

Información Importante

La Universidad Santo Tomás, informa que el(los) autor(es) ha(n) autorizado a usuarios internos y externos de la institución a consultar el contenido de este documento a través del Catálogo en línea del CRAI-Biblioteca y el Repositorio Institucional en la página Web de la CRAI-Biblioteca, así como en las redes de información del país y del exterior con las cuales tenga convenio la Universidad.

Se permite la consulta a los usuarios interesados en el contenido de este documento, para todos los usos que tengan **finalidad académica**, nunca para usos comerciales, siempre y cuando mediante la correspondiente cita bibliográfica se le dé crédito al trabajo de grado y a su autor.

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, la Universidad Santo Tomás informa que “los derechos morales sobre documento son propiedad de los autores, los cuales son irrenunciables, imprescriptibles, inembargables e inalienables.”

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

**Síntesis, caracterización cristalográfica y estudio del área superficial de tereftalatos de
Níquel y Lantano**

Juan Camilo Amaya Macías y Juan José Rangel Serrano

Trabajo de grado para optar por el título de Químico Ambiental

Director

Hernando Alberto Camargo García, Qco, Ph.D

Codirector

José Antonio Henao Martínez, Qco, M.Sc.,Ph.D

Universidad Santo Tomás, Bucaramanga

División de Ingenierías y Arquitectura

Facultad de Química Ambiental

2018

Tabla de Contenido

	Pág.
Introducción	13
1. Planteamiento del problema.....	15
2. Justificación	¡Error! Marcador no definido.
3. Objetivos	¡Error! Marcador no definido.
3.1 Objetivo general.....	¡Error! Marcador no definido.
3.2 Objetivos específicos	17
4. Marco referencial	18
4.1 Marco teórico	¡Error! Marcador no definido.
4.1.1 Gases Efecto Invernadero (GEI).....	18
4.1.2 Metal Organic Frameworks (MOF's)	20
4.1.3 Principales técnicas de caracterización de MOF'	23
4.1.3.1 Difracción de rayos-X (DRX).....	23
4.4 Marco de antecedentes	25
5. Metodología	30
5.1 Obtención de los materiales M(BDC). M: Ni; La.....	30
5.1.1 Metodología I.....	30
5.1.2 Metodología II	30
5.2 Caracterización molecular de MOF's	31
5.2.1 Calorimetría de Barrido Diferencial (DSC).....	31

5.2.2 Ultravioleta-Visible (UV-Vis)	¡Error! Marcador no definido.
5.2.3 Raman	31
5.3 Caracterización cristalográfica de los materiales M(DCB). M: Ni; La	32
5.4 Determinación del área superficial de los materiales obtenidos	32
6. Resultados	33
6.1 Obtención de los materiales sintetizados	33
6.1.1 Metodología I para obtención de tereftalatos de La y Ni.....	33
6.1.1.1 Ni(DBC)(H ₂ O).....	33
6.1.1.2 La(DBC)(H ₂ O).....	34
6.1.2 Metodología II para obtención de tereftalatos de La y Ni	36
6.1.2.1 Síntesis del compuesto Ni(BDC)(DMF).....	36
6.1.2.2 Síntesis del compuesto La(BDC)(DMF)	38
6.2 Caracterización molecular de los tereftalatos de La y Ni	40
6.2.1 Calorimetría de barrido diferencial (DSC).	40
6.2.1.1 Análisis DSC del compuesto Ni(BDC)(DMF).	40
6.2.1.2 Análisis DSC del compuesto La(BDC)(DMF).....	40
6.2.3 Espectroscopía RAMAN	41
6.2.3.1 Caracterización por espectroscopía Raman del Ácido Tereftalico y del complejo de Níquel obtenido con el respectivo ligando.....	42
6.3 Caracterización Cristalográfica de los tereftalatos sintetizados.....	44
6.3.1 Difracción de rayos-X del compuesto Ni(BDC)(DMF)	44
6.3.2 Caracterización cristalográfica del compuesto de Lantano en DMF destilado.....	48
6.3 Determinación de la capacidad de adsorción de CO ₂ de los materiales obtenidos.....	52

6.3.1 Determinación de Isotermas de Langmuir y BET	52
6.3.1.1 Isoterma de adsorción del compuesto Ni(BDC)(DMF).....	52
6.4.1.2 Isoterma de adsorción del compuesto La(BDC)(DMF).....	54
7. Conclusiones.....	55
Bibliografía	57

Lista de Tablas

	Pág.
Tabla 1. <i>Constante de celda del producto Ni(BDC)(DMF)</i>	45
Tabla 2. <i>Constante de celda del producto La(BDC)(DMF)</i>	50
Tabla 3. <i>Resultados obtenidos del Área superficial, Volumen del poro y Diámetro del poro de los compuestos sintetizados</i>	53
Tabla 4. <i>Resultados obtenidos del Área superficial, Volumen del poro y Diámetro del poro de Tereftalato de Lantano</i>	55

Lista de Figuras

	Pág.
<i>Figura 1.</i> Total de GEI emitidos a la atmósfera por año (“EPA” 2015).	19
<i>Figura 2.</i> Diseño de estructuras tipo MOF’s. (David Britt, 2009)	21
<i>Figura 3.</i> Síntesis del MOF-74 con diferentes centros metálicos (David Britt, 2009).	23
<i>Figura 4.</i> Isoterma de Freundlich para la adsorción de CO ₂ en CPM-5. (Rana Sabouni, 2013) .	28
<i>Figura 5.</i> Identificación de fases cristalinas del Ni(BDC)(H ₂ O).	34
<i>Figura 6.</i> Determinación de Fases cristalinas del La(BDC)-Agua.....	35
<i>Figura 7.</i> Propuesta del proceso de síntesis del compuesto Ni(BDC)(DMF).	36
<i>Figura 8.</i> Superposición de los perfiles de difracción de los productos sintetizados Ni(DBC)(H ₂ O) y Ni(DBC)(DMF).	37
<i>Figura 9.</i> Evidencia de la ausencia del ácido tereftálico en Ni(DBC)(DMF).	38
<i>Figura 10.</i> Propuesta del proceso de síntesis del compuesto La(BDC)(DMF).	38
<i>Figura 11.</i> Superposición de los difractogramas obtenidos para La(BDC)(H ₂ O) y La(BDC)(DMF)	39
<i>Figura 12.</i> Termograma del Tereftalato de Níquel.....	40
<i>Figura 13.</i> Termograma del Tereftalato de Lantano.	41
<i>Figura 14.</i> Espectro Raman del Complejo de Níquel	42
<i>Figura 15.</i> Espectro Raman del Tereftalato de Lantano.....	43
<i>Figura 16.</i> Perfil de difracción del complejo de Níquel obtenido con DMF como disolvente....	44
<i>Figura 17.</i> Representación del tereftalato de cobre sintetizado con DMF y Ácido BDC.....	46
<i>Figura 18.</i> Determinación de la hibridación del producto sintetizado.....	47
<i>Figura 19.</i> Estructura propuesta del producto de Níquel obtenido.	47
<i>Figura 20.</i> Perfil de difracción del tereftalato de Lantano.	48
<i>Figura 21.</i> Análisis cualitativo de la muestra de La(BDC)(DMF) Mediante el programa Search-Match.	49
<i>Figura 22.</i> Representación de tereftalatos con presencia de lantánidos y actínidos.	50
<i>Figura 23.</i> Representación de la Figura propuesta del Tereftalato de lantano con poros ocupados por Formiato de Lantano.....	51
<i>Figura 24.</i> Isoterma de adsorción del Complejo de Níquel.	52
<i>Figura 25.</i> Isoterma de adsorción del tereftalato de Lantano.	54

Lista de Siglas, Abreviaturas, Símbolos

(GEI): Gases efecto invernadero

(CFC): Clorofluorocarbonos

(CO₂): Dióxido de carbono

(MOF's): Metal Organic Frameworks

(CH₄): Metano

(H₂): Hidrógeno molecular

(DRX): Difracción de rayos X

(SEM): Microscopía Electrónica de Barrido

(S₁→ S₀): Estado excitado al estado basal

(ASAP): Sistema de análisis acelerado

(K): Kelvin

(MET): Microscopía Electrónica de Transmisión

(O₂): Oxígeno molecular

(DMF): *N, N*-dimetilformamida

(Zn): Zinc

(Cu): Cobre

(IR): Espectroscopía infrarroja

(UV-Vis): Espectroscopía Ultravioleta Visible

(BDC): Ácido Bencendicarboxílico

Glosario

GEI: Papel que desempeña una capa de gases que retiene el calor del Sol en la atmósfera de la Tierra, haciendo que la temperatura interior sea más alta que la exterior. (Pinelo Ma, 2007)

CO₂: El dióxido de carbono es el gas de efecto invernadero más importante emitido como consecuencia de actividades humanas, tales como la quema de combustibles fósiles y la deforestación. (Butler, 2017)

CH₄: El metano es el segundo gas de efecto invernadero de larga duración más importante. Aproximadamente, el 40% de las emisiones de metano a la atmósfera proceden de fuentes naturales (por ejemplo, los humedales y las termitas), y aproximadamente el 60 % proviene de actividades como la ganadería, el cultivo del arroz, la explotación de combustibles fósiles, los vertederos y la combustión de biomasa. (Butler, 2017)

Óxido nitroso (N₂O): Es un gas incoloro con un olor dulce y ligeramente tóxico. Provoca alucinaciones, un estado eufórico y en algunos casos puede provocar pérdida de parte de la memoria humana. (Martinez Claudia, 2017)

DRX: Es la técnica más poderosa actualmente disponible para estudiar la estructura cristalina de diversos tipos de moléculas. (Collazo, 2017)

SEM: Nos proporciona la microestructura y morfología de la estructura en estudio. Lo que permite entre otros, hacer una comparación entre los diferentes tamaños de partículas que se obtienen dependiendo del método de síntesis. (Gago, 2012)

MOF's: Consisten en estructuras micro-porosas que actualmente está siendo estudiada con diferentes aplicaciones. Los MOF's son compuestos que poseen una fracción orgánica y otra inorgánica, es decir están formados por un centro metálico y unos ligandos que están unidos por un enlace covalente coordinado, los cuales pueden ser diseñados en un espacio bidimensional o tridimensional. (Gándara, 2012)

Zeolitas: Son aluminosilicatos con cationes alcalinos y alcalinotérreos, que presentan una infinidad de estructuras tridimensionales, las cuales pertenecen a la familia de los tectisilicatos. (Bascuñan C., 2017)

Síntesis Hidrotérmica: La técnica de síntesis hidrotermal hace referencia a reacciones heterogéneas en medio acuoso por encima de 100°C y 1bar. (Alvarez, 2012)

Isotermas: Nos permiten estimar el grado de purificación que puede ser alcanzado, la cantidad de adsorbente requerido, y la sensibilidad del proceso respecto a la concentración del producto (Martínez, 2009)

Resumen

La responsabilidad ambiental de la cual debemos apersonarnos conduce a proponer nuevas ideas enfocadas en mitigar y controlar problemas ambientales que al día de hoy son de gran preocupación para el bienestar del ser humano y los ecosistemas que lo rodean. Uno de los principales inconvenientes que en este momento requiere de gran atención, son los altos niveles de gases efecto invernadero (GEI) que se producen diariamente en el planeta producto del desarrollo industrial y las actividades humanas en general. En particular, cerca del 60% de los GEI son dióxido de carbono (CO_2) producido principalmente por la ignición de combustibles fósiles utilizados en la generación de energía. (Jano, 2008) .

En el proceso de mitigar el cambio climático producido por el efecto invernadero surgen dos alternativas: la primera de ellas se enfoca en reducir la emisión de fuentes contaminantes y la segunda en capturar y almacenar los GEI por diversos tipos de materiales porosos. En esta segunda alternativa, las zeolitas, el carbón activado y los híbridos metal-orgánicos (MOF's, de sus siglas en inglés Metal Organic Frameworks) son considerados los materiales más prometedores para el almacenamiento de gases contaminantes como el CO_2 (Gándara, 2012).

Particularmente, los MOF's son altamente estudiados debido a que en su diseño y construcción pueden generar estructuras tridimensionales con grandes áreas superficiales, tamaño de poro variable y alta estabilidad térmica, lo que hace que ofrezcan más ventajas sobre las zeolitas y el carbón activado.

Por estas razones, en el presente trabajo se focalizaron esfuerzos en obtener materiales porosos tipo MOF's a partir de ácido tereftálico y sales de lantano y níquel, caracterizarlos por Difracción de rayos-X de muestras policristalinas y realizar análisis de área superficial por medio de sortometría de nitrógeno.

Palabras claves: Ácido Tereftálico, Metal Organic Frameworks, Gases efecto invernadero, Isotherma, adsorción.

Introducción

Actualmente los híbridos metal-orgánicos se consideran una alternativa eficiente en la capacidad de adsorber gases como el dióxido de carbono (Rodríguez, 2008). Dentro de las múltiples funciones que se destacan en estos nuevos materiales, se encuentra la habilidad para acumular y separar gases encontrados en la naturaleza, lo cual los hacen específicamente más llamativos para las ciencias ambientales (Gándara, 2012).

Los gases de efecto invernadero (GEI) tienen como principales componentes el dióxido de carbono (CO_2), metano (CH_4) y NO_x , los cuales en su mayoría son liberados hacia la atmósfera partir de procesos industriales, en donde se acumulan y absorben el calor u ondas de la zona infrarroja del espectro electromagnético. Este proceso conlleva a un incremento considerable de la temperatura del planeta en el cual resaltamos especialmente el CO_2 y el CH_4 , como grandes contribuyentes de este fenómeno que conduce al calentamiento global (Li Bin, 2014).

Los MOF's poseen en su estructura un centro metálico enlazado a unos ligandos orgánicos los cuales pueden ser modificados según la aplicación deseada. Debido a su estructura variable pueden ser usados en una gran cantidad de aplicaciones entre las que se destacan: adsorción, almacenamiento y separación de gases, catálisis y liberación controlada de fármacos. En particular, investigaciones enfocadas en estudios de adsorción de CO_2 , identifican que la temperatura y la presión son factores determinantes en la viabilidad de los procesos de captura del dióxido de carbono. En estos aspectos, los MOF's presentan notables ventajas de estabilidad respecto a otros materiales porosos como las zeolitas (Yang, 2015).

Entre los centros metálicos más utilizados para el diseño y construcción de estos materiales se encuentran el Lantano (La), Níquel (Ni), Cobre (Cu), Zinc (Zn) y Aluminio (Al), los cuales

forman un gran número de estructuras tridimensionales con diversos tamaños de cavidades que sirven para el proceso de adsorción de gases, es decir tienen la posibilidad de manipularse cambiando sus centros metálicos y sus ligandos para obtener diversas estructuras con posibilidad de mejorar los resultados en cuanto acumulación y separación de gases (Uzun Alper, 2014).

