

Bucaramanga, mayo, 11, 2018

Señores:

Centro de Recursos para el Aprendizaje y la Investigación, CRAI-USTA Bucaramanga
Universidad Santo Tomás
Bucaramanga

Estimados Señores:

Nosotros, Laura Natalia Niño Daza y Gloria Estefany Castillo Rueda, identificados con Cédula de Ciudadanía No. 1095826066 y 1095945274, autores del trabajo de grado titulado: Síntesis y caracterización cristalográfica de (Cu;Zn)-MOFs y ácido tereftálico. Estudio preliminar de la capacidad de adsorción de CO₂, presentado y aprobado en el año 2018 como requisito para optar al título de Profesional en Química Ambiental, autorizo al CRAI de la Universidad Santo Tomás, Bucaramanga para que con fines académicos, muestre al mundo la producción intelectual de la Universidad representado en este trabajo de grado, a través de la visibilidad de su contenido de la siguiente manera:

- Los usuarios pueden consultar el contenido de este trabajo de grado a través del Catálogo en línea, el Repositorio Institucional, redes sociales y sitios web del CRAI-USTA, así como en las redes de información del país y del exterior, con las cuales tenga convenio la Universidad Santo Tomás.
- Se permite la consulta, reproducción parcial, total o cambio de formato con fines de conservación, a los usuarios interesados en el contenido de este trabajo, para todos los usos que tengan finalidad académica, siempre y cuando mediante la correspondiente cita bibliográfica se le dé crédito al trabajo de grado y a su autor.
- En caso que el documento se encuentre en formato impreso, se autoriza al CRAI para la conversión a documento digital.

De conformidad con lo establecido en el artículo 30 de la Ley 23 de 1982 y el artículo 11 de la Decisión Andina 351 de 1993, "Los derechos morales sobre el trabajo son propiedad de los autores", los cuales son irrenunciables, imprescriptibles, inembargables e inalienables.

Cordialmente,

Laura Natalia Niño Daza
C.C. No.1095826066 de Bucaramanga
Correo Electrónico: lnataliandaza@hotmail.com

Gloria Estefany Castillo Rueda
C.C. No. 1095945274 de Bucaramanga
Correo Electrónico: stefanycastillorueda@hotmail.com

**SÍNTESIS CRISTALOGRÁFICA DE MOFS. ESTUDIO DE LA CAPACIDAD DE
ADSORCIÓN DE CO₂**

**Síntesis y caracterización cristalográfica de (Cu; Zn)-MOFs y ácido tereftálico. Estudio
preliminar de la capacidad de adsorción de CO₂**

Gloria Estefany Castillo Rueda, Laura Natalia Niño Daza

Trabajo de grado

Director del Proyecto

Hernando Alberto Camargo García

Químico. Ph.D.

Codirector

José Antonio Henao Martínez

Químico, M.Sc., Ph.D

Grupo de Investigación de Nuevos Materiales y Energías Alternativas

GINMEA

Universidad Santo Tomás

División de Ingenierías y Arquitectura

Facultad de Química Ambiental

Bucaramanga

2018

Tabla de Contenido

1. Planteamiento del Problema	13
2. Justificación	15
3. Objetivos	17
3.1 Objetivo General	17
3.2 Objetivos Específicos	17
4. Marco Referencial	18
4.1 Marco teórico	18
4.1.1 El efecto invernadero	18
4.1.2 Híbridos metal orgánicos.	20
4.2 Marco de Antecedentes	27
5. Diseño Metodológico	30
5.1 Síntesis de los MOFs-M(BDC); M: Zn, Cu	30
5.2 Caracterización molecular de MOFs obtenidos	31
5.2.1 Espectroscopía Infrarroja	31
5.2.2 Espectroscopia Ultravioleta-Visible (UV-Vis)	31
5.2.3 Calorimetría de Barrido Diferencial (DSC)	31
5.2.4 Caracterización estructural de MOF's	31
5.2.5 Evaluación de la capacidad de captura de dióxido de carbono.	32
6. Análisis de Resultados	33
6.1 Obtención de los materiales sintetizados	33

6.1.1	Obtención de tereftalatos mediante síntesis solvotérmica	33
6.1.2	Obtención de tereftalatos a temperatura ambiente	34
6.2	Caracterización molecular de los tereftalatos de Zinc y Cobre	36
6.2.1	Espectroscopía de Infrarrojo (IR)	36
6.2.2	Calorimetría Diferencial de Barrido (DSC)	41
6.2.3	Espectroscopia Ultravioleta Visible (Uv-Vis)	43
6.3	Caracterización estructural de los tereftalatos de Zinc y Cobre	49
6.3.1	Cu(BDC)	49
6.3.2	Zn(BDC)	56
6.4	Determinación de la capacidad de CO ₂ de los materiales obtenidos	62
6.4.1	Determinación de isothermas BET	62
7. Conclusiones		71
8. Recomendaciones		73
9. Bibliografía		74

Lista de Tablas

Tabla 1. <i>Esquema de síntesis del compuesto Zn(BDC)</i>	33
Tabla 2. <i>Esquema de síntesis del compuesto Cu(BDC)</i>	34
Tabla 3. <i>Proceso de síntesis del Zn(BDC) (T. ambiente)</i>	35
Tabla 4. <i>Proceso de síntesis del Cu(BDC) (T. ambiente)</i>	36
Tabla 5. <i>Señales representativas espectro IR del ácido tereftálico</i>	37
Tabla 6. <i>Señales de enlace bidentado identificadas en cada tereftalato</i>	38
Tabla 7. <i>Señales de enlace bidentado identificadas en cada tereftalato</i>	41
Tabla 8. <i>Parámetros de celda del Cu(BDC) por síntesis solvotérmica</i>	54
Tabla 9. <i>Fase cristalina indexada del tereftalato de cobre (geometría cuadrada plana)</i> ...54	
Tabla 10. <i>Parámetros de celda del Zn (BDC)</i>	57
Tabla 11. <i>Interacciones representativas de la molécula de Zn(BDC)</i>	58
Tabla 12. <i>Clasificación de tamaño de poro según la literatura</i>	63
Tabla 13. <i>Resultados obtenidos para el Zn(BDC)</i>	64
Tabla 14. <i>Resultados obtenidos para el Cu(BDC)</i>	66

Lista de Figuras

<i>Figura 1.</i> Estructuras cristalinas de diversos MOFs: M ₂ -dobdc (M=Ni, Co, Mg; dobdc ⁴⁻ = 2,5-dihidroxi-1,4-benzenodicarboxilato), Zn ₄ O(bdc) ₃ (bdc ²⁻ =1,4-benzenodicarboxilato), Cu ₃ (btc) ₂ (btc ³⁻ =1,3,5-benzenotricarboxilato), Cu ₂ (adip) (adip ⁴⁻ =5,5'-(9,10-antracenedil)diisofalato (Gauna et al., n.d.).	21
<i>Figura 2.</i> Espectro IR del Ácido tereftálico.	37
<i>Figura 3.</i> Espectro IR del Zn-MOF por síntesis solvotérmica.	39
<i>Figura 4.</i> Espectro IR del Cu-MOF por síntesis solvotérmica	40
<i>Figura 5.</i> Espectro IR del Zn-MOF a temperatura ambiente.	42
<i>Figura 6.</i> Espectro IR del Cu-MOF a temperatura ambiente.	43
<i>Figura 7.</i> Termograma correspondiente al Zn(BDC) por síntesis solvotérmica.	45
<i>Figura 8.</i> Termograma correspondiente al Cu(BDC) a temperatura ambiente.	46
<i>Figura 9.</i> Esquema de hibridación para el Zn(BDC).	47
<i>Figura 10.</i> Esquema de hibridación para el Cu(BDC).	48
<i>Figura 11.</i> Perfil de difracción del tereftalato de cobre.	49
<i>Figura 12.</i> Estructuras de las formas adoptadas por el tereftalato de cobre; de las cuales A pertenece a la estructura piramidal de base cuadrada y B pertenece a la estructura cuadrada plana.	51
<i>Figura 13.</i> Proceso de termodifracción realizado al tereftalato de cobre (Carson, 2009)	52
<i>Figura 14.</i> Cambio estructural del tereftalato de cobre.	53

<i>Figura 15.</i> WPPD muestra Cu(BDC) (azul: perfil experimental, rojo: resultado del ajuste, gris: diferencia entre ajuste y experimental)	55
<i>Figura 16.</i> Estructura tridimensional del tereftalato de zinc.....	56
<i>Figura 17.</i> Interacciones intermoleculares en el compuesto Zn(BDC).....	58
<i>Figura 18.</i> Perfil de difracción del Zn(BDC).....	59
<i>Figura 19.</i> Estructura tridimensional del Zn(BDC) con moléculas de DMF no coordinadas.....	61
<i>Figura 20.</i> Clasificación de las isotermas según la literatura.....	62
<i>Figura 21.</i> Clasificación de los ciclos de histéresis.....	63
<i>Figura 22.</i> Isoterma de adsorción para el tereftalato de zinc.....	64
<i>Figura 23.</i> Isoterma de adsorción para el tereftalato de cobre.....	65

Lista de abreviaturas y acrónimos

MOFs	Metal Organic Frameworks
GEI	Gases Efecto Invernadero
CO ₂	Dióxido de Carbono
Zn	Zinc
Cu	Cobre
H ₂ O	Agua
CH ₄	Metano
N ₂ O	Óxido Nitroso
HFC	Hidrofluorocarbonados
PFC	Perfluorocarbonos
SF ₆	Hexafluoruro de azufre
IR	Infrarrojo
UV-Vis	Ultravioleta Visible
RMN	Resonancia Magnética Nuclear
DSC	Calorimetría Diferencial de Barrido
DRX	Difracción de Rayos X
DRXP	Difracción de Rayos X de muestras policristalinas
BET	Brunauer-Emmett-Teller
SBU	Secondary Building Units
SEM	Microscopia Electrónica de Barrido

N₂

Nitrógeno

Na

Sodio

DMF

Dimetilformamida

Resumen

El problema ambiental se ha globalizado y afecta directamente la biota mundial, causando el deterioro del mismo y a su vez la forma de vida del ser humano. Una de las causas principales de este problema es el aumento de gases efecto invernadero (GEI) en la atmósfera, en especial del CO₂. El dióxido de carbono es el gas con mayor índice de contaminación atmosférica, es producido principalmente por el uso de combustibles fósiles y los impactos que se originan por la actividad antropogénica generan un aumento desmesurado de la temperatura global de la tierra (Gándara, 2012).

Debido a lo anterior, como una alternativa para mitigar el impacto ocasionado por los gases de efecto invernadero, surge la posibilidad de buscar y obtener materiales sólidos altamente porosos que puedan adsorber este tipo de gases. Entre los materiales apropiados para el almacenamiento de CO₂, se destacan como alternativas las zeolitas, el carbón activado, la sílice y más recientemente los Metal Organic Frameworks (MOFs).

Los MOFs son “estructuras metal ligando orgánico” similar a los compuestos de coordinación constituidos por un centro metálico unido a ligandos orgánicos en forma de enrejados moleculares con estructuras cristalinas porosas. Gracias a la diversidad de características que poseen estos compuestos, se presentan múltiples aplicaciones, como adsorción de gases, catálisis de reacciones heterogéneas, descontaminación de aguas, entre otros (Gándara, 2012), (Manuel, Arcos, Hoyos, & Iigo, 2015).

Por esta razón, el presente trabajo de grado se centró en sintetizar Metal Organic Frameworks mediante procesos solvotérmicos y a temperatura ambiente, caracterizar por técnicas analíticas instrumentales (IR; UV-Vis), estudiar la estructura cristalina mediante

diversas técnicas de rayos-X (muestras policristalinas y monocristal) y Análisis Térmicos (DSC), para finalmente estudiar el tamaño de poro mediante estudios de sortometría.

Palabras clave: Gases efecto invernadero, CO₂, Metal Organic Frameworks, adsorción de gases.

Introducción

El calentamiento global es un problema real que enfrenta de forma desmesurada el medio ambiente y por consiguiente los seres vivos. Sus efectos se han observado a lo largo de la historia; los deshielos, el aumento de la temperatura y del nivel del mar, entre otros, son algunos de estos. Según estudios realizados, se afirma que la principal causa del calentamiento global es el efecto invernadero (IPCC, 2014), caracterizado por la retención por parte de la atmósfera del calor que es emitido de la Tierra hacia el espacio, debido a la presencia de ciertos gases que bloquean la salida de calor (María & Lourdes, 2010).

El CO₂ es uno de los Gases Efecto Invernadero más significativos, se presenta de manera natural a través de procesos como la respiración y erupciones volcánicas y por actividades antropogénicas como la deforestación y los combustibles fósiles (María & Lourdes, 2010). Por lo anterior, la mitigación de los GEI es uno de los objetivos de alta prioridad en investigaciones actuales, con el fin de contrarrestar los cambios climáticos (IPCC, 2014).

Los materiales porosos son usados recientemente para almacenamiento de gases como el CO₂. Entre estos materiales se destacan los MOFs lo cuales se componen de un centro metálico unido a ligandos orgánicos por medio de enlaces covalentes coordinados (Project, Polymers, Frameworks, & Guidelines, 2009). La eficiencia de estos compuestos al ser utilizados como separadores, purificadores y almacenadores, genera un gran interés por su alta porosidad. Los Metal Organic Framework (MOFs) han sido aplicados en distintos campos como adsorción, separación y purificación de gases y catálisis (Sabouni, 2013).

En este proyecto, se planteó la síntesis de los Zn-MOF y Cu-MOF empleando ácido tereftálico como ligando. Asimismo, se caracterizaron los materiales por diversas técnicas analíticas como Ultravioleta Visible (UV-Vis), Infrarrojo (IR), Calorimetría Diferencial de Barrido (DSC), se determinó por medio de difracción de rayos-X de muestras policristalinas y monocristal, sistema cristalino, constantes de celda unidad y grupo espacial y finalmente se realizó el estudio por sortometría para determinar el tamaño de poro de los compuestos obtenidos y estimar la capacidad de adsorción de CO₂.

1. Planteamiento del problema

La desmesurada industrialización mundial y la actividad antropogénica, han generado el incremento en la concentración de los gases de efecto invernadero (GEI) en la atmósfera. Estos gases contribuyen al calentamiento global y por consiguiente al cambio climático que afronta actualmente el planeta. Dentro de los principales contaminantes se incluyen el vapor de agua (H_2O), el dióxido de carbono (CO_2), el metano (CH_4), el óxido nitroso (N_2O) y los gases fluorados, incluidos los hidrofluorocarbonados (HFC), los perfluorocarbonos (PFC) y el hexafluoruro de azufre (SF_6) ((GETE), 2005).

En particular, el dióxido de carbono (CO_2) es uno de los gases que se encuentra más inmerso en esta problemática y por ende afecta el equilibrio del medio ambiente, trayendo consigo el incremento del efecto invernadero, representando el 80% del impacto ambiental. Es producido principalmente en la ignición de combustibles fósiles, las actividades agrícolas, la industria, el uso de energía y los fertilizantes (Cordero, 2012).

Según investigaciones, la radiación infrarroja es bloqueada en la atmósfera, provocando que la superficie de la Tierra y la parte inferior de la atmósfera se calienten, ocasionando que la temperatura del planeta aumente. El problema ambiental generado por la emisión de los GEI se basa en aumento de la temperatura promedio del planeta, que genera graves consecuencias para la supervivencia de las especies vivientes (alteraciones en cosechas, provocar deshielo de las capas polares, que conllevaría a un aumento de los niveles de los océanos, haciendo que algunas ciudades costeras desaparezcan). En general, conduciría a problemas serios en la biota mundial (Geographic, 2010). Estos impactos se manifiestan a diario y generalmente son vinculados al cambio climático (Porto, 2001).

La degradación del medio ambiente también es producida por el uso y escasez de agua, uso del petróleo, contaminación de océanos y deforestación. Expertos mundiales han concluido que el clima cambia debido a causas naturales y de origen antropogénico. Desde tiempos anteriores, los asuntos considerados como amenaza para nuestra sociedad, han sido de gran preocupación, incluso llegando a casos de síntomas colectivos como epidemias, virus, plagas, la guerra fría, crisis del petróleo, contaminación ambiental; y recientemente el calentamiento global, cambio climático y todas sus consecuencias (Cordero, 2012)

2. Justificación

El cambio climático es un problema que afecta el planeta, la variación global de la temperatura es consecuencia natural y de acciones realizadas por el hombre, por tal motivo, la búsqueda y fortalecimiento del uso de energías alternativas, es un tema de investigación que pretende mitigar las grandes emisiones de dióxido de carbono, principal contribuyente de los GEI. Dichas emisiones han aumentado aproximadamente en un 30% en los últimos 40 años, lo que se refleja en el efecto invernadero, que provoca que la temperatura de la Tierra se esté incrementando periódicamente y se estima que para el 2100 el incremento será cercano a los 5.8°C (Tsai, B.; Chang, C.; Chang, 2016).

