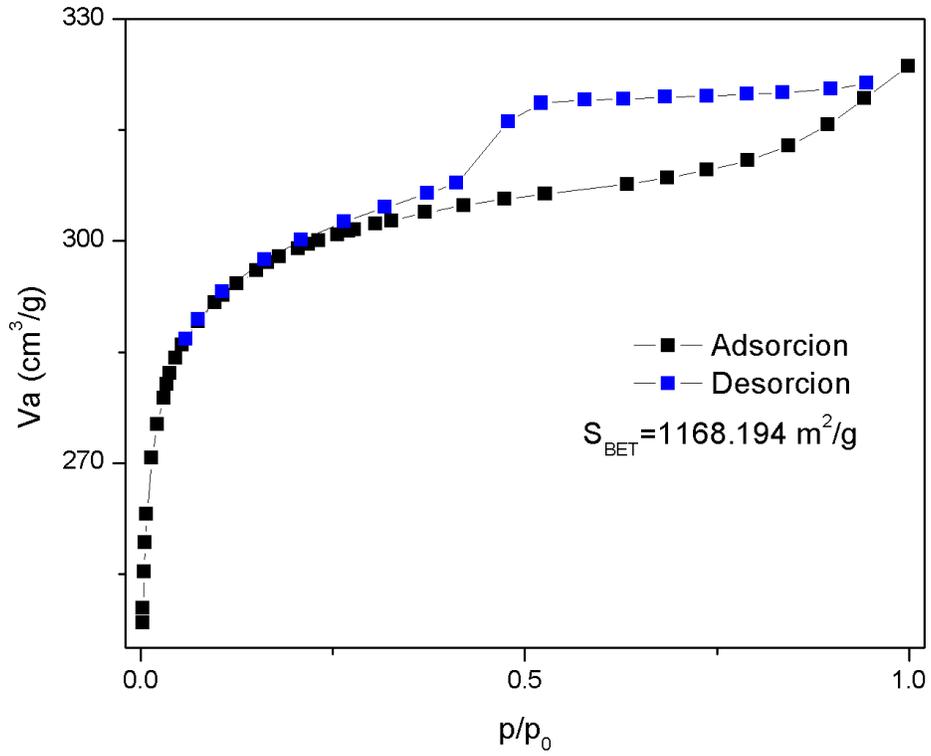


Figura 26. Isotherma de adsorción de N_2 del MIL-127(Fe) ST.

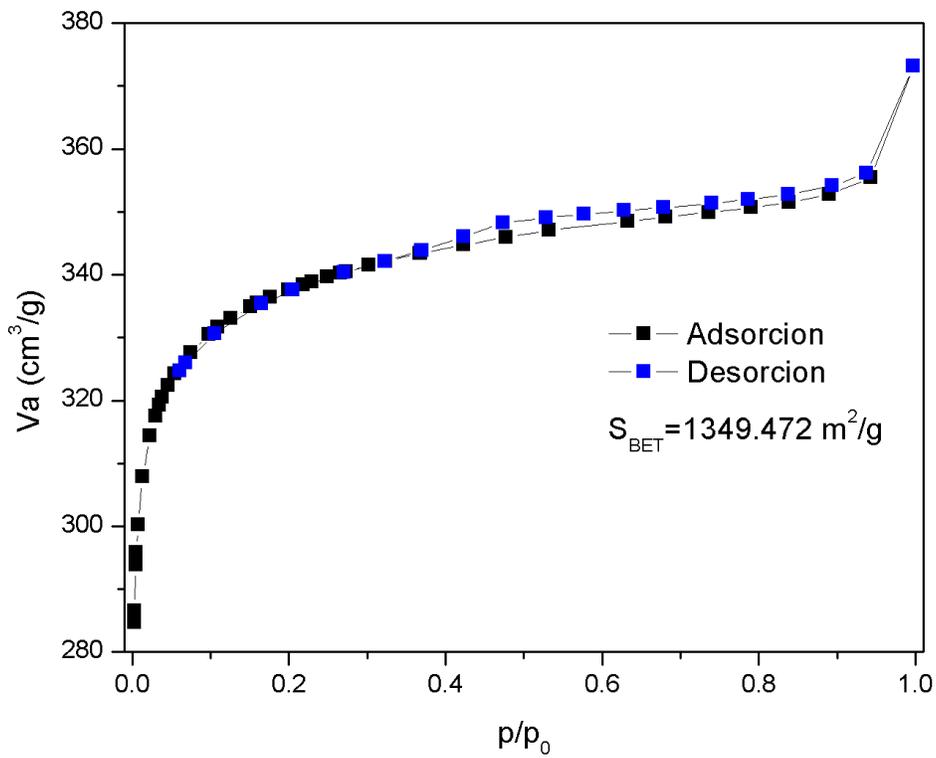


Figura 27. Isotherma de adsorción de N_2 del MIL-127(Fe) MO.

Finalmente, se obtuvieron imágenes de los materiales sintetizados mediante SEM (Figs. 28 y 29). Éstas permiten observar que el material posee una geometría cúbica, consecuente con el crecimiento de estructura reportada^[59,60,64,65].

Utilizando el programa ImageJ desarrollado por el National Institute of Health (NIH), se hicieron mediciones aproximadas del tamaño promedio de partícula obtenido en ambos métodos de síntesis. Se determinó que a través del método MO el tamaño promedio es de 409.9 ± 176.9 nm, mientras que mediante el método ST fue de 646.8 ± 119.3 nm.