En este trabajo de investigación se sintetizaron tereftalatos de La y Ni, se caracterizaron por Espectroscopía Raman, Ultravioleta Visible (UV-Vis) y Calorimetría de Barrio Diferencial (DSC de sus siglas en inglés *Differential Scanning Calorimetry*), se determinó el sistema cristalino, constantes de celda unidad y grupo espacial y se realizaron pruebas de adsorción a cada uno de los productos [La(DBC) y Ni(DBC)]. Como principales resultados se encontró que el La(DBC) cristaliza en el sistema monoclinico con constantes de celda: $a = 12.644(5)\text{\AA}$, $b = 8.683(1)\text{\AA}$, $c = 20.21(3)\text{\AA}$, $\beta = 100.65(2)^\circ$ y $V = 2180.34\text{\AA}^3$. El Ni(DBC) cristaliza en el sistema monoclinico con constantes de celda de $a = 8.823(1)\text{\AA}$, $b = 11.362(3)\text{\AA}$, $c = 9.936(1)\text{\AA}$, $\beta (^\circ) = 95.934(9)^\circ$ y $V = 990.39 \text{\AA}^3$. Los resultados de sortometría, en ambos casos, mostraron que los materiales no tienen la porosidad adecuada, sin embargo, posiblemente se debe a impurezas remanentes del proceso de síntesis.

1. Planteamiento del problema

Con el transcurrir de los años, las actividades antropogénicas se han encargado de deteriorar los recursos naturales brindados por nuestro planeta. El ser humano es el responsable de llevar al límite la generación de contaminantes, los cuales constituyen las principales razones de un gran número de impactos negativos en nuestros ecosistemas. El aumento prolongado de la contaminación trae como consecuencia pérdidas significativas en la calidad de vida de las personas y, en general, de los seres vivos. Particularmente, la contaminación atmosférica repercute en el incremento gradual de la temperatura del planeta ocasionando un desequilibrio entre el ser humano y la naturaleza con consecuencias nefastas, la comunidad más vulnerable como lo son los niños con aumento de exacerbaciones asmáticas y reducción en la función pulmonar. es por ellos que si no se toman las medidas de prevención necesarias (Ubilla, 2017).

La principal consecuencia del calentamiento global y el cambio climático es la generación de los gases efecto invernadero (GEI). Las presencias de estos gases en la atmósfera tienen como consecuencia que el calor producido es atrapado y no permiten que se liberen al exterior de la tierra, lo cual se traduce en un incremento gradual de la temperatura del planeta (Pinelo Ma, 2007).

El rápido crecimiento de la globalización industrial ha conllevado a que el consumo energético que se requiere cada vez sea mayor. Actualmente, el 85% de la energía requerida en el mundo proviene de combustibles fósiles (Jiang-Rong Li, 2011). La quema de estos combustibles produce grandes cantidades de dióxido de carbono (CO_2) el cual generalmente es liberado a la atmósfera y ocasiona grandes problemas relacionados con el calentamiento global (Sabouni, 2013), esto debido a que el CO_2 constituye uno de los gases de mayor contribución en el efecto invernadero y cerca del 68% de los GEI son dióxido de carbono (Stewart Caleb, 2005).

Desde la revolución industrial a mediados del siglo XVIII, la presencia de dióxido de carbono ha aumentado, producto del uso de carbón, petróleo y gas natural. Actualmente se producen cerca de 8 Gigatoneladas (Gt) producidas al año (Jarraud, 2005).

Según el Panel Intergubernamental sobre el Cambio Climático, IPCC (de sus siglas en inglés *Intergovernmental Panel on Climate Change*), la atmósfera podría contener hasta 570 ppm de dióxido de carbono en el año 2100, causando un aumento en la temperatura media global de alrededor de 1,9°C y un aumento en el nivel del mar de 3,8m (Robinson B. Arthur, 2015).

Esta problemática ha llevado a buscar herramientas que conlleven a reducir las emisiones a la atmósfera de gases como el CO₂. Una herramienta con la que cuenta el ser humano para reducir este problema ambiental es el uso de energías renovables. Sin embargo, reemplazar el uso de combustibles derivados del petróleo es un proceso que no se alcanzará en poco tiempo. Por esta razón, una de las acciones alternativas es la encapsulación, separación y acumulación de los GEI por diversos materiales, entre los que se destacan los MOF's.

2. Justificación

La problemática ambiental nos ha llevado a buscar alternativas y herramientas para mitigar la contaminación generada por el ser humano, las cuales se fundamentan en la urgencia del hombre por solucionar los problemas ocasionados como consecuencia del uso indiscriminado de los recursos renovables y no renovables. Actualmente, los MOF's nacen como una alternativa capaz de separar gases y acumularlos en sus estructuras cristalinas porosas, los cuales con su centro metálico conectado a ligandos orgánicos forman estas estructuras específicas (Jiang-Rong Li, 2011). Por lo tanto, tienen la posibilidad de contribuir significativamente en el almacenamiento de GEI como el CO₂ emitido a la atmósfera e incluso una opción de ser reutilizado.

La adsorción de CO₂ por medio de los MOF's se puede llevar a cabo con buena efectividad a un bajo costo, esto debido a diversos factores como la selectividad basada en el tamaño del poro, en el cual específicamente solo se pueden acumular moléculas de tamaño adecuado y la capacidad de adsorción selectiva de una mezcla de componentes (Echarri, 1998). Todas estas propiedades le brindan a los MOF's grandes posibilidades de estudio con el fin de llegar a ser una alternativa para ser usados por su capacidad de almacenar el CO₂ emitido por diversas fuentes como automóviles, industrias e incluso gases emitidos por volcanes. Esto con el fin de paulatinamente disminuir los contaminantes y los GEI presentes en la atmósfera.

3. Objetivos

3.1 Objetivo general

Evaluar el área superficial y la estructura de tereftalatos de lantano y níquel como posibles materiales con capacidad de adsorción de dióxido de carbono.

3.2 Objetivos específicos

- Obtener tereftalatos de níquel y lantano por síntesis hidrotérmica y solvotérmica.
- Caracterizar molecularmente los materiales sintetizados por Espectroscopía Raman y Calorimetría de Barrido Diferencial (DSC).
- Caracterizar cristalográficamente los MOF's obtenidos empleando la técnica de difracción de Rayos-X de muestras policristalinas.

- Estudiar el área superficial de los tereftalatos de níquel y lantano por medio de isotermas de adsorción-desorción de N_2 a 77K.

4. Marco referencial

4.1 Marco teórico

4.1.1 Gases efecto invernadero (GEI). Actualmente, el mundo entero experimenta el fenómeno de cambio climático que ha llevado a despertar la inquietud de los seres humanos en general. Estas variaciones en el ambiente, asociados a la contaminación, han sido más relevantes desde la revolución industrial y han despertado gran interés en buscar soluciones para reducir esta polución que afecta el bienestar de los seres vivos.

La principal fuente responsable del cambio climático se debe a los Gases Efecto Invernadero (GEI) acumulados en la atmósfera, entre los cuales encontramos: el dióxido de carbono, clorofluorocarbonados (CFC's), metano, óxido nitroso y hexafluoruro de azufre. (Caballero, Lozano, & Ortega, 2007) Gases como los CFC's son productos de aerosoles y han sido disminuidos paulatinamente por los seres humanos a través de ciertas políticas de emisión. Por otro lado, el metano no es producido en gran cantidad y es producto de la descomposición de materia orgánica en ausencia de oxígeno en el proceso digestivo bovino, la combustión y la actividad microbiana en aguas (Carmona Juan C., 2009), aunque ha incrementado su concentración en la atmósfera en los últimos años. Los óxidos de nitrógeno como dióxido de nitrógeno y óxido nítrico son provenientes de procesos de fertilización de suelos, por fuentes fijas y móviles (Carnicier, 2008) El dióxido de carbono (CO_2) es el gas de efecto invernadero que más interviene en el aumento de la temperatura del planeta ya que es el más emitido por el ser

humano (Caballero, Lozano, & Ortega, 2007). En la Figura 1 se puede observar el total de GEI liberados a la atmósfera.

El dióxido de carbono (CO_2) constituye cerca del 76% de los GEI y el ser humano contribuye prioritariamente con la emisión de grandes cantidades de este gas. Las concentraciones de CO_2 en el ambiente han aumentado por el uso excesivo de los combustibles fósiles, ya que al año emitimos aproximadamente 25.000 millones de toneladas y este gas se acumula en la atmósfera por un periodo comprendido entre 50 y 200 años (Ballesteros, 2011).

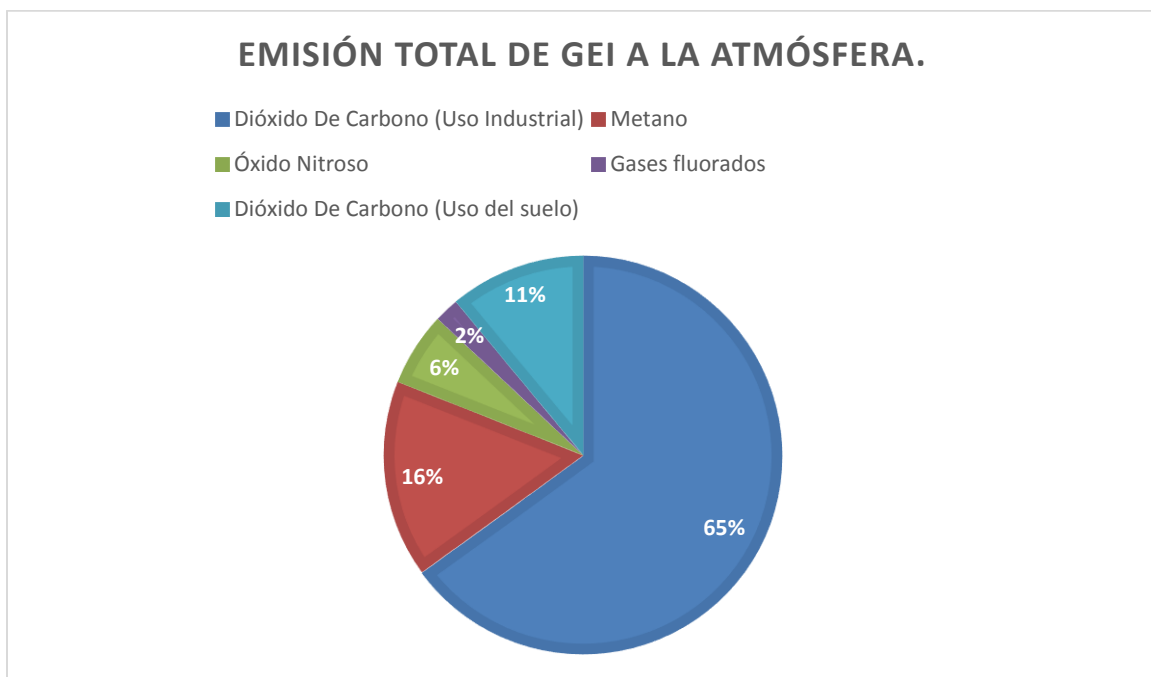


Figura 1. Total de GEI emitidos a la atmósfera por año (Borges V. Alberto, 2015)

El CO_2 está directamente involucrado en el aumento de la temperatura. El Sol emite diferentes radiaciones a la tierra donde favorablemente el vapor de agua en forma de Nubes refleja el 30% hacia el exterior de la atmósfera. El vapor de agua y el CO_2 realizan procesos contrarios en horas de la noche, la radiaciones que inciden en la tierra durante el día son

liberadas a otras horas pero en longitudes de onda más largas, estos 2 gases son invisibles para longitudes de onda cortas pero las radiaciones IR son adsorbidas por estos gases lo que genera un aumento de temperatura dentro de la tierra, produciendo de esta manera el calentamiento global (Wark Kenneth, 2007).

4.1.2 Metal Organic Frameworks (MOF's). Los Metal Organic- Frameworks son materiales interesantes por su estudio actual, su utilidad y diversidad de aplicaciones dependiendo de su combinación química, su topología y las dimensiones del poro (Morris E. Rusell, 2017). Los MOF's consisten en estructuras micro-porosas que están siendo estudiadas con diferentes aplicaciones. Son compuestos que poseen un fracción orgánica y otra inorgánica, es decir están formados por un centro metálico y un ligando orgánico a través de un enlace covalente coordinado, los cuales pueden ser diseñados en un espacio bidimensional o tridimensional (Bescansa, 2014), su construcción nos permite variar sus centros metálicos con el fin de modificar estructuras y modificar los tamaños del poro (Gándara, 2012). Los MOF's son una nueva clase de materiales cristalinos porosos, incluidos en la química de coordinación, que han sido desarrollados para diversas áreas del conocimiento, entre ellas la química, ciencia de materiales y áreas de interés ambiental. En la Figura 2 se aprecia un esquema representativo de la construcción de un MOF's y su expansión en el espacio bidimensional y tridimensional (Sabouni, 2013).

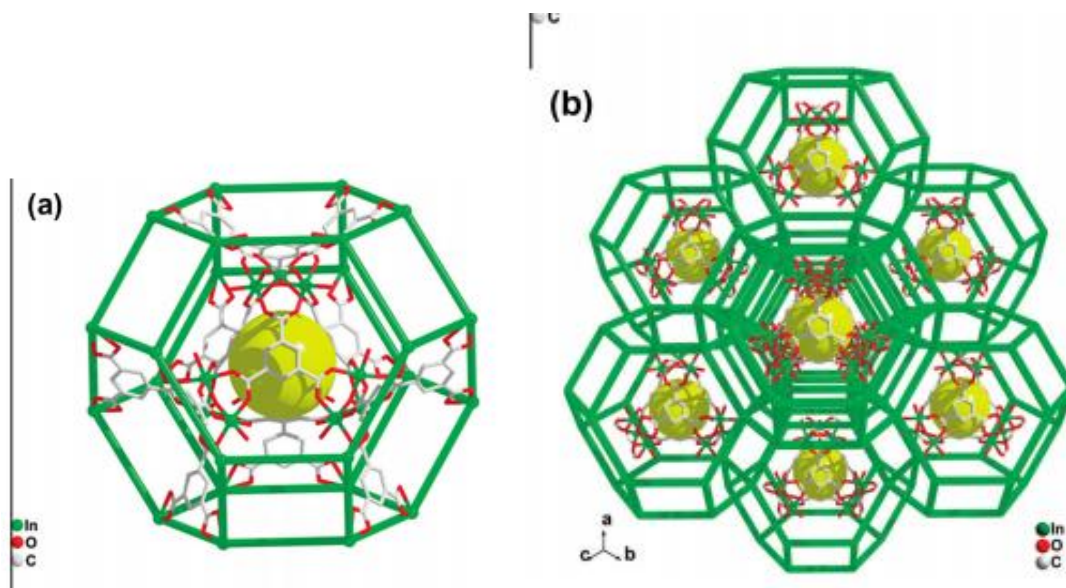


Figura 2. Diseño de estructuras tipo MOF's (Sabouni, 2013).

Otras alternativas de adsorción de gases son las zeolitas y derivados de ellas, las cuales también son considerados materiales porosos que poseen potencial como catalizador (Glover Grant T, 2011). Sin embargo, hoy en día, los MOF's son de amplia investigación por su propiedad de adsorción por su microporosidad.