Una forma de contribuir a solucionar este problema, es buscar materiales que permitan almacenar el dióxido de carbono y evitar su emisión al ambiente. Los materiales porosos como los MOFs son altamente estudiados por su capacidad de almacenar diversos gases en su estructura, entre los que se encuentra el CO₂ (Hualpa, Escobar, & Samanamu, 2014). También tienen la capacidad de purificar, separar, almacenar y adsorber gases debido a su alta porosidad y estabilidad química y térmica (Alzate, 2012).

De esta manera, se puede contribuir a la disminución de emisiones de CO₂ producidas a diario por el uso de combustibles fósiles, la industria manufacturera, autos, incendios forestales, erupciones volcánicas, entre otros. La estructura de estos compuestos los hace versátiles, ya que les permite generar estructuras en varias dimensiones. Mediante técnicas de adsorción se ha comprobado que poseen porosidad permanente (Montoro et al., 2012). La gran combinación que se puede llevar a cabo entre estos materiales los hace multifuncionales, ya

que se pueden generar diferentes composiciones con diferentes propiedades y emplearlos en la aplicación que se requiera (Orcajo, Botas, Calleja, & Sánchez-sánchez, 2015).

3. Objetivos

3.1 Objetivo General

Obtener Metal Organic Frameworks (MOFs) a partir de sales metálicas (zinc y cobre) y ácido tereftálico como ligando, para estudiar su estructura cristalina y su posible uso como materiales capaces de adsorber dióxido de carbono.

3.2 Objetivos Específicos

- Sintetizar polímeros de coordinación metal orgánicos a partir de nitratos metálicos de zinc y cobre y ácido tereftálico como ligando.
- Caracterizar molecularmente los materiales sintetizados por técnicas analíticas como Infrarrojo (IR), Ultravioleta Visible(UV-Vis) y Calorimetría Diferencial de Barrido (DSC).
- Caracterizar cristalográfica y/o estructuralmente los MOFs mediante técnicas de análisis por difracción de rayos-X (muestras policristalinas y monocristal).
- Evaluar la porosidad de los materiales obtenidos para estimar la capacidad de adsorción de CO₂.

4. Marco Referencial

4.1 Marco Teórico

4.1.1 El efecto invernadero. Los gases de efecto invernadero (GEI) se encuentran presentes en la atmósfera y contribuyen al calentamiento global. Muchos de ellos, los más importantes se encuentran de manera natural en la atmósfera pero su concentración puede modificarse por la actividad humana, aunque algunos gases artificiales son producidos por procesos industriales (Santillán Soto et al., 2013).

Durante los últimos años, se ha observado que el ser humano está transformando rápidamente el planeta, causando su degradación, y conduciendo a efectos globales que modifican el ambiente terrestre, acuático y la calidad del aire, tales como la reducción del ozono y el aumento de la concentración de dióxido de carbono en la atmósfera, sumado a la contaminación de aguas continentales y a la deforestación, entre otros (Olivo & Soto-Olivo, n.d.).

Los GEI provocan que la radiación infrarroja se detenga en la atmósfera, por lo que se calientan la superficie de la Tierra y la parte inferior de esta (Londoño, 2006). Las emisiones de dióxido de carbono son las principales responsables del calentamiento del planeta y proceden de la utilización de energía y de la producción de combustibles fósiles (Maqueda González, María Rosario; Carbonell Padrino, María Victoria; Martínez Ramírez & Flórez García, 2005).

El dióxido de carbono (CO₂), el gas de efecto invernadero en segundo lugar de importancia, llega a la atmósfera tanto de modo natural como antropogénico. A lo largo de la historia de la Tierra lo han agregado naturalmente los volcanes, y ha sido reciclado a través de múltiples vías naturales que el carbono sigue en la naturaleza (Londoño, 2006).

Desde mediados de 1960, la actividad antropogénica, en especial el consumo de combustibles fósiles, ha venido liberando gran cantidad de CO₂ y debido a esto se retiene calor en las capas inferiores de la atmósfera lo que conlleva a alterar el clima a nivel mundial. Durante los últimos 100 años, el planeta ha aumentado su temperatura aproximadamente 0,85°C. Con el pasar de los años, cada década se va haciendo más cálida que la década precedente y se presume que entre el 2030 y 2050 esta variación climática causara alrededor de 200.000 muertes cada año como consecuencia de la malnutrición y estrés calórico (Organización Mundial de la Salud, 2016).

El calentamiento global provoca una serie de cambios en la Tierra debido a que la temperatura media del planeta aumenta. Los vientos y corrientes oceánicas trasladan el calor, ocasionando que varíe la cantidad de lluvia y de nieve que cae en zonas específicas. En términos generales, el clima cambia de manera diferente en diversas áreas (Peter M. Cox, Richard A. Betts, Chris D. Jones, 2000).

Debido a la problemática ocasionada por el efecto invernadero, se pueden presentar consecuencias negativas como la alteración en la temperatura media del planeta, desequilibrio en los ecosistemas, mayor frecuencia de fenómenos naturales (inundaciones, sequías, formación de huracanes, deshielo de los casquetes polares), entre otras. La responsabilidad del hombre en este fenómeno se debe a el uso de combustibles fósiles y la quema y tala de

bosques (Shaobing Peng, Jianliang Huang, John E. Sheehy, Rebecca C. Laza, Romeo M. Visperas, Xuhua Zhong, Grace S. Centeno, Gurdev S. Khush §, 2004).

De este modo la preocupación por reducir la contaminación atmosférica y por ende la emisión de CO₂ se hace cada vez más grande. La adsorción de CO₂ puede llevarse a cabo mediante técnicas naturales por parte de árboles y plantas, ya que estas capturan el carbono a medida que crecen. Por otra parte, existe la posibilidad de recoger el dióxido de carbono que emiten los combustibles fósiles y almacenarlos bajo tierra, proceso denominado "secuestro de carbono" (A, , M.S.A. Perera a, A, & C.H. Wei, 2016).

4.1.2 Híbridos metal orgánicos. Los híbridos metal orgánicos o Metal Organic Frameworks (MOFs) son materiales porosos, que cuentan con alta estabilidad química y térmica; pueden formar estructuras en diversas dimensiones (1D, 2D y 3D) y son obtenidos a partir de iones metálicos y ligandos orgánicos. Estos materiales pueden ser purificadores, separadores y almacenadores de gases y catalizadores de reacciones heterogéneas, entre otros. Una de las aplicaciones más importantes es la adsorción de gases, ya que un gas adsorbido puede ser almacenado sin perder energía (Hualpa et al., 2014).

Debido a la gran cantidad de combinaciones que se pueden realizar entre metales y ligandos orgánicos, se pueden diseñar MOFs con características específicas. Estos materiales se diseñan con el fin de obtener tamaño de poro adecuado para retener selectivamente una molécula determinada (Gauna, Kim, Fábregas, & Otal, n.d.).

El término MOFs en general se refiere a una gran familia de estos compuestos híbridos. En la Figura 1 se aprecian ejemplos de estos materiales.

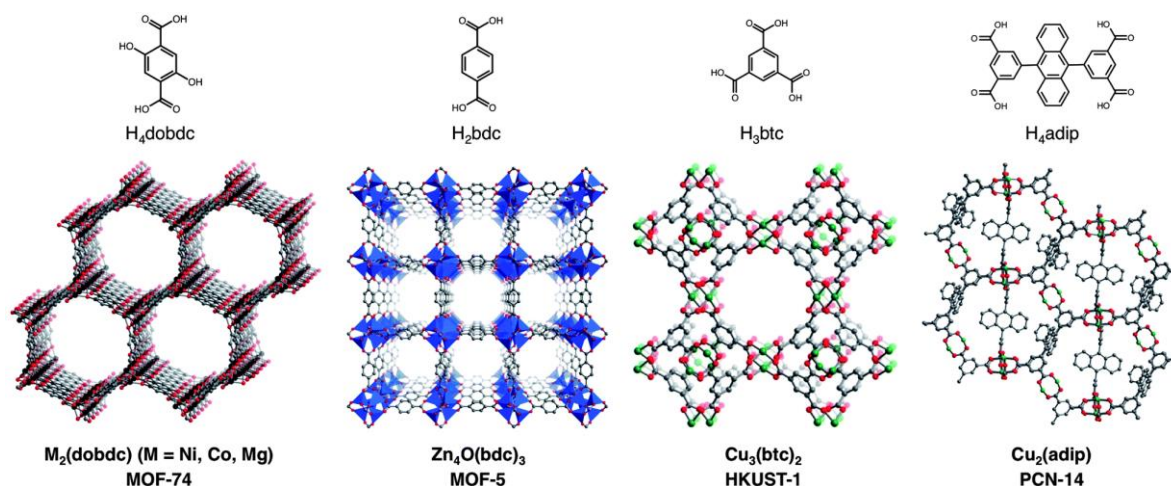


Figura 1. Estructuras cristalinas de diversos MOFs: $M_2(\text{dobdc})$ ($M = \text{Ni}, \text{Co}, \text{Mg}$; $\text{dobdc} = 2,5$ -dihidroxio-1,4-benzenodicarboxilato), $\text{Zn}_4\text{O}(\text{bdc})_3$ ($\text{bdc} = 1,4$ -benzenodicarboxilato), $\text{Cu}_3(\text{btc})_2$ ($\text{btc} = 1,3,5$ benzenotricarboxilato), $\text{Cu}_2(\text{adip})$ ($\text{adip} = 5,5'$ -(9,10-antracenedil)diisofalato (Gauna et al., n.d.).

El interés en estos materiales de la comunidad científica internacional e incluso, de los gobiernos de países industrializados radica en la porosidad que pueden llegar a presentar estos compuestos, ya que es en los poros es donde se llevan a cabo diversos procesos como: reacciones químicas, almacenamiento o detección. Esta propiedad puede variar según el ligando y/o el catión metálico empleado en la construcción, debido a que se ve afectado en su estructura propiedades como la longitud, cantidad de sitios de coordinación y geometría. Esta ventaja de diseño es donde radica el éxito de las redes metal-orgánicas (Alzate, 2012).

- Propiedades de los MOFs:

1. Elevada versatilidad estructural y de composición debido a la variedad de metales y ligandos orgánicos que se utilizan para su formación y la diversidad de sus modos de coordinación.
2. Presentan estructuras abiertas, pueden alcanzar altas superficies específicas, estimadas según el método BET o un elevado volumen de poro.
3. La presencia de poros grandes aumenta la capacidad de adsorción o los poros pequeños aumentan la interacción molecular por efecto de confinamiento.
4. Tienen moléculas coordinadas a los clústeres metálicos que se pueden extraer sin destruir la estructura.
5. Tienen estructura flexible. Confiere la capacidad de hincharse de forma que la red puede sufrir cambios reversibles en su estructura (Orcajo et al., 2015).

Una de las desventajas de estos materiales es su baja estabilidad térmica e hidrotérmica. Sin embargo, es cuestión de elegir los MOFs más estables ya conocidos o de diseñarlos partiendo de los criterios de adsorción y de la estabilidad mínima requerida por su correspondiente aplicación (Orcajo et al., 2015).

- Obtención de los Metal Organic Frameworks

Existen diferentes métodos de preparación, entre los que destaca la síntesis solvotérmica, en la cual el crecimiento de los cristales (o microcristales) de los MOFs se realiza en soluciones de solventes orgánicos a altas temperaturas. Esta solución homogénea del metal de transición

y el ligando orgánico se mantiene en maduración por el tiempo necesario para precipitar los híbridos metal orgánicos (Hualpa et al., 2014).

Se conocen gran cantidad de rutas de síntesis para la obtención de los MOFs. Entre ellos se involucran calentamientos por rutas comunes como hornos, muflas, planchas de calentamiento, en donde el calor se transfiere a través de fenómenos convectivos. Además se encuentran las técnicas alternativas, en donde la energía es introducida por medios no convencionales; por un potencial eléctrico, radiación electromagnética o mecánicamente (Helge Reinsch, 2016).

Dependiendo de la técnica utilizada, la estructura de la red puede variar. Por ejemplo, los métodos que se llevan a cabo a mayores temperaturas generalmente dan como resultado redes mixtas (cristales y material amorfo), mientras que los métodos realizados a temperaturas menores comúnmente resultan en formación de cristales. Sin embargo, debido a la alta cantidad de variables influyentes en la síntesis de MOFs, los métodos de alto rendimiento son los más recomendados (Helge Reinsch, 2016).

La temperatura de reacción es uno de los parámetros más influyentes durante la síntesis de estos materiales. En el método solvotérmico la reacción tiene lugar en recipientes cerrados y bajo presión autógena (presión en equilibrio en vial cerrado) con temperaturas que generalmente están por encima del punto de ebullición del disolvente. En el método no-solvotérmico la reacción se lleva a cabo a presión ambiente (vial abierto) y por debajo del punto de ebullición del disolvente, simplificando aún más los requisitos experimentales (Atanu Kumar Das, Rama Sesha Vemuri, Igor Kutnyakov, 2016).

La escogencia de la metodología depende de la red que se quiera obtener y del uso que se le quiera impartir. La geometría de la red depende del ligando (ángulos de enlace, longitud, voluminosidad, quiralidad, etc.) y de la tendencia de los iones metálicos para adoptar ciertas geometrías. La influencia de estos parámetros es crucial en el proceso de obtención del MOFs deseado. Por lo anterior, uno de los mayores retos de este proceso es establecer las condiciones específicas que conducen a la generación de bloques de construcción inorgánicos, comúnmente llamados SBU por sus siglas en inglés (Secondary Building Units), sin que ocurra la descomposición de los ligandos orgánicos (Weigang Lu, Zhangwen Wei, Zhi-Yuan Gu, Tian-Fu Liu, Jinhee Park,^b Jihye Park, Jian Tian, Muwei Zhang, Qiang Zhang, Thomas Gentle III, 2014).

- Técnicas de caracterización de los Metal Organic Frameworks

La caracterización es la etapa fundamental de los MOFs. Es importante conocer características como el tamaño del poro y área superficial para así, comparar la red obtenida con las que se encuentran reportadas en la literatura para realizar una evaluación de la capacidad específica del MOFs. Entre las técnicas de caracterización se encuentran: difracción de rayos X de muestras policristalinas (DRXP), de monocristales, sortometría, Ultra Violeta-Visible, Calorimetría Diferencial de Barrido (DSC), Infrarrojo (IR),

Una de las formas para determinar la porosidad de un material es por medio de las isotermas de adsorción, en la cual se realiza una medición de la cantidad de gas adsorbido, la temperatura y las interacciones gas-sólido. Las isotermas de adsorción hacen parte del proceso de caracterización para cualquier red metal-orgánica, ya que la mayoría de las aplicaciones en

la actualidad dependen directamente de la porosidad del MOF (Maqueda González, María Rosario; Carbonell Padrino, María Victoria; Martínez Ramírez & Flórez García, 2005).

La Espectroscopia Infrarroja se basa en la absorción de la radiación IR por varias moléculas en vibración. También permite analizar todas las longitudes de onda simultáneamente del espectro infrarrojo y así mismo identificar cualquier compuesto o conocer la composición de una muestra (Dilia Aparicio Marenco, 2012).

Los análisis térmicos proporcionan información sobre la red cristalina. Se puede establecer la cantidad de disolvente que se encuentra en la red, saber en qué casos hay cambios en la estructura del material, como colapsos, distorsiones parciales y totales y la temperatura máxima que alcanza el material sin sufrir cambios (Steven P. Stodghill, 2010)

La Calorimetría Diferencial de Barrido (DSC) es una técnica experimental la cual permite determinar la cantidad de calor absorbida y liberada por una sustancia a temperatura constante en un tiempo determinado y así mismo cuando es calentada o enfriada en un intervalo de temperatura a velocidad constante. Por otra parte, es de gran interés la estabilidad térmica de un material y de esta manera conocer las potenciales aplicaciones industriales que tiene este (S. Suriñach, 1992).

La espectroscopia de Ultravioleta Visible (UV-Vis) funciona como medidor de espectros en el rango de ultravioleta visible entre 190 y 800 nm. Su utilidad se basa en la identificación de grupos funcionales de moléculas y la composición de sustancias (Royal Society of Chemistry, 2018)

Por otra parte, el análisis de difracción de rayos X de muestras policristalinas es muy útil en la caracterización de las redes metal-orgánicas, ya que se pueden estudiar cambios en la red por diversos factores, como la estabilidad térmica, la obtención de diferentes isómeros supramoleculares, entre otros. El uso principal que se le da al análisis de DRXP, es en la comparación del perfil de difracción obtenido experimentalmente con el teórico, calculado a partir del rayos X de monocristal, con el fin de encontrar impurezas y/o defectos en la red sintetizada (Maqueda González, María Rosario; Carbonell Padrino, María Victoria; Martínez Ramírez & Flórez García, 2005).

4.2 Marco de Antecedentes

En el año 2000, Banglin Chen, y colaboradores del departamento de química de la Universidad de Michigan, Arizona; llevaron a cabo la investigación enfocada en el diseño de cristales de Metal-Organic Frameworks. Los estudios de difracción de rayos-X, confirmaron la formulación del MOF-11 [$\text{Cu}_2(1,3,5,7\text{-adamantanotetracarboxilato})\cdot 6\text{H}_2\text{O}$]. Por otra parte, el estudio de isothermas evidenció la naturaleza rígida y porosa de los materiales. El comportamiento tipo I, completamente reversible fue observado para N_2 (g) y Ar (g), lo que confirma la existencia de porosidad permanente en MOF-11 anhidro (B. Chen et al., 2000).