Estos resultados concuerdan con lo esperado, ya que el calentamiento más homogéneo por el método MO produce una mayor cantidad de puntos de nucleación que permiten el crecimiento de más partículas de un menor tamaño. El calentamiento dado por una fuente de calor fija hace que la energía de formación del producto se alcance primero en las zonas más cercanas a dicha fuente. Debido a esto, en la parte de la disolución con mayor temperatura, es donde se iniciará el crecimiento del material, provocando una menor cantidad de partículas, pero de mayor tamaño.

En el Anexo I se encuentran los datos y el procedimiento de las mediciones realizadas, las imágenes utilizadas para realizar las mediciones y una discusión al respecto.

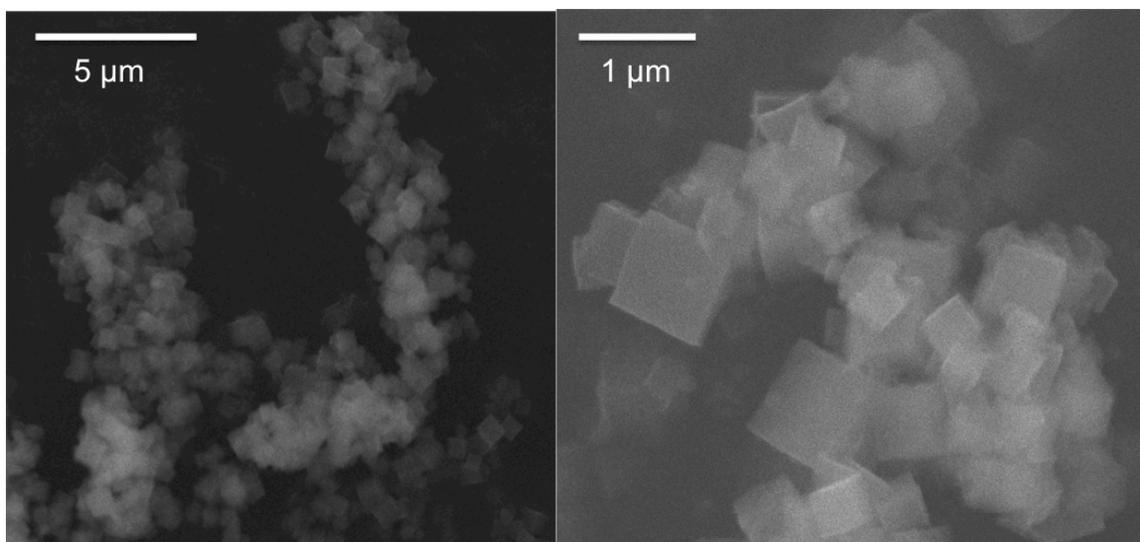


Figura 28. Imágenes SEM de MIL-127(Fe) ST.

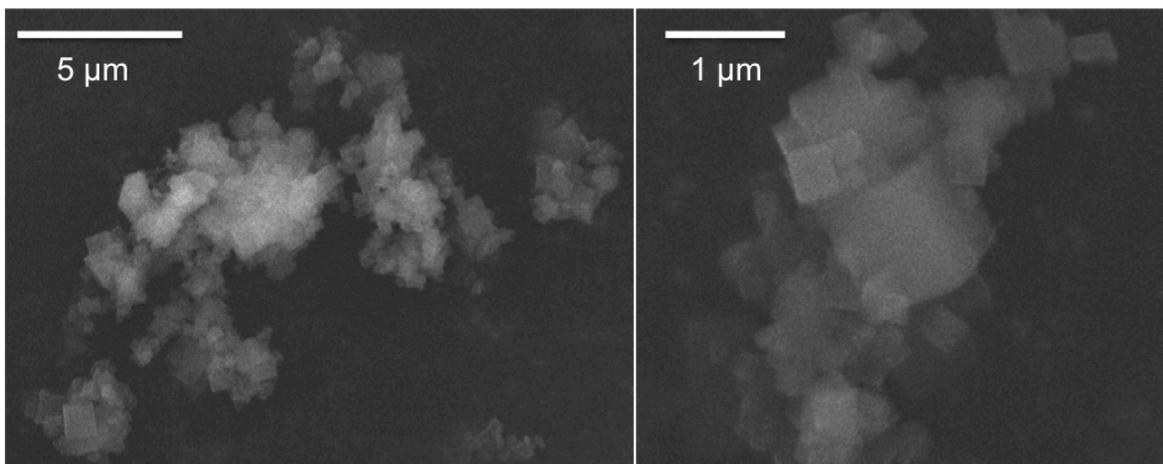


Figura 29. Imágenes SEM de MIL-127(Fe) MO.

Hasta el momento de la redacción de este trabajo, la síntesis por aerosol de MIL-127(Fe) no ha sido reportada. Al ser estos intentos los primeros para llevar a cabo este método, se realizaron varias pruebas con diferentes cantidades de reactivos, disolventes y aditivos. En todas las pruebas se utilizaron los mismos precursores que en las otras síntesis ($\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{H}_4\text{-abtc}$). Los reactivos, disolventes y sus cantidades se muestran en la Tabla 4.

Tabla 4. Pruebas de la síntesis por aerosol.