Una de las ventajas de los MOF's es que estos compuestos se pueden integrar a una variedad de materiales funcionales, los cuales mejoran el rendimiento y las funcionalidades de los MOF's. unas de las especies que han sido ensambladas exitosamente en los MOF's son los grafenos, nanotubos de carbono, nanopartículas, óxidos metálicos y incluso enzimas, que han demostrado un rendimiento sorprendente en las catálisis, conducción de protones, generación de H_2 por foto-inducción y absorción de gases. (Wang Hailong, 2017)

La gran cantidad de poros y la posibilidad de diseñar y modificar sus tamaños facilita el almacenamiento de gases como CH_4 , H_2 , CO_2 en su estructura. Además de esto, también

posibilita la separación selectiva de diferentes gases a partir de la captura de CO₂ de los gases de combustión con el fin de evitar la contaminación atmosférica (García, 2013).

Varios de los MOF's sintetizados, se han llevado a cabo por técnicas convencionales como los métodos hidrotérmicos y solvotérmicos, sin embargo, se han desarrollado técnicas alternativas tales como microondas o ultrasonido que proporcionan unas rutas fáciles, rápidas y a bajo costo. Este método es muy eficiente para sintetizar MOF's, especialmente nanopartículas (Khan Abedain Nazmul, 2015).

Este proceso de almacenamiento de dióxido de carbono es de gran estudio, el MOF-74 es un ejemplo de una estructura capaz de almacenar CO₂ en su estructura (Gándara, 2012). El diseño de los MOF's es de alguna forma un estudio bastante amplio ya que se pueden crear estructuras tridimensionales con cavidades que se repliegan en el espacio para facilitar el proceso de adsorción, el MOF-74 permite la construcción en base de diferentes metales y con la posibilidad de alternar sus ligandos, de este modo el MOF-74 observado en la Figura 3 es el MOF más empleado en la captación de contaminantes del aire como el dióxido de carbono (Glover Grant T, 2011), Este MOF posee una red tridimensional tipo Panal construido a partir de iones metálicos divalentes como lo son el cobalto , níquel y zinc normalmente (Degrong Sun, 2015).

La preparación de estos materiales ha sido profundamente estudiada por su obtención a partir de una síntesis hidrotérmica, en la cual se usa agua como solvente con el fin de minimizar la formación de residuos tóxicos (Carvajal, 2014).

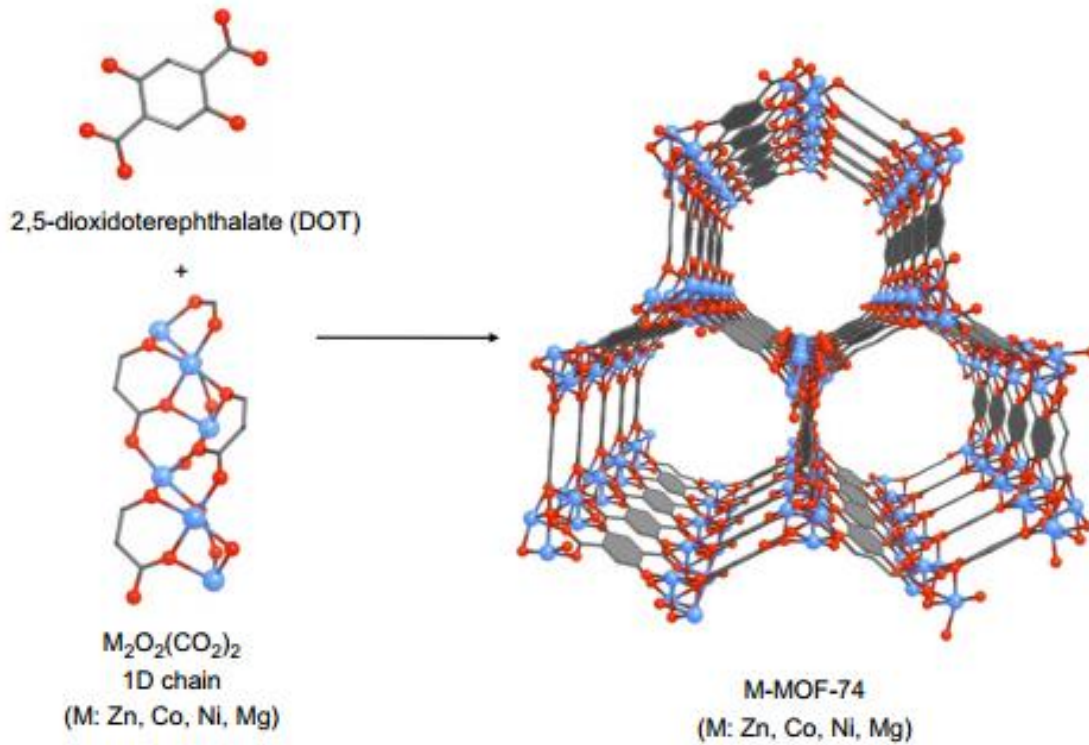


Figura 3. Síntesis del MOF-74 con diferentes centros metálicos (Glover Grant T, 2011).

4.1.3 Principales técnicas de caracterización de MOF's

Diferentes métodos pueden ser usados para la síntesis de Metal Organic-Frameworks. Después de llevar a cabo la síntesis del material de interés, se lleva a cabo la caracterización, entre las técnicas más comunes para llevar a cabo esto son la microscopía electrónica de transmisión (SEM), calorimetría diferencial de barrido (DSC), espectroscopia infrarroja de transformada de Fourier (FTIR), difracción de rayos x en polvo (PXRD), entre otras (Hanif, 2018).

4.1.3.1 Difracción de rayos-X (DRX): Cuando el haz de los rayos-X hace incide sobre el cristal obtenido de la muestra problema, este generará que los átomos que están compuestos por

la muestra se dispersen a la onda incidente, para que cada uno de estos átomos provoque un fenómeno de interferencia y de esto surja el fenómeno de difracción (Collazo, 2017).

- *DRX de muestras policristalinas:* en este método, la muestra se debe pulverizar hasta la forma más finamente posible, (entre 0.2 y 0.3 mm de diámetro). Esta muestra en polvo está formada idealmente por partículas cristalinas en cualquier orientación (policristalina); para asegurar que la orientación de estas pequeñas partículas sea totalmente al azar con respecto del haz incidente, El patrón de rayos-X obtenido de la toma de datos proporciona información sobre el sistema cristalino, constantes de celda unidad y grupo espacial del material objeto de estudio, conocido como caracterización cristalográfica (Collazo, 2017).

- *DRX de monocristales:* esta técnica es una de las más precisas para realizar una completa caracterización de una sustancia en general. Se encarga de realizar una caracterización estructural de las muestras a un nivel atómico. Cuando el haz de los rayos-X entra en contacto con la muestra cristalina (monocristal con tamaño aproximado de 0.5 mm), esta genera un fenómeno de difracción debido a que la longitud de onda de esta radiación es del mismo orden de magnitud de la distancia interatómicas. Este método nos permite obtener un mapa tridimensional de las densidades electrónicas el cual, mediante un tratamiento matemático de los datos recogidos se obtienen las posiciones atómicas, longitudes de enlace, ángulos de enlace y de torsión e interacciones intra e intermoleculares del material en estudio (Bermúdez-Polonio, 1981).

4.3.3.2 Calorimetría de Barrido Diferencial (DSC): Es una técnica experimental que sirve para identificar la cantidad de calor que es capaz de absorber o liberar una sustancia, cuando esta es mantenida a una temperatura constante, durante un tiempo determinado, o cuando es calentada o enfriada a una velocidad constante, por unas determinadas temperaturas planteadas. Este análisis es muy importante en el campo de la ciencia de materiales porosos, ya que tiene un alto grado de sensibilidad y a su versatilidad en la interpretación hace que sea una técnica altamente efectiva (Suriñach S., 1992).

4.3.3.3 Espectroscopía Raman: Es una técnica fotónica que determina en un corto periodo de tiempo información química y estructural de casi cualquier material o compuesto orgánico o inorgánico, ayuda a la identificación de la sustancia deseada. Esta técnica de análisis se realiza directamente sobre el material a estudiar sin tener que realizar una preparación previa y no conlleva a la alteración a la superficie de la muestra, lo que nos permite inducir que es una técnica no destructiva (Pérez, 2009).

4.4 Marco de antecedentes

Los Metal Organic Frameworks (MOF's) se han llevado a estudios por una gran cantidad de investigadores de diversas universidades en donde se han encontrado numerosos informes sobre sus grandes propiedades de adsorción además de sus capacidades de separación de gases, catálisis y por sus propiedades optoelectrónicas posee excelentes propiedades luminiscentes.

David J. Tranchemontagne y colaboradores en el 2008 publicaron un artículo en el cual se estudió las síntesis de diversos materiales micro-porosos (MOF-74, MOF-177, MOF-5) a temperatura ambiente y por medio de métodos solvotérmicos con el fin de sintetizar nuevos MOF's, para diferenciar cada característica física, química y sus aplicaciones evaluadas por

isotermas de adsorción con el fin de observar los cambios en la adsorción cuando se varia el ligando orgánico por otro ligando más grande. La importancia de este material radica en su gran selectividad y capacidad de adsorber CO₂ (Tranchemontagne David, 2008).

Posteriormente, Jian-Rong Li y colaboradores en el 2011 reportaron la adsorción del Dióxido de Carbono la separación del gas en el MOF's, el cual poseía centro metálico de Cobre (Cu) y ligando de piridina, donde se reportó el uso de aminas para la captura de CO₂ basados en la adsorción química observando que los ligandos de aminas poseen mayor selectividad en adsorción de CO₂ que de Nitrógeno, y a su vez mayor adsorción a comparación de ligandos ácidos. El compuesto obtenido presentó una alta absorción de CO₂ de 73.1 cm³g⁻¹ a 273K y 1 atm de presión; esto a pesar de sus moderadas áreas de superficie Langmuir y BET (888.3 y 571.0 m²g⁻¹, respectivamente). Se consiguió que los nuevos materiales generaron estructuras porosas y se evaluó los isotermas de adsorción de diferentes MOF's, variando los ligandos y la síntesis de ellos, con el fin de obtener variaciones en los resultados de adsorción. Finalmente, se determinó la variación del tamaño de poro bajo diversas condiciones de temperatura y presión para estudiar las diferencias en las características de adsorción (Jiang-Rong Li, 2011).

En 2011 Guiyuan Jiang y colaboradores sintetizaron un MOF's a partir de un centro metálico de níquel y un ligando orgánico (BDC) , al cual se le realizaron una caracterización que mostro una muy buena absorción de CO₂ en comparación con la absorción de H₂, esto debió a las propiedades del ligando utilizado (Jiang, 2011).

En septiembre de 2011, Cachero y colaboradores publicaron, un trabajo llamado Síntesis y caracterización de MOFs (compuestos organometálicos porosos), donde mostraron las ventajas y mejoras de estos materiales en comparación con las zeolitas, expusieron los diferentes tipos de síntesis para la obtenciones de estos materiales porosos cristalinos y las diferentes técnicas de

caracterización de dichas estructuras para la obtención de nuevos materiales para el almacenamiento de gases como el CO₂ y de H₂ (Cachero, 2011).

Lingjuan Shen y colaboradores en el 2012 publicó un trabajo donde evidenció la utilidad de los MOF's, y sus diferentes estructuras, también muestra un tipo de estructura llamado MOFs luminiscente, que se obtuvo por medio del tratamiento de iones de Eu (III) con 2,2'-bipiridina-ácido 5,5'-dicarboxílico en *N,N*-dimetilformamida (DMF), después se le realizó una caracterización por difracción de rayos-X, Termogravimetría obteniendo que era una estructura con alta porosidad y constante, lo que proporcionaba una mejor aplicación al momento de captar CO₂ ya que se evalúan diferentes MOFs con distintos centros metálicos con el fin de evaluar el cambio en su área superficial y su capacidad de adsorción (Shen, 2012).

En el 2012 se evaluó las propiedades luminiscentes de los lantánidos por parte de R. Decadt y colaboradores en donde los polímeros de coordinación de MOF con Lantanidos como centros metálicos poseían propiedades optoelectrónicas y especialmente el Tereftalato de lantano mostraba una red luminiscente de color rojo (Decadt Roel, 2012)

En el año 2013, Rana Sabouni y colaboradores del departamento de química e ingeniería bioquímica de la Universidad de Londres realizaron un trabajo sobre la síntesis de MOF's asistidas de microondas con el fin de estudiar la adsorción de dióxido de carbono en donde las temperaturas altas y presiones altas permitían la síntesis de CPM-5 el cual es un nuevo material selectivo al CO₂ (Sabouni, 2013).

Éste nuevo material (CPM-5) fue sintetizado con DMF y ácido-1,2,3-bencentricarboxílico por medio de radiación de microondas. Posteriormente, se analizó la adsorción a diferentes temperaturas y se midió la velocidad de adsorción por medio del programa ASAP 2010 y se realizaron las isothermas de adsorción de Freundlich con el fin de calcular la

cantidad de gas adsorbido, como se ilustra en la Figura 4, donde se pueden observar las diferentes temperaturas, 273K en azul, 298K en rojo y 318K en verde y de esta manera observamos la cantidad de gas adsorbido a diferentes temperaturas y presiones.

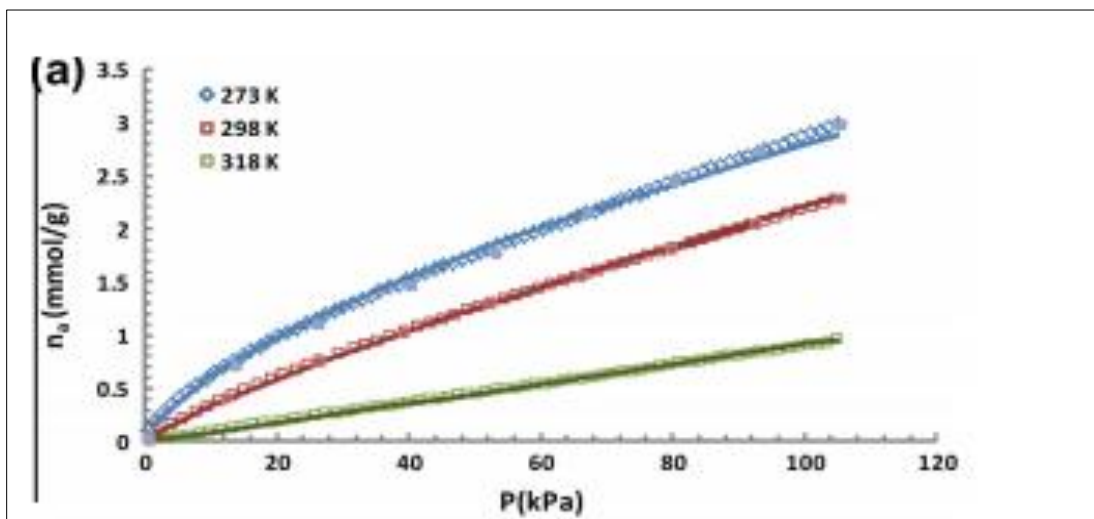


Figura 4. Isoterma de Freundlich para la adsorción de CO₂ en CPM-5. (Sabouni, 2013)

Seguido de este trabajo, Fernando Rodríguez Bescansa, publicó en julio 2014 un artículo donde se observaron las diferentes formas de optimización y síntesis de los Metal Organic Frameworks (MOF's), clasificándolos en dos tipos: el MOFs de naturaleza densa y estructura tipo perovskita y el MOF's poroso de fórmula general $[M_2(NH_2-dbc)_2(dabco)][G]$, donde M: Co [G]: DMF, y que se caracteriza por la presencia de poros en el interior de su estructura que le otorgan un uso potencial como almacenador de gases. Dependiendo de su estructura, estas se han caracterizado por medio de diferentes técnicas de microscopía: microscopía óptica, microscopía electrónica de barrido (MEB) y microscopía electrónica de transmisión (MET) y difracción de rayos-X de muestras policristalinas (Bescansa, 2014).