David Britt, y colaboradores en el año 2009, realizaron la síntesis del Mg-MOF-74 (ligando: ácido 2,5-dihidroxitereftálico y sal de magnesio). En el trabajo se destacó que este MOF, con sitios de magnesio abierto, es de gran contribución en la captura de CO_2 y se somete a la liberación de CO_2 a una temperatura significativamente inferior de 80°C . La difracción de rayos X confirmó la estructura y porosidad del material (Britt, Furukawa, Wang, Glover, & Yaghi, 2009).

En el año 2011, Avelino Corma Canós de la Universidad Politécnica de Valencia, realizó una investigación en el cual se obtuvieron los materiales metal-orgánicos, MOF-5 ($\text{Zn}_4\text{O}_{13}\text{C}_{24}\text{H}_{12}$), formado a partir de óxido de zinc (Zn_4O) y ácido 1,4-benzodicarboxílico y el IRMOF-3 ($\text{Zn}_4\text{O}_{13}\text{C}_{24}\text{H}_{12}\text{NH}_2$) que contiene centros bi-activos ácidos (Zn_2^+) y básicos (I). Su preparación se realizó mediante el método convencional de cristalización solvotérmica y el método de precipitación rápida, el cual aporta una mayor concentración de defectos al material. Ambos se sintetizaron de la misma manera, empleando ácido tereftálico para el MOF-5 y ácido 2-aminotereftálico para la preparación del IRMOF-3 (Fin & En, 2011).

Carmen Montoro, y colaboradores, realizaron una investigación en el 2012 sobre el estudio del efecto de funcionamiento de sitios abiertos metálicos en $[\text{Cu}_3(\text{btc})_2]$ (btc= 1,3,5-bencenotricarboxilato) [HKUST-1] con aminas bifuncionales para la adsorción de CO_2 (Montoro et al., 2012).

La selectividad de la adsorción para CO_2 fue examinada a diversas temperaturas, en un rango entre 313-333 K, usando He como un gas portador y una mezcla equimolecular de gas de N_2 , CO_2 y H_2 . Los resultados muestran largos tiempos de retención para CO_2 (Montoro et al., 2012).

En el año 2012, en Bogotá, Colombia, Diego Mauricio Alzate Sánchez de la Universidad Nacional de Colombia y colaboradores obtuvieron un MOF con fenilenvinilenos y determinaron sus propiedades optoelectrónicas. El sistema fenilenvinileno obtenido fue usado en la construcción de dos MOFs a partir de dos metales diferentes (zinc y cobre), bajo las mismas condiciones de reacción. El MOF sintetizado a partir de nitrato de cobre (II) dihidratado y ácido-fenilenvinileno como ligando precipitó como un sólido verdoso (MOF-Cu). Por otro lado, el MOF sintetizado usando el mismo ligando y nitrato de zinc hexahidratado se obtuvo como un sólido amarillo (MOF-Zn) (Alzate, 2012).

En el año 2014, Chao Chen, Jun Kim y Wha-Seung Ahn realizaron una publicación donde resumen los métodos de preparación y el rendimiento de captura de CO_2 basado en materiales nanoporosos funcionalizados con aminas usando el ácido 2-aminotereftálico como ligando. El MOF posee una superficie hasta $1,675 \text{ m}^2/\text{g}$, el tamaño de partícula es de aproximadamente 50 nm, y una capacidad de captura de CO_2 hasta 660 mg/g a 16°C y 25 atm de presión (C. Chen, Kim, & Ahn, 2014).

En el año 2015, Yu-Ling Li y colaboradores construyeron un MOF utilizando como ligando 1,3,5-tris(1-imidazol)benzeno y demostrando que es muy útil en la síntesis de nuevos MOF, a su vez, fue comparado con la flexibilidad de los ligandos multicarboxilato concluyendo que los más rígidos son de especial interés debido a que pueden conducir a la formación de MOF más porosos. Estos MOF fueron preparados y caracterizados por análisis elementales, difracción de rayos x de monocristal y análisis termogravimétrico (Yu-Ling Li, 2015).

Farzaneh y F. Hamidipour, L prepararon en el 2016 un armazón metálico-orgánico de manganeso (Mn-MOF) con iones Mn^{2+} , ácido bencentricarboxílico (BTC) y *N, N*-dimetilformamida (DMF). El material obtenido se usó como catalizador para la oxidación de alquenos tales como 1,1-difeniletileno, Ciclohexeno, norborneno, estireno y cicloocteno. El estudio de la estabilidad y reutilización del catalizador reveló que Mn-MOF se comporta heterogéneamente en las reacciones de oxidación (Farzaneh & Hamidipour, 2016).

En el año 2017 en Sudáfrica Muofhe C. Singo y colaboradores investigaron sobre la síntesis de sod-ZMOF-quitosano a través de la impregnación de quitosano en sod-ZMOF que es un marco orgánico de metal tipo sodalita zeolita. Además, se investigó la influencia de la temperatura y del caudal de gas sobre la capacidad de adsorción de CO_2 con ZMOF impregnada al quitosano con el fin de mejorar esta última. Se caracterizó por Difracción de Rayos X, Espectroscopia infrarroja de transformada de Fourier (FTIR) y Fisisorción de N_2 (Moufhe C. Singo, 2017).

5. Diseño Metodológico

5.1 Síntesis de los MOFs-M(BDC); M: Zn, Cu

Para la síntesis de los Metal Organic Frameworks de Zn (BDC) y Cu (BDC), inicialmente se disolvieron en relaciones estequiométricas de 3 mmoles de $M(\text{NO}_3)_2 \cdot \text{XH}_2\text{O}$ (1,056 g de $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ o 1,048g de $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ en 20 mL de *N,N*-dimetilformamida (DMF). En otro recipiente se disolvieron 2 mmoles (0,5036 g) de ácido tereftálico ($\text{C}_8\text{H}_6\text{O}_4$) en 20 mL de DMF. Posteriormente se mezclaron las dos soluciones a temperatura ambiente y se introdujeron en una autoclave de acero inoxidable con cámara de teflón donde se realizó el tratamiento solvotérmico en una estufa, manteniendo la temperatura a 130 °C por 24 horas. Finalmente, se filtró cada una de las soluciones obtenidas y se lavaron con etanol mediante un reflujo constante por 30 minutos.

Con el propósito de minimizar el consumo energético en la obtención de estos materiales (sexto principio de la química verde. Eficiencia energética). Se realizó la síntesis de los compuestos de interés, bajo la misma relación estequiométrica, pero manteniendo la masa de reacción a temperatura ambiente. Los productos obtenidos se dejaron cristalizar entre 20 y 30 días. Los cristales formados se filtraron para su posterior caracterización.

Una vez finalizada la obtención de los compuestos tipo MOFs por las dos metodologías expuestas, se determinó el punto de fusión de cada uno de los productos, empleando la técnica de Calorimetría de Barrido Diferencial (DSC).

5.2 Caracterización molecular de MOFs obtenidos

5.2.1 Espectroscopía Infrarroja. Se identificaron los principales grupos funcionales presentes en la estructura mediante Espectroscopía Infrarroja con transformada de Fourier. Para este fin, se utilizó el espectrofotómetro Alpha 12377894. Serie No 104623 BRUKER, el cual se encuentra en la sede UIS-Guatiguará.

5.2.2 Espectroscopia Ultravioleta-Visible (UV-Vis). Los MOFs preparados se caracterizaron con un Espectrofotómetro marca Agilent 8453 UV-Visible para determinar las transiciones electrónicas en los materiales. El equipo se encuentra ubicado en el laboratorio de investigaciones de la Universidad Santo Tomás, sede Floridablanca, seccional Bucaramanga.

5.2.3 Calorimetría de Barrido Diferencial (DSC). Se identificaron los puntos de fusión de los compuestos mediante este método. El equipo empleado fue DISCOVERY series TA ubicado en la sede UIS-Guatiguará.

5.2.4 Caracterización estructural de MOF's. Difracción de Rayos-X de muestras policristalinas: la toma de datos se realizó en un difractómetro marca BRUKER modelo D8 ADVANCE, equipado con un detector lineal LynexEye, filtro de níquel (Ni) en un rango de medición de 2 a 70° en ángulos de 2 theta (2θ) y con una razón de muestreo de 1 s/paso. El difractómetro utilizado para la toma de datos se encuentra ubicado en la Universidad Industrial de Santander (UIS) – Sede Guatiguará.

Posterior a la toma de datos, se determinó las posiciones e intensidades de los máximos de difracción empleando el programa especializado POWDERX (Dong, 1999). Posteriormente se

identificó el sistema cristalino y las constantes de celda unidad a través del Software DICVOL14 (Boultif, A.; Louer, 1991). A continuación se estimó el mejor grupo espacial empleando el programa CHEKCELL(Laugier, J.; Bochu, 1992). Finalmente se hizo un refinamiento de las constantes de celda unidad a través del programa NBS*AIDS83 (MIGUELL, HUBBARD, & STALICK, 1991).

Difracción de Rayos-X de monocristal: la toma de datos se llevó a cabo en un difractómetro de monocristal marca Rigaku, modelo XtaLab P200, equipado con dos fuentes de radiación (Cu y Mo) y un detector Pilatus, Dectris 200K ubicado en el Laboratorio de Rayos-X PTG de la UIS.

La toma de datos y caracterización cristalográfica se realizó con ayuda del software CrystalClear versión 2.1. Este proceso consistió en determinar las constantes de celda unidad, el sistema cristalino y grupo espacial. Posteriormente, la solución y refinamiento de la estructura (identificación de posiciones atómicas, longitudes de enlace, ángulos de enlace, e interacciones intra e intermoleculares), se realizó con el software OLEX2.1.

5.2.5 Evaluación de la capacidad de captura de dióxido de carbono. La capacidad de adsorción se realizó con el equipo Equipo Micrometrics 3-FLEX. Los compuestos sintetizados pasaron por un proceso de desgasificación por tratamiento a 87K (-186°C) utilizando Argón por 24 horas, luego se hicieron las pruebas en el equipo a 273K (0°C) con CO₂ como medio de análisis. El equipo se encuentra ubicado en el Grupo de Investigación en Catálisis (CICTA) de la Universidad Industrial de Santander.

6. Análisis de Resultados

6.1 Obtención de los materiales sintetizados

6.1.1 Obtención de tereftalatos mediante síntesis solvotérmica

6.1.1.1 Zn(BDC). En el proceso de síntesis del Zn(BDC) se obtuvieron 0,7204 gramos de un polvo blanco, con un rendimiento de reacción del 92,35%. En la Tabla 1 se muestra el proceso de síntesis de este compuesto (teniendo en cuenta que la relación estequiométrica es 1:1):

Tabla 1. *Esquema de síntesis del compuesto Zn(BDC)*

Reacción	$Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$	$C_8H_6O_4$	D MF	$C_8H_6NO_5Zn$	HNO_3
peso inicial (g)	1,00				
PM (g/mol)	297,36	166,13		261,38	63,01
Relación molar (mmol)	3	3		3	3
Peso teórico (g)		0,5		0,78	0,19
peso obtenido (g)				0,72	
Rendimiento de reacción (%)				92,35	

6.1.1.2 Cu(BDC). En el proceso de síntesis del Cu(BDC) se obtuvieron 0,8604 gramos de un polvo verde, con un rendimiento de reacción de 95,62%. En la reacción mostrada en la Tabla 2 se destaca el proceso de síntesis de este compuesto (teniendo en cuenta que la relación estequiométrica es de 1:1):

Tabla 2. Esquema de síntesis del compuesto Cu(BDC)

Reacción	$Cu(NO_3)_2 \cdot 4H_2O$	$C_8H_6O_4$	D MF	$C_{11}H_{10}NO_5Cu$	HN O_3
peso inicial (g)	1,00				
PM (g/mol)	259,55	166,13		301,55	63,01
Relación molar (mmol)	3	3		3	3
Peso teórico (g)		0,5		0,90	0,19
peso obtenido (g)				0,86	
Rendimiento de reacción (%)				95,62	

6.1.2 Obtención de tereftalatos a temperatura ambiente

6.1.2.1 Zn(BDC). En el proceso de síntesis del Zn(BDC) se obtuvieron 0,7018 gramos de cristales blancos con aspecto de monocristal, con un rendimiento de reacción del 90%. En la reacción mostrada en la Tabla 3 se aprecia el proceso de síntesis de este compuesto (teniendo en cuenta que la relación estequiométrica es de 1:1):

Tabla 3. *Proceso de síntesis del Zn(BDC) (T. ambiente)*

Reacción	$Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$	$C_8H_6O_4$	D MF	$C_8H_6NO_5Zn$	HNO_3
peso inicial (g)	1,00				
PM (g/mol)	297,36	166,13		261,38	63,01
Relación molar (mmol)	3	3		3	3
Peso teórico (g)		0,5		0,78	0,19
peso obtenido (g)				0,70	
Rendimiento de reacción (%)				90	

6.1.2.2 Cu(BDC). En el proceso de síntesis del Cu(BDC) se obtuvieron 0,8317 gramos de un polvo verde con un rendimiento de reacción del 92,41%. En la Tabla 4 se muestra el proceso de síntesis de este compuesto (teniendo en cuenta que la relación estequiométrica es de 1:1):

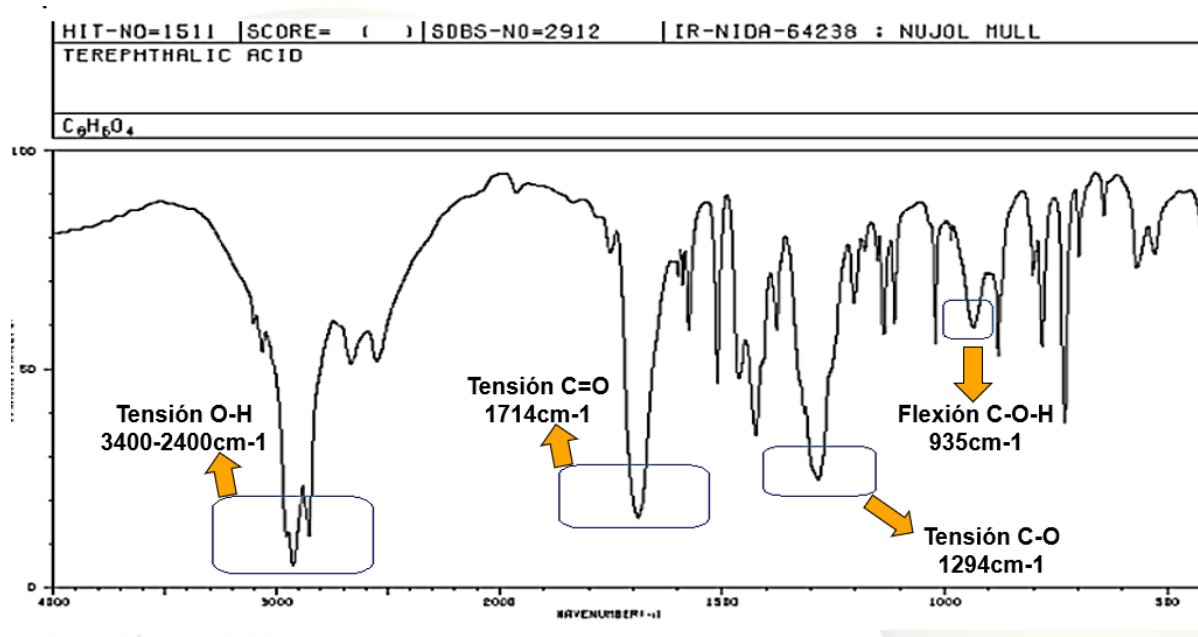
Tabla 4. *Proceso de síntesis del Cu(BDC) (T. ambiente)*

Reacción	$Cu(NO_3)_2 \cdot 4H_2O$	$C_8H_6O_4$	D MF	$C_{11}H_{10}NO_5Cu$	HN O_3
peso inicial (g)	1,00				
PM (g/mol)	259,55	166,13		301,55	63,01
Relación molar (mmol)	3	3		3	3
Peso teórico (g)		0,5		0,90	0,19
peso obtenido (g)				0,83	
Rendimiento de reacción (%)				92,41	

6.2 Caracterización molecular de los tereftalatos de Zinc y Cobre

6.2.1 Espectroscopía de Infrarrojo (IR)

En la Figura 2 se muestra el espectro infrarrojo correspondiente al ácido tereftálico (según Spectral Database for Organic Compounds SDBS), en el cual se identificaron los principales grupos funcionales del compuesto (O-H, C=O, C-O y C-O-H). En la Tabla 5 se describen las señales representativas



Tomado de: *Spectral Database for Organic Compounds SDBS*

Figura 2. Espectro IR del Ácido tereftálico

Tabla 5. Señales representativas espectro IR del ácido tereftálico.

