



**UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA
DE MÉXICO**

FACULTAD DE QUÍMICA

**EFFECTO DE LA TEMPERATURA Y EL VOLUMEN EN EL
EQUILIBRIO DE FORMACIÓN DEL
1,3,5-BENCENOTRICARBOXILATO DE COBRE (II)**

TESIS

QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE

QUÍMICA

PRESENTA

PAULINA CARMONA MONROY



MÉXICO, D.F.

2015



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: ARMANDO MARÍN BECERRA
VOCAL: PATRICIA DÍAZ ARISTA
SECRETARIO: JORGE BALMASEDA ERA
1er. SUPLENTE: JUAN PABLO SAUCEDO VÁZQUEZ
2do. SUPLENTE: XOCHIQUETZAL GONZÁLEZ RODRÍGUEZ

SITIO DONDE SE DESARROLLÓ EL TEMA:

Instituto de Investigaciones en Materiales
UNAM

ASESOR DEL TEMA:

SUPERVISOR TÉCNICO:

· Dr. Jorge Balmaseda Era

SUSTENTANTE:

· Q. Elí Sánchez González

· Paulina Carmona Monroy

Agradecimientos

Investigación realizada gracias al Programa de Apoyo a Proyectos de Investigación e Innovación Tecnológica (PAPIIT) de la UNAM IG100315 “Propiedades de líquidos sobreenfriados y sólidos de coordinación”. Agradezco a la DGAPA-UNAM la beca recibida para culminar este proyecto.

A los proyectos CONACYT 154626, CONACYT-CNPq 174247, CONACYT-SENER/hidrocarburos 117333 y PAPIIT IN11813 por el financiamiento parcial en el desarrollo del proyecto.

Al Dr. Jorge Balmaseda Era, por su dirección y apoyo en la realización de este proyecto.

A mis compañeros de laboratorio, especialmente al M. en C. Elí Sanchez González, mi supervisor técnico, por todo su apoyo al asesorarme en la realización de este proyecto.

A la Q.F.B. Damaris Cabrero Palomino, encargada del laboratorio de análisis térmicos del IIM.

Al Q. Miguel Ángel Canseco Martínez, encargado del laboratorio del análisis de materiales en el IIM.

A la M. en C. Adriana Tejeda Cruz, encargada del laboratorio de rayos X del IIM.

Al Dr. Joelis Rodríguez Hernández por compartir su experiencia en el procesamiento y refinamiento de patrones de difracción de rayos X.

*“Y aunque al cuestionarme haga resbalar a la prudencia,
sé que la duda es uno de los nombres de la inteligencia.
Mi semblante de estudiante es en esencia ser feliz,
siendo el eterno postulante, el eterno aprendiz.”*

Roberto Musso

Resumen	6
1 Capítulo 1 Introducción	8
2 Capítulo 2 Antecedentes	11
2.1 Enrejados Metal-Orgánicos	11
2.2 1,3,5-bencenotricarboxilato de cobre(II) (CuBTC).....	11
2.3 Aplicaciones del CuBTC.....	13
2.4 Síntesis del CuBTC y problemas involucrados en el proceso.....	14
3 Capítulo 3 Objetivos e Hipótesis	17
3.1 Objetivos.....	17
3.2 Hipótesis.....	17
4 Capítulo 4 Sección experimental	18
4.1 Síntesis del CuBTC	18
4.1.1 <i>Reactivos para la síntesis del CuBTC</i>	18
4.1.2 <i>Síntesis solvotermal del CuBTC</i>	18
4.2 Caracterización del producto.....	20
4.3 Caracterización del medio	21
4.3.1 <i>Determinación del pH en las aguas madres</i>	22
4.3.2 <i>Cuantificación de cobre en el medio</i>	23
5 Capítulo 5 Resultados y discusión	26
5.1 Experimentos previos y planteamiento del modelo de trabajo	26
5.2 Identificación y cuantificación de fases	30
5.2.1 <i>Espectroscopia en el infrarrojo</i>	30
5.2.2 <i>Difracción de rayos X en polvos</i>	31
5.2.3 <i>Análisis termogravimétrico</i>	34
5.3 Cálculo de la constante de equilibrio	42
6 Capítulo 6 Conclusiones	47
7 Capítulo 7 Recomendaciones	47
8 Bibliografía y fuentes	48
A. Anexo I	50
B. Anexo II	51

Resumen

En este trabajo de tesis se presenta el estudio del equilibrio de la formación del 1,3,5-bencenotricarboxilato de cobre(II). Cuando este polímero de coordinación se sintetiza en una mezcla de reacción etanol/agua, se genera cuprita como subproducto, ésta disminuye el desempeño del producto en aplicaciones como catálisis o adsorción de gases, por ello, se busca eliminar o minimizar su formación. Si se identifican las variables independientes significativas, se reduce al mínimo el número de variables a controlar y medir para determinar los parámetros que caracterizan al sistema en el equilibrio. El conocimiento de las constantes de equilibrio junto con las leyes de conservación de los elementos y la ley de conservación de carga, permite establecer una relación matemática entre las condiciones iniciales y el equilibrio que alcanzará la reacción. De esa forma es posible buscar las condiciones de pureza y rendimiento deseadas.

Se sintetizaron por el método solvotermal 30 muestras modificando la temperatura y el volumen de la reacción. Se les realizaron análisis espectroscópicos y estructurales, además de estudios a las aguas madres de la síntesis. Con los resultados se calcularon la pureza del producto y el rendimiento del proceso, también se predijeron las condiciones óptimas de síntesis dentro de los intervalos de temperatura y volumen en que se trabajó.

Al hacer uso de la termodinámica, se propuso una metodología de trabajo con la que se pudieron calcular las constantes de formación del producto y la impureza para cada ensayo. Ésta se basó en la representación de Helmholtz de la termodinámica, donde se fijaron dos variables: temperatura y volumen. Se midieron dos variables de concentración al equilibrio.

Se calcularon las constantes de formación del producto y la impureza, se estudió el efecto que la temperatura de la síntesis tiene sobre la constante de formación del producto, y se encontró que la relación sigue el modelo de Arrhenius. Se estudió también cómo la modificación del volumen de síntesis desplaza el equilibrio en la

reacción, y se concluyó que las variaciones de volumen realizadas no fueron significativas para el proceso.

Capítulo 1

Introducción

De acuerdo con el reporte “Tendencias en las emisiones globales de CO₂”, publicado en 2013 por la *PBL Netherlands Environmental Assessment Agency*¹, en el 2012, las emisiones de CO₂ alcanzaron una cifra récord de 34 500 millones de toneladas. Esto representa un problema creciente ya que el CO₂, junto con otros gases de efecto invernadero, contribuyen significativamente al cambio climático. Para mitigar sus efectos en el ambiente, se buscan nuevos y mejores métodos para su captura. En la actualidad la manera de capturar el CO₂ industrialmente es mediante quimisorción con disoluciones acuosas de aminas^{2,3}, este proceso, aunque es altamente selectivo, requiere mucha energía para la regeneración de las disoluciones. Por ello se buscan alternativas que atrapen al CO₂ por medio de adsorción física. Se han probado tamices moleculares comunes, como las zeolitas o los carbones activados impregnados con diversos cationes metálicos, pero debido a la falta de control sobre el tamaño y la funcionalidad de sus poros, su desempeño no es suficiente para cubrir las necesidades actuales en este campo.⁴ Además de la captura de CO₂, existe la necesidad de separar selectiva y eficientemente gases ligeros como: H₂ de O₂; CO₂ del aire; o mezclas de hidrocarburos generadas en la producción de combustibles.

El estudio de una nueva clase de materiales, los enrejados metal-orgánicos (MOFs, por sus siglas en inglés), ha tenido un desarrollo constante en los últimos 20 años. Su gran área superficial, capacidad de retención de diversas moléculas, la homogeneidad en el tamaño de sus poros y la versatilidad inherente a la funcionalización de los mismos, los vuelven candidatos ideales para enfrentar los retos de adsorción antes mencionados.⁵

Desafortunadamente, como lo enuncia el *Center for Gas Separations Relevant to Clean Energy Technologies* de Estados Unidos, a la fecha, no existe un entendimiento profundo de los factores que gobiernan la formación de estos

materiales. No hay un consenso sobre las condiciones óptimas para su obtención, y ligeras variaciones en el proceso, como condiciones de temperatura, tipo de sal metálica utilizada, tiempo de síntesis y disolvente con que se trabaja, dan como resultado diferencias en la estructura, y propiedades físicas y químicas de los productos, y en los rendimientos y pureza del producto.

La optimización de la síntesis de los MOFs actualmente se realiza a prueba y error utilizando métodos de gran desempeño⁶ que requieren una amplia infraestructura y una costosa serie de experimentos. En ellos se varían de manera sistemática las condiciones para obtenerlos, realizando muchos ensayos con muchos niveles e identificando después cómo estas variaciones modifican el proceso. Si se realizan estudios sobre el equilibrio químico involucrado en su formación, se pueden identificar las variables que realmente afectan la síntesis y modificarlas racionalmente, evitando así realizar experimentos innecesarios y obteniendo las reacciones que describan al sistema.

Existen primeras aproximaciones para determinar las constantes de formación de materiales parecidos a los MOFs. *Soleimannejad et al.*⁷ realizan lo que ellos llaman “análisis de disolución”. Partiendo de valoraciones ácido-base, estudian la complejación y calculan la constante de formación de redes inorgánicas de níquel, hierro y cobalto con diversos ligantes orgánicos. Pero hasta donde se tiene conocimiento, aún no se reportan constantes de formación ningún MOF.

En este trabajo se estudia el equilibrio de formación del 1,3,5-bencenotricarboxilato de cobre(II) (CuBTC), un polímero de coordinación poroso de la familia de los MOFs, al que sus propiedades vuelven un candidato con potenciales aplicaciones en el campo de adsorción y separación de mezclas de gases, resaltando el hidrógeno. Este material ya se produce a escala industrial, pero la forma en que se obtiene no es la más amigable con el ambiente, lo que contrasta con sus aplicaciones enfocadas a la remediación del mismo. Por ello se espera que con los resultados de este trabajo sea posible encontrar las

condiciones de síntesis óptimas en una mezcla de disolventes amigable con el ambiente.

Capítulo 2

Antecedentes

2.1 Enrejados Metal-Orgánicos

Los enrejados metal-orgánicos son materiales cristalinos porosos que se forman ligando unidades orgánicas e inorgánicas mediante interacciones fuertes (enlaces de coordinación), creando una red de coordinación que posee huecos potenciales.⁸ Debido a la versatilidad que estos materiales presentan al modificarse los precursores que se utilizan para su síntesis, y la posibilidad de realizar tratamientos pos-síntesis que modifiquen su funcionalidad, en la última década se ha reportado el descubrimiento y caracterización de más de 20 000 MOFs diferentes.⁹

La porosidad de estos materiales los posiciona como una nueva clase que supera muchas de las tecnologías habituales, el control sobre la morfología y el tamaño de sus poros, debida a las casi infinitas posibilidades de combinación de fragmentos orgánicos e inorgánicos, hacen que superen a materiales tradicionales como las zeolitas o los carbones activados.¹⁰ Las principales aplicaciones para esta clases de materiales se basan en su porosidad, han probado ser muy eficientes para catálisis, almacenamiento y separación de gases. Además poseen propiedades que los vuelven útiles en áreas como el magnetismo, la luminiscencia, la conductividad de protones y la fabricación de celdas de combustible.¹⁰

2.2 1,3,5-bencenotricarboxilato de cobre(II) (CuBTC)

El 1,3,5-bencenotricarboxilato de cobre(II) fue reportado por primera vez como HKUST-1 en 1999 por *Chiu et al.*¹¹ Es un polímero de coordinación poroso perteneciente al subconjunto de los MOFs. Consiste en unidades con forma de propela constituidas por dímeros de cobre(II) coordinados a cuatro carboxilatos provenientes del ligante, el 1,3,5-bencenotricarboxilato (BTC). El CuBTC cuenta

con un área superficial de 692.2 m²/g si se utiliza el modelo de BET y de 917.6 m²/g si se utiliza el de Langmiur, y su estructura es estable hasta 240 °C.

Este material presenta una red de coordinación muy porosa que forma cristales cúbicos centrados en las caras interpenetrados por un sistema de poros cuadrados tridimensionales de 9 Å por 9 Å. El enrejado es eléctricamente neutro, los 12 oxígenos de los carboxilatos provenientes de las dos unidades de BTC, se unen a cuatro sitios de coordinación en cada uno de los tres iones de Cu²⁺ en la unidad fórmula (Figura 2.2.1). Los cationes metálicos completan una geometría pseudooctaédrica coordinándose con una molécula de agua en la posición opuesta al vector Cu–Cu del dímero. Cuando el CuBTC se somete a un tratamiento térmico a 100 °C en aire, se deshidrata presentando un cambio de coloración de azul turquesa a un azul violeta oscuro; la estructura deshidratada es estable en atmósfera de nitrógeno, pero se hidrata rápidamente cuando se expone al aire.¹¹

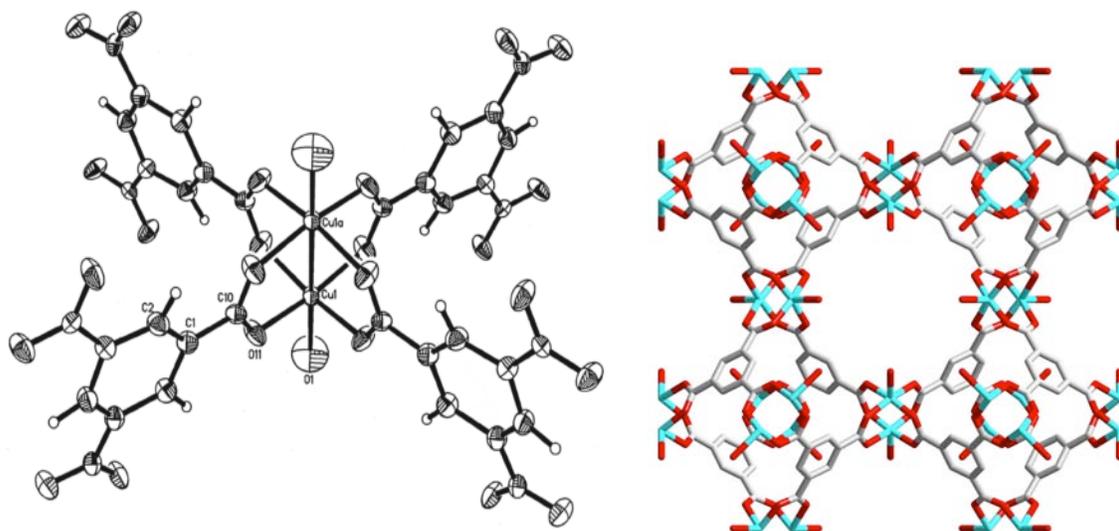


Figura 2.2.1 Estructura ORTEP de la unidad de construcción del CuBTC. Se presenta un dímero de cobre coordinado a cuatro carboxilatos y dos moléculas de agua en las posiciones axiales, formando una propela.¹¹ Se presenta también la estructura cristalina del CuBTC.