A su vez en el 2015, Dalal Alezi y otros miembros del centro de materiales porosos y membranas avanzadas en Grecia, publicaron un artículo en la “*journal of the american chemical society*” en el cual publicaron que la adsorción de CH₄, O₂, CO₂ necesitaba de una base de aluminio al cual le nombraron como *soc*-MOF (Alezi, 2015).

Los autores llevaron a cabo investigaciones sobre el *soc*-MOF con el fin de obtener información sobre la adsorción de diferentes gases a presiones bajas, En el caso del dióxido de carbono se revelaron unos estudios de adsorción del *soc*-MOF el cual se mostraban una excepcional respuesta frente a la capacidad de almacenamiento de este gas dentro de los poros de este material en donde se comparó con el MOF-177, el cual es selectivo al CO₂, y se encontró que el material en estudio almacenaba mayor cantidad del gas a diferentes temperaturas y presiones (Alezi, 2015).

Finalmente, en el 2016 Hussein Rasool Abid y sus colaboradores estudiaron la adsorción de tres MOF's sintetizados con Ácido tereftálico y ácido Bencentricarboxílico con centro metálico de Aluminio y hallaron que aquel MOF's realizado con ácido tereftálico fue más eficiente en la adsorción de CO₂ ya que poseía más área de poro debido a que no existía tanto efecto estérico en la molécula (Abid Hussein Rasool, 2016).

En el 2017 el investigador S.Bennabi y M.Belbachir sintetizaron el MOF's-5 el cual tiene una gran superficie específica y alta porosidad, esta es utilizada principalmente en la captación de CO₂ y H₂, como reductor de gases efecto invernadero y combustibles alternativos, este estudio muestra la síntesis de este material utilizando una arcilla llamada Maghnite-H , con el objetivo de respetar los principios de la química verde, esto para aumentar el rendimiento y estabilidad térmica (Bennabi S., 2016).

5. Metodología

5.1 Obtención de los materiales M(BDC). M: Ni; La

Para la obtención de los compuestos tereftalato de níquel y tereftalato de lantano se realizaron dos metodologías reportadas en la literatura para este tipo de compuestos. La metodología I reportada por Hussein Rasool Abid y colaboradores (2016) y la metodología II publicada por Cantwell G. Carson y colaboradores (2009).

5.1.1 Metodología I. Este ensayo se realizó empleando agua como disolvente con el propósito de obtener los compuestos de interés teniendo en cuenta principios de química verde. En un erlenmeyer se adicionaron 197 mmoles de la correspondiente sal metálica (2,43g de cloruro de lantano (III) heptahidratado ó 1,90g de nitrato de Níquel (II) hexahidratado) y 310 mmoles (0,52g) de ácido tereftálico, utilizando como solvente agua destilada. Posteriormente se homogenizó la masa de reacción sonoquímicamente por 20 min. Finalmente se adicionó la solución en un reactor de teflón y se llevó a la mufla manteniendo la temperatura a 200°C por 24 horas.

5.1.2 Metodología II. Se realizó el proceso de obtención de los compuestos empleando DMF como solvente. Este ensayo se realizó aprovechando la ventaja que el solvente tiene la capacidad de disolver con facilidad tanto la sal metálica como el ácido tereftálico, lo cual puede

contribuir significativamente en la formación de los compuestos de interés. Las cantidades de los reactivos y la metodología empleada se mantuvieron igual que en la metodología I. Previamente al proceso de síntesis se realizó el secado del solvente (DMF) por medio de destilación simple, recogiendo el DMF en tamiz molecular de 4Å.

Una vez terminado el tiempo de reacción, el producto se extrajo de los reactores obteniendo cristales blancos correspondientes al La(BDC) y cristales verdes oscuro para el Ni(BDC). Los cristales obtenidos se purificaron, colocando cada uno de los productos en dos reflujos consecutivos con DMF y metanol respectivamente durante 6 horas cada uno. Finalmente se filtraron los cristales al vacío y se lavaron con acetona y agua destilada, se pesaron y se determinó el rendimiento de la reacción.

5.2 Caracterización molecular de MOF's

5.2.1 Calorimetría de Barrido Diferencial (DSC). Se realizó un análisis de Calorimetría de Barrido Diferencial con el fin de analizar las fases del compuesto sintetizado y su respectivo punto de fusión. El equipo empleado para este Discovery DSC y se emplearon portamuestras tzero aluminium hermetic. El análisis se realizó en el rango de 25 a 600°C a una velocidad de calentamiento de 5°/min.

5.2.2 Raman. El estudio por medio de la Espectroscopía Raman nos proporcionó la información química y estructural del material orgánico sintetizado permitiendo así su identificación. Este estudio se realizó en un Thermo Scientific DXR™ 2, bajo las siguientes condiciones de medición: tiempo de exposición 18s, 6 exposiciones, láser de 780 nm, rejilla de

400 líneas/min, apertura de slit 50 μm y nivel de potencia del láser de 20.0 mW. El equipo se encuentra ubicado en la Universidad Nacional de Colombia, sede Bogotá.

5.3 Caracterización cristalográfica de los materiales M(DCB). M: Ni; La

5.3.1 Difracción de Rayos-X de muestras policristalinas. El ítem de ensayo (aprox. 100 mg), se pulverizó en un mortero de ágata y se montó en un portamuestra de polimetilmetacrilato (PMMA) mediante la técnica de llenado frontal. El proceso de toma de datos se realizó utilizando un difractómetro de polvo BRUKER 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 empleado para la toma de datos se encuentra ubicado en el laboratorio de rayos-X de la Universidad Industrial de Santander (UIS) – sede Guatiguará.

El proceso de caracterización inició con la identificación de fases cristalinas (análisis cualitativo) mediante el software Search-Match, empleando la base de datos PDF-2. Posteriormente, a las fases de interés (tereftalatos de lantano y níquel) se realizó el tratamiento de datos usando el programa especializado POWDERX, en el cual se determinaron las posiciones e intensidades de los máximos de difracción, seguido a esto se identificó el sistema cristalino y las constantes de celda unidad con el Software DICVOL14 y se estimó el mejor grupo espacial mediante el programa CHEKCELL para finalmente hacer un refinamiento de las constantes de celda unidad con el programa NBS*AIDS83.

5.4 Determinación del área superficial de los materiales obtenidos

Las isothermas de adsorción de nitrógeno (N_2) se registraron en un sortómetro ASAP2020 (micromeritics Instrument, Corp, USA) donde cada uno de los sólidos analizados fueron desgasificados durante 12h a $110^\circ C$ y $1\mu\text{torr}$. Para la determinación de las áreas superficiales se aplicaron los métodos propuestos por Brunauer-Emmett-Teller (BET) y Langmuir. Estos análisis se realizaron en la Universidad Nacional de Colombia, sede Bogotá.

6. Resultados

6.1 Obtención de los materiales sintetizados

6.1.1 Metodología I para obtención de tereftalatos de La y Ni

6.1.1.1 **Ni(DBC)(H₂O)**. En el proceso de síntesis hidrotérmica se obtuvieron 0,6248g de un polvo verde correspondiente al Ni(DBC). Debido a que el punto de fusión es superior a $300^\circ C$, no se pudo determinar con el fusiómetro convencional, por tal motivo, como primera actividad de caracterización se empleó la técnica de difracción de rayos-X de muestras policristalinas con el fin de hacer un análisis cualitativo (identificación de fases cristalinas) mediante el programa Search-Match para verificar si los reactivos (sales metálicas y ácido tereftálico) se encontraban en el producto obtenido.

En la Figura 5 se aprecia el difractograma obtenido para el Ni(DBC)(H₂O), (mostrado en negro en la parte superior) y en verde (parte inferior de la Figura 5) se observa que en el proceso de identificación de fases cristalinas mediante la comparación con la base de datos PDF-2 las

reflexiones de mayor intensidad corresponden al ácido tereftálico, por lo que se concluye la metodología I no fue eficiente para la formación del tereftalato de níquel.

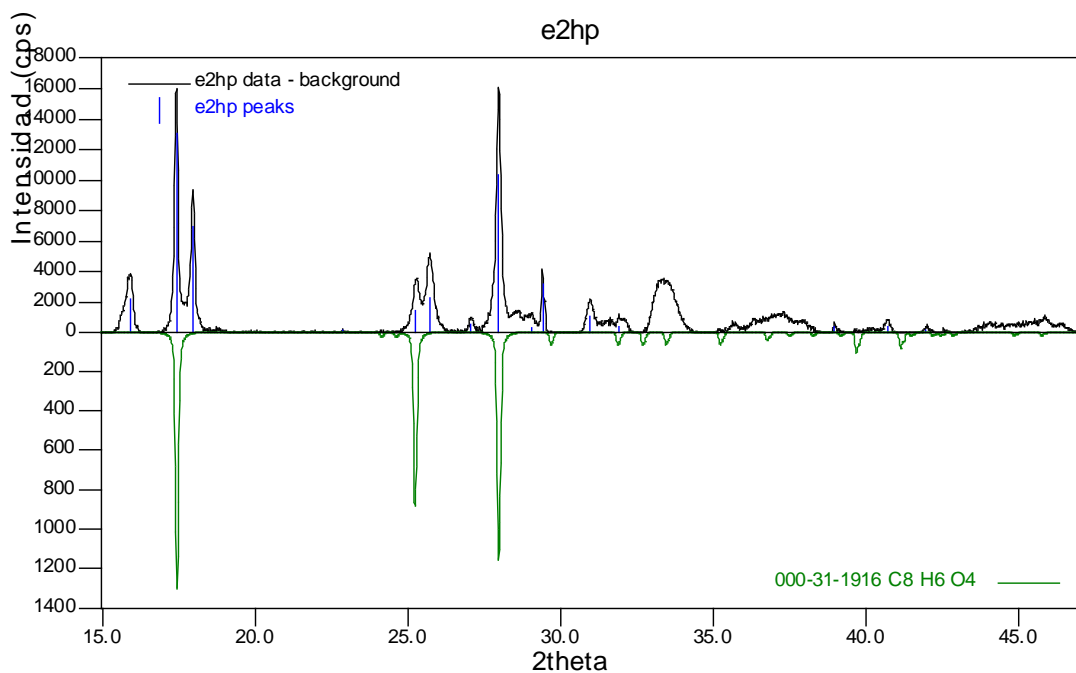


Figura 5. Identificación de fases cristalinas del Ni(BDC)(H₂O).

Debido a que el análisis cualitativo del perfil de difracción mostrado en la Figura 5, mostró gran contribución del ácido tereftálico (reactivo de partida) no se realizó el proceso de indexado para este difractograma.

6.1.1.2 **La(DBC)(H₂O)**. Mediante la síntesis hidrotérmica se obtuvieron 0,8230g (3,69x10⁻³ moles) de un polvo blanco. De igual manera, el punto de fusión de los materiales obtenidos no fue posible determinarlo con el fusiómetro disponible debido a que se estima que es superior a 300°C.

El análisis de identificación de fases cristalinas realizado al $\text{La}(\text{BDC})(\text{H}_2\text{O})$ a través del Search-Match también mostró la presencia del ácido tereftálico en el producto. En la Figura 6 se aprecia el resultado de la comparación del perfil de difracción experimental con la base de datos PDF-2.

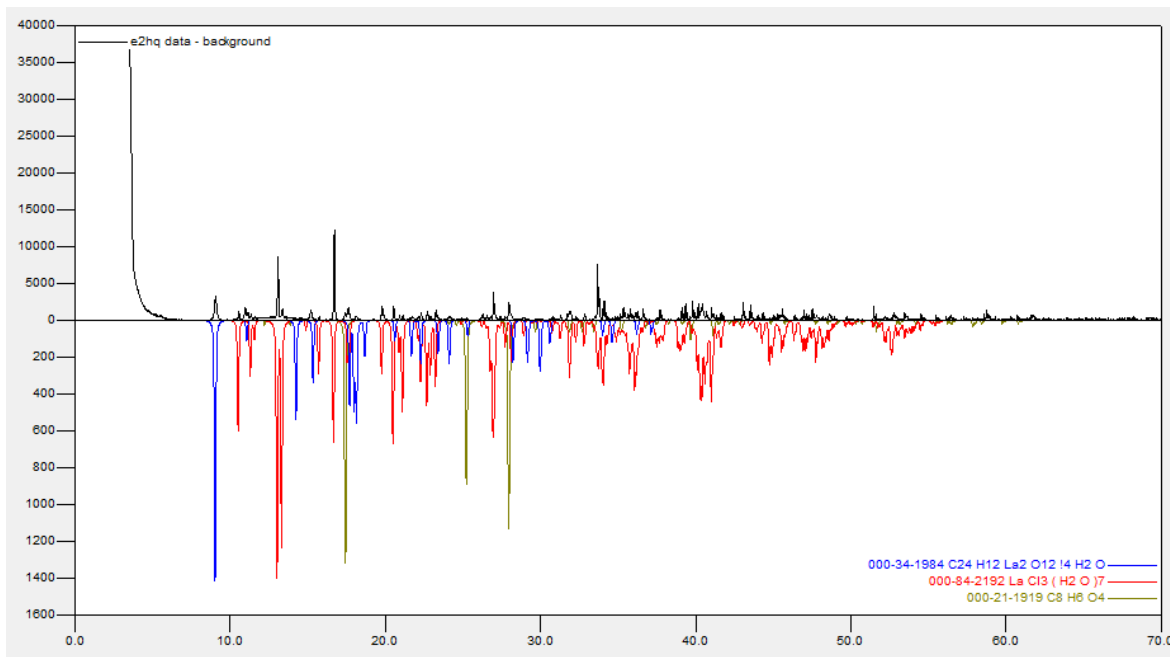


Figura 6. Determinación de Fases cristalinas del $\text{La}(\text{BDC})$ -Agua.