Prueba	Sustancia	Masa [g]	Volumen [mL]	Cantidad de sust. [mmol]
1	FeCl ₃ ·6H ₂ O	0.1018	-	0.377
	H ₄ -abtc	0.0498	-	0.139
	Pluronic F-127	0.1503	-	-
	Isopropanol	-	15.4	200.4
	Agua	-	4.6	255.3
2	FeCl ₃ ·6H ₂ O	0.2001	-	0.740
	H ₄ -abtc	0.1000	-	0.279
	Pluronic F-127	0.3005	-	-
	Isopropanol	-	30.8	400.8
	Agua	-	9.2	510.7
3	FeCl ₃ ·6H ₂ O	0.1502	-	0.557
	H ₄ -abtc	0.0750	-	0.209
	Pluronic F-127	0.2249	-	-
	Isopropanol	-	23	299.3
	Agua	-	7	388.6
4	FeCl ₃ ·6H ₂ O	0.1108	-	0.410
	H ₄ -abtc	0.0696	-	0.194
	DMSO	-	2	28.2
	Agua	-	28	1554.2
5	FeCl ₃ ·6H ₂ O	0.0535	-	0.198
	H ₄ -abtc	0.0352	-	0.098
	DMSO	-	1.5	21.12
	Agua	-	13.6	754.91
6	FeCl ₃ ·6H ₂ O	0.0404	-	0.149
	H ₄ -abtc	0.0204	-	0.057
	DMSO	-	1.5	21.12
	Agua	-	8.5	471.82

La temperatura a la que se utilizaba el horno fue de ~350 °C. El flujo se mantenía alrededor de 50 mL/min.

En las primeras tres pruebas no se observó la obtención de ningún producto en el filtro de teflón con un tiempo de reacción de 1 hora; sin embargo, en las últimas tres se encontró un polvo anaranjado oscuro (Fig. 34). En la prueba 6 se obtuvo una mayor cantidad de producto (0.005 g, habiéndose nebulizado alrededor de 5 mL tras 86 minutos).

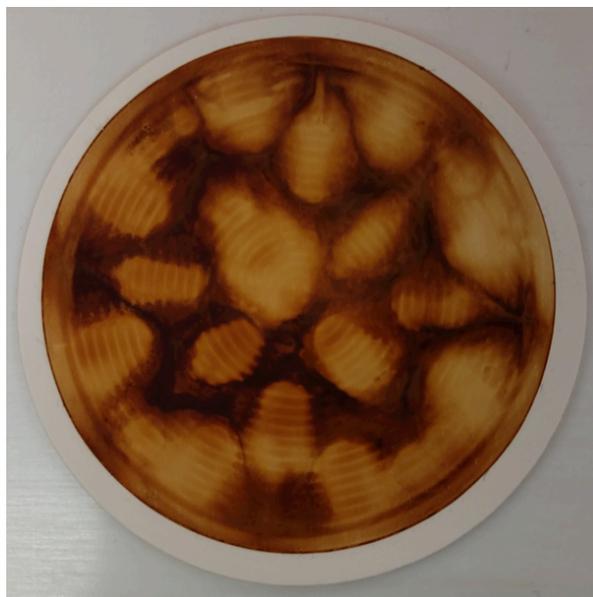


Figura 30. Producto obtenido en la prueba 6 de la síntesis por aerosol.

Una de las principales dificultades que se experimentaron fue la poca estabilidad de la dispersión del H_4 -abtc en agua e isopropanol. Esto provocaba precipitación en la mezcla de reacción. Tras pruebas cualitativas de solubilidad, se observó que al disolver el H_4 -abtc en DMSO y añadirle agua, se podía obtener una dispersión mucho más estable.

Los análisis de difracción de rayos-X realizados a los productos revelaron que el material obtenido es amorfo.

A pesar de todo esto, la exploración de la síntesis de MIL-127(Fe) por este método es prometedora, con el control de algunas variables del sistema se puede llegar a las condiciones óptimas. A continuación se discuten brevemente algunas de estas variables y su posible influencia en su formación.

La temperatura es un punto muy importante que no se modificó. Como se explicó en la sección de Antecedentes, las variaciones de temperatura pueden influir en la formación del producto y en su

morfología, por lo tanto al cambiar este parámetro se llegaría a determinar cuál es el valor más adecuado para obtener el MIL-127(Fe).

Asimismo, la velocidad de flujo puede influir de distintas maneras, ya que si la dispersión nebulizada dentro del horno viaja a una rapidez relativamente alta, puede provocar que las gotas no se evaporen totalmente y no se dé el proceso de autoensamblaje. En contraparte, una velocidad de flujo lenta podría hacer que el MOF se forme antes de llegar al filtro y quede en alguna parte del sistema previa al colector, lo que se notaría al desmontar el sistema y observar polvo naranja en los tubos y/o mangueras.

Por otra parte, el uso de un tensoactivo apropiado podría permitir una mejor disolución del H_4 -abtc, un ordenamiento de las moléculas de los precursores al actuar como agente plantilla o, inclusive, un autoensamblaje más rápido por el abatimiento de la tensión superficial de la mezcla de disolventes.

Estos parámetros requieren de un cuidado mucho más enfático, lo que se encuentra fuera del alcance del proyecto. Sin embargo, el estudio sistemático de las condiciones adecuadas está en curso y se espera tener resultados en breve.