Señal	Longitud de onda (cm^{-1})
Tensión O-H	3400-2400
Tensión C=O	1714
Tensión C-O	1294
Flexión C-O-H	935

En el espectro IR del ácido tereftálico se puede apreciar como señal principal el grupo funcional carboxilo, ubicado en 1714 cm^{-1} (Figura 2). Mediante la posterior comparación de los espectros IR de los productos obtenidos (Figuras 3 y 4), se aprecia que dicha señal

(correspondiente al carboxilo) está ausente en los espectros de los MOFs. Esto se debe principalmente a que la interacción de los ligandos con el centro metálico se hace por medio de un enlace covalente coordinado, que involucra el cambio del grupo funcional carboxilo por carboxilato. Según la literatura, la banda de absorción ubicada en 1610-1540 cm^{-1} indica que la unión se realiza mediante un ligando bidentado (quelato) (Nakamoto, 2016). La señal ubicada en 1539 cm^{-1} es indicativa de la banda de absorción asimétrica en la cual el enlace C-O tiende a realizar más interacciones con los demás átomos presentes en la molécula, por tal motivo la banda de absorción se ve más ancha; por otra parte, la banda de absorción simétrica que se observa en 1378 cm^{-1} se presenta de forma más definida debido a que el C-O solo puede realizar una interacción entre estos dos átomos. En la Tabla 6, se muestra a manera representativa, la unión propuesta para cada compuesto.

Tabla 6. *Señales de enlace bidentado identificadas en cada tereftalato.*

Zn(BDC) asimétrica por síntesis solvotérmica	1539 cm^{-1}
Zn(BDC) simétrica por síntesis solvotérmica	1378 cm^{-1}
Cu(BDC) asimétrica a temperatura ambiente	1573 cm^{-1}
Cu(BDC) simétrica a temperatura ambiente	1385 cm^{-1}

Las señales ubicadas en 1539 cm^{-1} y 1378 cm^{-1} asimétrica y simétrica respectivamente, indican que la unión se realiza mediante un enlace bidentado (Ligando quelato). En la Figura 3, se muestra el espectro correspondiente a las interacciones propuestas.

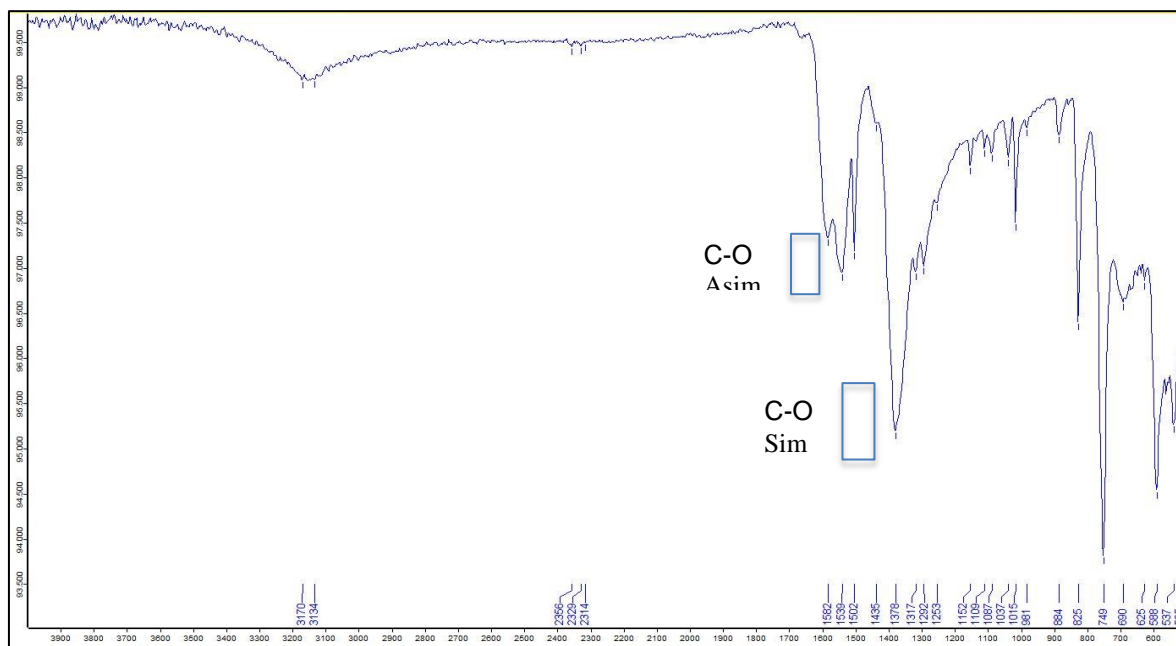


Figura 3. Espectro IR del Zn-MOF por síntesis solvotérmica.

Las señales ubicadas en 1573 cm^{-1} y 1385 cm^{-1} asimétrica y simétrica indican que la unión se realiza mediante un enlace bidentado (Ligando quelato). En la Figura 4, se muestra el espectro correspondiente a las interacciones propuestas.

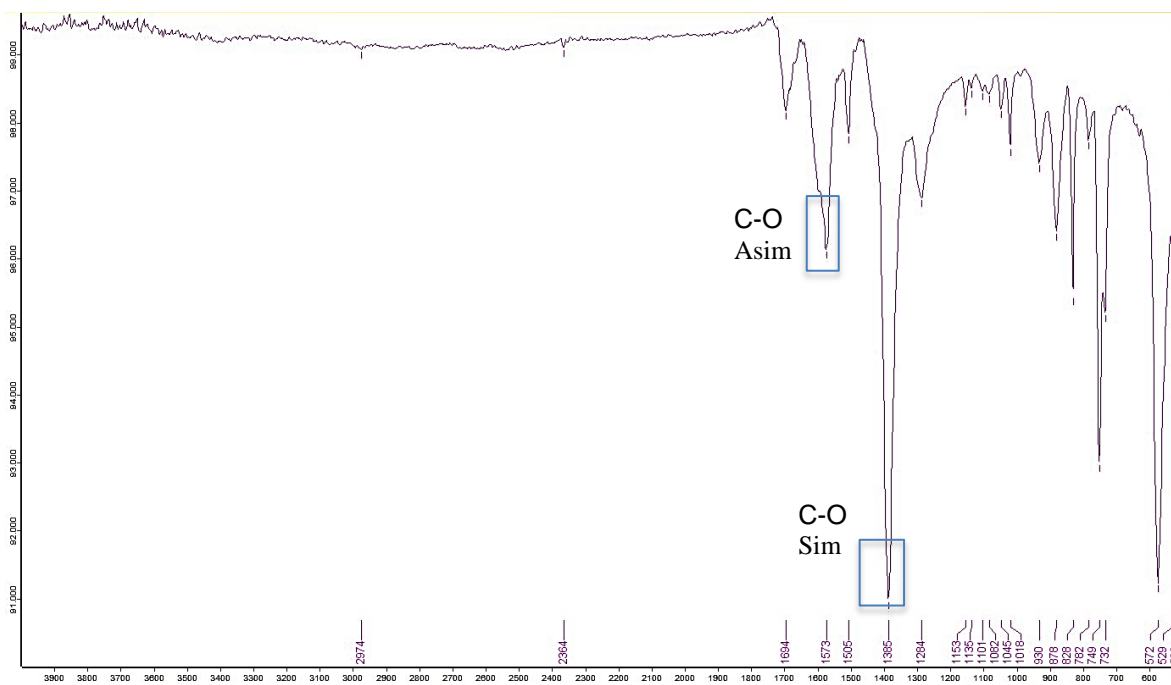


Figura 4. Espectro IR del Cu-MOF por síntesis solvotérmica

En la Tabla 7 se presenta el resultado de la identificación de la totalidad de los grupos funcionales presentes en los espectros IR, tanto para el ácido tereftálico, como para los productos de interés. Los espectros IR de los tereftalatos de Zn y Cobre realizados por síntesis solvotérmica se encuentran en el Apéndice 1.

Tabla 7. Frecuencias de las señales más representativas de los tereftalatos sintetizados y ácido tereftálico

Señal	Ácido tereftálico (cm ⁻¹)	Zn(BDC) 130 (cm ⁻¹)	Cu(BDC) 130 (cm ⁻¹)	Zn(BDC) amb (cm ⁻¹)	Cu(BDC) amb (cm ⁻¹)
O-H	3400-2400	-	-	-	-
C=O	1730-1700	-	-	-	-
C-O	-	1582-1539	1573	1585	1612-1550
C-H	-	884-625	878-732	889-746	881-734
Ar	1600-1475	1582-1502	1573-1502	1582-1502	1585-1508

6.2.2 Calorimetría Diferencial de Barrido (DSC). Para la determinación de los puntos de fusión de los tereftalatos de Zinc y Cobre y determinar las fases presentes en el producto, se utilizó esta técnica.

6.2.2.1 Análisis DSC del compuesto Zn(BDC). En el termograma observado en la Figura 5, se evidencia una endoterma en 244,7°C, correspondiente al Zn(BDC) formado. No se aprecian más endotermas con claridad, con lo cual se presume que se formó en forma pura.

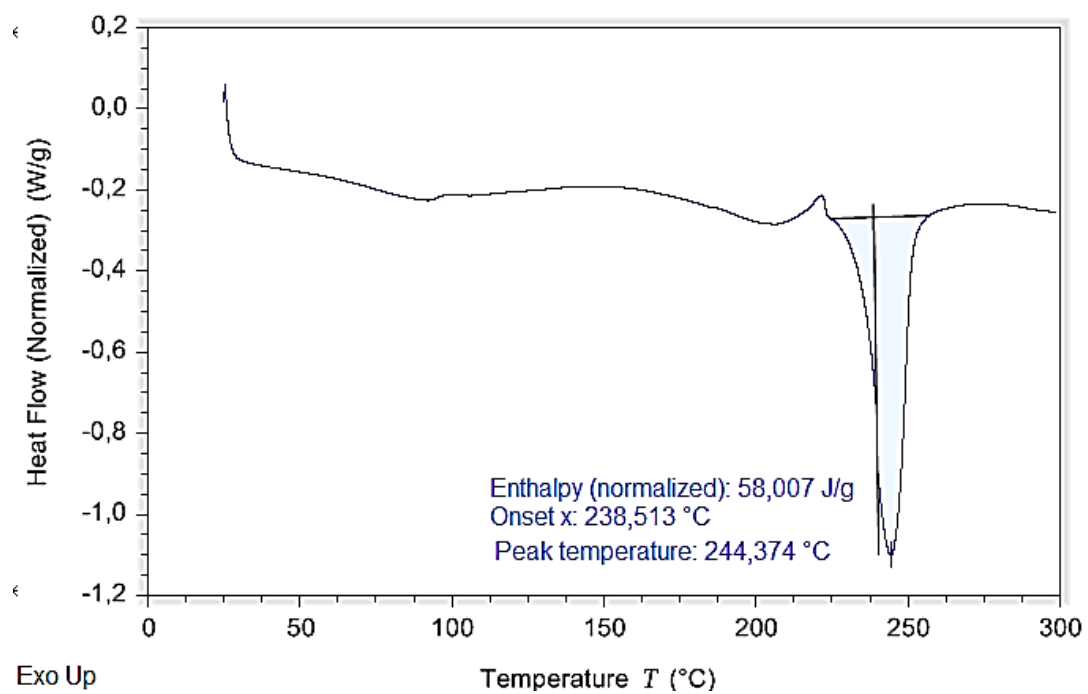


Figura 5. Termograma correspondiente al Zn(BDC) por síntesis solvotérmica

6.2.2.2 Análisis DSC del compuesto Cu(BDC). En el termograma observado en la Figura 6 se evidencia una endoterma en 274,421°C que corresponde al tereftalato de cobre. En este caso, se aprecia una endoterma en 210°C, la cual indica que hay presencia de otra fase cristalina y el compuesto no fue obtenido de forma pura.

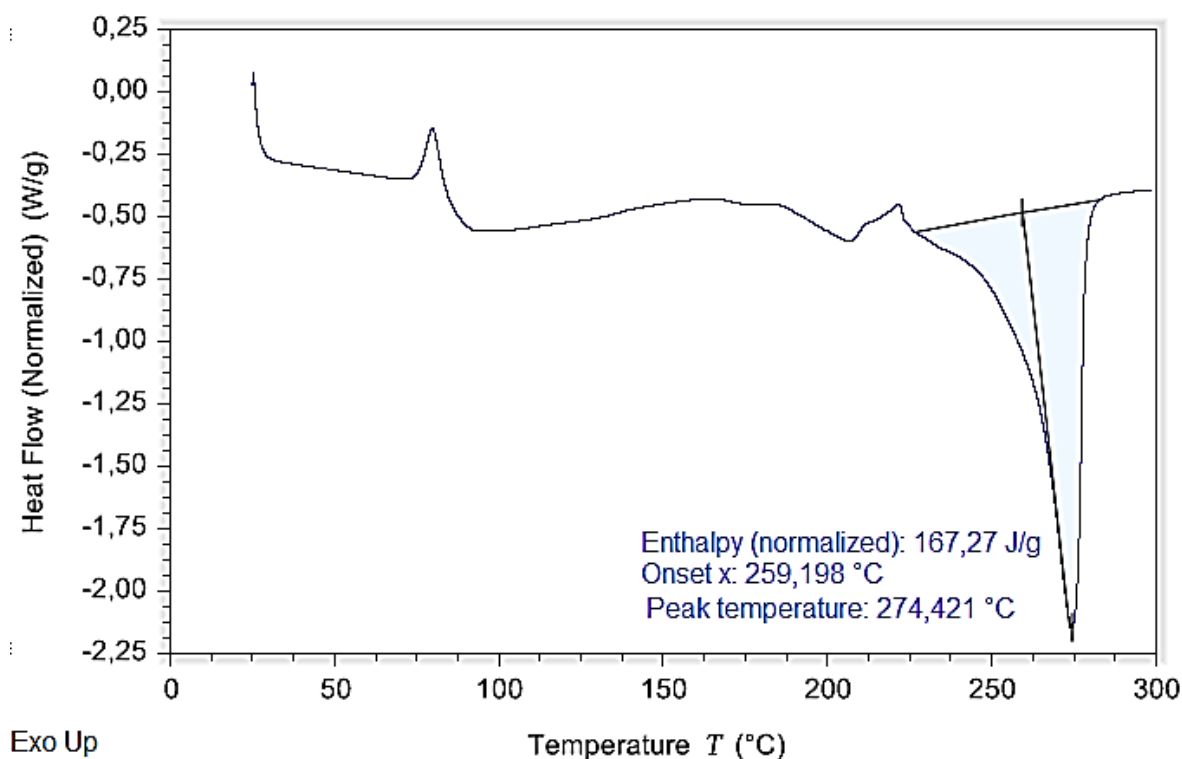


Figura 6. Termograma correspondiente al Cu(BDC)

6.2.3 Espectroscopia Ultravioleta Visible (Uv-Vis)

La espectroscopía de Ultravioleta Visible determina de manera cuantitativa una solución de iones metálicos de transición y compuestos orgánicos muy conjugados. Basado en la literatura, se tiene que, a menor estabilidad, menor multiplicidad de spin. Los estados de menor

acoplamiento, son los que presentan menor energía teniéndose una configuración que contenga menos de la mitad de los electrones posibles en la subcapa incompleta.

El surgimiento de bandas de adsorción en el espectro viene dado por la transformación de la energía de un fotón en energía cinética o potencial de los electrones en la molécula.

En este caso, la configuración de iones de los centros metálicos Cu y Zn son d^9 y d^{10} respectivamente presentándose un estado basal de 2D para el primer caso (Cu) y para ambas situaciones no se presentan estados excitados. Por su parte el zinc presenta un diagrama con todos sus niveles de energía ocupados, es por esto que no se tiene estado excitado ni basal.

Como primer punto se procedió a realizar el espectro Uv-Vis del compuesto del tereftalato de cobre para el cual, se tuvo en cuenta que su configuración es de d^9 y que solo es posible una banda de absorción en la región visible del espectro; se presenta una geometría de pirámide base cuadrada.

Partiendo de la presencia de heteroátomos característicos de la molécula, se tiene que la transición que se adopta para este caso es de $n\pi^*$, cuyas bandas son generalmente débiles y por ende de baja energía de transición. Además, por su parte el oxígeno con los pares de electrones libres también hace posible la obtención de este tipo de transición.

Se presentó una banda de absorción en la región de 200-260 nm aproximadamente, propio de transiciones $n\pi^*$; estas poseen desplazamientos hipsocrómicos los cuales pueden darse por una alteración en los átomos que rodean la molécula (en este caso el DMF).

Para el caso del tereftalato de zinc, teniendo en cuenta la literatura y su configuración d^{10} , no se debe observar ninguna banda en el espectro de UV-Vis, sin embargo, se presentan las mismas características con respecto a la banda del tereftalato de cobre, posiblemente la banda obtenida es la señal de absorción del ligando utilizado.

Los espectros obtenidos a temperatura de 130° para ambos compuestos presentaron los mismos resultados, adquiriendo una banda en la región que corresponde a los 200-300nm; como se mencionó anteriormente sus transiciones pertenecen a $n\pi^*$. Estos espectros se encuentran ubicados en el Apéndice 2.