En la figura anterior se observa el difractograma obtenido experimentalmente. En azul se aprecia las señales del producto de interés (tereftalato de lantano). Sin embargo, se identificaron los reactivos de partida, en rojo las señales correspondientes al cloruro de lantano (las de mayor intensidad en el perfil de difracción experimental) y en verde las reflexiones características del ácido tereftálico. Por lo tanto, se concluye que, aunque se formó el producto de interés, la presencia de los reactivos hace que este método no sea efectivo para la formación del tereftalato de lantano. Esto se debe a que los lantánidos o elementos de tierras raras poseen naturaleza

oxofílica, posee afinidad hacia el agua como ligando por lo tanto los productos finales muestran sensibilidad al oxígeno y al agua (Zakariae, 2007).

Debido a la ineficiencia de la formación de tereftalatos por la metodología I, se planteó el cambio de solvente agua por DMF destilado, de forma que el agua no intervenga en la formación de los productos. Se escogió este disolvente por su versatilidad para llevar a cabo la síntesis de MOF's debido a sus altos puntos de ebullición y sus habilidades para disolver ácidos carboxílicos y sales metálicas.

6.1.2 Metodología II para obtención de tereftalatos de La y Ni

6.1.2.1 *Síntesis del compuesto Ni(BDC)(DMF)*. Como resultado de este proceso se obtuvieron 0,8752g ($3,92 \times 10^{-3}$ moles) de un polvo verde oscuro (rendimiento de reacción de 60% para el tereftalato de níquel). En la figura 7 se describe la reacción propuesta.

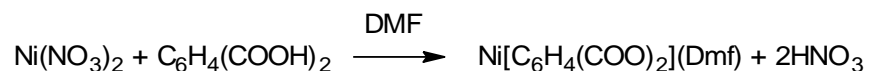


Figura 7. Propuesta del proceso de síntesis del compuesto Ni(BDC)(DMF).

Por medio del estudio comparativo de los perfiles de difracción Ni(DBC)(H₂O) y Ni(DBC)(DMF), se observaron diferencias en las posiciones de los máximos de difracción. En la Figura 8 se aprecia la superposición de los dos difractogramas

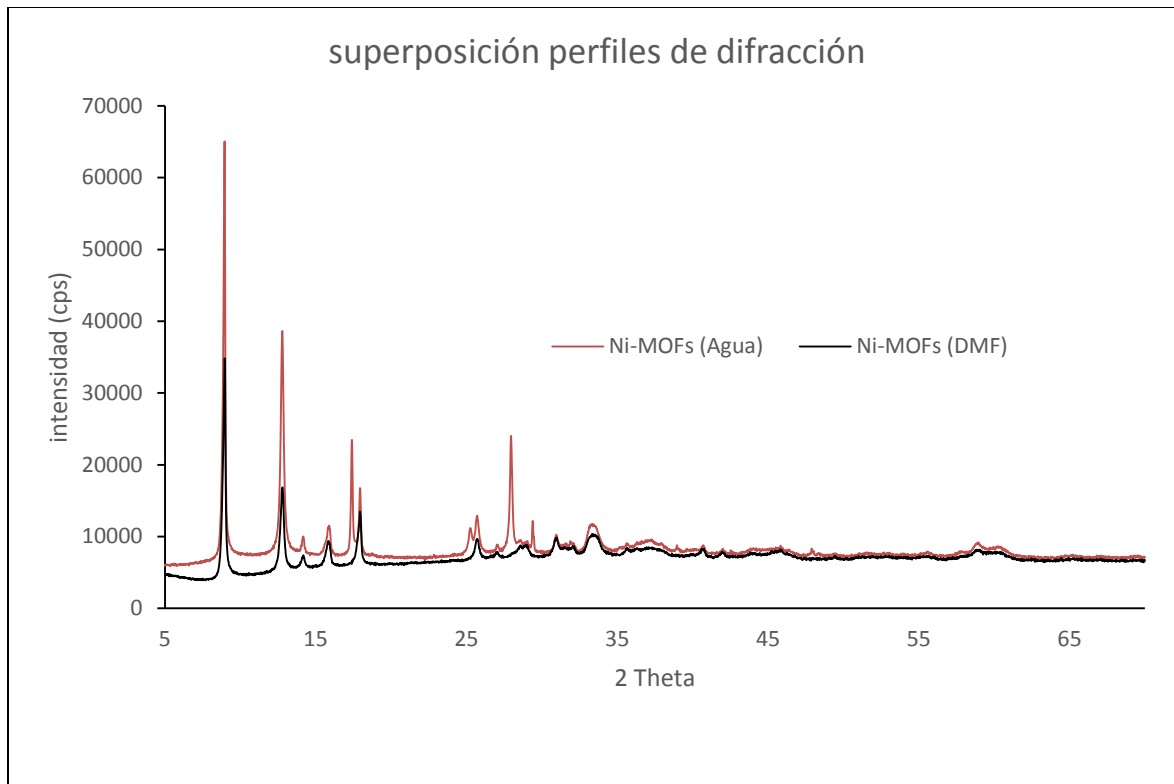


Figura 8. Superposición de los perfiles de difracción de los productos sintetizados Ni(DBC) (H₂O) y Ni(DBC)(DMF).

En la figura anterior se observan notables diferencias entre los dos difractogramas, principalmente en la ausencia de las señales correspondientes al ácido tereftálico, ubicadas en 17,386; 25,711; 27,929; 29,374 y 39,023° de 2Theta. En la Figura 9 mostrada a continuación se aprecia la región de 15 a 30° de 2Theta y con flechas azules las señales correspondientes al ácido tereftálico presentes en el perfil de difracción obtenido con agua (mostrado en rojo) y ausentes en el perfil de difracción obtenido con DMF (mostrado en negro).

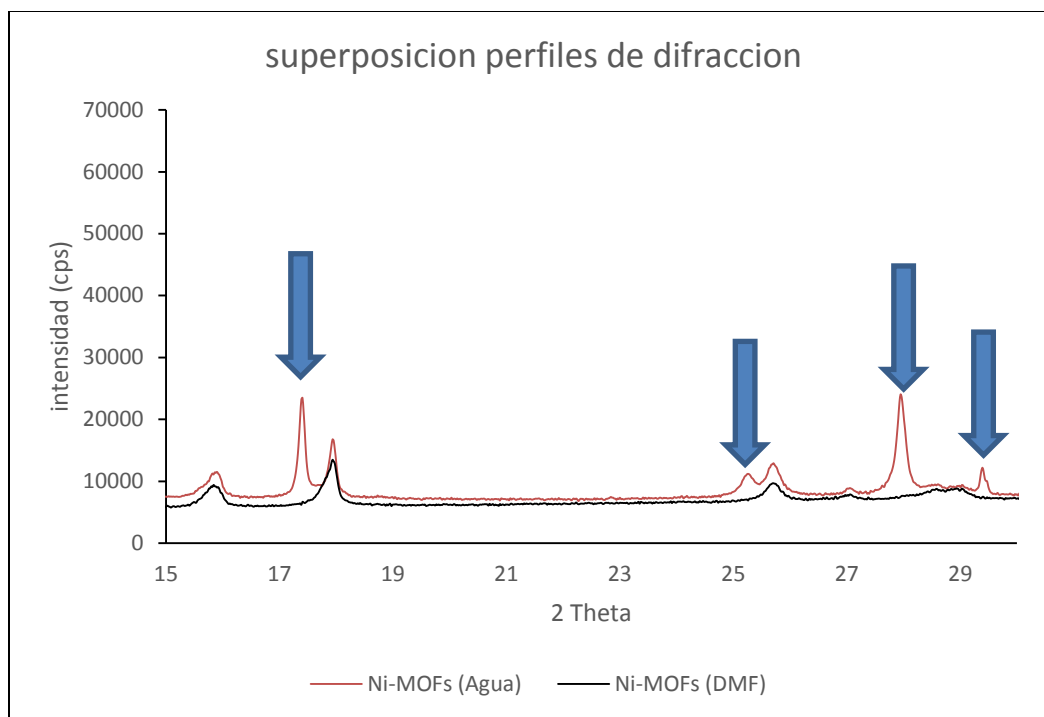


Figura 9. Evidencia de la ausencia del ácido tereftálico en Ni(DBC)(DMF).

Teniendo en cuenta los resultados del estudio comparativo, se observa la posible formación del compuesto de interés, debido a que en el producto se evidencia que los reactivos de partida se consumieron en su totalidad.

6.1.2.2 *Síntesis del compuesto La(BDC)(DMF)*. En el proceso de síntesis del tereftalato de lantano por la metodología II, se obtuvieron 1,4863g ($6,669 \times 10^{-3}$ moles) de cristales blancos característicos del tereftalato de lantano. En la figura 10 se muestra el proceso de síntesis propuesto.



Figura 10. Propuesta del proceso de síntesis del compuesto La(BDC)(DMF).

En la comparación de los perfiles de difracción obtenidos para $\text{La}(\text{BDC})(\text{H}_2\text{O})$ y $\text{La}(\text{BDC})(\text{DMF})$ se aprecian diferencias notables en las posiciones de 2θ , principalmente en las reflexiones correspondientes al ácido tereftálico y al cloruro de lantano, las cuales se identificaban en el difractograma de $\text{La}(\text{BDC})(\text{H}_2\text{O})$ y no se encuentran presentes en el difractograma $\text{La}(\text{BDC})(\text{DMF})$. En la Figura 11 se muestra la superposición de los dos perfiles de difracción.

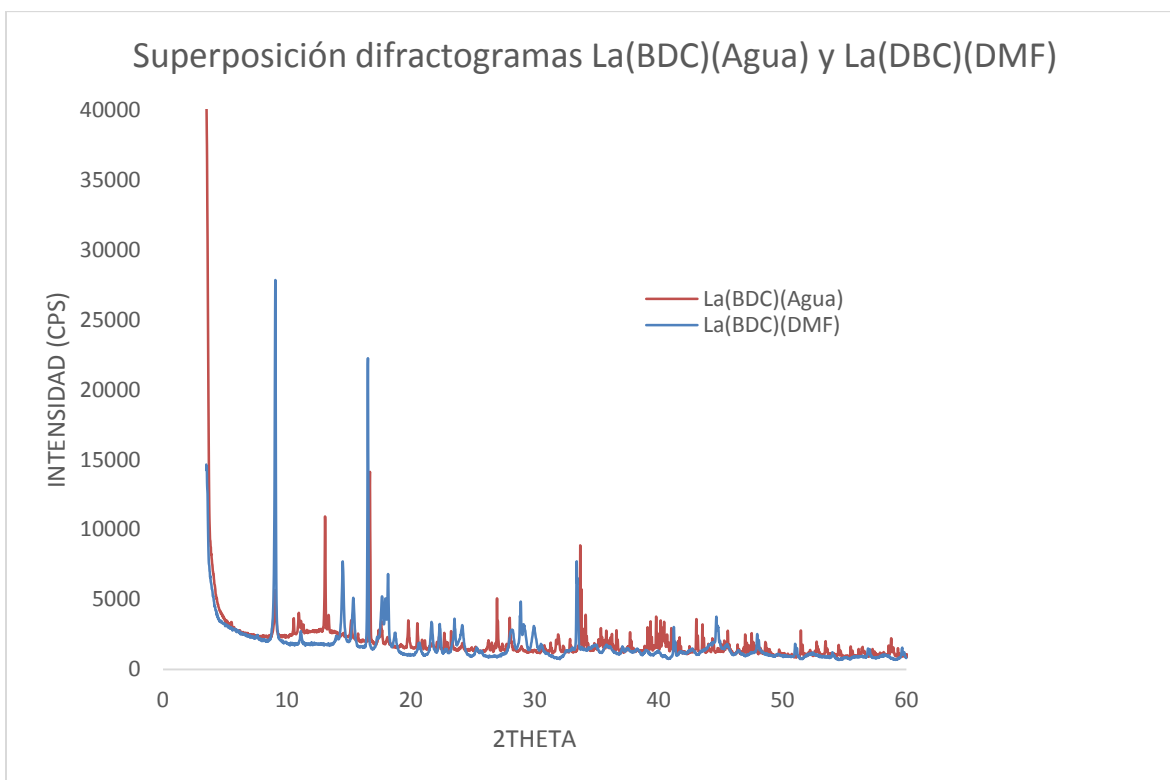


Figura 11. Superposición de los difractogramas obtenidos para $\text{La}(\text{BDC})(\text{H}_2\text{O})$ y $\text{La}(\text{BDC})(\text{DMF})$

6.2 Caracterización molecular de los tereftalatos de La y Ni.

6.2.1 Calorimetría de barrido diferencial (DSC). Debido a que los puntos de fusión de los tereftalatos obtenidos son superiores a 300°C, se realizó el análisis térmico para determinarlos.

6.2.1.1 Análisis DSC del compuesto Ni(BDC)(DMF). En la Figura 12 se muestra el termograma correspondiente al tereftalato de níquel [Ni(DBC)(DMF)], en el cual se observan dos señales. En 452°C se aprecia la señal correspondiente al punto de fusión del tereftalato de níquel y la señal de 147°C corresponde posiblemente al DMF (punto de ebullición 153°C).

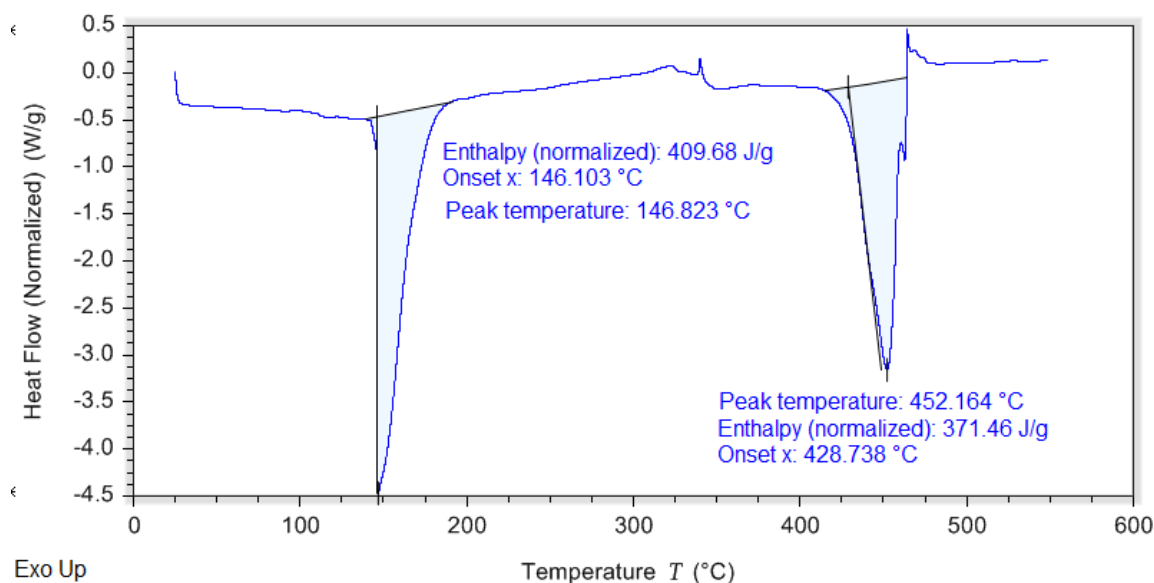


Figura 12. Termograma del Tereftalato de Níquel

6.2.1.2 Análisis DSC del compuesto La(BDC)(DMF). El análisis por Calorimetría de Barrido Diferencial (figura 13), muestra dos señales: una de ellas correspondiente al formato de

lantano (285°C), y la correspondiente al punto de fusión del tereftalato de lantano ubicada en 419°C .