De manera general, se pudo observar que los resultados indican un menor tamaño de partícula, un STY más alto, así como mayor área superficial, diámetro y volumen de poro para el material obtenido por la vía asistida por microondas. Tomando en cuenta las aplicaciones reportadas para el MIL-127(Fe), este método es el que se recomendaría para su obtención. Sin embargo, considerando que en algunos lados pueden existir limitaciones económicas para la compra de un horno de microondas apropiado, la síntesis solvotermal prevalece como una

opción adecuada para pruebas de laboratorio, ya que también permite un mayor aprovechamiento de los reactivos.

Por último, el STY que se obtuvo para la última muestra obtenida por aerosol fue de $16.74 \text{ kg m}^{-3} \text{ día}^{-1}$, que es comparable con la síntesis solvotermal. Hace falta optimizar las condiciones de este método sintético para que sea una alternativa viable a los métodos conocidos.

5. Conclusiones.

Se llevó a cabo la síntesis y caracterización de MIL-127(Fe) por dos vías distintas, mientras que se comenzaron los estudios para una tercera.

El método asistido por microondas para la síntesis de MIL-127(Fe) mostró un mejor STY. Asimismo, por esta vía se obtienen tanto una mayor área superficial y volumen de poros, como un menor tamaño de partícula. En contraparte, el rendimiento porcentual resulta mejor en la síntesis solvotermal. Para las aplicaciones del material, así como para un posible escalamiento industrial en su producción, la síntesis asistida por microondas resulta ser la más conveniente tanto por las propiedades obtenidas como por su STY.

Las pruebas realizadas para llevar a cabo la síntesis por aerosol de MIL-127(Fe) mostraron que podría ser posible la obtención de este material mediante dicho método.

6. Anexo I.

Para determinar el tamaño promedio de partícula de MIL-127(Fe) sintetizado por cada método, se midió la longitud de una de las caras con muestras de 111 (MO) y 133 partículas (ST). Para este fin, se utilizó el programa de tratamiento de imágenes ImageJ. Los datos medidos y las micrografías utilizadas se encuentran en las Tablas A1 y A2, así como en las Figuras A1 y A2.

La media de los datos se obtuvo con la ecuación siguiente:

$$\bar{x} = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n x_i,$$

mientras que la desviación estándar se calculó utilizando la ecuación:

$$\sigma = \sqrt{\frac{1}{n} \sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})^2}$$

Dada la resolución de las micrografías, las mediciones representan una buena aproximación para comparar tamaños y llegar a conclusiones relevantes dentro de los límites de este trabajo.

Sin embargo, como muestran las desviaciones estándar determinadas, existe una gran dispersidad en las mediciones que se hicieron, por lo que, en caso de que se necesitara un tamaño mucho más cercano al real, así como una menor variación entre los resultados, se sugeriría utilizar un microscopio electrónico de barrido con una mayor resolución o un microscopio electrónico de transmisión.

Tabla A1. Tamaños de partícula (nm) del MIL-127(Fe) MO.

273.29	936.76	350.23
391.84	346.55	376.81
976.22	745.98	363.19
318.99	557.09	377.93
289.27	538.64	338.03
352.45	460.05	259.26
315.94	493.72	363.19
320.01	453.55	361.92
477.81	687.07	304.42
276.72	416.66	319.44
243.19	487.66	282.23
273.20	490.09	271.13
337.86	463.91	298.72
204.86	355.44	338.12
331.31	432.07	294.51
927.8	363.71	300.29
747.26	368.58	277.58
659.7	278.54	263.34
659.7	276.4	210.36
544.06	376.56	243.4
594.64	387.45	304.42
624.82	317.91	219.09
670.52	349.11	460.43
572.72	649.93	432.44
963.32	589.24	274.56
536.66	372.99	258.14
447.22	312.26	297.14
536.66	890.18	346.94
651.16	357.79	365.07
456.08	318.43	277.58
438.62	310.07	232.69
434.78	292.34	225.42
376.81	845.49	173.17
350.23	340.86	193.61
443.39	292.5	204.08
377.93	316.49	228.17
353.81	232.99	357

Figura A1. Imágenes del MIL-127(Fe) MO.