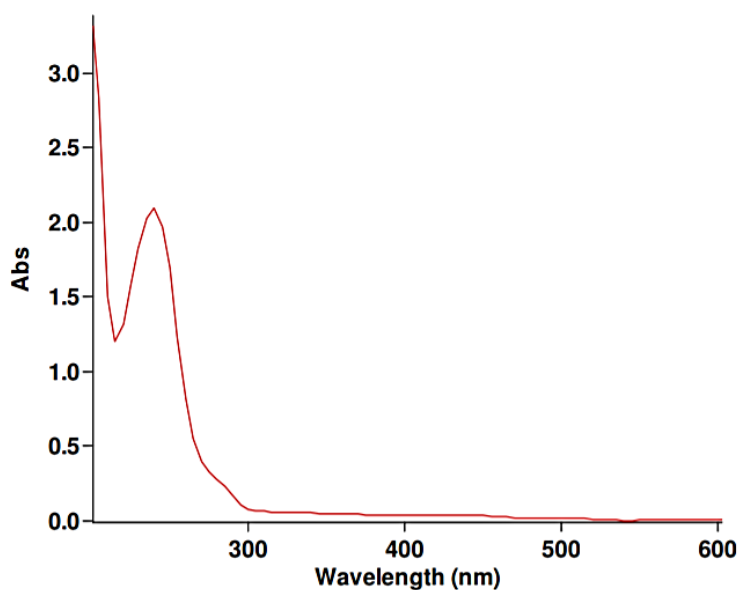


Figura 7. Espectro UV-Vis del Zn-MOF a temperatura ambiente.

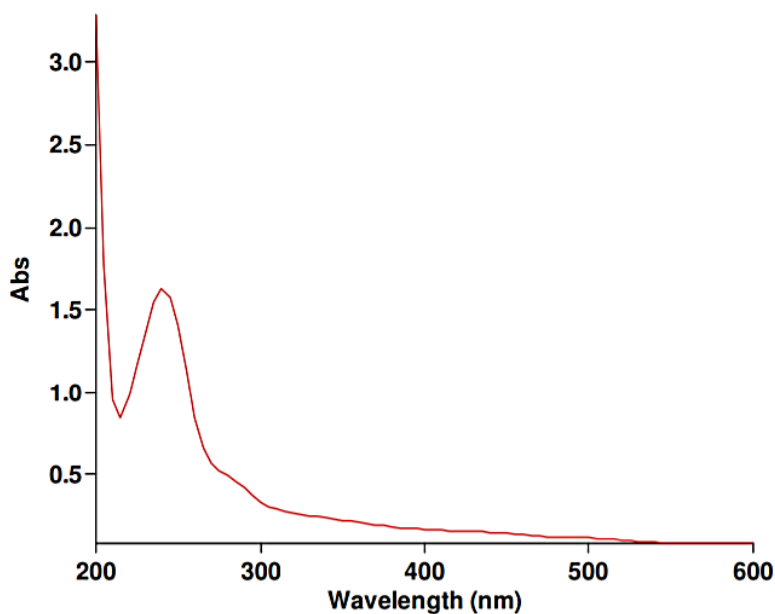
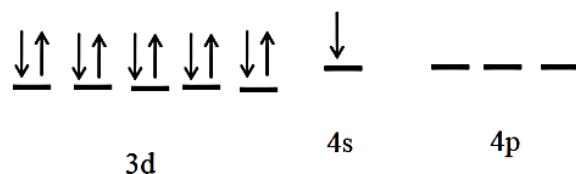


Figura 8. Espectro UV-Vis del Cu-MOF a temperatura ambiente.

Partiendo de los resultados obtenidos y teniendo en cuenta la molécula del ligando orgánico (ácido tereftálico), el grupo carbonilo es el más representativo y el que se espera observar en los espectros. Según la literatura, el máximo para este grupo se encuentra aproximadamente en una longitud de onda de 240 nm. En los cuatro espectros de los tereftalatos analizados, se aprecia la señal perteneciente al grupo carboxilo, en estos se puede observar que la banda coincide aproximadamente en la misma longitud de onda. Por otra parte, la banda no se observa tan intensa por la interacción entre el carboxilato con el metal al cual se espera que se enlace.

Posterior a la caracterización molecular de los polímeros de coordinación obtenidos, se realizó un análisis de la geometría que adoptan estos materiales, teniendo en cuenta los

Configuración electrónica Cu: [Ar] 3d¹⁰4s¹



Configuración electrónica Cu⁺²: [Ar] 3d⁹

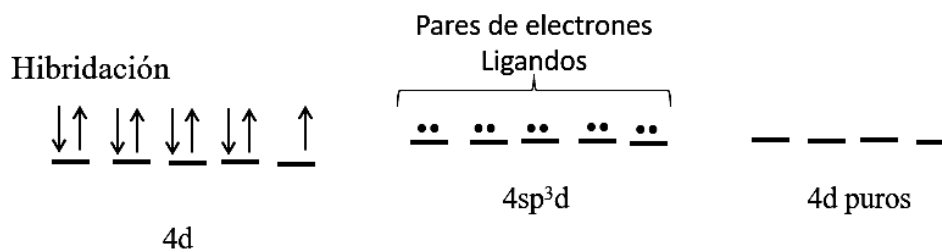
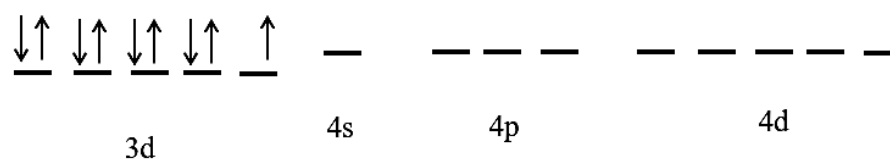


Figura 10. Esquema de hibridación para el Cu(BDC)

La hibridación presentada y la geometría propuesta para los compuestos obtenidos, es concordante con los reportes de la literatura (Reboiras, 2008).

Los ligandos son especies que actúan como donadores de pares de electrones. Los complejos obtenidos son muy estables ya que entre más uniones mediante diferentes enlaces presente un mismo ligando con el catión central, más difícil será de romperlas, en este caso el enlace bidentado que forma con los carboxilatos. Así mismo, el incremento de la estabilidad de estos complejos quelatos se atribuye al efecto entrópico que existe entre ellos. Cuando se forma un complejo polidentado generalmente se forma un ciclo, la estabilidad del complejo

será máxima cuando el número de enlaces es 5 (como es el caso) debido a que presentan menos repulsión entre las nubes de electrones.

6.3 Caracterización estructural de los tereftalatos de Zinc y Cobre

6.3.1 Cu(BDC)

6.3.1.1 Difracción de Rayos-X de muestras policristalinas. Por medio de Difracción de Rayos-X de muestras policristalinas, se realizó la caracterización cristalográfica para el tereftalato de cobre por síntesis solvotérmica con el fin de determinar sistema cristalino, grupo espacial y constantes de celda unidad. Mediante esta técnica se obtuvo el perfil de difracción mostrado en la Figura 11.

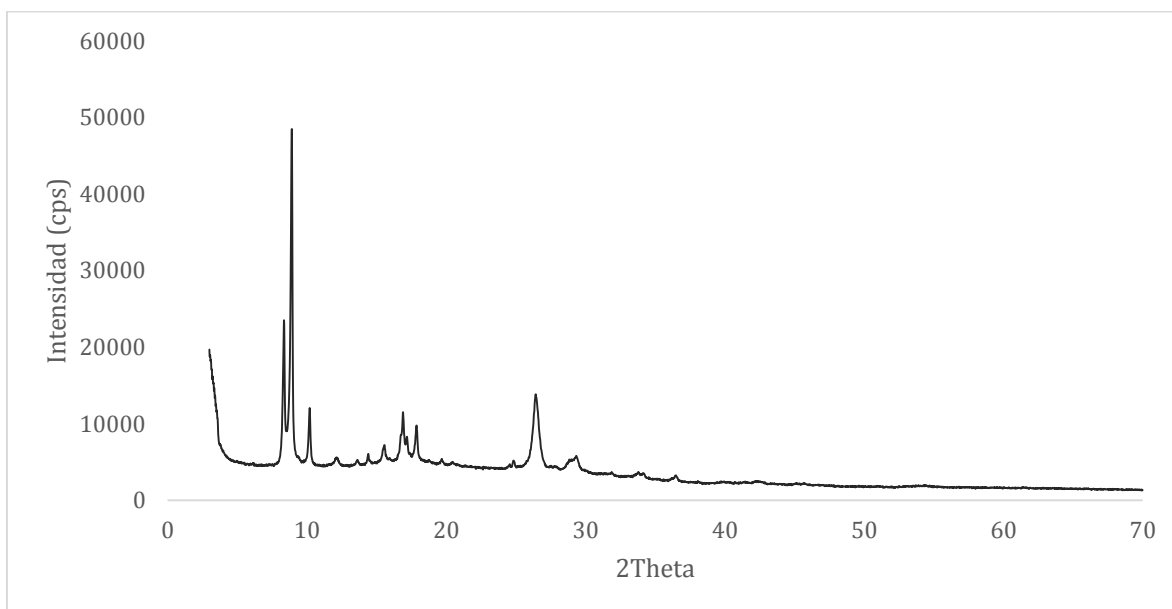


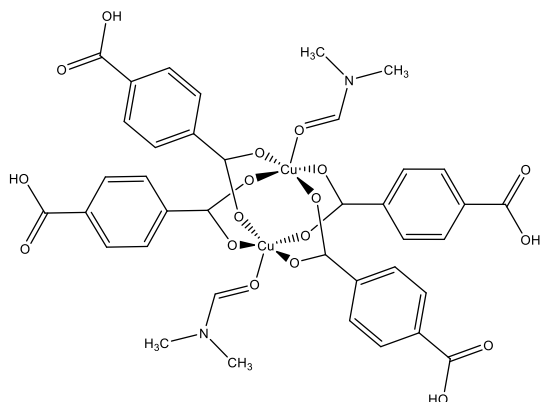
Figura 11. Perfil de difracción del tereftalato de cobre

A través de los resultados obtenidos por Cantwell G. Carson y colaboradores, se aprecia que, variando la temperatura, la forma cristalina del tereftalato se ve afectada. El cambio representativo se destaca a 170°C y a 220°C, donde ocurre la transformación completa de la estructura piramidal de base cuadrada (pbc) a cuadrada plana, debido a la pérdida de las moléculas de DMF unidas a la estructura.

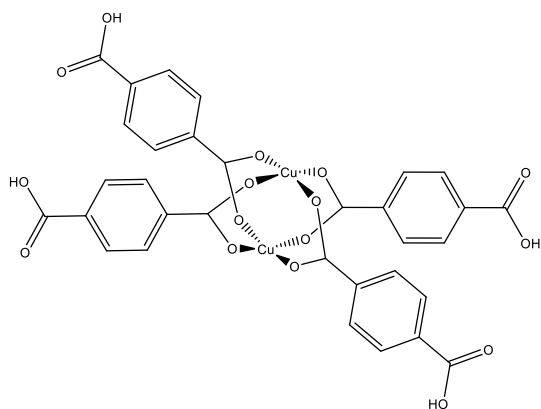
A través de los resultados obtenidos, y basándonos en el artículo realizado por Cantwell G. Carson y colaboradores, se propuso la estructura representada en la Figura 12 (A), para el tereftalato de cobre, en la cual se observaban los enlaces bidentados (C-O) entre el ligando orgánico (ácido tereftálico) y el centro metálico (Cu), la cual es concordante con la reportada en la literatura (Cantwell G. Carson, 2009). Por otro lado, en la Figura 12 (B) se muestra la estructura cuadrada plana que se forma cuando la estructura se calienta por encima de 170°C y ocasiona la pérdida de las moléculas de DMF.

Figura 12. Estructuras de las formas adoptadas por el tereftalato de cobre. A pertenece a la estructura piramidal de base cuadrada y B pertenece a la estructura cuadrada plana.

A. Estructura pirámide de base cuadrada del Cu-(DBC)



B. Estructura cuadrada cuadrada del Cu-(DBC)



En la Figura 13 se muestra el estudio de termodifracción reportado en la literatura, donde soporta el cambio estructural del Cu-MOF a altas temperaturas.

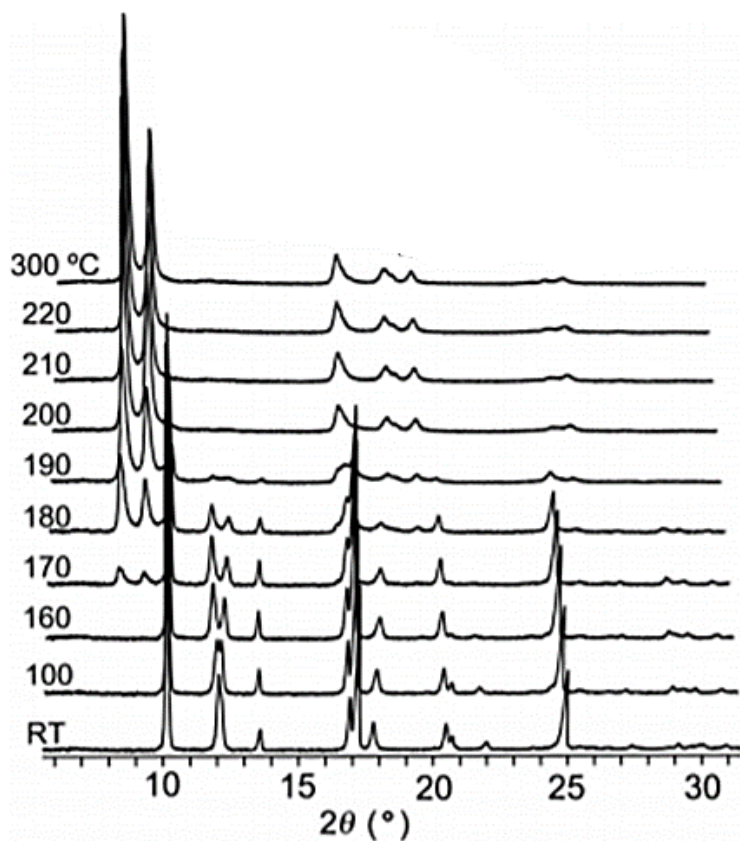


Figura 13. Proceso de termodifracción realizado al tereftalato de cobre (Carson, 2009)

El cambio estructural se debe a que el punto de ebullición del DMF es de 153°C, lo cual hace que se pierda la molécula del DMF. En la Figura 14 se aprecia el cambio de estructura reportado en la literatura, el cual coincide con lo propuesto en este trabajo.

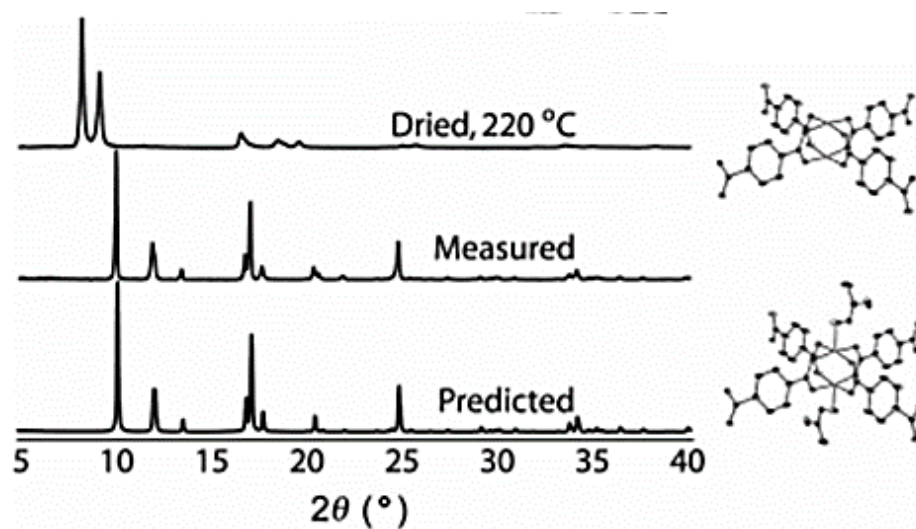


Figura 14. Cambio estructural del tereftalato de cobre.

Según la comparación del perfil de difracción experimental con los reportados en la literatura, se aprecia una mezcla de las dos fases cristalinas de tereftalatos de cobre. La caracterización cristalográfica realizada con el software DICVOL14, empleando las reflexiones correspondientes a la estructura *pb*c, mostró que el tereftalato de cobre cristaliza en el sistema monoclinico, con las constantes de celda mostradas en la Tabla 8. Así mismo, se determinó el grupo espacial utilizando el programa CHEKCELL. Estos resultados son concordantes con los reportados en la literatura y expuestos en la Tabla 8.

Tabla 8. *Parámetros de celda del Cu(BDC) por síntesis solvotérmica*

Caracterización cristalográfica		
Tereftalato de cobre	Experimental	Literatura
Sistema cristalino	Monoclínico	Monoclínico
a (Å)	11.555	11.4143
b (Å)	14.81	14.2687
c (Å)	7.718	7.7800
β (°)	107.99	108.119
V (Å ³)	1256	1204.27
M_{20}	40.9	---
F_{30}	55.5(0.0032, 108)	---
Grupo Espacial	C2/m	C2/m

Las señales adicionales que no corresponden con la estructura pbc fueron indexadas, encontrando que la estructura con geometría cuadrada plana cristaliza en el sistema monoclínico con constantes de celda unidad reportadas en la Tabla 9. Esta fase cristalina no se encuentra indexada en la literatura.