2.3 Aplicaciones del CuBTC

Para resolver el problema de la crisis energética actual, se buscan día a día fuentes diferentes a las energías fósiles no renovables. El hidrógeno se posiciona como una alternativa que reemplace el uso de combustibles fósiles en la industria automotriz en el futuro. El almacenamiento eficaz y seguro de este gas representa un reto que se debe vencer para poder así darle un uso práctico. Es por ello que la búsqueda de materiales capaces de capturar H_2 ha tenido gran auge en los últimos años. El CuBTC ha mostrado capacidad para adsorber cantidades significativas de hidrógeno, 1.95% m/m, a 77 K.¹²

Este material ha demostrado también la capacidad de actuar como un catalizador ácido de Lewis cuando se remueven las moléculas de disolvente, y los sitios metálicos de su estructura quedan expuestos.⁹

En separación de mezclas de gases, debido al gran tamaño de sus poros y a los sitios metálicos insaturados, el CuBTC separa selectivamente N_2 de O_2 a temperatura ambiente, esto se asocia a la mayor susceptibilidad magnética del O_2 , lo que vuelve preferente su adsorción.¹⁰

La capacidad de retención de CO_2 que presenta el CuBTC es cuatro veces mayor comparada con la zeolita 13X, que es la de mayor capacidad de adsorción para este gas.³

El *cracking* del vapor de etano, es una de las rutas para la producción de etileno, este proceso requiere la separación de estos gases. El CuBTC ha probado ser útil en la separación de esta mezcla a 295 K, al adsorber de manera preferencial el etileno en presiones bajas 0-200 mbar.¹³ Este material también exhibe una adsorción mayor de propileno en una mezcla propileno-propano, otra separación de gases importante en la industria. Su capacidad para separar isobuteno e isobutano también ha sido evaluada.¹⁰ En resumen, el CuBTC es útil para separar mezclas de hidrocarburos ligeros, esto se asocia a las diferentes interacciones

electrónicas que se presentan entre estas moléculas y las cargas positivas de los sitios insaturados de Cu(II) en el enrejado. Además, el CuBTC presenta una captura selectiva de CO, un gas altamente tóxico, cuando se encuentra en mezclas con H₂ y N₂.¹⁰

Este material también ha probado ser útil para la separación de mezclas de líquidos, por ello se ha utilizado como fase estacionaria en columnas de cromatografía líquida. Al utilizarse sólo ha mostrado gran capacidad de separación de hidrocarburos grandes como el benceno, etilbenceno, estireno, naftaleno, antraceno, fenantreno, pireno y 1,3,5-trifenilbenceno. Cuando se combina con sílica para crear un compuesto, ha mejorado significativamente la capacidad de retención, selectividad y eficiencia de las separaciones.¹⁰

2.4 Síntesis del CuBTC y problemas involucrados en el proceso

Como se revisó en la sección anterior, el CuBTC tiene muchas aplicaciones, y para llevarlas a cabo, es necesario encontrar la forma más rápida, fácil y de menor costo para sintetizar este producto a gran escala. Este MOF se puede obtener a partir de diversas rutas sintéticas, una de las más relevantes es la empleada por BASF para sintetizarlo a nivel industrial. Esta empresa lo denomina Basolite™ C300¹⁴ y es comercializado por Sigma-Aldrich.

El Basolite™ C300 se obtiene mediante una síntesis electroquímica. La reacción se realiza bajo atmósfera de nitrógeno, en un reactor 100 mL que cuenta con una mantilla calefactora, un agitador magnético y un termómetro, al cual se introducen paralelamente dos electrodos de placa cobre metálico (Cu⁰) con un área de 9.9 cm², un espesor de 2 mm y una separación de 1 cm entre ellos. Se agrega una disolución de 50.0 g de etanol, 5.3 g de ácido 1,3,5-bencenotricarboxílico y 1 g de metilsulfato de tributilmetilamonio (MTBS, electrolito soporte). A una temperatura entre 53°C y 58°C, se realiza una electrólisis con una corriente constante de 0.2 A y un potencial entre 18.0 V y 20.0 V. El final de la electrólisis se observa cuando el

potencial aumenta de manera abrupta a valores mayores a 30 V, esto ocurre aproximadamente después de 4 h, tras las que se para la reacción. Se obtiene una suspensión color turquesa que se asienta rápidamente, el precipitado se filtra bajo flujo de nitrógeno y se lava dos veces con 50 mL de cloroformo. El rendimiento reportado para esta síntesis es de 82%.¹⁵

A pesar de que este método es eficiente para la obtención del producto, involucra el uso de cloroformo, un disolvente altamente tóxico y contaminante, requiere una infraestructura un tanto complicada y el precio de la sal orgánica utilizada como electrolito soporte es relativamente elevado. Por estas razones se podría decir que la forma de obtención industrial contrasta con la mayoría de las aplicaciones de este material, que se enfocan en la remediación ambiental y la búsqueda de energías limpias.

El CuBTC se puede sintetizar también por el método solvotermal, utilizando diversas mezclas de disolventes, entre los que destacan agua, etanol y *N,N*-dimetilformamida (DMF). Los rendimientos que se obtienen en este tipo de síntesis oscilan entre el 65% y el 80% dependiendo de las condiciones de reacción y la mezcla utilizada. La DMF es altamente tóxica por lo que eliminarla del proceso de síntesis del CuBTC es deseable. Se ha buscado obtener este producto trabajando con disolventes más amigables con el ambiente y de tratamiento más sencillo, como etanol y agua. Cuando se sintetiza en una mezcla de estos disolventes o en alguno de ellos por separado, se obtiene cuprita (Cu_2O) como subproducto de la reacción, especialmente cuando se trabaja en altas temperaturas ($\approx 180^\circ\text{C}$), que son las que favorecen un mayor rendimiento y la formación de monocristales. Si la cuprita se produce durante la formación del enrejado, permanece en los poros de la estructura, bloqueándolos y disminuyendo como consecuencia el área superficial específica del material.¹²

Se han realizado estudios para optimizar la síntesis de este material, este proceso se hace utilizando métodos de gran desempeño en los que se realizan un gran número de experimentos y se varían factores como la temperatura de reacción, sal

metálica, disolvente o pH de la disolución, los cuales, con apenas variaciones mínimas, pueden alterar profundamente las estructuras obtenidas y por ende las propiedades del material. Este proceso requiere una amplia infraestructura. En el realizado por Biemmi⁶ se varían factores como el tiempo de reacción, la sal metálica, disolventes, pH y mezclas de sales, para evaluar cómo afectan la pureza, morfología y rendimiento de la síntesis. En este estudio se evidencia la formación de cuprita a altas temperaturas, y se plantea que las condiciones óptimas para la obtención del CuBTC puro en agua son 75°C y 320 h de reacción, obteniéndose un rendimiento de 80%; muy similar al reportado para el Basolite™ C300, pero con un tiempo de reacción mucho mayor.

En esta clase de estudios se varían muchos factores, pero no existe un entendimiento profundo del proceso de formación de los productos, ni de los equilibrios involucrados en esta síntesis. Se modifican las condiciones y se obtienen resultados a partir de los cuales se realizan nuevos experimentos, pero si se entendieran las reacciones principales y secundarias que producen tanto el producto como la impureza, sería más sencillo identificar qué variables modificar para obtener los resultados deseados de rendimiento y pureza.

Se han realizado ya algunos trabajos que buscan entender el equilibrio de formación de los MOFs. Hausdorf¹⁶ estudia las reacciones que afectan el pH del medio, que a su vez afecta la formación de los productos al depender de él la desprotonación del ligante. Además, en su trabajo se determinan las constantes de disociación de la reacción por métodos electroquímicos en disoluciones no acuosas.

Soleimannejad *et al.*⁷ realizaron estudios a las disoluciones en las que sintetizan materiales similares a los MOFs, redes inorgánicas de níquel, hierro y cobalto con diversos ligantes orgánicos. A partir de los resultados de valoraciones potenciométricas de los ligantes, estudiaron la complejación y calculan las constantes de formación de los productos.

Se han sintetizado más de 20,000 MOFs y el número de publicaciones sobre estos materiales ha crecido exponencialmente en los últimos 20 años⁹, a pesar de esto existen muy pocos trabajos enfocados al entendimiento profundo de su formación. Por ello, el estudio del equilibrio de formación de un material tan prometedor como el CuBTC, cobra especial importancia y debe abordarse para optimizar el proceso de su obtención en una mezcla de disolventes amigable con el ambiente.

Capítulo 3

Objetivos e Hipótesis

3.1 Objetivos

- Calcular las constantes aparentes de formación del 1,3,5-bencenotricarboxilato de cobre(II) (CuBTC) y la cuprita (Cu_2O) en etanol/agua para encontrar las condiciones óptimas de síntesis del producto en esta mezcla de disolventes.
- Determinar el efecto que tienen sobre las constantes de formación la temperatura y el volumen de síntesis.

3.2 Hipótesis

- Las constantes de formación presentarán una dependencia tipo Arrhenius con la temperatura.
- Será posible calcular las constantes de formación del CuBTC y de la cuprita al hacer uso de técnicas electroquímicas no convencionales en disolventes no acuosos.

Capítulo 4

Sección experimental

4.1 Síntesis del CuBTC

El producto de interés, el 1,3,5-bencenotricarboxilato de cobre(II), que de ahora en adelante se denominará CuBTC, se obtuvo mediante síntesis solvotermal utilizando una mezcla de disolventes etanol/agua 1:1. En un trabajo previo del grupo de investigación, se concluyó que la relación molar metal-ligante que minimiza la cantidad de cuprita en etanol/agua es 3:2¹⁷, esa variable se mantuvo fija, pero se variaron otras para realizar los estudios de interés para este trabajo. A continuación se explica el proceso de síntesis y caracterización de los productos de reacción.

4.1.1 Reactivos para la síntesis del CuBTC

Para la síntesis del CuBTC se utilizaron: ácido 1,3,5-bencenotricarboxílico ($C_6H_3(COOH)_3$) (abreviado H₃BTC en este trabajo) (Sigma-Aldrich, pureza 95%) y nitrato de cobre(II) trihidratado ($Cu(NO_3)_2 \cdot 3H_2O$) (STREM chemicals, pureza 99.999%). Como disolventes en la síntesis se utilizaron etanol desnaturalizado (C_2H_5OH) (abreviado EtOH en este trabajo) y agua destilada (H_2O).

4.1.2 Síntesis solvotermal del CuBTC

De acuerdo con los resultados del trabajo previo del grupo de investigación se decidió fijar la relación metal-ligante en 3:2 y variar el volumen de los reactores y la temperatura de la síntesis (Tabla 4.1.1).

Tabla 4.1.1 Variables en la síntesis del CuBTC.

Variables	Niveles				
Temperatura	85 °C	95 °C	105 °C	120 °C	130 °C
Volumen	20 mL			14.65 mL	
Relación metal-ligante	3:2 (1.5 mmol y 1 mmol)				

En la tabla 4.1.1 se describe un diseño factorial asimétrico¹⁸ con dos variables continuas: temperatura con cinco niveles, y volumen con dos. De cada punto se realizaron tres réplicas.

Para llevar a cabo la síntesis del CuBTC se pesaron en una balanza (Mettler Toledo, modelo MS105DU) cantidades equivalentes a 1.5 mmol de nitrato de cobre(II) trihidratado (362.4 mg) y 1.0 mmol de ácido 1,3,5-bencenotricarboxílico (210.14 mg). El ácido se disolvió en 5 g de etanol, mientras que el nitrato de cobre(II) se disolvió en 5 g de agua destilada. Una vez disueltos los reactivos, se mezclaron las disoluciones y se dejaron en agitación constante por 30 min a temperatura ambiente. La mezcla se transfirió a un vial de vidrio de 20 mL (Thermoscientific, C4020-20). El vial se colocó en un equipo de calentamiento fabricado bajo pedido por JMIndustrial S.A. de C.V. que cuenta con un controlador de temperatura (NOVUS, N1040) que va desde temperatura ambiente hasta 300°C, y con un temporizador (NOVUS, TM-619). La reacción se dejó en calentamiento por 18 h, realizándose las variaciones de temperatura y volumen indicadas en la tabla 4.1.1.

Para modificar el volumen de la síntesis, se introdujeron en los viales de reacción tres capilares de vidrio cortados y sellados, con un volumen promedio de 1.79 ± 0.02 mL cada uno, obteniéndose un volumen final de síntesis de 14.65 ± 0.04 mL. Para fines prácticos de escritura, se llamará a las síntesis realizadas en este volumen, síntesis en 15 mL.

Al terminar la síntesis, se realizó el lavado de los productos. Cuando la mezcla de reacción llegó a temperatura ambiente, se centrifugó a 1500 rpm por 3 min para sedimentar el producto. Después se decantó y se le agregaron 5 mL de una mezcla etanol/agua 1:1 agitando vigorosamente para eliminar cualquier resto de precursores pudiera existir. El proceso de lavado se repitió tres veces. El producto final, un polvo cristalino color azul turquesa, se dejó secar en un horno a 120°C por 24 h. En la Figura 4.1.1 se muestra un resumen gráfico del proceso de síntesis del CuBTC.