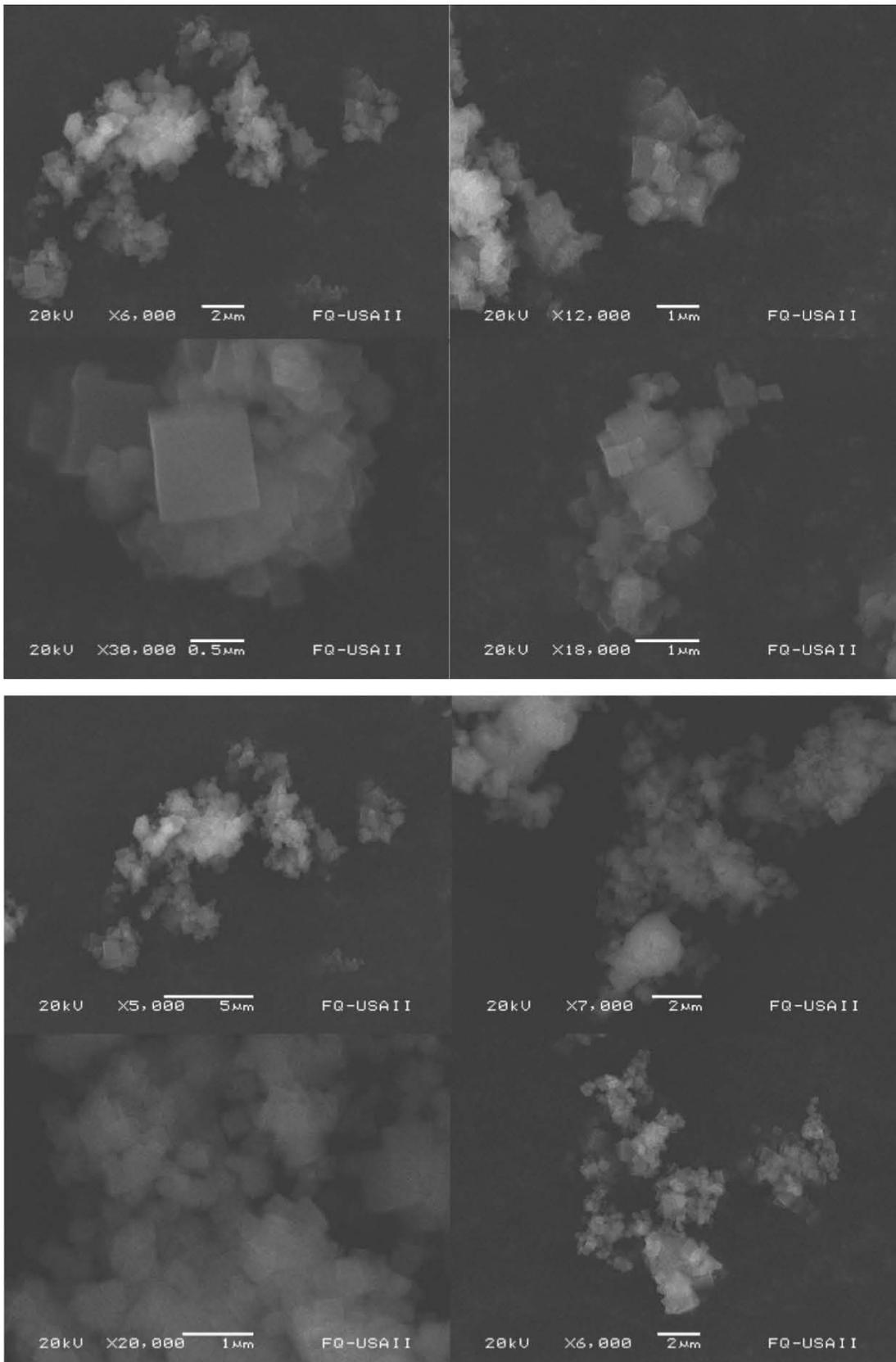


Tabla A2. Tamaños de partícula (nm) del MIL-127(Fe) ST.

592	473.92	597.09	686.65
583.20	678.26	457.28	884.31
599.73	676.11	484.5	686.65
652.05	703.5	639.34	685.46
744.22	694.43	610.32	671.09
677.97	664.39	520.68	850.58
625.05	505.75	722.25	798.32
493.56	561.45	553.17	798.96
743.44	678.16	487.21	809.49
698.83	816.47	396.93	588.18
733.34	675.93	415.8	757.64
652.05	704.19	483	572.8
850.17	570.24	567.95	719.94
881.36	717.92	895.35	674.93
665.97	770.36	914.26	647.22
597.51	675.93	578.65	649.36
624.98	782.92	457.1	574.68
479.36	587.1	498.06	633.77
687.06	631.15	609.1	843.02
503.55	798.35	595.37	749.47
569.22	726.94	618.77	710.88
475.62	760.81	403.05	776.05
695.03	678.49	402.09	646.27
586.46	574.66	572.26	774.91
658.79	535.4	416.75	842.01
490.7	611.8	666.98	862.76
494.02	571.16	595.34	756.27
689.87	508.85	880.64	679.45
652.85	618.18	615.48	726.8
691.28	520.37	765.04	621.65
651.13	420.78	646.39	849.04
713.01	555.23	610.16	
660.4	645.44	831.24	
470.59	536.98	772.79	

Figura A2. Imágenes del MIL-127(Fe) ST.