Tabla 9. *Fase cristalina indexada del tereftalato de cobre (geometría cuadrada plana)*

Tereftalato de cobre	Fase cristalina indexada
Sistema cristalino	Monoclínico
a (Å)	20.373
b (Å)	10.806
c (Å)	6.689
β (°)	96.17
V (Å ³)	1464
M_{20}	10.1
F_{30}	11.9(0.0210, 56)
Grupo Espacial	C2/m

Los resultados de la caracterización cristalográfica se corroboraron con un ajuste del perfil de difracción completo mediante un WPPD, usando el programa TOPAS. En la Figura 15 se muestra el resultado del ajuste.

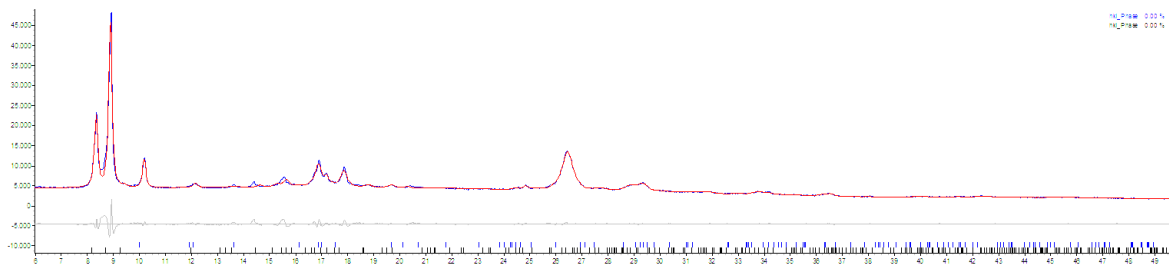


Figura 15. WPPD muestra Cu(BDC) (azul: perfil experimental, rojo: resultado del ajuste, gris: diferencia entre ajuste y experimental)

6.3.2 Zn(BDC)

6.3.2.1 Difracción de Rayos-X de monocristal. Por medio de Difracción de Rayos-X de monocristal se realizó la caracterización estructural del tereftalato de zinc a temperatura ambiente, utilizando el programa OLEX2.1 para la solución y refinamiento de la estructura y el programa MERCURY para la visualización de la disposición espacial, logrando interpretar las interacciones importantes que conllevan al empaquetamiento de los cristales. Por medio de este estudio se determinó la estructura cristalina, que incluye: la medición de distancias, ángulos de enlace, la generación del perfil de difracción de rayos X y la visualización de los planos cristalográficos hkl del cristal en la celda unidad. A través de la Figura 16 se observa la celda unidad del tereftalato de zinc, de igual manera, se aprecian las moléculas de DMF que se encuentran alrededor del Zn(BDC).

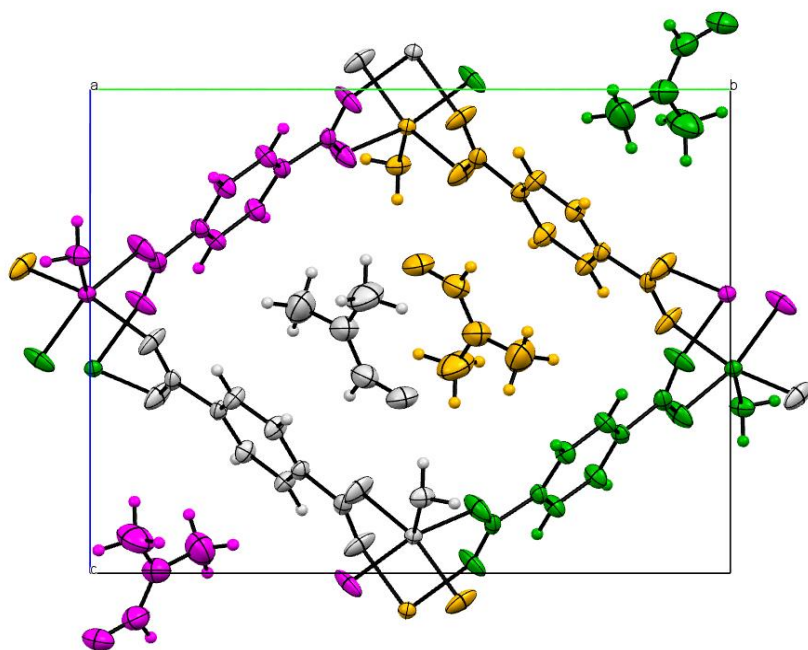


Figura 16. Estructura tridimensional del tereftalato de zinc

En la Tabla 10 se muestran las constantes de celda obtenidas por DRX de monocristal para el compuesto Zn(BDC) experimental y la comparación con los resultados expuestos en las bases de datos cristalográficas. Así mismo, se muestra el grupo espacial, el número de moléculas en la celda unidad y el sistema cristalino.

Tabla 10. *Parámetros de celda del Zn (BDC)*

Tereftalato de zinc	Experimental	Base de datos
Sistema Cristalino	Monoclínico	Monoclínico
a (Å)	6.6966	6.6456
b (Å)	15.4454	15.2232
c (Å)	12.3914	12.6148
β (°)	102.780	104.110
V (Å ³)	1249.91	1237.70
Z	4	4
Grupo Espacial	P2 ₁ /n	P2 ₁ /n

En la Figura 17 se destaca que las interacciones que mantienen unidas las moléculas tridimensionalmente son producto de los enlaces de hidrógeno.

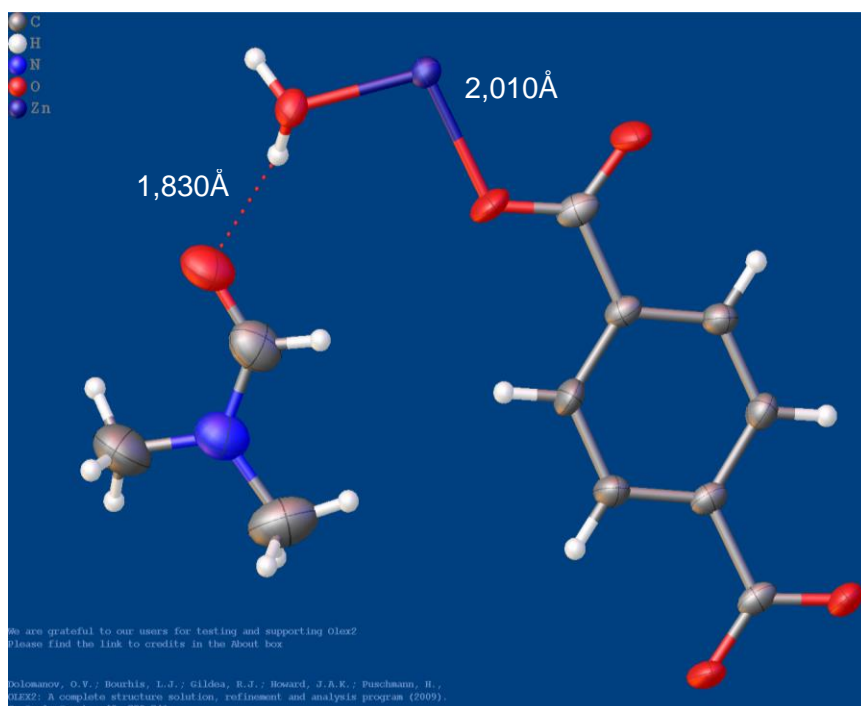


Figura 17. Interacciones intermoleculares en el compuesto Zn(BDC)

En la Tabla 11 se reflejan las distancias de las interacciones más representativas del tereftalato de zinc.

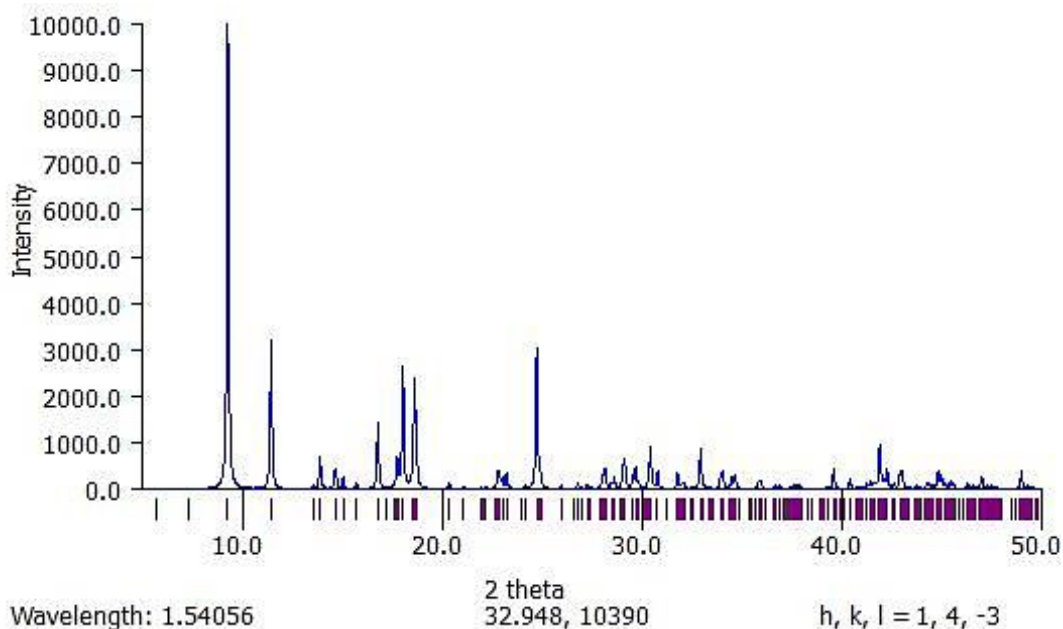
Tabla 11. *Interacciones representativas de la molécula de Zn(BDC)*

Interacciones	Distancia (Å)
O---O-H	1,830
Zn-O	2,010

Entre las interacciones que rigen la estructura cristalina se destacan las interacciones O---O-H y la interacción entre el Zn-O (enlaces covalentes coordinados bidentados).

Los enlaces por puente de hidrogeno ocurren cuando un átomo de H es enlazado a un átomo electronegativo, en este caso el N y O. Cuanto mayor sea la diferencia de electronegatividad entre el H-N y H-O más fuerte será el enlace. La distorsión lateral de las unidades de Zn_2O_8 en el $Zn(BDC)$ reduce las distancias O-O entre cada capa por lo que la formación del enlace de hidrogeno parece proporcionar cierta fuerza para la distorsión.

En la Figura 18 se muestra el perfil de difracción simulado a partir de los datos de monocristal del compuesto $Zn(BDC)$ y el difractograma reportado en la literatura. Se puede observar que presenta las mismas posiciones de 2 theta.



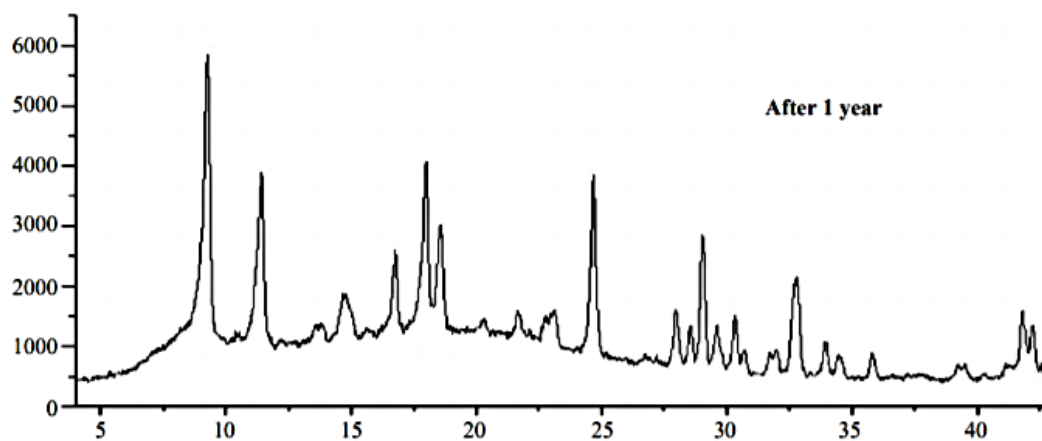


Figura 18. Perfil de difracción del Zn(BDC). Superior: simulado a partir de datos de monocristal.
Inferior: reportado en la literatura

Finalmente, en la Figura 19, se muestra que las moléculas de DMF están inmersas en las cavidades del espacio tridimensional de las moléculas de Zn(BDC) cuando no están unidas por medio de enlaces covalentes coordinados.

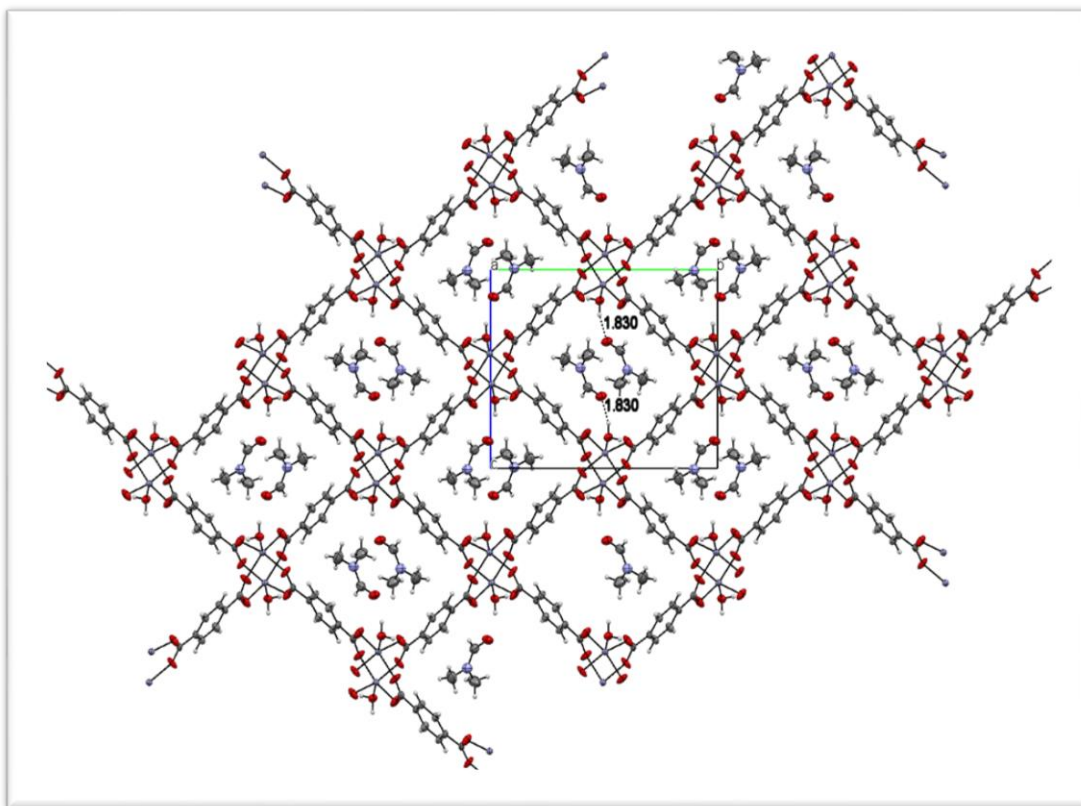


Figura 19. Estructura tridimensional del Zn(BDC) con moléculas de DMF no coordinadas

6.4 Determinación de la capacidad de CO₂ de los materiales obtenidos

Por medio del análisis realizado mediante isothermas de adsorción se realizó la caracterización del área superficial con el fin de determinar el tipo de isoterma, el tamaño, área y volumen del poro, y morfología de la molécula.

6.4.1 Determinación de isothermas BET. En la Figura 20 se muestra la clasificación general de las isothermas de adsorción, las cuales determinan el tipo de material respecto a su porosidad (micro, meso o macroporo) y al tipo de adsorción (Fisisorción o quimisorción).