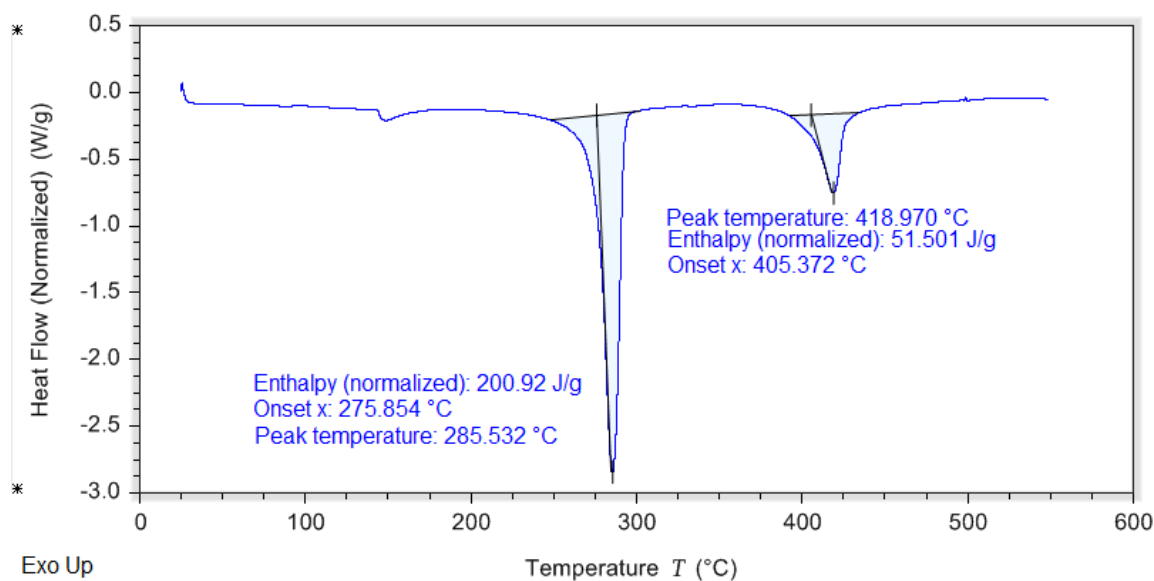


Figura 13. Termograma del Tereftalato de Lantano.

Según los reportes de la literatura el ácido tereftálico funde a 300°C y el cloruro de lantano funde a 858°C , por lo que las dos señales observadas en el termograma no corresponden a los materiales de partida. Según la caracterización cristalográfica inicial, las dos señales corresponden al formato de lantano y el tereftalato de lantano.

6.2.3 Espectroscopía RAMAN. Con el propósito de identificar los grupos funcionales presentes en los productos obtenidos, se realizó el estudio de los espectros RAMAN para los compuestos $\text{Ni}(\text{BDC})(\text{DMF})$ y $\text{La}(\text{BDC})(\text{DMF})$.

Caracterización por espectroscopia Raman del ácido Tereftálico (línea discontinua) y del complejo de Níquel obtenido con el respectivo ligando (línea continua).

6.2.3.1 Caracterización por espectroscopía Raman del Ácido Tereftálico y del complejo de Níquel obtenido con el respectivo ligando.

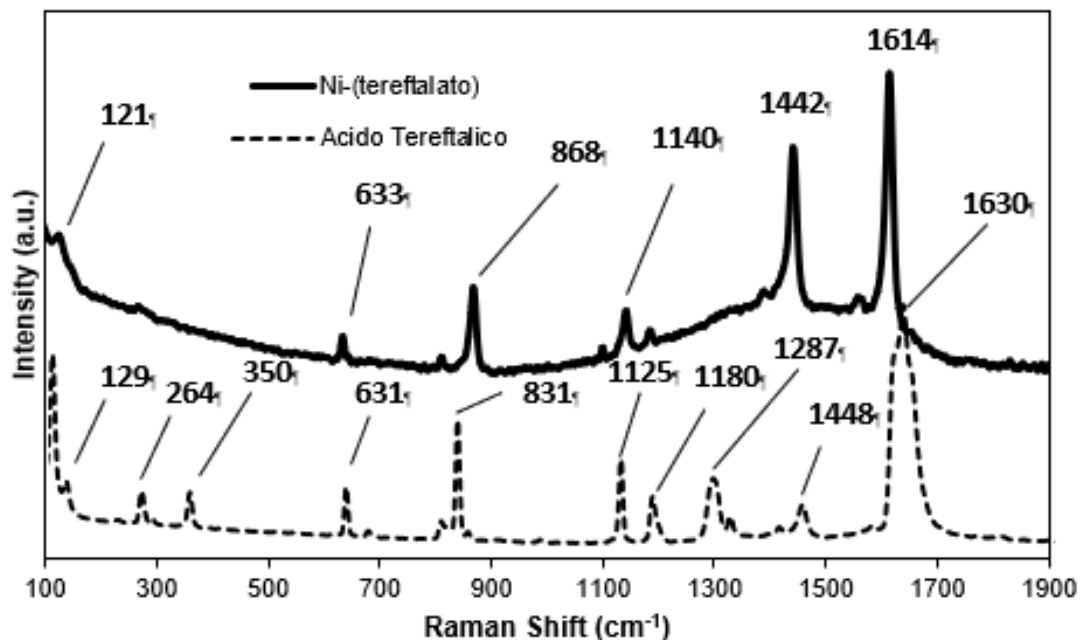


Figura 14. Espectro Raman del Complejo de Níquel.

En el espectro se puede observar la desaparición de la banda correspondiente al grupo carboxilo presente en el ácido Tereftálico a 1630 cm^{-1} , y la presencia de las bandas simétricas y asimétricas del grupo carboxilato presentes en el tereftalato de Níquel a 1442 y 1614 cm^{-1} . Adicionalmente se observa la banda ubicada en 831 cm^{-1} (ácido tereftálico) y 868 cm^{-1} (tereftalato de níquel) que hacen referencia a los enlaces C-H y las bandas 1125 y 1140 cm^{-1} que corresponden a las vibraciones del enlace C-O.

6.2.3.2 Caracterización por espectroscopía Raman del Tereftalato de Lantano obtenido con ácido Tereftálico como ligando.

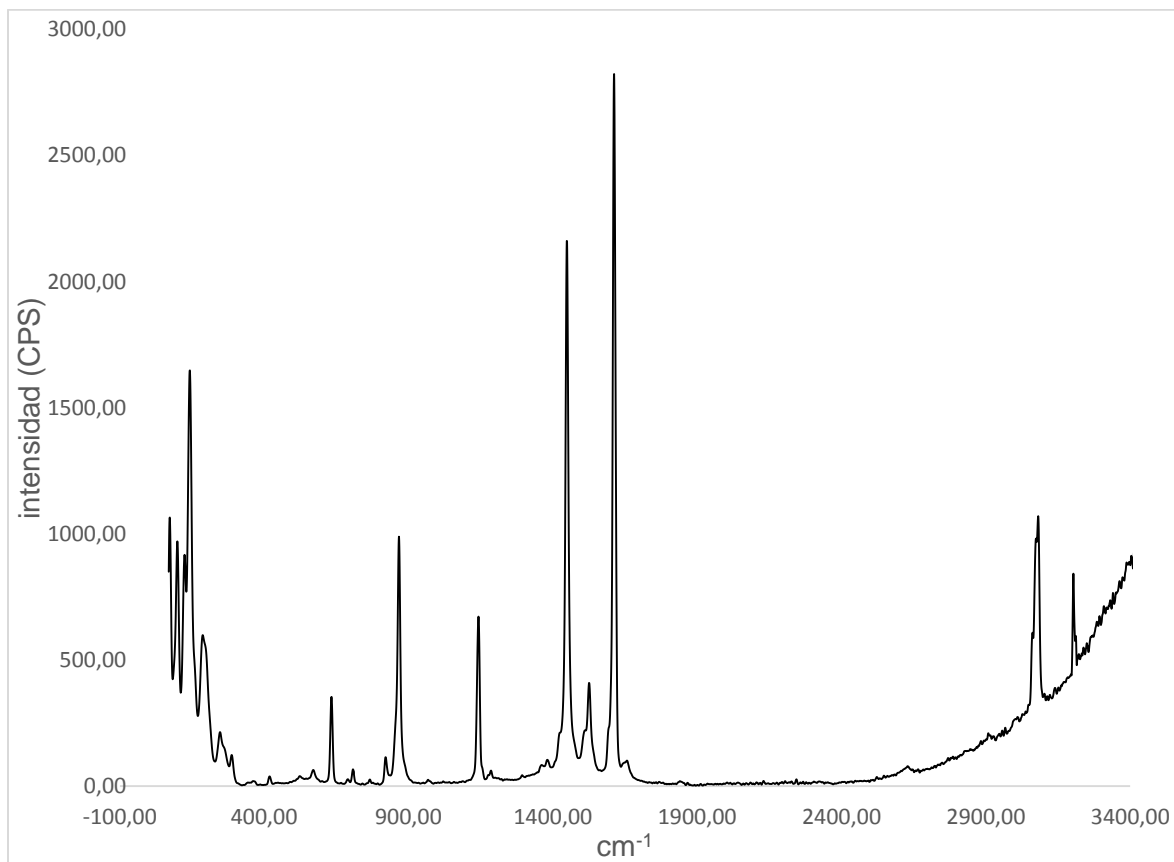


Figura 15. Espectro Raman del Tereftalato de Lantano

En el espectro del tereftalato de Lantano se pueden observar vibraciones comunes, en la región de 3000 cm^{-1} a 3200 cm^{-1} se aprecian las vibraciones respectivas al grupo hidroxilo representando la formación del complejo coordinado, a su vez se muestra la región de 1400 cm^{-1} a 1600 cm^{-1} con las bandas respectivas al grupo carbonilo y a los carbonos aromáticos de la estructura sintetizada. Finalmente, en la región de 1200 cm^{-1} se observan vibraciones de los carbonos aromático(C=C). En la región de 600 cm^{-1} a 1000 cm^{-1} se muestra la banda correspondiente el enlace sencillo entre carbonos encontrado en la estructura.

6.3 Caracterización Cristalográfica de los tereftalatos sintetizados

Por medio de difracción de rayos-X de muestras policristalinas se realizó la caracterización cristalográfica de los dos compuestos en estudio con el fin de determinar el sistema cristalino, las constantes de celda unidad y el grupo espacial.

6.3.1 Difracción de rayos-X del compuesto Ni(BDC)(DMF).

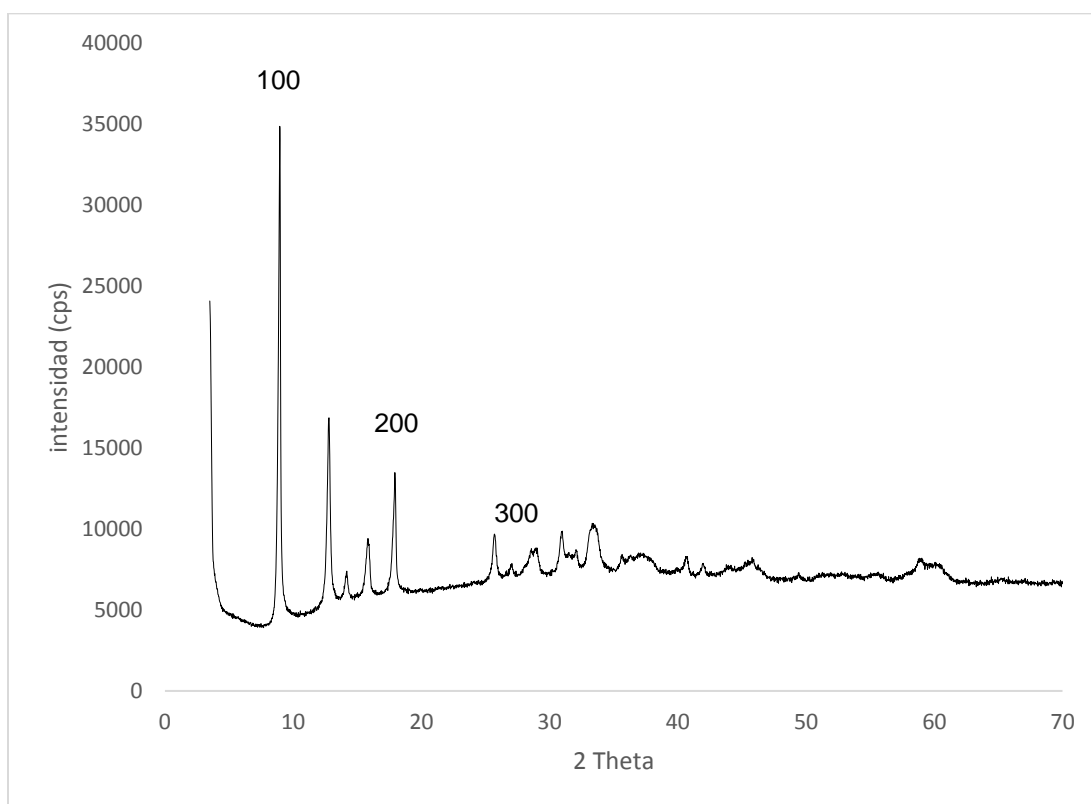


Figura 16. Perfil de difracción del complejo de Níquel obtenido con DMF como disolvente.

En las bases de datos cristalográficas PDF-2 y PDF-4 no hay reportes del tereftalato de níquel, por tal motivo se realizó el proceso de indexado con el software DICVOL14, encontrando que el

compuesto obtenido cristaliza en el sistema monoclinico con las constantes de celda unidad y grupo espacial reportados en la tabla 1.

Tabla 1.