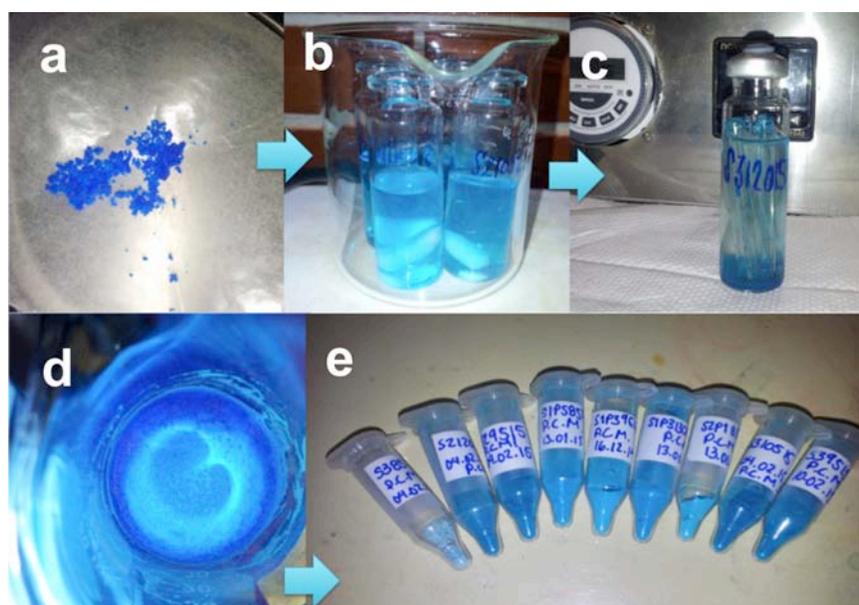


Figura 4.1.1 Proceso de síntesis del CuBTC. (a) Pesado de los reactivos, (b) agitación a temperatura ambiente por 30 min, (c) tratamiento térmico, (d) muestra después del lavado y secado, (e) producto final.

4.2 Caracterización del producto

Para identificar los grupos funcionales presentes en el producto y comprobar la coordinación del centro metálico al ligante, se realizaron análisis de espectroscopia en el infrarrojo. Para obtener los espectros, se utilizó un espectrómetro marca Thermoscientific, modelo Nicolet iS5, en modo de ATR con un accesorio iD5 con ventana de diamante. Las muestras se homogeneizaron en un mortero de ágata y posteriormente se colocaron sobre la ventana del accesorio,

aplicando presión con el tornillo micrométrico. Los espectros se obtuvieron en un intervalo de 4000 cm^{-1} a 500 cm^{-1} , midiéndose un blanco antes de registrar cada muestra, con 32 corridas por espectro y una resolución de 4.

Para la identificación de fases y determinación de la pureza de los productos, se obtuvieron los patrones de difracción de rayos X en polvos de las muestras en un difractómetro Rigaku modelo ULTIMA IV con lámpara de cobre, línea K_{α} ($\lambda=1.54183 \text{ \AA}$), con un detector de centelleo. Previo a los análisis de rayos X, las muestras se molieron en un mortero de ágata. Los parámetros para las mediciones fueron: velocidad de barrido de $1^{\circ}/\text{min}$ con un paso de 0.02° , de 5° a 65° en $\theta/2\theta$.

Para estudiar la estabilidad térmica, el número de moléculas de agua de hidratación y coordinadas, la pureza y rendimiento de los productos, se realizaron análisis termogravimétricos en un equipo TGA Q5000IR de TA Instruments. Los termogramas se obtuvieron pesando aproximadamente 10 mg de muestra en una charola de platino que se colocó en el equipo y programando un HiResDynamic (análisis de alta resolución dinámico) con resolución 5. La rapidez máxima de calentamiento fue de $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$ desde temperatura ambiente hasta 400°C , con un flujo de $10\text{mL}/\text{min}$ de aire.

4.3 Caracterización del medio

Al término de la síntesis y previo al lavado de cada muestra, se tomaron 4 mL de las aguas madres para realizar los análisis del medio: determinación del pH y de la concentración del cobre(II) después de la síntesis.

4.3.1 Determinación del pH en las aguas madres

Reactivos y materiales

Para la determinación del pH en el medio, los materiales requeridos fueron: alambre de plata (Ag) (Sigma-Aldrich, 0.5 mm de diámetro, pureza 99.9%) y electrodo de barra de tungsteno (W) de 0.25 cm x 8.72 cm (marca Infra modelo 5095).

Los reactivos utilizados fueron: hidróxido de sodio (NaOH) (J.T. Baker), cloruro de amonio (NH_4Cl) (J.T. Baker, grado reactivo), ácido perclórico concentrado (HClO_4) (70%, Sigma-Aldrich, grado reactivo), carbonato de calcio ($\text{Ca}(\text{CO}_3)_2$) (J.T Baker, grado analítico), etanol desnaturalizado y agua destilada.

Metodología para la determinación del pH en las aguas madres

Para determinar el pH en la mezcla etanol/agua 1:1, fue necesario crear una escala de pH en este medio. Para crearla, se midieron los potenciales eléctricos de una disolución 0.1 M de HClO_4 y de una disolución amortiguadora 0.2 M amonio/amoniaco; con pHs iguales a 1 y 8.57 en etanol/agua,¹⁹ respectivamente. Los potenciales eléctricos medidos se asociaron con los valores de pH en disolución para construir una curva de calibración en la mezcla etanol/agua. *Kriksunov et al.*²⁰ comprueban la linealidad que presenta el electrodo de tungsteno en un intervalo de pH 2 a 9. También evalúan su estabilidad con la temperatura y supera al electrodo de vidrio convencional, además, su tiempo de vida útil no disminuye si se utiliza con disolventes orgánicos.

Posteriormente, se midió el potencial eléctrico de estas disoluciones (multímetro marca Steren, modelo MUL600, error 0.1 mV) hasta que permaneció estable. El valor registrado se asoció con el valor de pH de cada disolución (1 para la disolución de ácido perclórico y 8.7 para la disolución amortiguadora

amonio/amoniaco) y se construyó una curva de potencial en función del pH (Figura 4.3.1).

Para realizar estas mediciones se utilizó un electrodo de cuasi referencia de plata metálica, que se construyó formando una espiral de 2 mm de diámetro por 8 cm de largo con el alambre de Ag^0 .

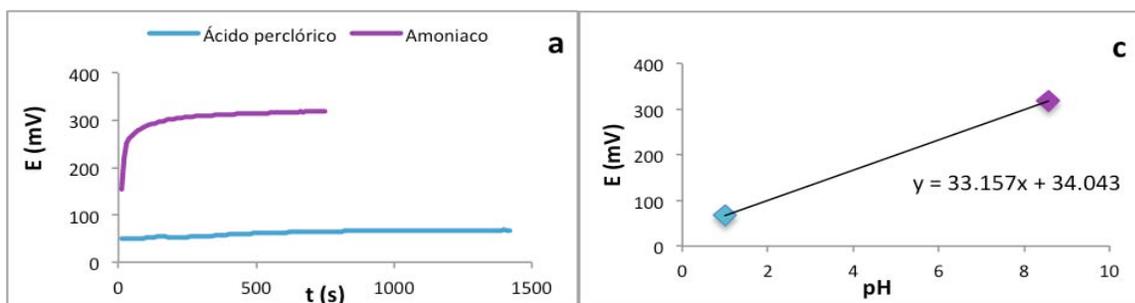


Figura 4.3.1 Potenciales eléctricos de las disoluciones medidos con electrodos de plata (a) y (c) curva de calibración de pH para el electrodo de plata.

Una vez construidas las curvas, se midieron los potenciales eléctricos de los 4 mL de aguas madres de cada reacción (con el set de electrodos correspondiente), y utilizando la curva de calibración respectiva, se obtuvo el valor de pH final.

4.3.2 Cuantificación de cobre en el medio

Reactivos y materiales

Para la determinación de la concentración final de cobre(II) en las aguas madres se requirió de un electrodo de trabajo de disco de carbono vítreo (CH Instruments, modelo CHI104), un electrodo auxiliar de platino (CH Instruments, modelo CHI102), alambre de plata (Ag) (Sigma-Aldrich, pureza 99.9%), nitrato de potasio (KNO_3) (Meyer, pureza 99.0%), ácido clorhídrico concentrado (HCl) (37%, Sigma-Aldrich, grado reactivo), nitrato de cobre(II) trihidratado ($\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$) (STREM chemicals, pureza 99.999%) y ácido nítrico concentrado (HNO_3) (70%, Sigma-Aldrich, grado reactivo).

Metodología de determinación de la concentración de cobre(II) en las aguas madres

Para determinar la cantidad de cobre(II) total tras la reacción, se tomaron 50 μL de las aguas madres y se digestaron. Los 50 μL de muestra se colocaron en viales de 2 mL, se agregaron 60 μL de ácido perclórico concentrado, 40 μL de ácido clorhídrico concentrado y agua destilada hasta lograr un volumen final de aproximadamente 1 mL. Los viales se introdujeron en autoclaves de teflón con recubrimiento de acero inoxidable (10 viales por cada autoclave), y se colocaron en un horno a 100 °C por 40 minutos. Se sacaron las muestras del horno y se dejaron enfriar. Posteriormente, con un matraz aforado de 2 mL, cada una se llevó al aforo con una disolución de nitrato de potasio 0.1 M.

Para realizar la curva de calibración, se tomaron alícuotas de una disolución estándar de cobre(II) de 1000 ppm según la Tabla 4.3.1 y se les realizó el mismo tratamiento de digestión que a la muestras.

Tabla 4.3.1 Preparación de la curva de calibración para la determinación del cobre en disolución. En las columnas "Cstd" se muestra la concentración de los estándares preparados para realizar la curva en ppm y μM , respectivamente.

$V_{\text{disolución estándar Cu}^{2+}}$ [μL]	C_{std} [ppm]	C_{std} [μM]
30	15	236
50	25	393
70	35	550
90	45	707
200	100	1571

La curva de calibración y las mediciones de la muestra se realizaron en un multipotenciostato modelo CHI1030C de CH Instruments, utilizando un electrodo de plata/cloruro de plata fabricado en el laboratorio como referencia, un electrodo de trabajo de carbono vítreo y un electrodo auxiliar de platino. La técnica utilizada fue voltamperometría lineal de redisolución anódica, con un potencial de depósito

e inicial de -1 V, un tiempo de depósito de 90 s, un tiempo de reposo de 10 s, un potencial final de 0.5 V, una velocidad de barrido de 0.1 V/s y con incrementos de 1 mV.²¹ El programa de perturbación se muestra en la Figura 4.3.2.

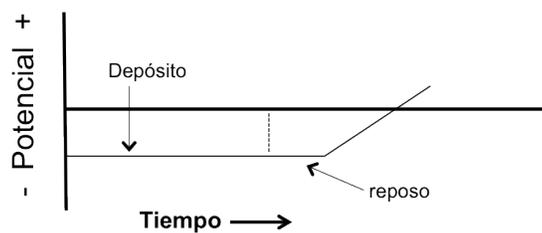


Figura 4.3.2 Programa de perturbación de la voltamperometría lineal de redisolución anódica.

Capítulo 5

Resultados y discusión

En este capítulo se muestran y analizan los resultados de las caracterizaciones del producto y del medio, además del tratamiento que se llevó a cabo para calcular la pureza del CuBTC y el rendimiento de la síntesis.

Se presenta también la forma en que se calcularon las constantes de formación del producto y de la impureza a partir de los datos obtenidos de las caracterizaciones estructurales, la determinación del pH y la concentración de cobre(II) al equilibrio.

5.1 Experimentos previos y planteamiento del modelo de trabajo

Se replicó la síntesis descrita en la tesis de *Toriz Arenas*.¹⁷ Las condiciones fueron: relación molar metal ligante 3:2 y tratamiento térmico a 130 °C por 18 h en 10 g de una mezcla etanol/agua 1:1. Se corroboró la formación del CuBTC y la presencia de cuprita por difracción de rayos X en polvos (Figura 5.1.1). Como ya se ha mencionado, la presencia de esta impureza afecta la capacidad de adsorción del producto, por ello en este trabajo se buscan las condiciones de síntesis en las que la cantidad de impureza sea la mínima.

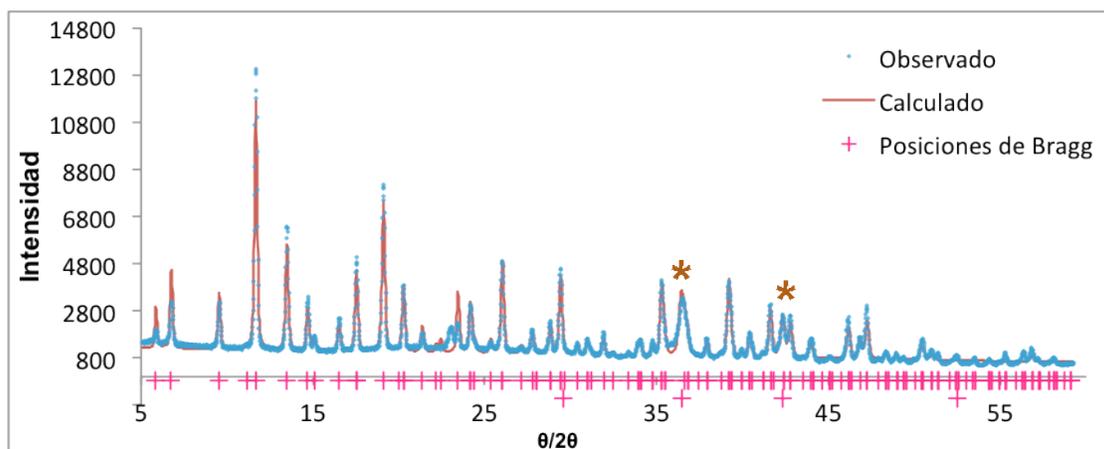


Figura 5.1.1 Patrón de difracción de rayos X de una muestra sintetizada en los experimentos previos. Se le realizó un ajuste de perfil por el método de Le Bail y se encontró que la cantidad de cuprita presente era 8%. Las reflexiones más significativas asociadas a la fase de la impureza están señaladas con un asterisco (*).

Para encontrar las condiciones de síntesis óptimas, se propuso calcular las constantes de formación tanto del producto como de la impureza en el medio. En este trabajo se buscó minimizar la cantidad de experimentos al calcular el número mínimo de variables que describen al sistema, éstas variables son los grados de libertad termodinámicos.