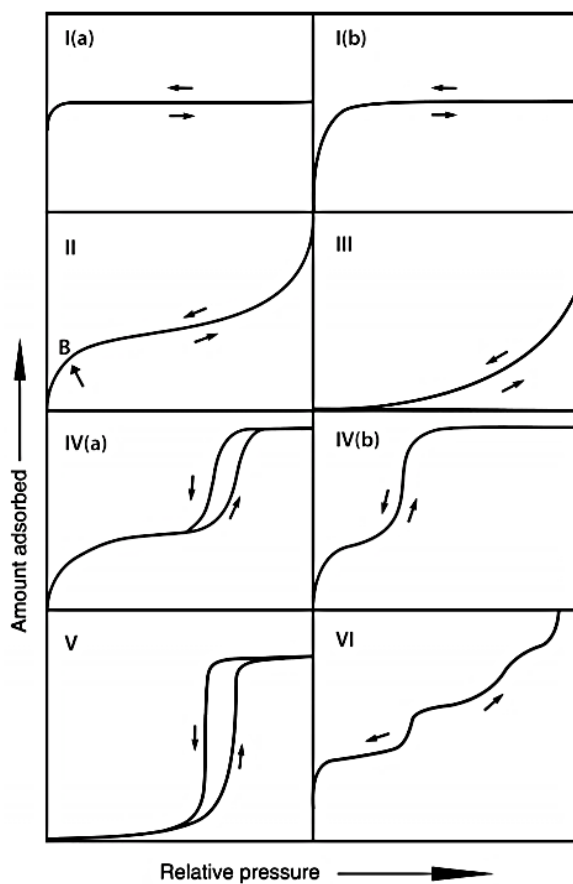


Figura 20. Clasificación de las isothermas según la literatura

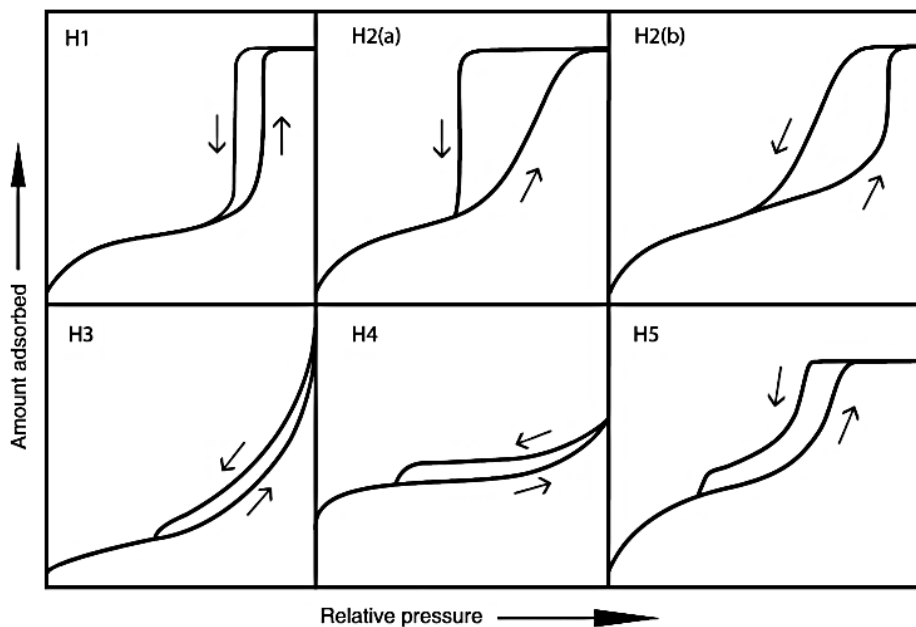


Figura 21. Clasificación de los ciclos de histéresis

En la tabla 12 se muestra la clasificación del tamaño de poro encontrado en la literatura para el cual se determinó en cada uno de los tereftalatos.

Tabla 12. Clasificación de tamaño de poro según la literatura

Clasificación del tamaño de poro	
Macroporos	> 50 nm
Mesoporos	2 nm - 50 nm
Microporos	< 2 nm

6.4.1.1 Isoterma de adsorción para Zn(BDC)

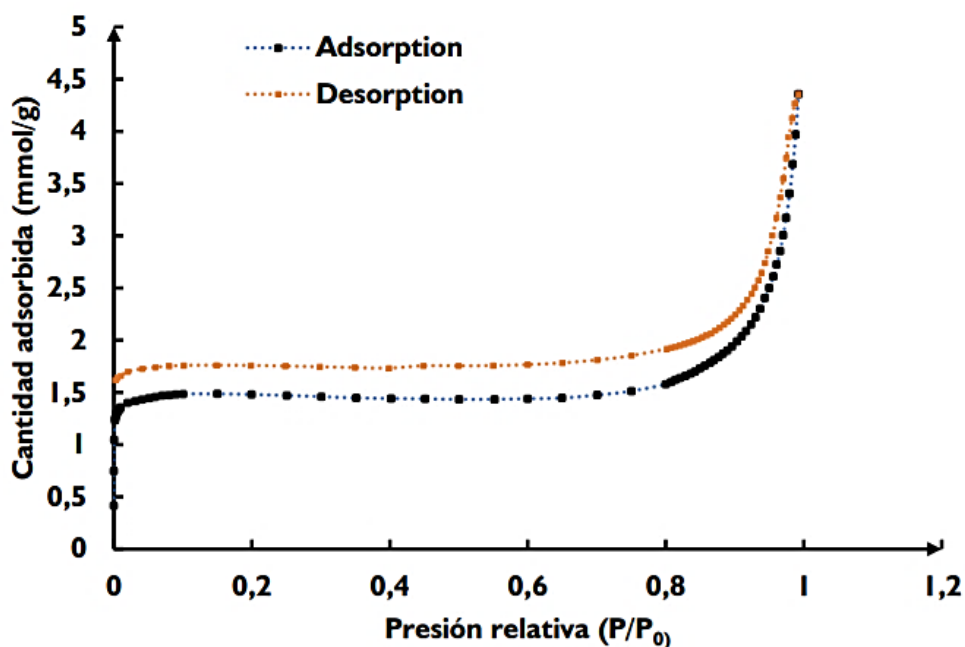


Figura 22. Isoterma de adsorción para el tereftalato de zinc

En la tabla 13 se muestra el resultado del área superficial, tamaño de poro, volumen de poro y el valor de la constante para el tereftalato de zinc

Tabla 13. Resultados obtenidos para el Zn(BDC)

Tereftalato de zinc	
Área superficial (m ² /g)	119,70 21
Tamaño de poro (nm)	35,5
Volumen de poro (cm ³ /g)	0,0772 65
Constante C	2819,6

La constante C obtenida por el método BET representa la interacción entre el adsorbato y el adsorbente, y debe ser lo menor posible para garantizar que se cumpla el principio del método

BET, relacionado con la adsorción física de las moléculas de la superficie. Para el Zn(DBC), se encontró un elevado valor de C (2819,6) lo cual indica una baja relación entre el adsorbato y el adsorbente. El valor recomendado debería ser menor de 100.

Observando el comportamiento de la isoterma en relación con el adsorbato y el adsorbente en el Zn(DBC) se dedujo que la isoterma adquirida fue tipo 4. Lo particular de esta isoterma es que presenta un lazo de histéresis; tipo 1 (H1), obteniéndose un ciclo angosto el cual es común en adsorbentes que tienen este tipo de comportamiento en los poros. Además de lo anterior se tiene que la isoterma tipo 4 tiene la particularidad de presentarse en sólidos mesoporosos; el tamaño de poro obtenido para el tereftalato de Zn fue de 35,5 nm, el cual según la literatura pertenece a la clasificación de mesoporos.

6.4.1.2 *Isoterma de adsorción para Cu(BDC)*

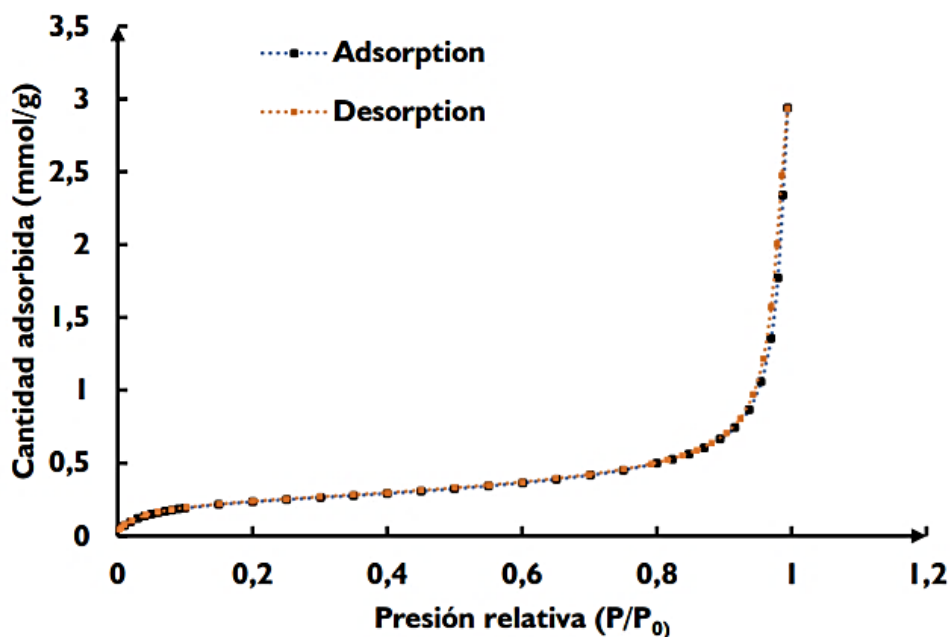


Figura 23. Isoterma de adsorción para el tereftalato de cobre

En la tabla 14 se muestra el resultado del área superficial, tamaño de poro, volumen de poro y el valor de la constante para el tereftalato de cobre.

Tabla 14. Resultados obtenidos para el Cu(BDC)

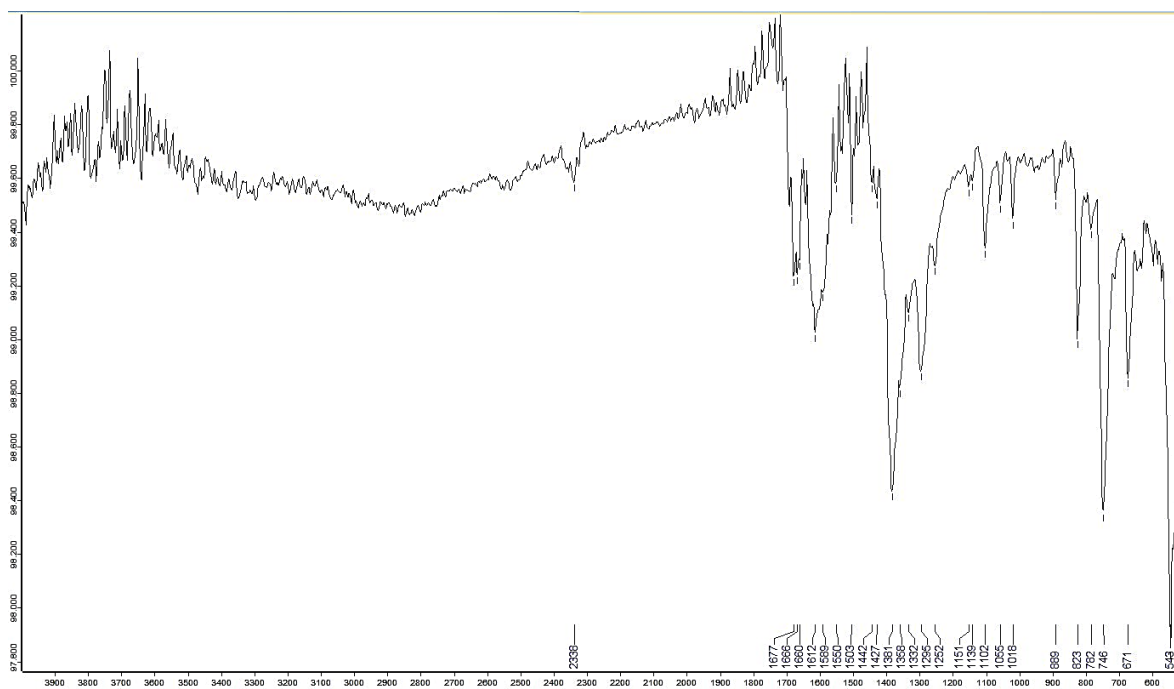
Tereftalato de cobre	
Área superficial (m ² /g)	17,704 8
Tamaño de poro (nm)	23,2
Volumen de poro (cm ³ /g)	0,0830 65
Constante C	43

En el caso del tereftalato de cobre, se puede observar que se ajusta a una isoterma de tipo III, donde se observa un punto B menos distintivo el cual es una indicación de una cantidad significativa de solapamiento de la cobertura de monocapa y el inicio de la adsorción de múltiples capas y, por lo tanto, no hay formación de monocapa identificable; las interacciones adsorbente-adsorbato son ahora relativamente débiles y las moléculas adsorbidas se agrupan. Se determinó un tamaño de poro de 23, 2 nm los cuales según la literatura se clasifican como mesoporos.

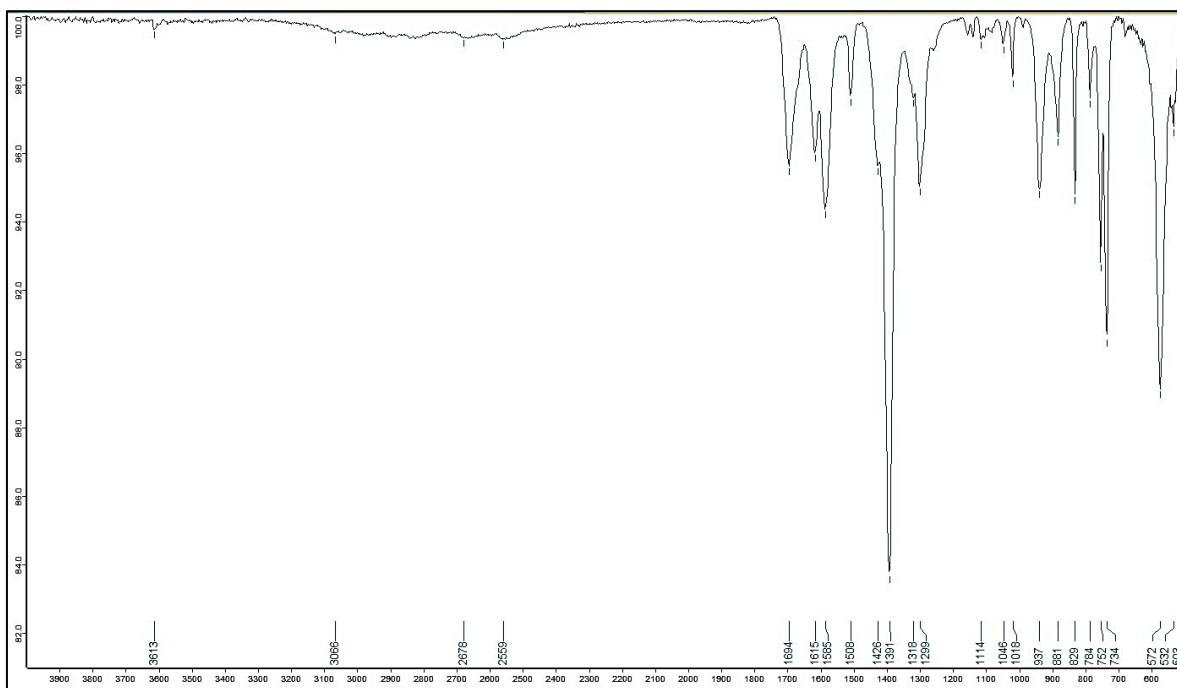
Apéndice

Apéndice 1. Espectros IR de los tereftalatos de Zn y Cu realizados por síntesis solvotérmica.

A. Espectro IR del Zn-MOF por temperatura ambiente

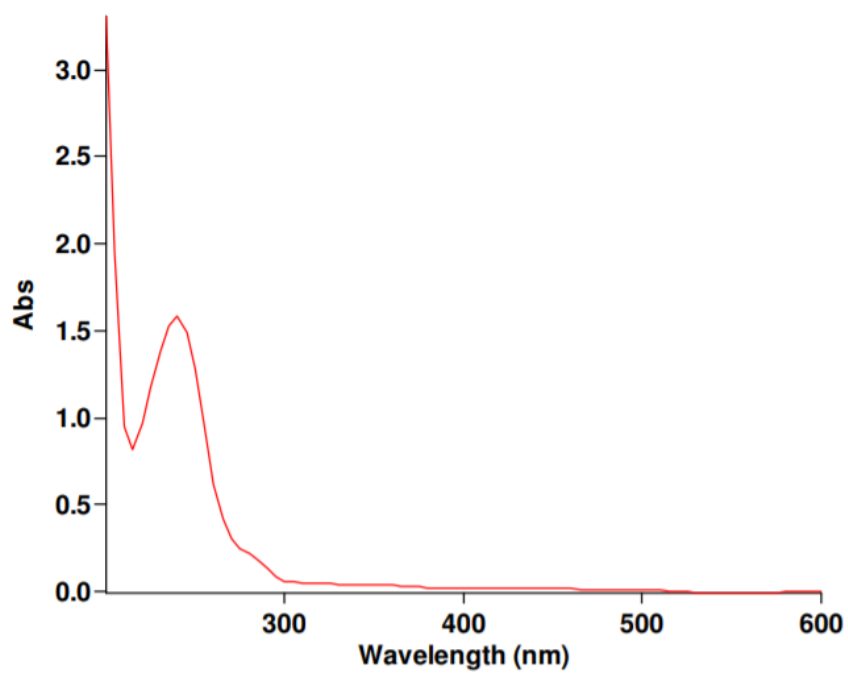


B. Espectro IR del Cu-MOF a temperatura ambiente

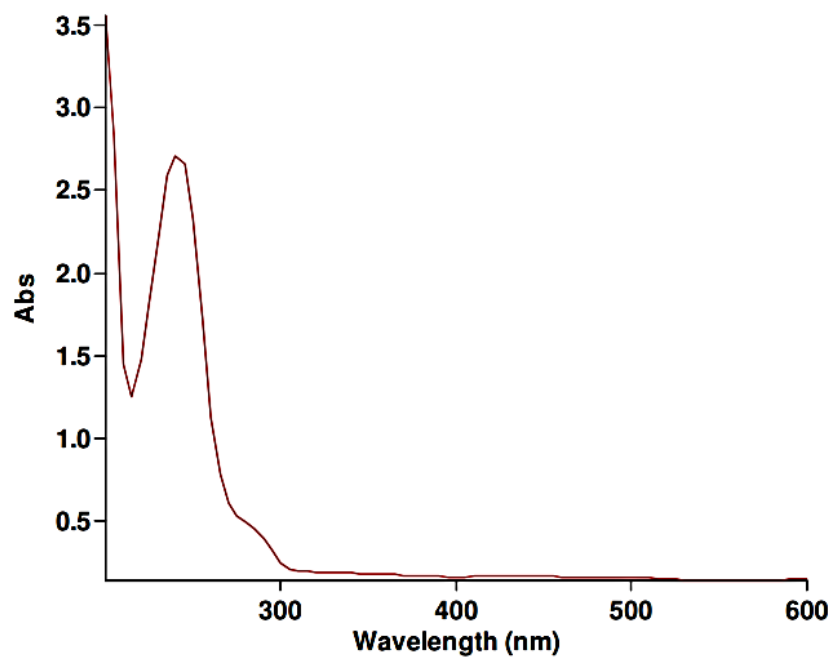


Apéndice 2. Espectros UV-Vis de los tereftalatos de Zn y Cu realizados por síntesis solvotérmica.