Constante de celda del producto Ni(BDC)(DMF)

Parámetros de celda	
Sistema cristalino	Monoclinico
a (Å)	8.823(1)
b (Å)	11.362(3)
c (Å)	9.936(1)
β (°)	95.934(9)
V (Å ³)	990.39
$M_{(20)}$	21.1
$F_{(20)}$	49.8(0.0138, 29)

A través de los datos encontrados se propone una estructura favorable para el complejo de Níquel. Basándonos en el artículo realizado por Cantwell G. Carson y colaboradores en el cual proponían una estructura para el tereftalato de cobre observado en la Figura mostrada a continuación:

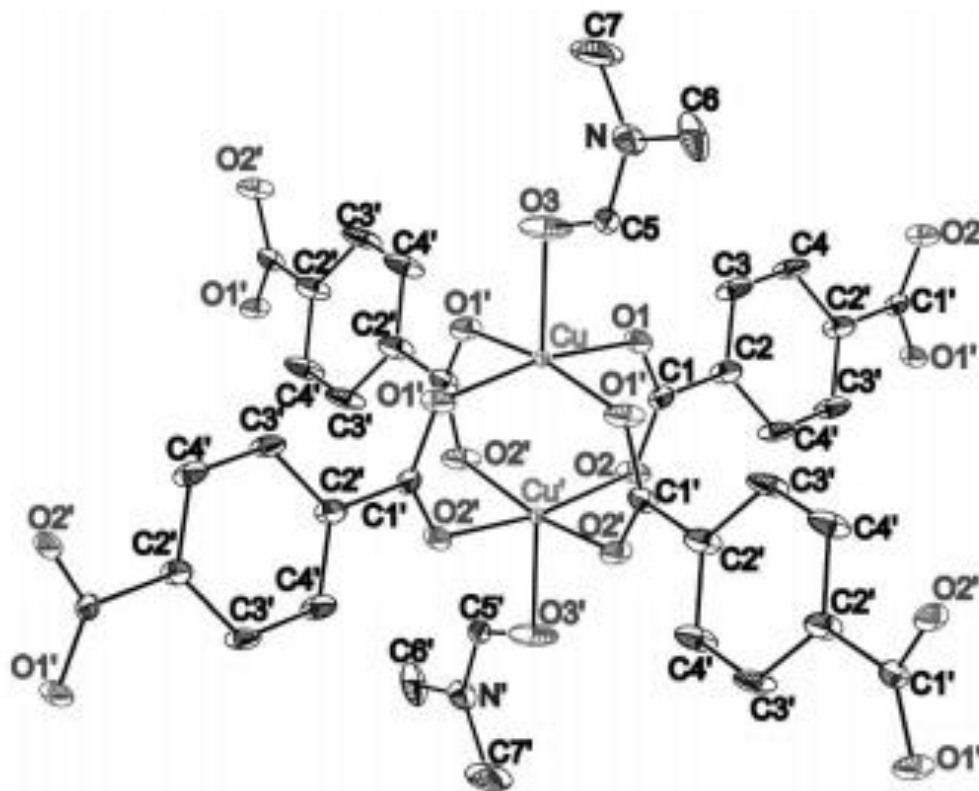


Figura 17. Representación del tereftalato de cobre sintetizado con DMF y Ácido BDC (Cantwell G. Carson, 2009).

En la figura anterior se observa la estructura de dicho complejo de Cobre con uniones bidentadas entre el centro metálico y el ligando y a su vez coordinado por una molécula de DMF a través de esta estructura se propone la siguiente estructura de Níquel ya que pertenecen al mismo periodo.

Ya que el Níquel trabaja con estado de oxidación +2 posee una configuración electrónica Ni^{+2} : $[\text{Ar}] 3d^8$ con la siguiente hibridación:

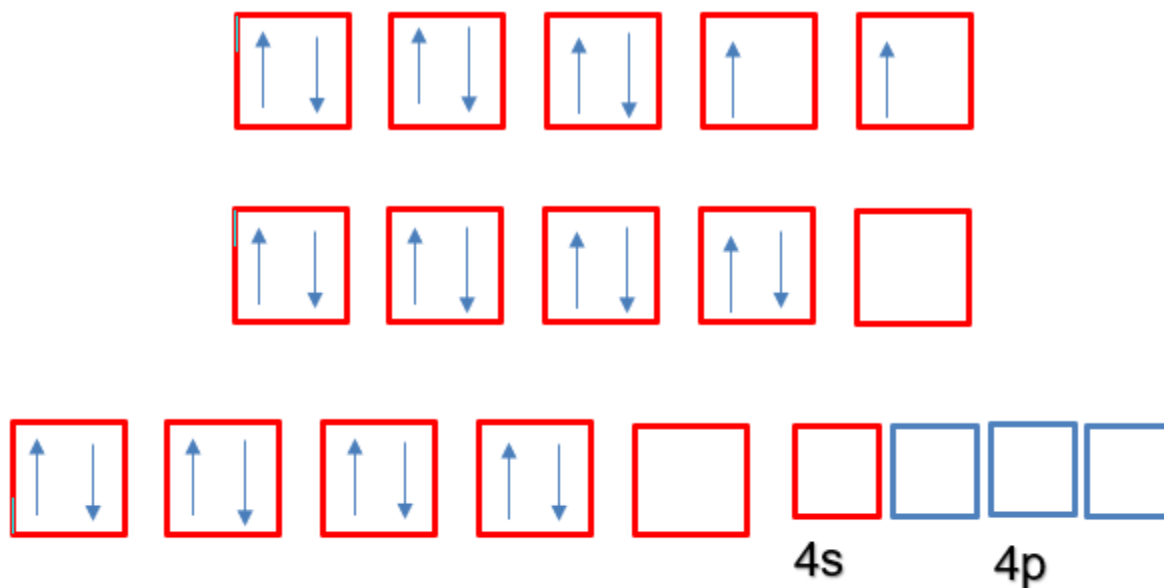


Figura 18. Determinación de la hibridación del producto sintetizado.

El efecto ligante en el grupo carbonilo permite que los electrones de los orbitales d se apareen, por lo tanto, un orbital d queda disponible para los electrones del ligando y posee una hibridación sp^3d y la estructura propuesta es una pirámide de base cuadrada (pbc).

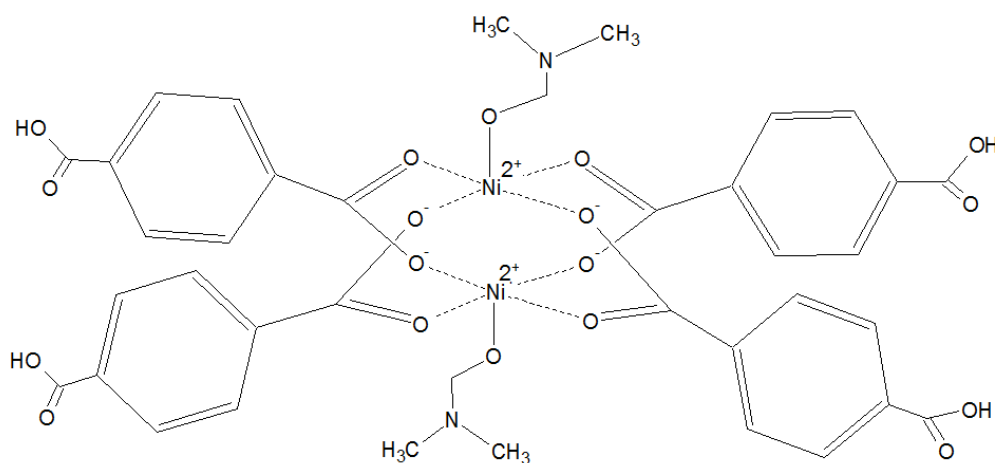


Figura 19. Estructura propuesta del producto de Níquel obtenido.

6.3.2 Caracterización cristalográfica del compuesto de Lantano en DMF destilado.

El producto de Lantano se llevó a cabo mediante el ensayo II el cual se usó DMF como disolvente con el fin de mejorar la pureza del producto y la calidad del perfil de difracción como se observa en la Figura 20.

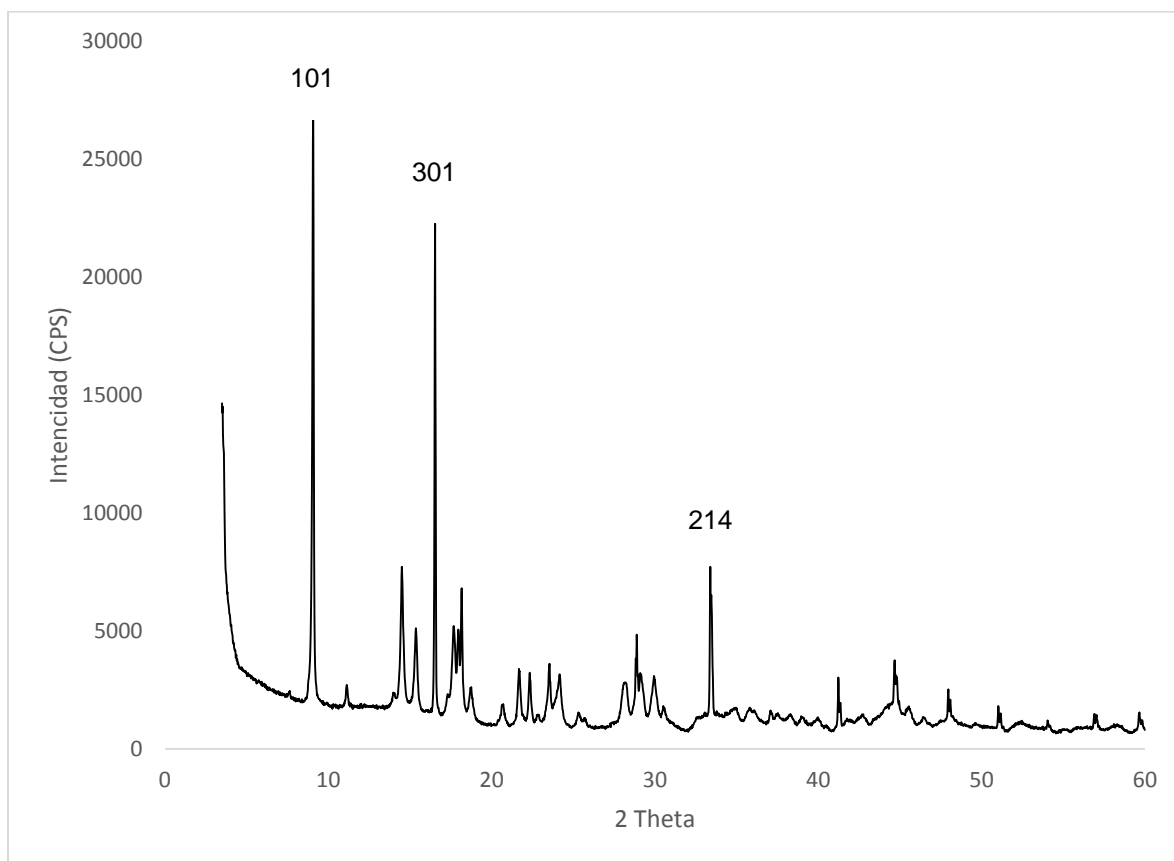


Figura 20. Perfil de difracción del tereftalato de Lantano.

Al observarse la calidad del perfil se recurrió a comparar las señales en Search-Match con el fin de observar la presencia de reactantes y así evaluar la pureza del producto, en la figura 21 se puede observar la comparación de los perfiles.

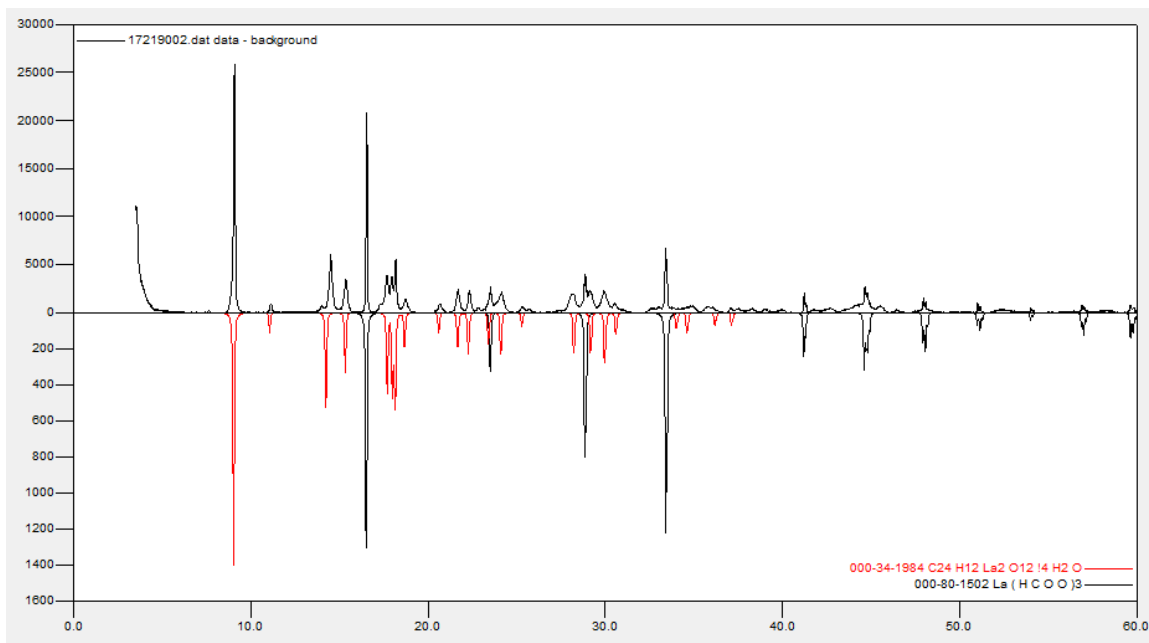


Figura 21. Análisis cualitativo de la muestra de La(BDC)(DMF) Mediante el programa Search-Match.

A través de esta figura 21 se puede observar la reacción completa de la sal metálica y el ácido tereftálico. Se aprecia en negro (formiato de lantano) y en rojo (tereftalato de lantano) los productos obtenidos, con lo cual se deduce que el disolvente ayudó a llevar a cabo la reacción de forma completa. Según la relación de intensidades, se estima que el tereftalato de lantano se encuentra en mayor proporción.

Finalmente se realizó un tratamiento de datos con el fin de obtener las constantes de celda unidad y el sistema cristalino (tabla 2) del compuesto sintetizado.

Tabla 2.

Constante de celda del producto La(BDC)(DMF)

Parámetros de celda		
Sistema cristalino		Monoclínico
Constantes de celda unidad	a (Å)	12.644(5)
	b (Å)	8.683(1)
	c (Å)	20.21(3)
	β (°)	100.65(2)
	V (Å ³)	2180.34
Figuras de mérito	$M_{(20)}$	12.0
	$F_{(20)}$	36.3(0.0149, 37)

A partir de los resultados obtenidos del Tereftalato de lantano se propuso la estructura del MOF obtenido, Ralph A. Zehnder y colaboradores llevaron a cabo un estudio de tereftalatos derivados de lantánidos y actínidos y observaron que estos elementos poseen esferas de coordinación entre 8 y 10 permitiendo mayor almacenamiento de gases, a través de la unión de Iterbio y ácido tereftálico como ligando se obtienen estructuras rígidas y tridimensionales como se observa en la siguiente figura:

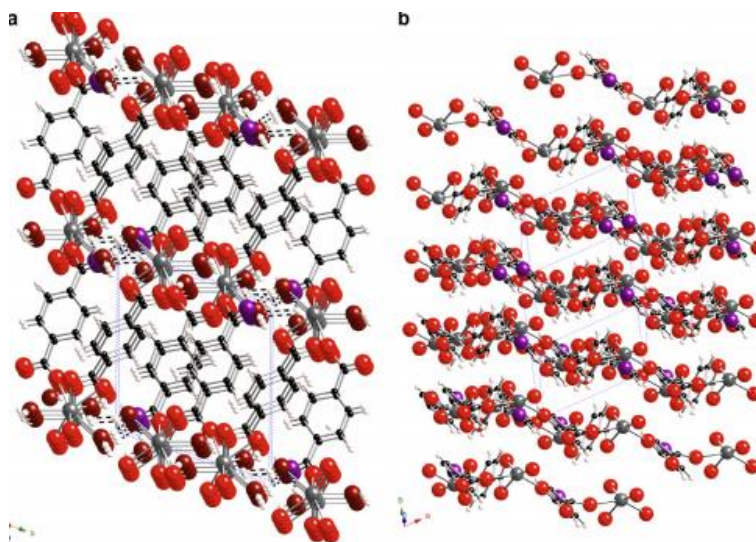


Figura 22. Representación de tereftalatos con presencia de lantánidos y actínidos (Ralph A. Zehnder, 2011).