Con la regla de las fases de Gibbs (Ecuación 5.1.1) se calculó el número de grados de libertad del sistema. Con la información de los experimentos previos, se determinó que el número de fases es cuatro: CuBTC, cuprita, disolvente y vapor.

$$F = C - P + 2 \quad \text{Ecuación 5.1.1}$$

Para determinar el número de componentes independientes del sistema primero se identificó el número de especies químicas en el equilibrio (s). A este se le restaron las restricciones del sistema (r) (Ecuación 5.1.2).²²

$$C = s - r \quad \text{Ecuación 5.1.2}$$

Los reactivos de la síntesis, además de estar presentes en las reacciones de formación del producto y la impureza, están involucrados en reacciones simultáneas que dependen de la acidez del medio Tabla 5.1.1.

Tabla 5.1.1 Reacciones simultáneas de los reactivos de la síntesis.

Reacciones	K=f(C)
$Cu^{2+} + OH^{-} \leftrightarrow Cu(OH)^{+}$	$\beta_1 = \frac{[Cu(OH)^{+}]}{[Cu^{2+}][OH^{-}]}$
$Cu^{2+} + 2OH^{-} \leftrightarrow Cu(OH)_2$	$\beta_2 = \frac{[Cu(OH)_2]}{[Cu^{2+}][OH^{-}]^2}$
$Cu^{2+} + 3OH^{-} \leftrightarrow Cu(OH)_3^{-}$	$\beta_3 = \frac{[Cu(OH)_3^{-}]}{[Cu^{2+}][OH^{-}]^3}$
$Cu^{2+} + 4OH^{-} \leftrightarrow Cu(OH)_4^{2-}$	$\beta_4 = \frac{[Cu(OH)_4^{2-}]}{[Cu^{2+}][OH^{-}]^4}$
$H_3BTC \leftrightarrow H^{+} + H_2BTC^{-}$	$K_{a1} = \frac{[H_2BTC^{-}][H^{+}]}{[H_3BTC]}$
$H_2BTC^{-} \leftrightarrow H^{+} + HBTC^{2-}$	$K_{a2} = \frac{[HBTC^{2-}][H^{+}]}{[H_2BTC^{-}]}$
$HBTC^{2-} \leftrightarrow H^{+} + BTC^{3-}$	$K_{a3} = \frac{[BTC^{3-}][H^{+}]}{[HBTC^{2-}]}$

Las especies químicas en el equilibrio son: Cu^{2+} , Cu_2O , $CuBTC$, H^{+} , OH^{-} , H_3BTC , H_2BTC^{-} , $HBTC^{2-}$, BTC^{3-} , $CuOH^{+}$, $Cu(OH)_2$, $Cu(OH)_3^{-}$, $Cu(OH)_4^{-}$, $EtOH$, H_2O y Ald , que suman un total de 16. Las restricciones presentes en el sistema son: los balances de masa de los elementos (Cu, C, O, H) y el balance de carga de la disolución.

Debido a las condiciones de síntesis, se consideró que concentración de OH^{-} no es significativa, porque los precursores imponen un pH ácido que se mantiene durante toda la reacción con la desprotonación del ligante. Además, en pHs menores que cinco no se forman hidroxocomplejos de cobre(II).²³ Por ello, estas especies no se incluyen en el cálculo de componentes independientes del sistema. El número de especies químicas al equilibrio consideradas es 11, al este se le restan cuatro balances de masa y un balance de carga, por lo que el resultado de la Ecuación 5.1.2 es seis.

Utilizando el número de fases y el número de componentes independientes del sistema, se calculó el número de grados de libertad con la regla de las fases de Gibbs (Ecuación 5.1.3). Éste resultó ser cuatro.

$$F = 6 - 4 + 2 = 4$$

Ecuación 5.1.3

Debido a que la síntesis se llevó a cabo por el método solvotermal, en el cual se controlan la temperatura y el volumen de la reacción, se eligió el modelo de energía libre de Helmholtz²⁴ (Ecuación 5.1.4) para calcular las constantes de equilibrio, porque la temperatura y volumen son sus variables naturales.

$$dA = -SdT - PdV + \mu dN$$

Ecuación 5.1.4

Se planteó un diseño factorial (Tabla 5.1.2) para estudiar las diferentes condiciones de equilibrio que describen la superficie termodinámica con que se trabajó. En el diseño factorial se decidió trabajar con cinco niveles de temperatura para tener información suficiente al estudiar la relación de la constante de formación con ésta. Tres de ellos se eligieron basándose en los trabajos de Toriz-Arenas y Biemmi *et al*^{6,17}, y los restantes se calcularon de tal forma que la distancia entre los niveles fuera equi-logarítmica.

Para el volumen del sistema se eligieron dos niveles, así, considerando las tres repeticiones que se hicieron de cada punto, el número total de experimentos fue 30.

Tabla 5.1.2 Variables en la síntesis de CuBTC

Variables	Valores				
Temperatura	85 °C	95 °C	105 °C	120 °C	130 °C
Volumen	20 mL		14.65 mL		
Relación metal-ligante	3:2 (1.5 mmol y 1 mmol)				

5.2 Identificación y cuantificación de fases

5.2.1 Espectroscopia en el infrarrojo

Al realizarse los análisis en el infrarrojo, primero se corrió un espectro del ácido que da producto al ligante, y posteriormente los análisis de las muestras para así tener un espectro de referencia con el cual poder comparar la presencia de los grupos funcionales en el producto.

En el espectro de la especie ácida del ligante (Figura 5.2.1 H₃BTC) se pueden observar las señales características de un ácido carboxílico, una banda ancha de 3500 a 2500 cm⁻¹, en este caso de 3300 a 2480 cm⁻¹, asociada al estiramiento O-H. También se observa la banda característica del carbonilo en 1725 cm⁻¹, debida al estiramiento del doble enlace C=O. Además, las múltiples bandas entre 1600 y 1400 cm⁻¹ indican la presencia de anillos aromáticos, las dos señales, en 685 y 735 cm⁻¹, respectivamente, indican que estos anillo presentan una trisustitución 1,3,5. Todas estas señales coinciden con los grupos funcionales del ácido 1,3,5-benzenotricarboxílico.

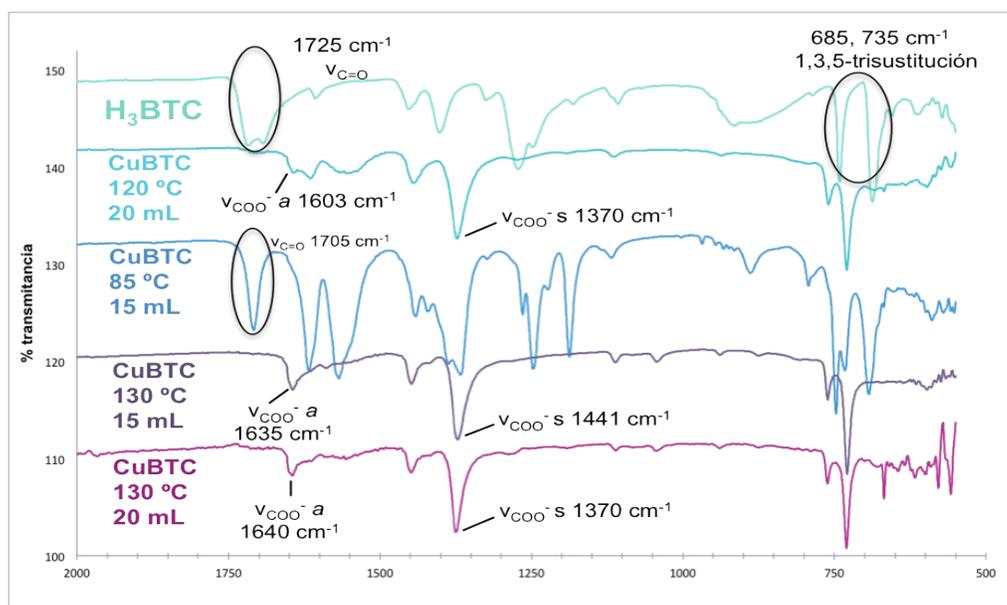


Figura 5.2.1 Espectros en el infrarrojo ATR del ligante y cuatro muestras representativas de la síntesis.

Cuando se comparan los espectros del ácido 1,3,5-bencenotricarboxílico (H_3BTC) con los de las muestras, se observa que la banda de estiramiento $C=O$ del carbonilo del ácido, ubicada en 1725 cm^{-1} desaparece para dar lugar a dos bandas: las de tensión simétrica y asimétrica del COO^- que se asocian al grupo funcional carboxilato. Estos resultados comprueban la desprotonación del ácido para formar el ligante, y la coordinación de éste con el cobre(II)²⁵. En el caso de las muestras preparadas a $120\text{ }^\circ\text{C}$ en 20 mL y a $130\text{ }^\circ\text{C}$ en 15 mL , dichas bandas se observan en 1603 cm^{-1} y 1370 cm^{-1} , para la tensión asimétrica y simétrica respectivamente, y en 1635 cm^{-1} y 1441 cm^{-1} en el segundo caso (Figura 5.2.1).

En la figura anterior, también se presenta una muestra de especial interés para este análisis, la S38515, sintetizada a $85\text{ }^\circ\text{C}$ en 15 mL . En este ensayo, la masa de producto obtenida fue muy pequeña y la coloración muy pálida comparada con las otras, lo que indicaría que el producto prácticamente no se había formado. Esto se pudo comprobar con el espectro de ATR-IR. Al presentarse la desprotonación del ligante y su consecuente coordinación con el centro metálico, la banda asociada a la vibración O-H debería dejar de observarse, pero en el espectro de esta muestra, la banda está presente, lo que indica la presencia del ligante sin coordinar. Se puede observar también que la banda de estiramiento $C=O$ del carbonilo del ácido, permanece en el espectro de la muestra. El espectro se puede comparar, por ejemplo, con el de la muestra S3P413020, también presentado en la Figura 5.2.1, en el que en la región de 3500 a 2500 cm^{-1} no se observa señal alguna. En este ensayo se obtuvo una masa de producto aceptable y una coloración azul turquesa muy intensa, característica del $CuBTC$.

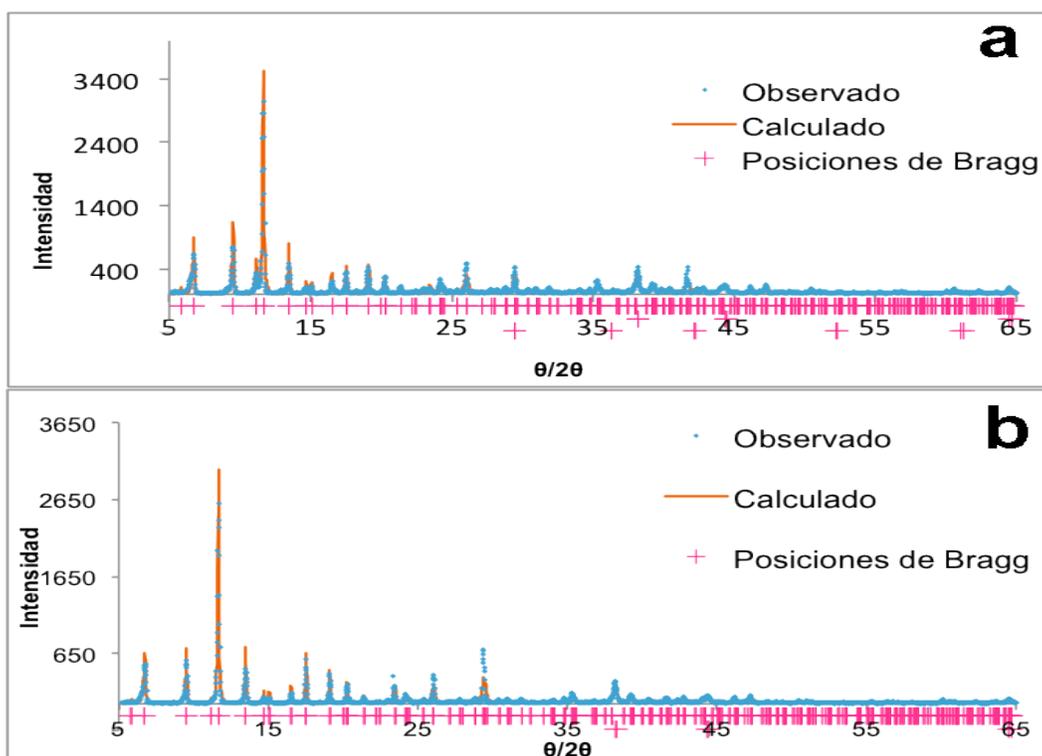
5.2.2 Difracción de rayos X en polvos

Como los resultados de los espectros en el IR sólo indican la presencia del ligante y su coordinación con el centro metálico, para identificar y cuantificar las fases presentes en el producto, se realizaron análisis de difracción de rayos X en polvos. A los patrones se les hizo un ajuste de perfil mediante el método de Le Bail²⁶ que indica que las fases presentes son las esperadas: $CuBTC$ y Cu_2O (Tabla 5.2.1).

Tabla 5.2.1 Datos cristalográficos del CuBTC y la cuprita. Se presentan los reportados por Chui *et al.* para el producto, y en la COD (crystallographic open database) para cuprita. Se presentan también los resultantes del refinamiento de Le Bail para dos muestras (S313015 y S3P310520).