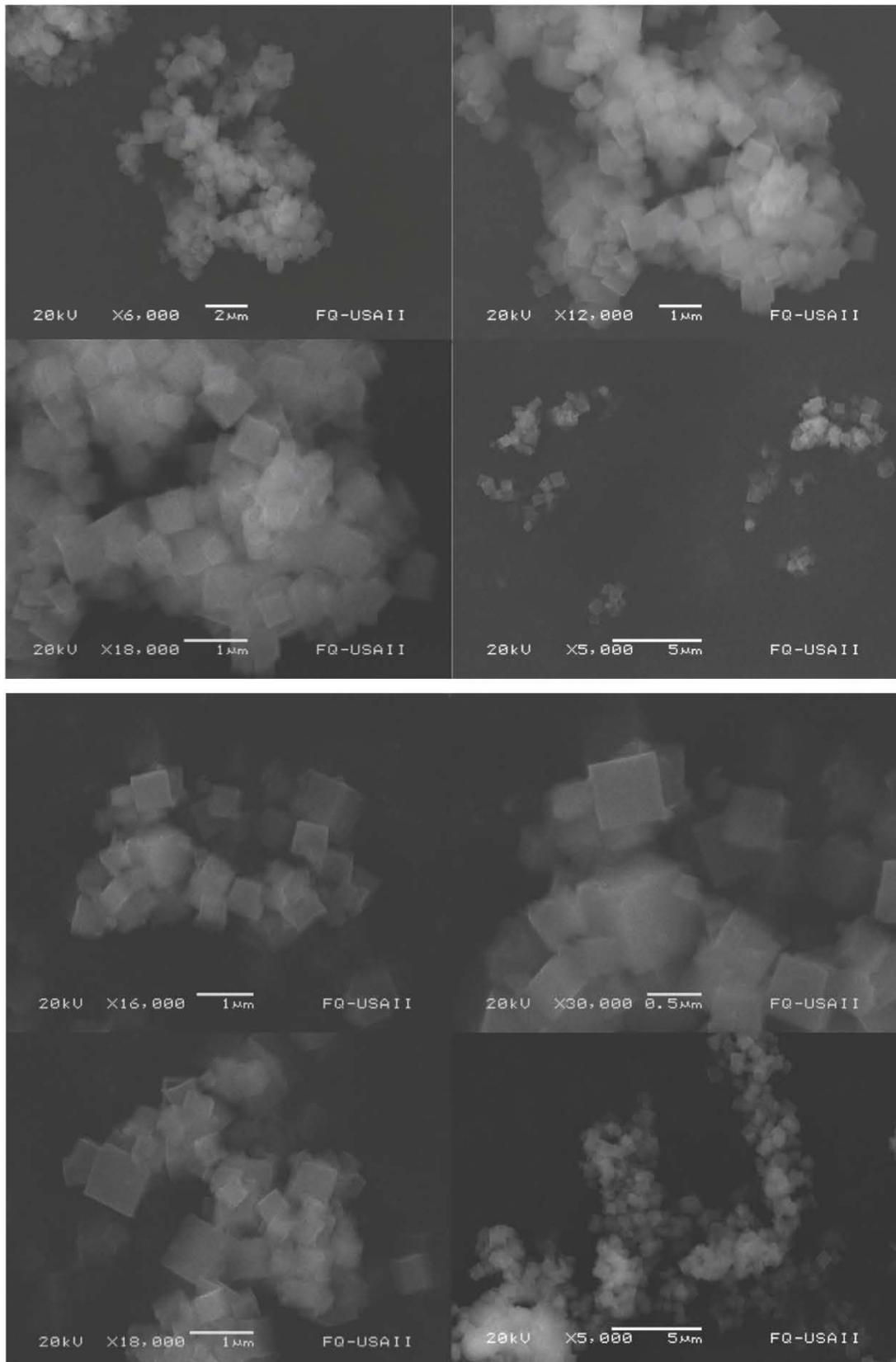
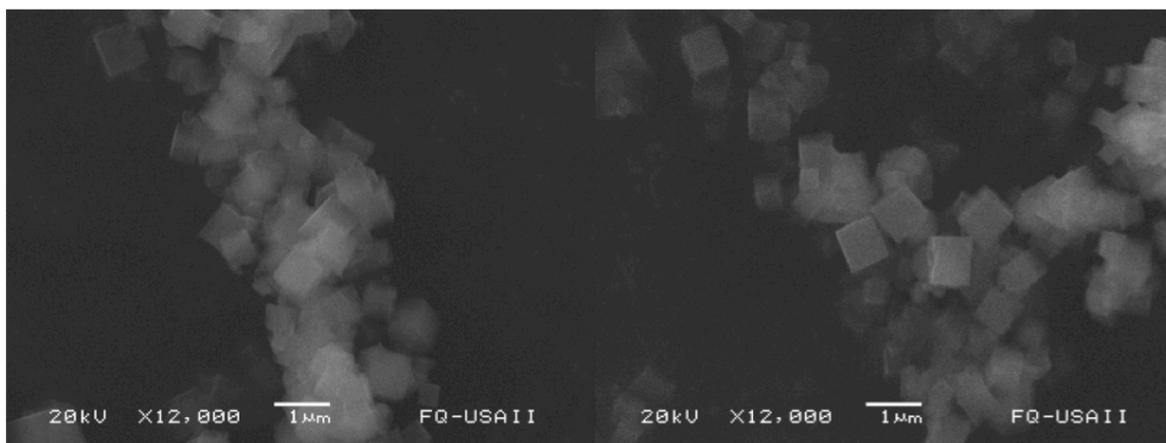


Figura A2. Imágenes del MIL-127(Fe) ST (continuación).