A. Espectro UV-Vis del Zn-MOF por síntesis solvotérmica



B. Espectro UV-Vis del Cu-MOF por síntesis solvotérmica



7. Conclusiones

Mediante el proceso de síntesis solvotérmica se obtuvo 0,7204 gramos de un polvo de color blanco y un rendimiento de reacción de 92,35%, y 0,8604 gramos de un polvo verde y un rendimiento de reacción de 95,62% para los tereftalatos de zinc y cobre respectivamente.

Para la síntesis a temperatura ambiente se obtuvo 0,7018 gramos de un monocristal blanco con un rendimiento de reacción del 90% y 0,8317 gramos de un polvo verde con un rendimiento de reacción de 92,41% para Zn(BDC) y Cu(BDC) respectivamente.

Por medio de la Espectroscopia IR, se identificaron los grupos funcionales esperados para cada tereftalato que según la literatura se encontraban presentes en ellos como es el caso de C-O, C-H y Ar.

Con la implementación de la Calorimetría Diferencial de Barrido fue posible determinar el punto de fusión ya que no se pudo realizar el proceso por medio de la técnica convencional del fusiómetro debido a los elevados puntos de fusión que se tenían para cada tereftalato. Los puntos de fusión obtenidos fueron 244,374°C para el caso de Zn(BDC) correspondiente a la geometría pirámide de base cuadrada. Para el caso del Cu(BDC) se observa una señal endotérmica a 205°C aproximadamente, esta señal representa la geometría cuadrada plana y además se observa otra señal a 274,421°C correspondiente al Cu(BDC) con geometría pirámide de base cuadrada.

Utilizando la técnica de Espectroscopia de UV-Vis se apreciaron las transiciones que posiblemente adopta cada tereftalato, teniendo como resultado la transición de $n\pi^*$.

Por medio de la Difracción de Rayos-X de muestras policristalinas, fue posible identificar que el tereftalato de cobre cristaliza en sistema monoclinico, con constantes de celda: $a = 11,555\text{\AA}$, $b = 14,81\text{\AA}$, $c = 7,718\text{\AA}$, $\beta = 107,99^\circ$ y $V = 1256 \text{\AA}^3$ y Grupo espacial: C2/m.

Para el tereftalato de zinc se obtuvo un monocristal y mediante la técnica de Difracción de Rayos X de monocristal se identificó que cristaliza en el sistema monoclinico con constantes de celda $a = 6,6966 \text{\AA}$, $b = 15,4454 \text{\AA}$, $c = 712,3914 \text{\AA}$, $\beta = 102,780^\circ$ y $V = 1249,91 \text{\AA}^3$ y Grupo espacial: P21/n.

Por medio de la evaluación de capacidad de adsorción de CO_2 y mediante la técnica de sortometria fue posible identificar el tamaño de poro para cada tereftalato, obteniéndose para el caso del tereftalato de Cobre un tamaño de poro de 23,2 nm y para el tereftalato de Zinc 35,5 nm; basados en la literatura y teniendo en cuenta el tamaño de poro obtenido la clasificación adoptada para cada caso fue de mesoporos presentando un rango de entre 2 a 50nm. Por otra parte, fue posible identificar el tipo de isoterma que se asemejaba a cada caso para Cu(BDC) y Zn(BDC) obteniendo para cada tereftalato tipo 3 y tipo 4 respectivamente. Finalmente, otro punto que se pudo determinar fue el tipo de histéresis presente en el tereftalato de zinc adquiriéndose tipo 1.

8. Recomendaciones

Tener presente las condiciones ambientales como la temperatura y la presión al momento de realizar la síntesis de los tereftalatos debido a que el producto puede verse afectado de modo que puede variar la reacción y por ende alterar las características del compuesto como la geometría y pureza.

Buscar alternativas de síntesis de los compuestos en forma pura con poros libres para que pueda hacer la adsorción de CO₂.

Para tener una mejor claridad sobre las propiedades adquiridas por la molécula, se recomienda realizar un Análisis Termogravimétrico (TGA) de los compuestos sintetizados.

9. Bibliografía

A, A. S. R., , M.S.A. Perera a, B., A, P. G. R., & C.H. Wei. (2016). *An experimental investigation of applicability of CO₂ enhanced coal bed methane recovery to low rank coal. Fuel* (Vol. 189).

Alzate, D. M. (2012). *Sintesis de un mof con fenilenvinilenos y caracterizacion de sus propiedades optoelectronicas*. Universidad Nacional de Colombia. Retrieved from <http://www.bdigital.unal.edu.co/12371/1/197574.2012.pdf>

Atanu Kumar Das, Rama Sessa Vemuri, Igor Kutnyakov, B. P. M. & R. K. M. (2016). An Efficient Synthesis Strategy for Metal-Organic Frameworks: Dry-Gel Synthesis of MOF-74 Framework with High Yield and Improved Performance. *Scientific Reports*, 6(28050).

Blázquez, M. C. T. (2010). Cambio climático y salud. Informe SESPAS 2010. *SESPAS*, 24, 78–84.

Boultif, A.; Louer, D. (1991). *Indexing of powder diffraction patterns for low-symmetry lattices by the successive dichotomy method*. *J. Appl. Cryst.*

Britt, D., Furukawa, H., Wang, B., Glover, T. G., & Yaghi, O. M. (2009). Highly efficient separation of carbon dioxide by a metal-organic framework replete with open metal sites. *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America*, 106(49), 20637–20640. <https://doi.org/10.1073/pnas.0909718106>

Chen, B., Eddaoudi, M., Reineke, T. M., Kampf, J. W., O’Keeffe, M., & Yaghi, O. M. (2000). Cu₂(ATC)·6H₂O: Design of open metal sites in porous metal-organic crystals (ATC:

1,3,5,7-Adamantane Tetracarboxylate) [27]. *Journal of the American Chemical Society*, 122(46), 11559–11560. <https://doi.org/10.1021/ja003159k>

Chen, C., Kim, J., & Ahn, W. S. (2014). CO₂ capture by amine-functionalized nanoporous materials: A review. *Korean Journal of Chemical Engineering*, 31(11), 1919–1934. <https://doi.org/10.1007/s11814-014-0257-2>

Cordero, G. D. (2012). El cambio climatico . *Ciencia y sociedad* , 227-240.

Cristina Fernandez-Barranco, A. E.-R. (2014). *Termodifracción de Rayos X para el estudio de la estabilidad térmica de nanocomposites sepiolita/poliamida*. España.

Dilia Aparicio Marengo, J. A. (2012). Espectroscopia infrarroja: una tecnica alternativa para la identificación de microorganismos. *Ciencia y salud virtual*, 123-131.

Dong, C. (1999). *PowderX: Windows-95-based program for powder X-ray diffraction data processing*. *J. Appl. Cryst* (Vol. 32).

Farzaneh, F., & Hamidipour, L. (2016). Mn-metal organic framework as heterogenous catalyst for oxidation of alkanes and alkenes. *Journal of Sciences, Islamic Republic of Iran*, 27(1), 31–37. Retrieved from <http://www.scopus.com/inward/record.url?eid=2-s2.0-84954560176&partnerID=tZOtx3y1>

Fin, T., & En, D. E. M. (2011). *IRMOF-3 , ¿ UN CATALIZADOR BIFUNCIONAL ININTENCIONADO ?* Universidad Politecnica de Valencia.

Freije, A. M., Hussain, T., & Salman, E. A. (2015). Global warming awareness among the University of Bahrain science students. *Journal of the Association of Arab Universities for Basic and Applied Sciences*, 22, 9–16. <https://doi.org/10.1016/j.jaubas.2016.02.002>

Gándara, F. (2012). Metal-organic frameworks: nuevos materiales con espacios llenos de posibilidades. *Anales de La Real Sociedad Española de Química*, 108(3), 190–196.

Gauna, I. P., Kim, M., Fábregas, I., & Otal, E. (n.d.). *Síntesis de Metal Organic Frameworks para Aplicaciones Tecnológicas*.

Geographic, N. (5 de Septiembre de 2010). *National Geographic*. Obtenido de National Geographic: <http://www.nationalgeographic.es/medio-ambiente/causas-del-calentamiento-global>

Helge Reinsch. (2016). “Green” Synthesis of Metal-Organic Frameworks. *EurJIC*, 2016(27), 4290–4299.

Henrik Fanø Clausen, R. D.-A. (2005). Solvothermal synthesis of new metal organic framework structures in the zinc–terephthalic acid–dimethyl formamide system. *Elsevier*, 3342-3351.

Hualpa, F. B., Escobar, G. P., & Samanamú, C. (2014). *SÍNTESIS, CARACTERIZACIÓN y APLICACIÓN DE ARMAZONES METAL ORGÁNICOS EN LA ADSORCIÓN DE DIMETILAMINA*.

IPCC. (2014). *Climate Change 2014 Synthesis Report Summary Chapter for Policymakers*. *Igcc*. <https://doi.org/10.1017/CBO9781107415324>

Jorge Medina Valtierra, R. Y. (2003). La espectroscopia Raman molecular y su aplicación ambiental. *Conciencia tecnologica*.

LAUGIER, J.; BOCHU, B. (1992). *CHEKCELL: LMGP-Suite Suite of Programsfortheinterpretation of X-ray. Experiments, ENSP/Laboratoire des Matériaux et du GéniePhysique, BP 46. Retrieved from <http://www.inpg.fr/LMGP> and <http://www.ccp14.ac.uk/tutorial/lmgp/>*

Londoño, C. A. E. (2006). *Estimación de la emision de gases de efecto invernadero en el municipio de Monteria (Córdoba, Colombia). Revista ingenierias Universidad de Medellin*.

Manuel, J., Arcos, G., Hoyos, R., & Iigo, R. (2015, December). Las anfetaminas: usos y efectos.

Maqueda González, María Rosario; Carbonell Padrino, María Victoria; Martínez Ramírez, E., & Flórez García, M. (2005). Fuentes de emisión de gases de efecto invernadero en la agricultura. *Ingeniería de Recursos Naturales Y Del Ambiente, 4*, 14–18. Retrieved from <http://www.redalyc.org/articulo.oa?id=231117588003>

María, O., & Lourdes, D. (2010). Comportamiento de los gases de efecto invernadero y las temperaturas atmosféricas con sus escenarios de incremento potencial. *Universidad, Ciencia Y Tecnología, 15(57)*, 221–230. Retrieved from <http://www.scielo.org.ve/pdf/uct/v14n57/art02.pdf>

MIGUELL, A., HUBBARD, C. R., & STALICK, J. K. (1991). NBS*AIDS83: A Fortran Program for Crystallographic Data Evaluation. 1141.

Montoro, C., Garcia, E., Calero, S., Perez-Fernandez, M. a, Lopez, A. L., Barea, E., & Navarro, J. a R. (2012). Functionalisation of MOF open metal sites with pendant amines for CO₂ capture. *Journal of Materials Chemistry*, 22(20), 10155–10158. <https://doi.org/10.1039/c2jm16770k>

Moufhe C. Singo, X. C. (2017). Chitosan-impregnated sod-Metal Organic Frameworks (sod-ZMOF) for CO₂ capture: Synthesis and performance evaluation. *Elsevier*, 2429-2440.

Nakamoto, K. (2016). Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds. En K. Nakamoto, *Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds* (págs. 408-420).

Olivo, M. de L., & Soto-Olivo, A. (n.d.). Comportamiento de los gases de efecto invernadero y las temperaturas atmosféricas con sus escenarios de incremento potencial. *Universidad, Ciencia Y Tecnología*, 14(57), 221–230. Retrieved from http://www.scielo.org.ve/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S1316-48212010000400002&lng=es&nrm=iso&tlng=es

Orcajo, M. G., Botas, J. A., Calleja, G., & Sánchez-sánchez, M. (2015). *Materiales MOF para el almacenamiento de hidrógeno* (Vol. 108). Retrieved from <https://books.google.com.co/books?id=8zio9Z49VMwC&pg=PA53&dq=gases+efecto+invernadero+articulos&hl=es&sa=X&ved=0ahUKEwjvgq2nkKHMAhVLJx4KHVeXCtIQ6wEIGz>

AA#v=onepage&q=gases efecto invernadero articulos&f=false

Organización Mundial de la Salud. (29 de Junio de 2016). Obtenido de Organización Mundial de la salud: <http://www.who.int/mediacentre/factsheets/fs266/es/>

Peter M. Cox, Richard A. Betts, Chris D. Jones, S. A. S. & I. J. T. (2000). Acceleration of global warming due to carbon-cycle feedbacks in a coupled climate model. *Nature*, 408, 184–187.

Porto, G. P. (2001). El calentamiento global y las emisiones de carbono. *Redalyc*, 101-122.

Project, T. I., Polymers, C., Frameworks, M. O., & Guidelines, N. (2009). Chemistry Textbooks. *Chemical & Engineering News*.

Reboiras, M. A. (2008). Química: La ciencia básica. En M. A. Reboiras, *Química: La ciencia básica* (págs. 439-441). Thomson.

Roberto Y. Sato Berrú, C. M. (2004). Aplicación de la espectroscopia Raman para la caracterización de pesticidas orgánicos. *Revista internacional de contaminación ambiental*, 17-24.

Royal Society of Chemistry. (2018). Obtenido de Royal Society of Chemistry: <http://www.rsc.org/publishing/journals/prospect/ontology.asp?id=CMO:0001803&MSID=B202217F>

S. Suriñach, M. D.-M. (1992). La calorimetría diferencial de barrido y su aplicación a la ciencia de Materiales. 11-17.

Sabouni, R. (2013). *Carbon Dioxide Adsorption By Metal Organic Frameworks (Synthesis, Testing and Modeling)*. Retrieved from <http://ir.lib.uwo.ca/cgi/viewcontent.cgi?article=2717&context=etd>

Santillán Soto, N., García Cueto, O. R., Ojeda Benítez, S., Velázquez Limón, N., Quintero Núñez, M., & Schorr, M. (2013). Greenhouse gases mitigation against climate change: United States-Mexico border study case. *Atmósfera*, 26(4), 499–507. [https://doi.org/10.1016/S0187-6236\(13\)71091-9](https://doi.org/10.1016/S0187-6236(13)71091-9)

Shaobing Peng, Jianliang Huang, John E. Sheehy, Rebecca C. Laza, Romeo M. Visperas, Xuhua Zhong, Grace S. Centeno, Gurdev S. Khush §, and K. G. C. (2004). Rice yields decline with higher night temperature from global warming. *PNAS*, 101 no. 2, 9971–9975.

Stalick, A. D. M. C. R. H. J. K. (n.d.). *NBS*AIDS83: A Fortran program for crystallographic data evaluation*. National Bureau of standards (USA).

Steven P. Stodghill, P. (2010). Thermal analysis- A review of techniques and applications in the pharmaceutical sciences. *American Pharmaceutical Review*.

Tsai, B.; Chang, C.; Chang, C. (2016). *Elucidating the consumption and CO2 emissions of fossil fuels and low carbon energy in the United States using Lotka-Volterra models*. *Energy*.

Weigang Lu, Zhangwen Wei, Zhi-Yuan Gu, Tian-Fu Liu, Jinhee Park, Jihye Park, Jian Tian, Muwei Zhang, Qiang Zhang, Thomas Gentle III, M. B. and H.-C. Z. (2014). Tuning the structure and function of metal–organic frameworks via linker design. *Chemical Society*

Reviews, 43, 5561–5593.

Yu-Ling Li, J.-A. H.-S.-Y. (2015). Metal-organic frameworks with 1,3,5-tris(1-imidazolyl)benzene and dicarboxylate ligands: synthesis, anion exchange and gas adsorption.

Elsevier, 188-194.