Fórmula empírica	Reportados		S313015	S3P310520	
	Cu ₃ BTC ₂	Cu ₂ O	Cu ₃ BTC ₂	Cu ₃ BTC ₂	Cu ₂ O
Grupo espacial	Fm-3m	Pn-3m	Fm-3m	Fm-3m	Pn-3m
a (Å)	26.343(5)	4.2520	26.3448	26.2720	4.287(1)
Volumen (Å ³)	18,280(7)	76.8740	18,284.6	18,133.4	78.7880

El ajuste permitió también realizar un análisis de fases cuantitativo:



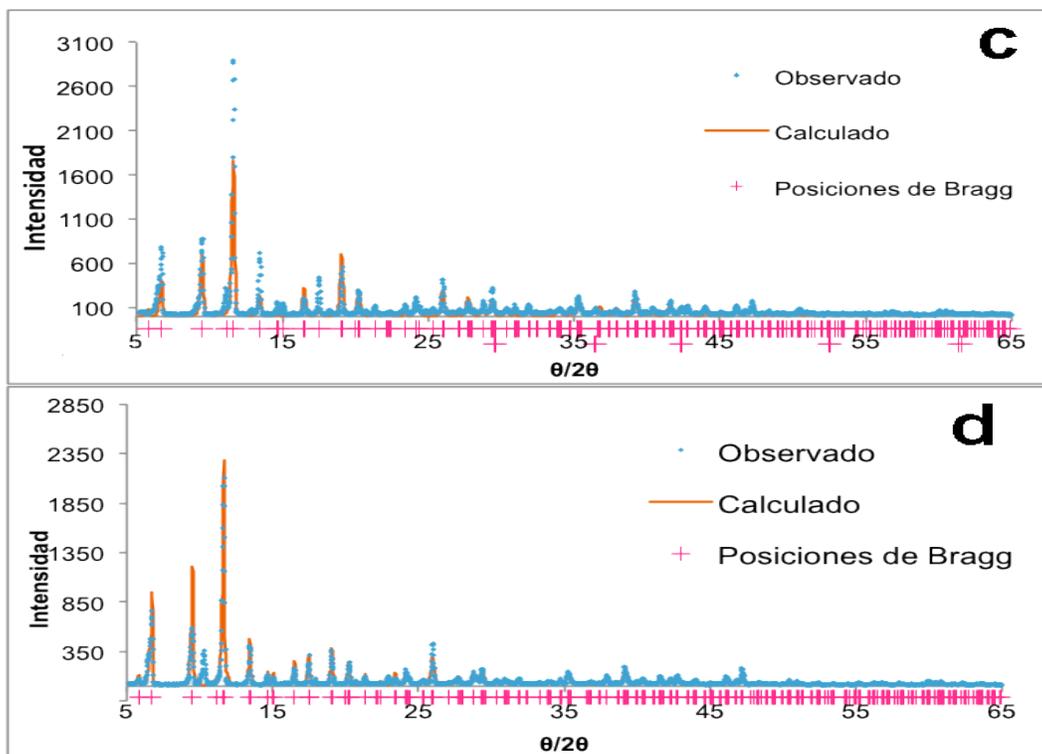


Figura 5.2.2. Ajustes de perfil por el método de Le Bail para cuatro muestras. Se presentan las de menor y mayor pureza para la síntesis de 20 mL (a, b) y 15 mL (c, d), respectivamente. Las líneas azules representan el patrón experimental de la muestra, las anaranjadas el patrón calculado para las mismas, y las cruces en color rosa indican las posiciones de Bragg del CuBTC (superiores) y Cu₂O (inferiores).

En los gráficos de la Figura 5.2.2 se pueden observar los ajustes de perfil de cuatro muestras representativas de todas las síntesis. Las líneas anaranjadas representan el patrón simulado en el software FullProof basado en los parámetros de celda y grupos espaciales, tanto de la cuprita como del CuBTC. A partir del refinamiento por el método de Le Bail y con correcciones que se realizaron con parámetros de masa y ocupación (ATZ), es posible hacer un análisis cuantitativo de las muestras. Para la síntesis de 20 mL la muestra S3P310520, sintetizada a 105 °C, fue la que presentó mayor cantidad de cuprita (1.59 %). Las reflexiones que presenta en 36.2° y 42.1° en $\theta/2\theta$, correspondientes a los planos (111), (200) y (211), respectivamente, indican la presencia de la impureza. En cambio, si observa el patrón para la muestra S313015, sintetizada a 130 °C y 15 mL, se puede notar que no existe ninguna reflexión asociada a la cuprita, de hecho la pureza calculada para esta muestra fue del 100%.

Los resultados del análisis cuantitativo realizado a las 30 muestras, se presentan en la Figura 5.2.3 donde el porcentaje de pureza, indica la cantidad de CuBTC en cada una.

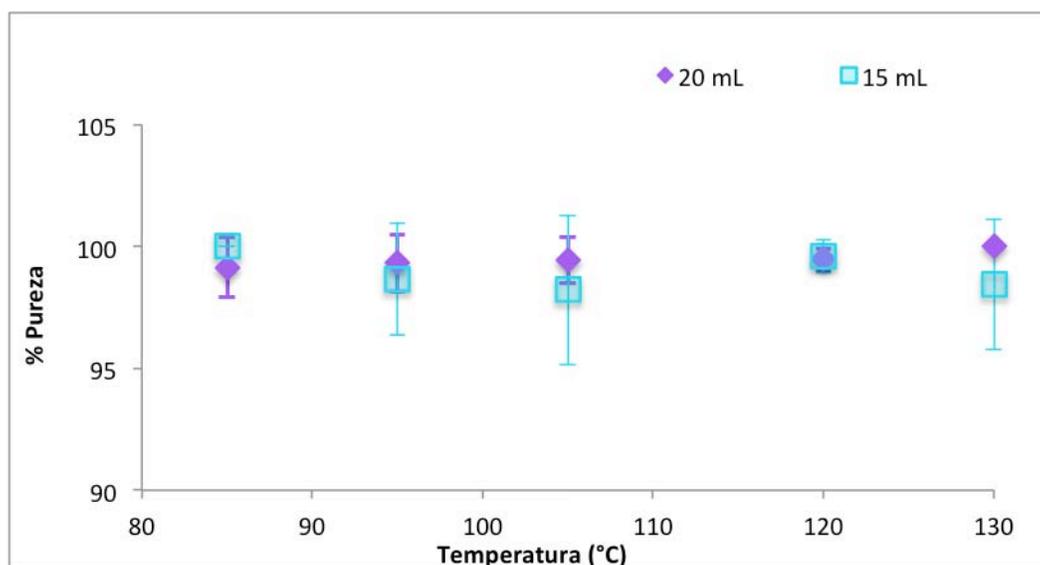


Figura 5.2.3 Pureza calculada a partir de los ajustes de perfil de Le Bail para las 30 muestras. Se presentan los promedios e incertidumbres de los diversos niveles de temperatura y volumen de la síntesis.

En la Figura 5.2.3 se puede observar que para todos los ensayos la pureza es mayor que 95%, y que de acuerdo a los análisis de rayos X, la temperatura y el volumen de síntesis no tienen un efecto significativo sobre la pureza del producto.

A pesar de que la difracción de rayos X es una buena herramienta para el análisis de sólidos cristalinos, no considera que en los poros de la estructura pueden existir moléculas de agua o disolvente, ya que el CuBTC los adsorbe a temperatura ambiente. Por ello se decidió corroborar la pureza de las muestras haciéndoles análisis termogravimétricos.

5.2.3 Análisis termogravimétrico

Los análisis termogravimétricos permiten determinar la composición de los materiales a partir de las pérdidas de masa que se registran al aumentar la

temperatura. En este caso fue posible relacionar las pérdidas observadas en los termogramas con dos eventos térmicos típicos de los MOFs. El primero, que inicia a temperatura ambiente y termina en 250 °C es la deshidratación del producto (Figura 5.2.4). El segundo, observado después de la deshidratación y hasta 350°C, es la descomposición del ligante y en consecuencia, de la estructura del MOF. El residuo contiene la cuprita presente como impureza del producto y tenorita (CuO), que se genera por la descomposición del CuBTC.

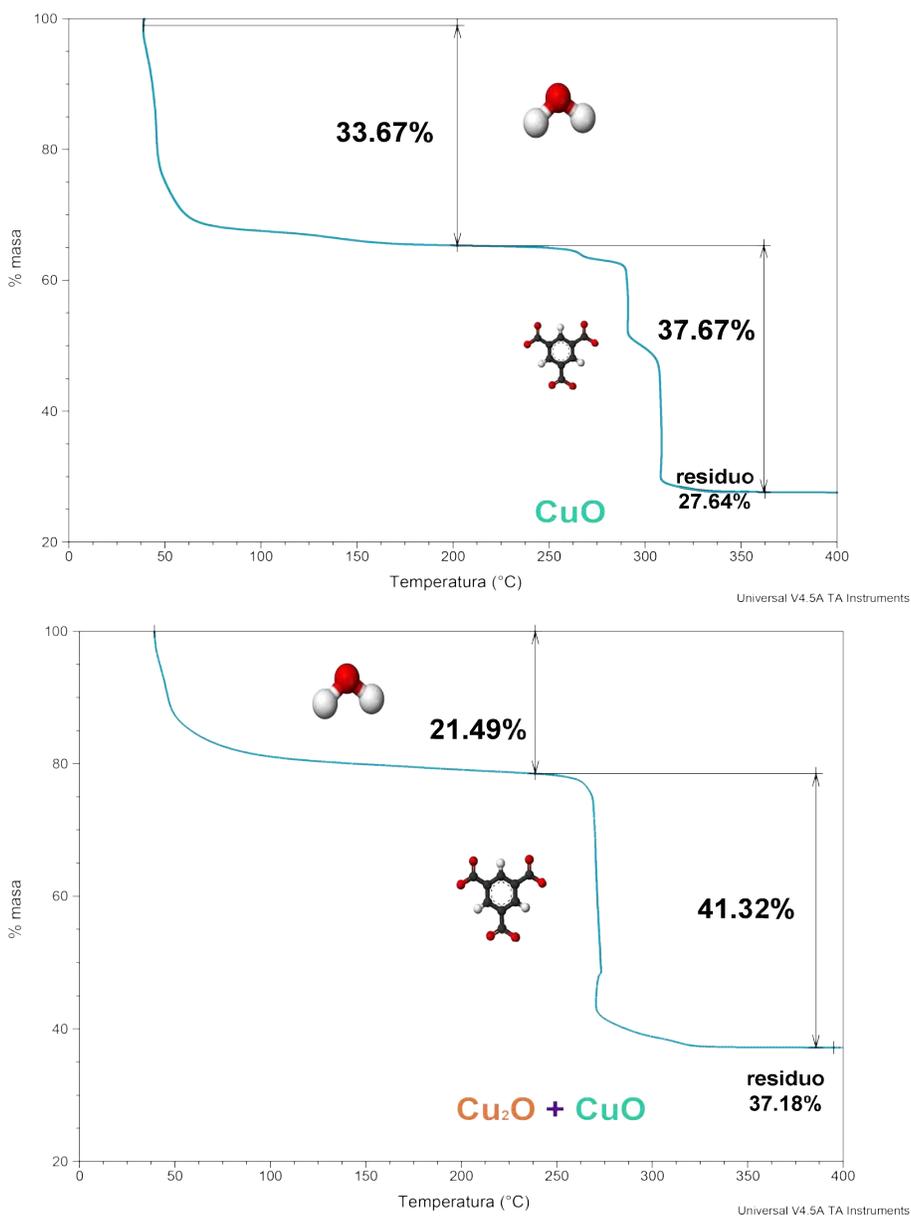


Figura 5.2.4 Termogramas de las muestras S312015 y S3P712020. Se observa que el porcentaje de residuo es distinto, mas no se pueden diferenciar la cuprita de la tenorita.

Se compararon dos muestras: S312015 (obtenida a 120 °C en 15 mL) y S3P712020 (obtenida a 120 °C en 20 mL), de acuerdo con los análisis de rayos X, la primera no presenta cuprita y la segunda sí (Figura 5.2.4). Como se puede observar los porcentajes de residuo son diferentes, la que contiene cuprita presenta un residuo de 37.18% mientras que el residuo de la S312015 es de 27.64%. En el intervalo de temperatura en que se corrieron los termogramas, no existe un evento térmico que permita diferenciar el porcentaje de residuo proveniente del CuBTC del correspondiente a la impureza.

Cómo no existía certeza sobre qué fase de óxido de cobre estaba presente en el residuo y de esa manera no se podía plantear un modelo de descomposición correcto, una muestra de CuBTC con 15% de cuprita, se sometió a un tratamiento térmico a 400 °C por tres horas. Así se emuló el que se llevó a cabo en el TGA. Al terminar, se analizó el residuo por DRXP y se encontraron las dos fases de óxido de cobre: cuprita y tenorita (Figura 5.2.5).

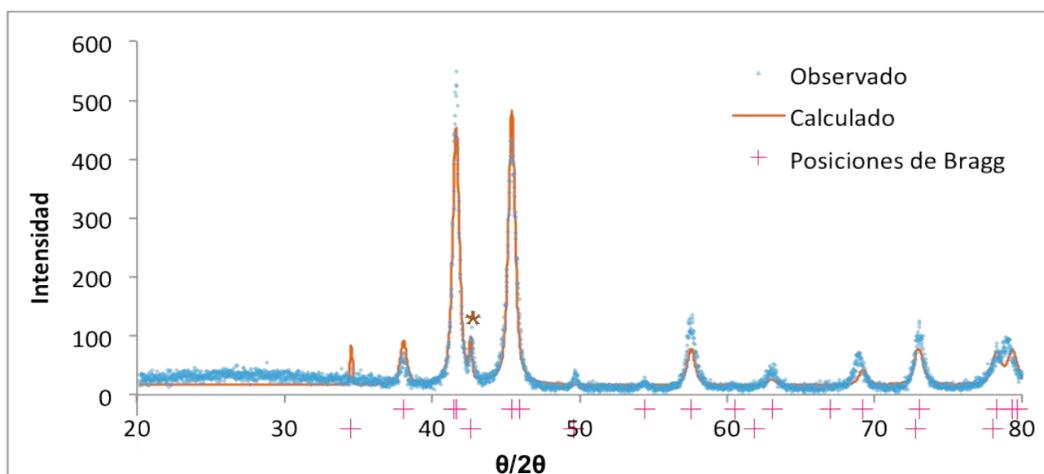


Figura 5.2.5 Patrón de difracción de rayos X de la muestra sometida a tratamiento térmico a 400°C. Al realizarse el refinamiento se encontraron dos fases: tenorita y cuprita. La reflexión más significativa asociada a la cuprita está marcada con un asterisco (*).

Con esta información se propuso un modelo de descomposición del producto:



Figura 5.2.6 Modelo de descomposición térmica del CuBTC.