7. Referencias.

- ¹ P. Day, L. Interrante, A. West, *Chemistry International*, 2009, 31, 4-8.
- ² J. Aleman, A. V. Chadwick, J. He, M. Hess, K. Horie, R. G. Jones, P. Kratochvil, I. Meisel, I. Mita, G. Moad, S. Penczek, R. F. T. Stepto. *Pure Appl. Chem.*, 2007, 79, 1801-1829.
- ³ *Functional hybrid materials*. Editores Pedro Gómez-Romero y Clément Sanchez. Wiley-VCH. Alemania. 2004. Págs. 1-6.
- ⁴ H. Van Olphen, *Science*, 1966, 154, 645-646.
- ⁵ R. J. Gettens, *Amer. Antiq.*, 1962, 27, 557-564.
- ⁶ J. R. Long, O. M. Yaghi, *Chem. Soc. Rev.*, 2009, 38, 1213-1214.
- ⁷ P. Judeinstein, C. Sanchez, *J. Mater. Chem.*, 1996, 6, 511-525.
- ⁸ *Hybrid Materials: synthesis, characterization and applications*. Editor Guido Kickelbick. Wiley-VCH. Alemania. 2007. Págs. 5-7, 3-13, 39-46, 177-178.
- ⁹ Liu, P. S.; Chen, G. F. *Porous materials: processing and applications*. Elsevier. EU. 2014. Págs. 1-6.
- ¹⁰ J. Rouquerol, D. Avnir, C. W. Fairbridge, D. H. Everett, J. M. Haynes, N. Pernicone, J. D. F. Ramsay, K. S. W. Sing, K. K. Unger, *Pure & Appl. Chem.*, 1994, 66, 1739-1758.
- ¹¹ D. Wu, F. Xu, B. Sun, R. Fu, H. He, K. Matyjaszewski, *Chem. Rev.*, 2012, 112, 3959-4015.
- ¹² Xu, R.; Pang, W.; Yu, J.; Huo, Q.; Chen, J. *Chemistry of zeolites and related porous materials*. John Wiley & Sons. Singapur. 2007.
- ¹³ J. Rouquerol, D. Avnir, C. W. Fairbridge, D. H. Everett, J. M. Haynes, N. Pernicone, J. D. F. Ramsay, K. S. W. Sing, K. K. Unger, *Pure & Appl. Chem.*, 1994, 66, 1739-1758.
- ¹⁴ M. E. Davis, *Nature*, 2002, 417, 813-821.
- ¹⁵ Zhu, G.; Ren H. *Porous organic frameworks: design, synthesis and their advanced applications*. Editor S. K. Sharma. Serie Springer briefs in molecular science: green chemistry for sustainability. Springer. 2015. Págs. 1-4.
- ¹⁶ *Chem. Soc. Rev.*, May 1, 2009, Vol. 38, Issue 5, Págs. 1201-1508.
- ¹⁷ *Chem. Rev.*, February 8, 2012, Vol. 112, Issue 2, Págs. 673-1268.
- ¹⁸ *Chem. Soc. Rev.*, August 21, 2014, Vol. 43-44, Issue 16, Págs. 5304-6176.

-
- ¹⁹ S. R. Batten, N. R. Champness, X. Chen, J. Garcia-Martinez, S. Kitagawa, L. Öhrström, M. O’Keeffe, M. P. Suh, J. Reedijk, *Pure Appl. Chem.*, 2013, 85, 1715–1724.
- ²⁰ IUPAC. *Nomenclature of Inorganic Chemistry, IUPAC Recommendations 2005 (The «Red Book»)*. Preparado para publicarse por N. Connelly, T. Damhus, R. M. Harshorn. RSC Publishing. Cambridge, Reino Unido. 2005.
- ²¹ S. R. Batten, N. R. Champness, X. Chen, J. Garcia-Martinez, S. Kitagawa, L. Öhrström, M. O’Keeffe, M. P. Suh, J. Reedijk, *CrystEngComm.*, 2012, 14, 3001–3004.
- ²² G. Férey, *Chem. Soc. Rev.*, 2008, 37, 191–214.
- ²³ J. L.C. Rowsell, O. M. Yaghi, *Microporous and Mesoporous Mater.*, 2004, 73, 3–14.
- ²⁴ O. M. Yaghi, G. Li, H. Li, *Nature*, 1995, 378, 703–706.
- ²⁵ O. M. Yaghi, G. Li, H. Li, *J. Am. Chem. Soc.*, 1995, 117, 10401–10402.
- ²⁶ H. Li, M. Eddaoudi, T. L. Groy, O. M. Yaghi, *J. Am. Chem. Soc.*, 1998, 120, 8571–8572.
- ²⁷ *Metal-organic frameworks: design and application*. Editor Leonard R. MacGillivray. Serie Porous materials. John Wiley & Sons, Inc. Singapur. 2010. Págs. 43–46.
- ²⁸ S. Chui, S. Lo, J. Charmant, A. G. Orpen, I. D. Williams, *Science*, 1999, 283, 1148–1150.
- ²⁹ H. Li, M. Eddaoudi, M. O’Keeffe, O. Yaghi, *Nature*, 1999, 402, 276–279.
- ³⁰ Breck, D. W. *Zeolite Molecular Sieves*. Ed. Kreiger. Malabar, EU. 1974.
- ³¹ M. Eddaoudi, J. Kim, N. Rosi, D. Vodak, J. Wachter, M. O’Keeffe, O. M. Yaghi, *Science*, 2002, 295, 469–472.
- ³² T. Loiseau, C. Serre, C. Huguenard, G. Fink, F. Taulelle, M. Henry, T. Bataille, G. Férey, *Chem. Eur. J.*, 2004, 10, 1373–1382.
- ³³ O. M. Yaghi, M. O’Keeffe, N. W. Ockwig, H. K. Chae, M. Eddaoudi, J. Kim, *Nature*, 2003, 423, 705–714.
- ³⁴ M. O’Keeffe, M. Eddaoudi, H. Li, T. Reineke, O. M. Yaghi, *J. Solid State Chem.*, 2000, 152, 3–20.
- ³⁵ N. Stock, S. Biswas, *Chem. Rev.*, 2012, 112, 933–969.
- ³⁶ S. Bauer, T. Bein, N. Stock, *Inorg. Chem.*, 2005, 44, 5882–5889.
- ³⁷ A. Rabenau, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 1985, 24, 1026–1040.
- ³⁸ B. F. Hoskins, R. J. Robson, *J. Am. Chem. Soc.*, 1990, 112, 1546–1554.
- ³⁹ L. Huang, H. Wang, J. Chen, Z. Wang, J. Sun, D. Zhao, Y. Yan, *Microporous Mesoporous Mater.*, 2003, 58, 105–114.