A partir de este modelo, se calculó la composición de fases de cada muestra y con ello la pureza y el rendimiento de cada ensayo. El gráfico resultante del cálculo de la pureza mostró diferencias significativas con el valor estimado por rayos X (Figura 5.2.3 y Figura 5.2.7).

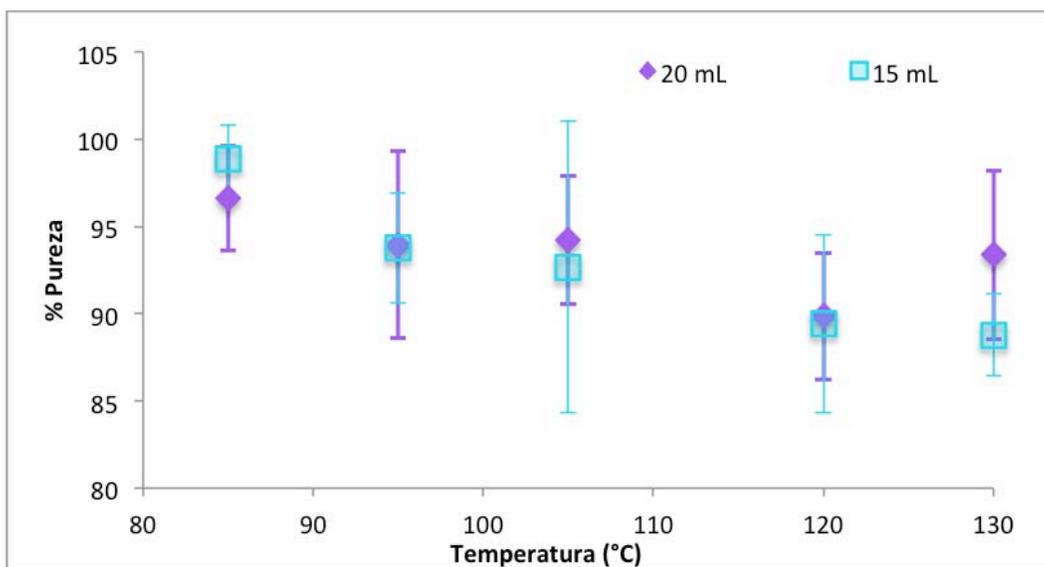


Figura 5.2.7 Pureza calculada a partir de los resultados de TGA de las 30 muestras. Se presentan los promedios e incertidumbres de los diversos niveles de temperatura y volumen de la síntesis.

En este caso se apreció que la temperatura tiene un efecto sobre la pureza. Para lograr una mejor representación de los datos, se construyó un diagrama de contornos (Figura 5.2.8).

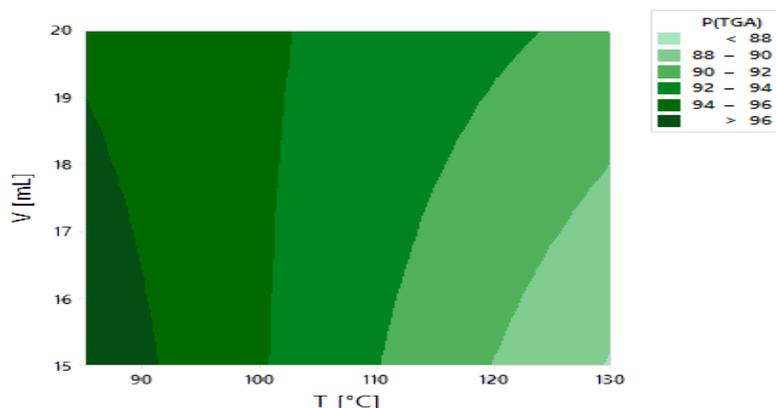


Figura 5.2.8 Diagrama de contornos de la pureza de la muestra con temperatura y volumen de síntesis como factores.

La Figura 5.2.8 muestra que a medida que la temperatura de síntesis aumenta, disminuye la pureza del producto. Estos resultados concuerdan con los reportados por Biemmi *et al.*⁶. Con la información obtenida de los TGA y los patrones de difracción de rayos X, se puede concluir que el cambio en el volumen no tiene un efecto significativo sobre la formación del producto y la impureza.

En las siguientes gráficas, que se construyeron a partir de un análisis de varianza (ANOVA) (Anexo I), se observa que según los datos obtenidos por rayos X, ni la temperatura ni el volumen tienen un efecto sobre la pureza del producto (Figura 5.2.9 A). En cambio, la gráfica del análisis a los datos de TGA, muestra que la temperatura tiene un efecto significativo sobre la pureza de los productos (Figura 5.2.9 B). A pesar de que los análisis de caracterización son de las mismas muestras, el tratamiento estadístico de los resultados de cada técnica tuvo conclusiones diferentes. Se concluyó que el análisis de rayos X es útil para la identificación de las fases, pero se eligieron los resultados del TGA como una mejor representación de la pureza de las muestras porque consideran las moléculas de disolvente presentes en el producto.

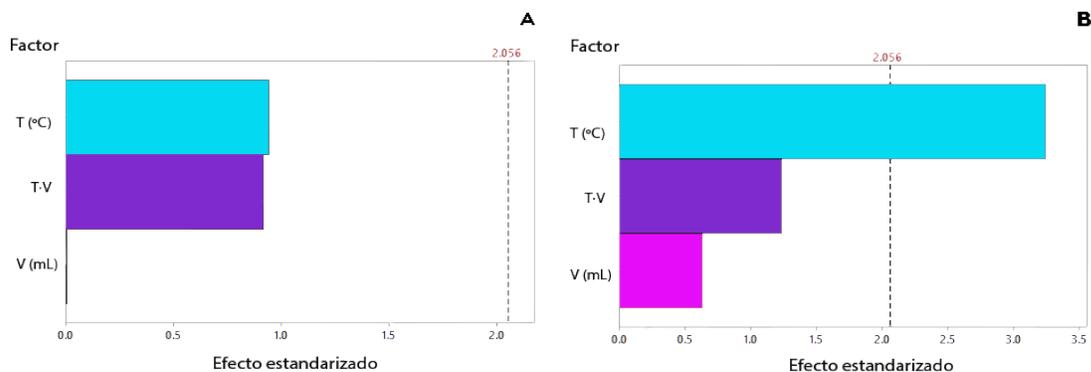


Figura 5.2.9 Representación gráfica del efecto estandarizado de cada factor en la pureza del producto. Análisis por difracción de rayos X (A) y análisis termogravimétrico (B).

Con los resultados del análisis cuantitativo de fases por TGA, también se calculó el rendimiento de la reacción en función de los moles de producto obtenidos en cada ensayo. Éstos se calcularon dividiendo la masa pesada de producto entre la masa molar del producto calculada por TGA (Ecuación 5.2.1).

$$m_{\text{producto}} = m_{\text{CuBTC}} + xm_{\text{cuprita}} + ym_{\text{H}_2\text{O}} \quad \text{Ecuación 5.2.1}$$

A pesar de los reactivos se agregaron en relación estequiométrica, se identificó el reactivo limitante en cada síntesis debido a la diferencia entre la masa teórica y experimental que se da al pesarlos. Al conocer el reactivo limitante, se calcularon los moles de producto que representarían un 100% de rendimiento y después el rendimiento de la reacción (Ecuación 5.2.2 y Figura 5.2.10).

$$\%R = 100 * \frac{n_{\text{CuBTC}}}{v_{\text{RL}}n_{\text{RL}}} \quad \text{Ecuación 5.2.2}$$

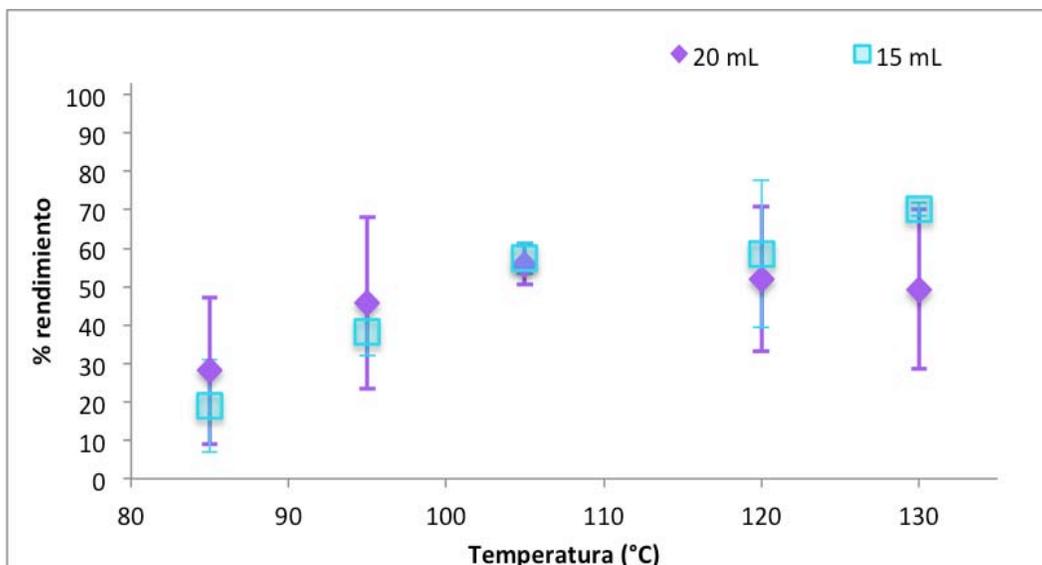


Figura 5.2.10 Rendimiento del producto calculado a partir de los resultados de los análisis termogravimétricos. Se presentan los promedios e incertidumbres de los diversos niveles de temperatura y volumen de la síntesis.

En la Figura 5.2.10, se observa que para 20 mL, antes de 105 °C el rendimiento de la síntesis aumenta a medida que aumenta la temperatura, aunque después de ese punto no existe cambio significativo con la temperatura. En el caso del volumen de reacción de 15 mL, se observa que el rendimiento es creciente en todo el intervalo de temperatura estudiado.

A estos datos también se les realizó un análisis de varianza y se concluyó que la temperatura tiene un efecto significativo sobre el rendimiento, pero el volumen no (Figura 5.2.11).

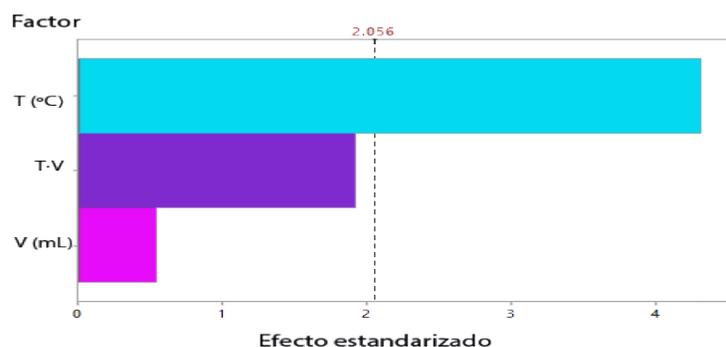


Figura 5.2.11 Representación gráfica del efecto estandarizado de cada factor en el rendimiento del producto determinado por análisis termogravimétrico.

Como en el caso de la pureza, en el que se comparan los resultados de dos técnicas de caracterización; para el rendimiento se decidió corroborar la información de TGA cuantificando el cobre(II) en las aguas madres. Se determinó su concentración mediante voltamperometría lineal de redisolución anódica y se compararon las concentraciones al equilibrio con las iniciales para calcular el rendimiento de la reacción.

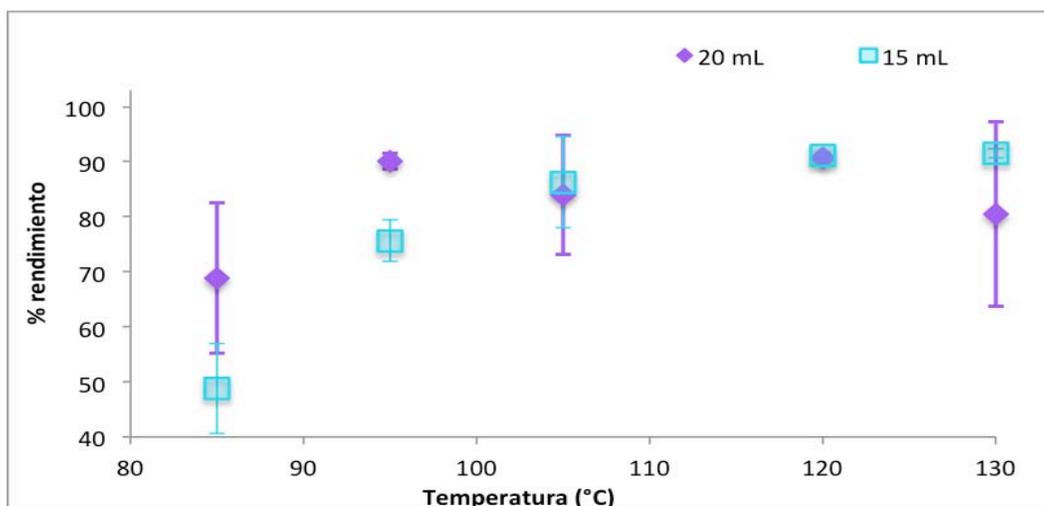


Figura 5.2.12 Rendimiento del producto calculado a partir de los resultados de la determinación de cobre (II) en las aguas madres. Se presentan los promedios e incertidumbres de los diversos niveles de temperatura y volumen de la síntesis.

Lo primero que se notó al comparar las gráficas de los rendimientos obtenidos con los resultados de TGA y los de determinación de cobre (Figura 5.2.10 y Figura 5.2.12), es que para todas las temperaturas, este es mayor aproximadamente en un 20% cuando se calcula empleando las concentraciones de cobre. Esto puede atribuirse a diversos factores; el primero es la pérdida de masa relacionada con el proceso de lavado. Al pesar el producto también existe un error debido a la cantidad de agua de la humedad ambiental que puede ser adsorbida en los poros del material. Por estos motivos, los resultados de rendimiento calculados por determinación de cobre son además de mayores, más confiables. En la Figura 5.2.12 se observa también que la tendencia que sigue el rendimiento con la temperatura, no varía con la mostrada por TGA. Esto indica que la diferencia entre los valores calculados es debida a la técnica y no a las muestras.

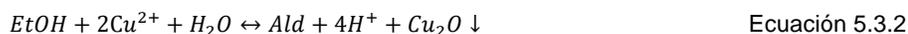
Con los resultados obtenidos hasta este momento fue posible discernir con qué técnica de análisis es mejor trabajar con los MOFs en función de lo que se quiere conocer: pureza, rendimiento e identificación de fases. También se concluyó que las variaciones de volumen ensayadas no tienen efecto significativo sobre la formación del producto e impureza, es posible que se requieren variaciones mayores para poder notar un efecto significativo. Además, a partir de la ecuación resultante del ANOVA (Anexo I), se pudieron calcular las condiciones óptimas de síntesis dentro de los intervalos de temperatura y volumen con que se trabajó. Estas resultaron 105°C y 20 mL, que arrojan una pureza de 93.91% y un rendimiento de 87.21%.

5.3 Cálculo de la constante de equilibrio

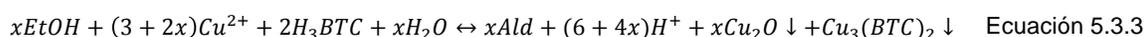
El objetivo de este trabajo es calcular las constantes de formación del producto y la impureza en cada ensayo. Se planeaba estudiar la relación que guardan con la temperatura y el volumen de la síntesis. En el intervalo de valores escogido el efecto del volumen no es significativo por lo que no se analizará más adelante. La relación de las constantes con la temperatura de síntesis sí se analizó y se muestra a continuación.

Para poder calcular la constante de formación, lo primero que se hizo fue plantear un modelo de reacción para la síntesis. Este modelo se construyó a partir de la identificación de fases y especies presentes en el equilibrio, además se utilizó la información de *Toriz Arenas*¹⁷, quien demuestra la presencia de acetaldehído (*Ald*) en las aguas madres producto de la oxidación del etanol y formación de la cuprita.

Existen dos ecuaciones químicas independientes en el sistema, la primera es la formación del CuBTC (Ecuación 5.3.1) y la segunda es la formación de la cuprita (Ecuación 5.3.2).



Con una combinación lineal de ambas ecuaciones independientes, se propuso una reacción global (Ecuación 5.3.3), en la que x representa la relación molar de la cuprita con respecto al CuBTC.



Como se enunció anteriormente, de acuerdo con la regla de las fases de Gibbs, los grados de libertad del sistema son cuatro. Dos de ellos son restricciones físicas del sistema. Como se trabajó a temperatura constante en un reactor cerrado, la temperatura y volumen se mantuvieron fijos. El tercer y cuarto grado de libertad fueron variables de composición que se midieron al equilibrio: concentración de cobre(II) y pH.

Como existen dos reacciones independientes en la síntesis y se conoce la relación molar que existe entre los productos (x) es posible hacer un cambio de variable para simplificar el cálculo de las concentraciones al equilibrio. Se utilizó el avance de reacción (ξ)²⁴, el cual se calcula a partir de la concentración inicial y al equilibrio del cobre(II) (Ecuación 5.3.4 y Ecuación 5.3.5).

$$\xi = \frac{n_{eq, \text{Cu}^{2+}} - n_{0, \text{Cu}^{2+}}}{\nu_{\text{Cu}^{2+}}} \quad \text{Ecuación 5.3.4}$$

$$n_{eq, i} = n_{0, i} + \xi \nu_i \quad \text{Ecuación 5.3.5}$$

Para calcular la constante de equilibrio, se sustituyeron los valores de concentraciones en la expresión de ésta (Ecuación 5.3.6 y Ecuación 5.3.7).

$$K_{eq} = \frac{[H^+]^{(6+4x)}[Ald]^x}{[Cu^{2+}]^{(3+2x)}[H_3BTC]^2[EtOH]^x} \quad \text{Ecuación 5.3.6}$$

$$K_{eq} = \frac{(10^{-pH})^{(6+4x)} \left(\frac{x\xi}{V}\right)^x}{[Cu^{2+}]^{(3+2x)} \left(\frac{n_{0,H_3BTC} - 2\xi}{V}\right)^2 \left(\frac{n_{0,EtOH} - x\xi}{V}\right)^x} \quad \text{Ecuación 5.3.7}$$

La constante de equilibrio K_{eq} , que denominamos constante de formación global (K_{global}), se puede expresar también de la siguiente forma:

$$K_{global} = \frac{[H^+]^6}{[Cu^{2+}]^3[H_3BTC]^2} \times \frac{[Ald]^x[H^+]^{4x}}{[Cu^{2+}]^{2x}[EtOH]^x} \quad \text{Ecuación 5.3.8}$$

$$K_{global} = K_f K_d^x \quad \text{Ecuación 5.3.9}$$

$$\log K_{global} = \log K_f + x \log K_d \quad \text{Ecuación 5.3.10}$$

La última expresión (Ecuación 5.3.10) es lineal respecto a x , con una regresión lineal de los datos obtenidos se puede construir un gráfico. Cuando x es cero (ordenada al origen), el valor de $\log K_{global}$ es el valor del logaritmo de la constante de formación del producto (K_f), y la pendiente del gráfico es el logaritmo de la constante de formación de la cuprita (K_d).

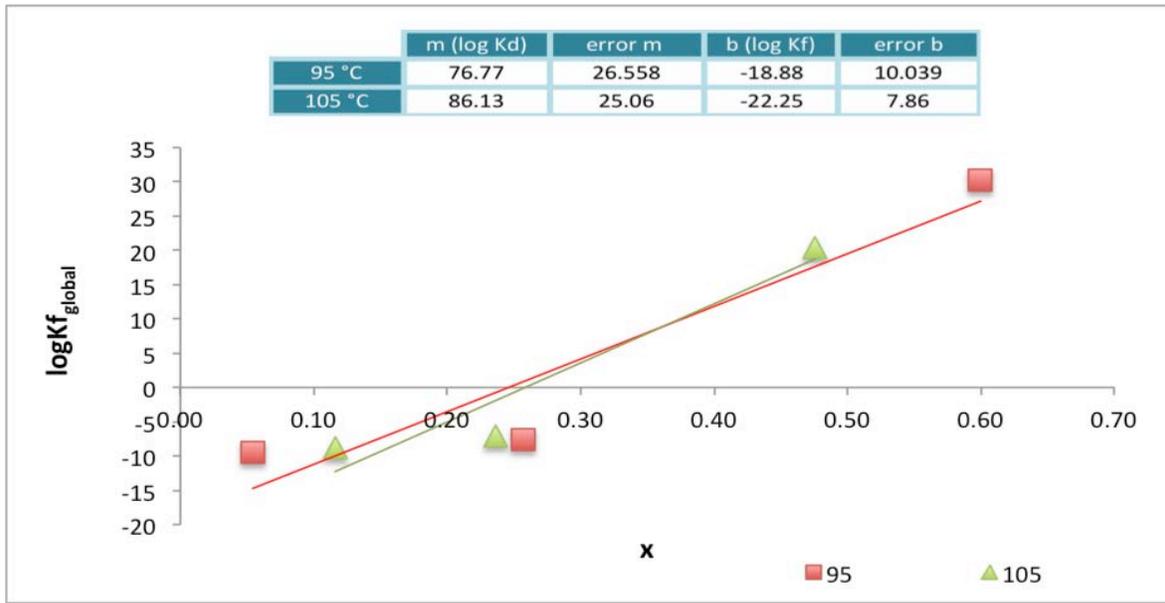


Figura 5.3.1 Representación gráfica de la relación entre la constante de formación global y las constantes de formación del producto y la impureza.

Se calculó una constante de formación global (Ecuación 5.3.7) para cada ensayo y se construyó un gráfico como el antes descrito (Figura 5.3.1). Con los promedios de $\log K_d$ y $\log K_f$ para cada temperatura, se estudió si la dependencia de las constantes con ésta presentaba un comportamiento que obedeciera al modelo de Arrhenius.

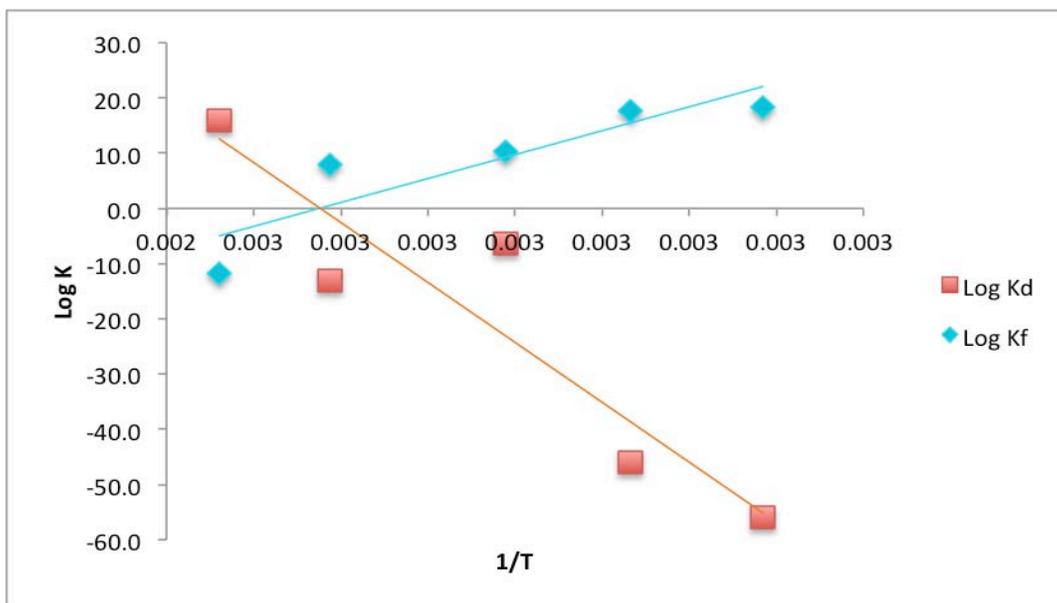


Figura 5.3.2 Gráficos de $\log K=f(1/T)$. Las marcas en azul representa $\log K_f$ y en las anaranjadas $\log K_d$.

En el gráfico de la constante de formación del CuBTC (Figura 5.3.2) se puede observar que ésta disminuye al aumentar la temperatura, mientras que la formación de la cuprita aumenta con la temperatura.

El resultado de la formación de cuprita coincide con el obtenido por *Biemmi et al.*⁶ quienes reportan que la presencia de ésta en el producto aumenta a altas temperaturas.

Si se optimizara la síntesis en función de los valores obtenidos para las constantes de formación, las condiciones en que se tendría que llevar a cabo son aquellas en las que la razón constante de formación del producto y constante de formación de impureza se la máxima. En este caso, sería a 85 °C. Este resultado no coincide con el del análisis de varianza para la síntesis ni con los datos experimentales de rendimiento obtenidos. Es consistente con los resultados de pureza, ya que en los ensayos de menor temperatura se obtiene la pureza máxima. Sin embargo el rendimiento de las síntesis realizadas a esa temperatura es el más bajo para el intervalo en que se trabajó.

Esta metodología de cálculo presenta una aproximación acertada de cómo se pueden calcular las constantes de formación de materiales con este nivel de complejidad en una mezcla de disolventes. A pesar de que existe un gran número de reacciones simultáneas que alteran el equilibrio principal para la obtención del producto, las constantes aquí calculadas se encuentran dentro de los órdenes de magnitud de las de formación de complejos entre un catión metálico y un ligante orgánico.²⁷

Capítulo 6

Conclusiones

Se encontraron las condiciones de síntesis óptimas para el intervalo de temperatura y volumen en que se trabajó, obteniéndose un rendimiento (87.21%) superior al de la síntesis industrial del CuBTC (80%), utilizando además una mezcla de disolventes amigable con el ambiente.

Se calcularon las constantes de formación del producto y de la impureza para las diversas condiciones de síntesis en que se trabajó. La dependencia de las constantes con la temperatura sigue una relación tipo Arrhenius.

En este caso, el volumen no es significativo para modificar el rendimiento o pureza de la síntesis.

Capítulo 7

Recomendaciones

Para tener un mejor entendimiento del hiperespacio termodinámico, se recomienda realizar variaciones del volumen de síntesis mayores, para que su contribución sea significativa y se pueda estudiar el efecto que tienen sobre el equilibrio de formación.

Se recomienda también realizar ensayos con diferentes concentraciones de los precursores.

Con la información obtenida de las constantes de formación se propone plantear y resolver el problema de encontrar las condiciones de reacción óptimas.

Bibliografía y fuentes.

1. Oliver, J., Jassens-Maehout, G. & Peters, J. *Trends in Global CO₂ Emissions: 2012 Report*. (PBL Netherlands Environmental Assessment Agency, 2012). doi:10278833777
2. Figueroa, J. D., Fout, T., Plasynski, S., McIlvried, H. & Srivastava, R. D. Advances in CO₂ capture technology-The U.S. Department of Energy's Carbon Sequestration Program. *International Journal of Greenhouse Gas Control* **2**, 9–20 (2008).
3. Liang, Z., Marshall, M. & Chaffee, A. L. CO₂ adsorption-based separation by metal organic framework (Cu-BTC) versus zeolite (13X). *Energy and Fuels* **23**, 2785–2789 (2009).
4. Yang, K., Xue, F., Sun, Q., Yue, R. & Lin, D. Adsorption of volatile organic compounds by metal-organic frameworks MOF-177. *J. Environ. Chem. Eng.* **1**, 713–718 (2013).
5. Britt, D., Tranchemontagne, D. & Yaghi, O. M. Metal-organic frameworks with high capacity and selectivity for harmful gases. *Proc. Natl. Acad. Sci. U. S. A.* **105**, 11623–7 (2008).
6. Biemmi, E., Christian, S., Stock, N. & Bein, T. High-throughput screening of synthesis parameters in the formation of the metal-organic frameworks MOF-5 and HKUST-1. *Microporous Mesoporous Mater.* **117**, 111–117 (2009).
7. Soleimannejad, J. *et al.* Different Complexation Behavior of Fe (III), Co (II) and Ni (II) Syntheses , Crystal Structures and Solution Studies. *Iran. Chem. Soc.* **8**, 247–264 (2011).
8. Batten, S. R. *et al.* Terminology of metal–organic frameworks and coordination polymers (IUPAC Recommendations 2013). *Pure Appl. Chem.* **85**, 1715–1724 (2013).
9. Furukawa, H., Cordova, K. E., O'Keeffe, M. & Yaghi, O. M. The chemistry and applications of metal-organic frameworks. *Science* **341**, 1230444 (2013).
10. Li, J. -r., Sculley, J. & Zhou, H.-C. Metal-organic frameworks for separations. *Chem. Rev.* **112**, 869–932 (2012).
11. Chui, S. S. A Chemically Functionalizable Nanoporous Material [Cu₃(TMA)₂(H₂O)₃]_n. *Science (80-.)*. **283**, 1148–1150 (1999).
12. Lin, K.-S., Adhikari, A. K., Ku, C.-N., Chiang, C.-L. & Kuo, H. Synthesis and characterization of porous HKUST-1 metal organic frameworks for hydrogen storage. *Int. J. Hydrogen Energy* **37**, 13865–13871 (2012).
13. Wang, Q. M., Shen, D., Bülow, M., Lau, M. L. & Deng, S. Metallo-organic molecular sieve for gas separation and purification. *Microporous Mesoporous Mater.* **55**, 217–230 (2002).