-
- ⁴⁰ D. Tranchemontagne, J. Hunt, O. M. Yaghi, *Tetrahedron*, 2008, 64, 8553-8557.
- ⁴¹ J. Cravillon, S. Münzer, S. J. Lohmeier, A. Feldhoff, K. Huber, M. Wiebcke, *Chem. Mater.*, 2009, 21, 1410-1412.
- ⁴² P. M. Forster, N. Stock, A. K. Cheetham, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2005, 44, 7608-7611.
- ⁴³ S. Bauer, N. Stock, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2007, 46, 6857-6860.
- ⁴⁴ E. Biemmi, S. Christian, N. Stock, T. Bein, *Microporous Mesoporous Mater.*, 2009, 117, 111-117.
- ⁴⁵ F. Millange, R. E. Osta, M. E. Medina, R. I. Walton, *CrystEngComm*, 2011, 13, 103-108.
- ⁴⁶ J. H. Bang, K. S. Suslick, *Adv. Mater.*, 2010, 22, 1039-1059.
- ⁴⁷ U. Mueller, H. Puetter, M. Hesse, H. Wessel, WO 2005/049892.
- ⁴⁸ A. Pichon, A. Lazuen-Garay, S. L. James, *CrystEngComm*, 2006, 8, 211-214.
- ⁴⁹ T. Friščić, L. Fábíán, *CrystEngComm*, 2009, 11, 743-745.
- ⁵⁰ C. Boissiere, D. Grosso, A. Chaumonnot, L. Nicole, C. Sanchez, *Adv. Mater.* 2011, 23, 599-623.
- ⁵¹ A. Garcia Marquez, P. Horcajada, D. Grosso, G. Férey, C. Serre, C. Sanchez, C. Boissiere, *Chem. Commun.*, 2013, 49, 3848-3850.
- ⁵² G. Gritzner, G. Kreysa, *Pure Appl. Chem.*, 1993, 65, 1009-1020.
- ⁵³ A. U. Czaja, N. Trukhan, U. Müller, *Chem. Soc. Rev.*, 2009, 38, 1284-1293.
- ⁵⁴ Q. M. Wang, D. Shen, M. Bülow, M. L. Lau, S. Deng, F. R. Fitch, N. O. Lemcoff, J. Semanscin, *Microporous Mesoporous Mater.*, 2002, 55, 217-230.
- ⁵⁵ U. Müller, M. Schubert, F. Teich, H. Puetter, K. Schierle-Arndt, J. Pastré, *J. Mater. Chem.*, 2006, 16, 626-636.
- ⁵⁶ K. S. W. Sing, D. H. Everett, R. A. W. Haul, L. Moscou, R. A. Pierotti, J. Rouquerol, T. Siemieniewska, *Pure Appl. Chem.*, 1985, 57, 603-619
- ⁵⁷ P. L. Llewellyn, S. Bourrelly, C. Serre, Y. Filinchuk, G. Férey, *Angew. Chem.*, 2006, 118, 7915-7918.
- ⁵⁸ T. Mueller, G. Ceder, *J. Phys. Chem. B*, 2005, 109, 17974-17983.
- ⁵⁹ Y. L. Liu, J. F. Eubank, A. J. Cairns, J. Eckert, V. C. Kravtsov, R. Luebke, M. Eddaoudi, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2007, 46, 3278-3283.
- ⁶⁰ J. Moellmer, E. B. Celer, R. Luebke, A. J. Cairns, R. Staudt, M. Eddaoudi, M. Thommes, *Microporous Mesoporous Mater.*, 2010, 129, 345-353.

⁶¹ J. F. Eubank, P. S. Wheatley, G. Lebars, A. C. McKinlay, H. Leclerc, P. Horcajada, M. Daturi, A. Vimont, R. E. Morris, C. Serre, *Appl. Mater.*, 2014, 2, 124112.

⁶² A. Dhakshinamoorthy, M. Alvaro, H. Chevreau, P. Horcajada, T. Devic, C. Serre, H. Garcia, *Catal. Sci. Technol.*, 2012, 2, 324–330.

⁶³ D. Cunha, M. Ben Yahia, S. Hall, S. R. Miller, H. Chevreau, E. Elkaïm, G. Maurin, P. Horcajada, C. Serre, *Chem. Mater.*, 2013, 25, 2767–2776.

⁶⁴ H. Chevreau, A. Permyakova, F. Nouar, P. Fabry, C. Livage, F. Ragon, A. Garcia-Marquez, T. Devic, N. Steunou, C. Serre, P. Horcajada, *CrystEngComm*, 2016, 18, 4094–4101.

⁶⁵ M. Pang, A. J. Cairns, Y. Liu, Y. Belmabkhout, H. C. Zeng, M. Eddaoudi, *J. Am. Chem. Soc.*, 2013, 135, 10234–10237.

⁶⁶ A. Lan, M. Padmanabhan, K. Li, H. Wu, T. J. Emge, M. Hong, J. Li, *Inorganica Chimica Acta*, 2011, 366, 68–75.