14. Farrusseng, D. *Metal-Organic Frameworks Applications from Catalysis to gas Storage*. (Wiley-VCH, 2011).
15. BASF Aktiengesellschaft. Verfahren zur elektrochemischen Herstellung eines kristallinen porösen metallorganischen Gerüstmaterials. (2004).
16. Hausdorf, S., Wagler, J., Mossig, R. & Mertens, F. O. R. L. Proton and water activity-controlled structure formation in zinc carboxylate-based metal organic frameworks. *J. Phys. Chem. A* **112**, 7567–76 (2008).
17. Toriz Arenas, K. J. *Determinación potenciométrica de la constante aparente de formación del bencenotricarboxilato de cobre*. (UNAM, 2014).
18. Miller, J. N. & Miller, J. C. *Estadística y quimiometría para química analítica*. Editorial Prentice Hall, (2002).
19. Gutbezahl, B. & Grunwald, E. The Effect of Solvent on Equilibrium and Rate Constants. II. The Measurement and Correlation of Acid Dissociation Constants of Anilinium and Ammonium Salts in the System Ethanol—Water 1,2a. *J. Am. Chem. Soc.* **75**, 559–565 (1953).
20. Kriksunov, L. B. Tungsten/Tungsten Oxide pH Sensing Electrode for High Temperature Aqueous Environments. *J. Electrochem. Soc.* **141**, 3002 (1994).
21. Metrohm. Voltammetric determination of zinc, cadmium, lead, copper, thallium, nickel, and cobalt in water samples according to DIN 38406 Part 16 Summary. *Electron. Des.* 3–6 (1991).
22. DeHoff, R. *Thermodynamics in materials science*. (CRC Press Taylor & Francis Group, 2006).
23. Beverskog, B. Revised Pourbaix Diagrams for Copper at 25 to 300°C. *Journal of The Electrochemical Society* **144**, 3476 (1997).
24. De Oliveira, M. J. *Equilibrium thermodynamics*. *Journal of the Franklin Institute* **278**, (Springer, 1964).
25. Senthil Kumar, R., Senthil Kumar, S. & Anbu Kulandainathan, M. Efficient electrosynthesis of highly active Cu₃(BTC)₂-MOF and its catalytic application to chemical reduction. *Microporous Mesoporous Mater.* **168**, 57–64 (2013).
26. Monroy Ortega, O. *Síntesis hidrotermal a presión autogenerada de succinatos de níquel*. (Posgrado en Ciencia e Ingeniería de Materiales, UNAM, 2013).
27. Kotrly, S. & Sucha, L. *Handbook of Chemical Equilibria in Analytical Chemistry*. (Ellis Horwood Limited, 1985).

A. Anexo I

Preparación de disoluciones para la calibración

La disolución de HClO_4 se preparó diluyendo 172 μL de ácido perclórico concentrado en 10 mL de agua destilada. Se valoró la disolución para conocer su concentración. Para ello, se disolvieron 10.03 mg (≈ 0.1 mmol) de CaCO_3 en 4 mL de agua destilada y se realizaron adiciones 50 μL de la disolución HClO_4 mientras se medía el potencial con un electrodo de plata/cloruro de plata como referencia, un electrodo de trabajo de tungsteno y un electrodo auxiliar de grafito.

Los datos fueron tratados mediante el método de Gran para calcular el punto de equivalencia. La concentración de la disolución fue 0.2004 M. Se tomaron 5 mL de ésta y se le agregaron 5 mL de etanol, por lo que la concentración final fue 0.1002 M, con un $\text{pH}=1$.

Para preparar la disolución amortiguadora amonio/amoniaco, primero se agregaron 106.95 mg (≈ 2 mmol) de NH_4Cl en 10 mL de una mezcla etanol/agua 1:1. Esta disolución se valoró (siguiendo el procedimiento de la disolución anterior) con una disolución de sosa (NaOH) 0.2154 M, previamente valorada con ácido perclórico.

Para preparar la disolución amortiguadora, se tomaron 3 mL de la disolución de cloruro de amonio y se le agregaron 3.6 mL de una disolución de sosa 0.0936 M en etanol/agua, logrando que la concentración de ambas especies fuera equivalente, por lo que el pH final fue 8.57 en la mezcla de disolventes.

B. Anexo II

ANOVA

2015-05-13 05:53:20 p. m.

Welcome to Minitab, press F1 for help.

Results for: Worksheet 2

Factorial Regression: P(DRX) versus T [°C], V [mL]

* NOTE * This design has some botched runs.
 * NOTE * This design is not orthogonal.

Analysis of Variance

Source	DF	Adj SS	Adj MS	F-Value	P-Value
Model	3	3.8235	1.27448	0.56	0.646
Linear	2	1.9063	0.95317	0.42	0.662
T [°C]	1	0.0000	0.00005	0.00	0.996
V [mL]	1	1.9063	1.90629	0.84	0.368
2-Way Interactions	1	2.0342	2.03420	0.89	0.353
T [°C]*V [mL]	1	2.0342	2.03420	0.89	0.353
Error	26	59.1486	2.27495		
Lack-of-Fit	6	6.2968	1.04947	0.40	0.872
Pure Error	20	52.8518	2.64259		
Total	29	62.9721			

Model Summary

S	R-sq	R-sq(adj)	R-sq(pred)
1.50829	6.07%	0.00%	0.00%

Coded Coefficients

Term	Effect	Coef	SE Coef	T-Value	P-Value	VIF
Constant		99.235	0.276	360.19	0.000	
T [°C]		-0.004	0.380	-0.00	0.996	1.00
V [mL]		0.504	0.276	0.92	0.368	1.00
T [°C]*V [mL]		0.718	0.359	0.95	0.353	1.00

Regression Equation in Uncoded Units

$$P(\text{DRX}) = 109.5 - 0.112 T [\text{°C}] - 0.586 V [\text{mL}] + 0.00639 T [\text{°C}]*V [\text{mL}]$$

Alias Structure

Factor	Name
A	T [°C]
B	V [mL]

Aliases

I
A
B

2015-05-13 05:53:20 p. m.

Welcome to Minitab, press F1 for help.

Results for: Worksheet 2

Factorial Regression: P(DRX) versus T [°C], V [mL]

* NOTE * This design has some botched runs.
* NOTE * This design is not orthogonal.

Analysis of Variance

Source	DF	Adj SS	Adj MS	F-Value	P-Value
Model	3	3.8235	1.27448	0.56	0.646
Linear	2	1.9063	0.95317	0.42	0.662
T [°C]	1	0.0000	0.00005	0.00	0.996
V [mL]	1	1.9063	1.90629	0.84	0.368
2-Way Interactions	1	2.0342	2.03420	0.89	0.353
T [°C]*V [mL]	1	2.0342	2.03420	0.89	0.353
Error	26	59.1486	2.27495		
Lack-of-Fit	6	6.2968	1.04947	0.40	0.872
Pure Error	20	52.8518	2.64259		
Total	29	62.9721			

Model Summary

S	R-sq	R-sq(adj)	R-sq(pred)
1.50829	6.07%	0.00%	0.00%

Coded Coefficients

Term	Effect	Coef	SE Coef	T-Value	P-Value	VIF
Constant		99.235	0.276	360.19	0.000	
T [°C]	-0.004	-0.002	0.380	-0.00	0.996	1.00
V [mL]	0.504	0.252	0.276	0.92	0.368	1.00
T [°C]*V [mL]	0.718	0.359	0.380	0.95	0.353	1.00

Regression Equation in Uncoded Units

$$P(\text{DRX}) = 109.5 - 0.112 T [\text{°C}] - 0.586 V [\text{mL}] + 0.00639 T [\text{°C}] * V [\text{mL}]$$

Alias Structure

Factor Name

A	T [°C]
B	V [mL]

Aliases

I
A
B

2015-05-13 05:53:20 p. m.

Welcome to Minitab, press F1 for help.

Results for: Worksheet 2

Factorial Regression: P(DRX) versus T [°C], V [mL]

* NOTE * This design has some botched runs.
* NOTE * This design is not orthogonal.

Analysis of Variance

Source	DF	Adj SS	Adj MS	F-Value	P-Value
Model	3	3.8235	1.27448	0.56	0.646
Linear	2	1.9063	0.95317	0.42	0.662
T [°C]	1	0.0000	0.00005	0.00	0.996
V [mL]	1	1.9063	1.90629	0.84	0.368
2-Way Interactions	1	2.0342	2.03420	0.89	0.353
T [°C]*V [mL]	1	2.0342	2.03420	0.89	0.353
Error	26	59.1486	2.27495		
Lack-of-Fit	6	6.2968	1.04947	0.40	0.872
Pure Error	20	52.8518	2.64259		
Total	29	62.9721			

Model Summary

S	R-sq	R-sq(adj)	R-sq(pred)
1.50829	6.07%	0.00%	0.00%

Coded Coefficients

Term	Effect	Coef	SE Coef	T-Value	P-Value	VIF
Constant		99.235	0.276	360.19	0.000	
T [°C]	-0.004	-0.002	0.380	-0.00	0.996	1.00
V [mL]	0.504	0.252	0.276	0.92	0.368	1.00
T [°C]*V [mL]	0.718	0.359	0.380	0.95	0.353	1.00

Regression Equation in Uncoded Units

$$P(\text{DRX}) = 109.5 - 0.112 T [\text{°C}] - 0.586 V [\text{mL}] + 0.00639 T [\text{°C}]*V [\text{mL}]$$

Alias Structure

Factor Name

A	T [°C]
B	V [mL]

Aliases

I
A
B

2015-05-13 05:53:20 p. m.

Welcome to Minitab, press F1 for help.

Results for: Worksheet 2

Factorial Regression: P(DRX) versus T [°C], V [mL]

* NOTE * This design has some botched runs.
* NOTE * This design is not orthogonal.

Analysis of Variance

Source	DF	Adj SS	Adj MS	F-Value	P-Value
Model	3	3.8235	1.27448	0.56	0.646
Linear	2	1.9063	0.95317	0.42	0.662
T [°C]	1	0.0000	0.00005	0.00	0.996
V [mL]	1	1.9063	1.90629	0.84	0.368
2-Way Interactions	1	2.0342	2.03420	0.89	0.353
T [°C]*V [mL]	1	2.0342	2.03420	0.89	0.353
Error	26	59.1486	2.27495		
Lack-of-Fit	6	6.2968	1.04947	0.40	0.872
Pure Error	20	52.8518	2.64259		
Total	29	62.9721			

Model Summary

S	R-sq	R-sq(adj)	R-sq(pred)
1.50829	6.07%	0.00%	0.00%

Coded Coefficients

Term	Effect	Coef	SE Coef	T-Value	P-Value	VIF
Constant		99.235	0.276	360.19	0.000	
T [°C]	-0.004	-0.002	0.380	-0.00	0.996	1.00
V [mL]	0.504	0.252	0.276	0.92	0.368	1.00
T [°C]*V [mL]	0.718	0.359	0.380	0.95	0.353	1.00

Regression Equation in Uncoded Units

$$P(\text{DRX}) = 109.5 - 0.112 T [\text{°C}] - 0.586 V [\text{mL}] + 0.00639 T [\text{°C}]*V [\text{mL}]$$

Alias Structure

Factor Name

A	T [°C]
B	V [mL]

Aliases

I
A
B

2015-05-13 05:53:20 p. m.

Welcome to Minitab, press F1 for help.

Results for: Worksheet 2

Factorial Regression: P(DRX) versus T [°C], V [mL]

* NOTE * This design has some botched runs.
* NOTE * This design is not orthogonal.

Analysis of Variance

Source	DF	Adj SS	Adj MS	F-Value	P-Value
Model	3	3.8235	1.27448	0.56	0.646
Linear	2	1.9063	0.95317	0.42	0.662
T [°C]	1	0.0000	0.00005	0.00	0.996
V [mL]	1	1.9063	1.90629	0.84	0.368
2-Way Interactions	1	2.0342	2.03420	0.89	0.353
T [°C]*V [mL]	1	2.0342	2.03420	0.89	0.353
Error	26	59.1486	2.27495		
Lack-of-Fit	6	6.2968	1.04947	0.40	0.872
Pure Error	20	52.8518	2.64259		
Total	29	62.9721			

Model Summary

S	R-sq	R-sq(adj)	R-sq(pred)
1.50829	6.07%	0.00%	0.00%

Coded Coefficients

Term	Effect	Coef	SE Coef	T-Value	P-Value	VIF
Constant		99.235	0.276	360.19	0.000	
T [°C]	-0.004	-0.002	0.380	-0.00	0.996	1.00
V [mL]	0.504	0.252	0.276	0.92	0.368	1.00
T [°C]*V [mL]	0.718	0.359	0.380	0.95	0.353	1.00

Regression Equation in Uncoded Units

$$P(\text{DRX}) = 109.5 - 0.112 T [\text{°C}] - 0.586 V [\text{mL}] + 0.00639 T [\text{°C}] * V [\text{mL}]$$

Alias Structure

Factor	Name
A	T [°C]
B	V [mL]

Aliases

I
A
B