Esta figura se planteó ya que el Iterbio pertenece al grupo de los lantánidos. El lantano trabaja con estado de oxidación +3 y posee una configuración electrónica: $\text{La}^{+3} [\text{Xe}] 5d^1 6s^2 6p$ por lo tanto, la hibridación obtenida sp^3 indica que la geometría del complejo es tetraédrica.

A partir de este trabajo previo y el análisis de la hibridación, se propuso la estructura del tereftalato de lantano sintetizado y se obtuvo un enrejado como se puede observar en la figura 23.

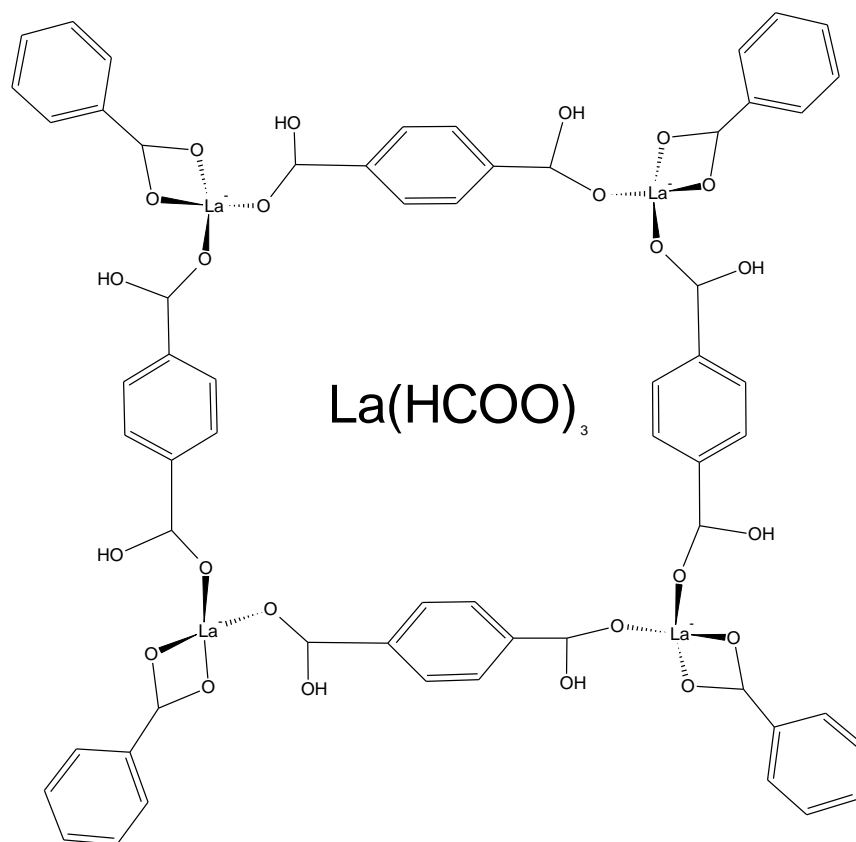


Figura 23. Representación de la Figura propuesta del Tereftalato de lantano con poros ocupados por Formiato de Lantano.

6.4 Determinación de la capacidad de adsorción de CO₂ de los materiales obtenidos.

6.4.1 Determinación de Isotermas de Langmuir y BET.

6.4.1.1 Isoterma de adsorción del compuesto Ni(BDC)(DMF)

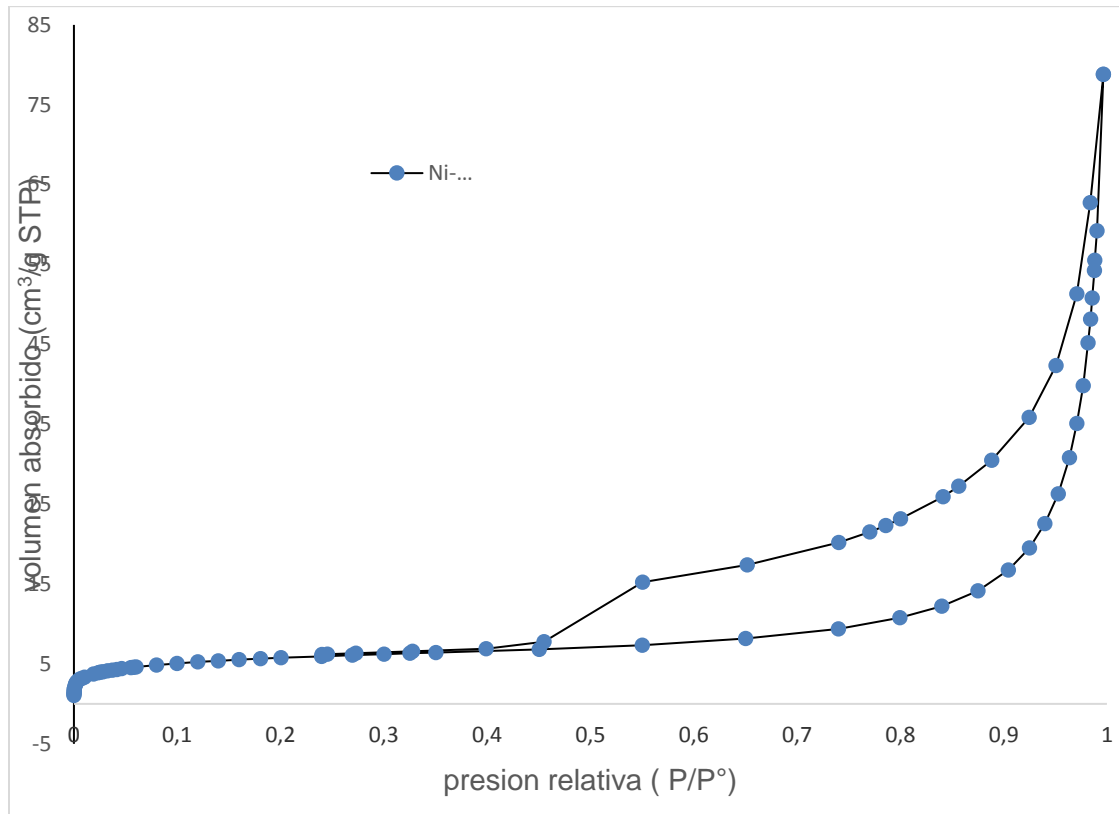


Figura 24. Isoterma de adsorción del Complejo de Níquel.

En la figura 24 observada anteriormente se observa el fenómeno de Histéresis ya que se puede observar que en el isoterma de adsorción no coincide con el isoterma de desorción y a su vez corresponden a una clasificación tipo H3 (Martínez, 2009), lo que quiere decir que no adsorbe a presiones bajas y no se mantiene constante a cierto rango de presión por lo cual hace más difícil determinar la rama de desorción y esto se debe a que el compuesto no es rígido.

Tabla 3.

Resultados obtenidos del Área superficial, Volumen del poro y Diámetro del poro de los compuestos sintetizados

Área superficial	
BET Surface Área:	18.5961 m ² /g
Langmuir Surface Área:	18.6679 m ² /g
t-Plot Micropore Área:	4.0233 m ² /g
t-Plot External Surface Área:	14.5728 m ² /g
Volumen del poro	
BJH Adsorption cumulative volume of pores	0.065214 cm ³ /g
Diámetro del poro (size)	
Adsorption average pore width (4V/A by BET):	26.22484 nm

En la tabla 3 se puede observar las propiedades del compuesto sintetizado de Níquel, podemos observar la cantidad de gas adsorbido por el poro y se puede observar que son cantidades extremadamente pequeñas, esto es debido a que en el producto sintetizado no es totalmente rígido ni cristalino.

6.4.1.2 Isoterma de adsorción del compuesto $\text{La}(\text{BDC})(\text{DMF})$.

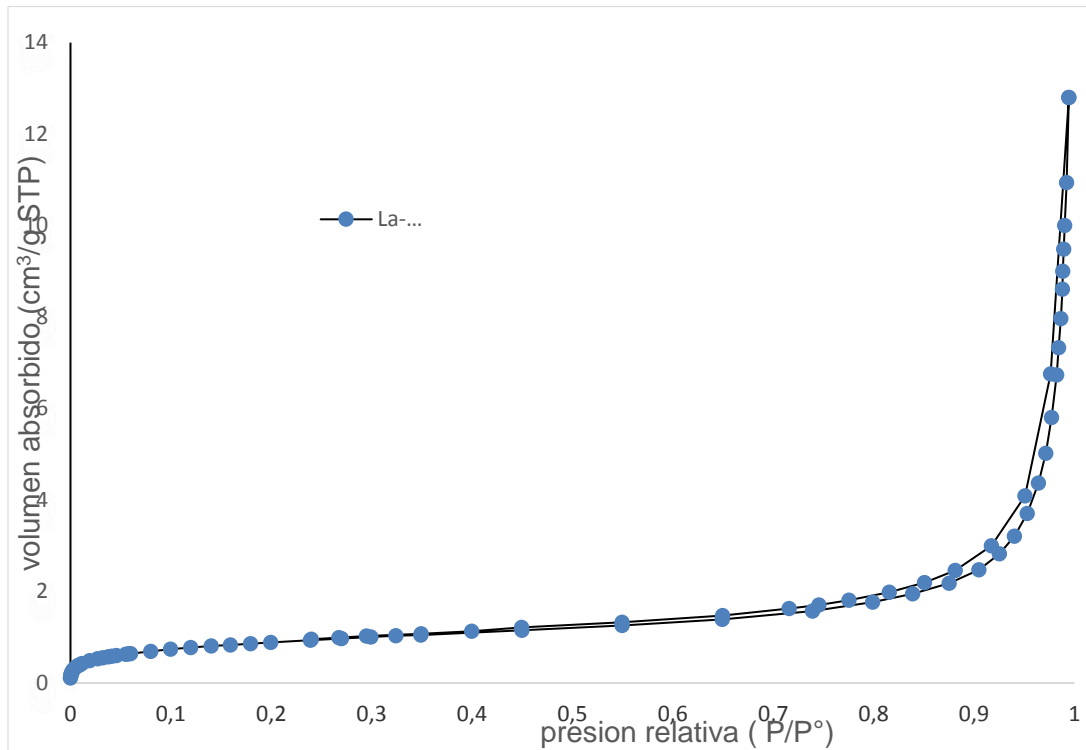


Figura 25. Isoterma de adsorción del tereftalato de Lantano.

En el isoterma anterior se puede observar un isoterma que se ajusta a un isoterma BET tipo 2 en el cual el adsorbato tiene aproximadamente la misma afinidad por el adsorbente y por sí mismo por lo tanto las fuerzas de adsorción en la monocapa son pequeñas, es decir que la interacción entre adsorbato-adsorbente es muy baja ya que ocurre un recubrimiento desigual por partes cubiertas con monocapa y otras por multicapa (Trejo, 2013).

Tabla 4.

Resultados obtenidos del Área superficial, Volumen del poro y Diámetro del poro de Tereftalato de Lantano.

Área superficial	
BET Surface Área:	3.1057 m ² /g
Langmuir Surface Área:	2.6206 m ² /g
t-Plot Micropore Área:	-0.000056 cm ³ /g
t-Plot External Surface Área:	3.2642 m ² /g
Volumen del poro	
BJH Adsorption cumulative volume of pores	0.009777 cm ³ /g
Diámetro del poro (size)	
Adsorption average pore width (4V/A by BET):	25.50804 nm

7. Conclusiones

El determinó que para la síntesis de los tereftalatos de Lantano y níquel el DMF seco permite una rápida y más eficaz reacción ya que tiene la propiedad de disolver tanto la sal metálica como el ácido tereftálico.

La caracterización cristalográfica realiza por la técnica de difracción de rayos-X de muestras policristalinas mostró que el tereftalato de Lantano cristaliza en el sistema monoclinico con constantes de celda: $a = 12.644(5)$ (Å), $b = 8.683(1)$ (Å), $c = 20.21(3)$ (Å), $\beta = 100.65(2)^\circ$ y $V = 2180.34$ Å³ y el tereftalato de Níquel cristaliza en el sistema monoclinico con constantes de celda de $a = 8.823(1)$ Å, $b = 11.362(3)$ Å, $c = 9.936(1)$ Å, β (°) = 95.934(9)° y $V = 990.39$ Å³.

Los resultados del estudio para determinar el área superficial de los tereftalatos de lantano y níquel no fueron concordantes con los reportes para este tipo de material. La incongruencia se debe a que los tereftalatos no se obtuvieron de forma pura. Los productos secundarios hacen que posiblemente éstos se ubiquen en los poros de los materiales, impidiendo el cálculo real del tamaño de poro y por consiguiente los estudios de adsorción-desorción no son característicos de los materiales porosos.

Se determinó con la teoría de orbitales atómicos (relación hibridación geometría molecular) que el tereftalato de lantano tiene una geometría tetraédrica, con hibridación sp^3 y el tereftalato de níquel adopta una disposición espacial piramidal de base cuadrada por su hibridación sp^3d .

La isoterma BET tipo 3, el adsorbato tiene aproximadamente la misma afinidad por el adsorbente y por sí mismo por lo tanto, las fuerzas de adsorción en la monocapa son pequeñas, es decir que la interacción entre adsorbato-adsorbente es muy baja ya que ocurre un recubrimiento desigual por partes cubiertas con monocapa y otras por multicapa.

Bibliografía

- Abid Hussein Rasool, R. Z. (2016, December 14). Synthesis, characterization, and CO₂ adsorption of three metal-organic frameworks (MOFs): MIL-53, MIL-96, and amino-MIL-53. *Polyhedron*, 120, 103-111. doi:https://doi.org/10.1016/j.poly.2016.06.034
- Alezi, D. B. (2015, October 21). MOF Crystal Chemistry Paving the Way to Gas Storage Needs: Aluminum-Based *sof* -MOF for CH₄, O₂, and CO₂ Storage. *Journal Of The American Chemical Society*, 13308-13318. doi:10.1021/jacs.5b07053
- Alvarez, Q. K. (2012). *Síntesis de cordierita a partir de hidroxihidrogeles bajo tratamiento hidrotermal*. Universidad Nacional de Colombia, Medellín, Colombia.
- Ballesteros, G. E. (2011). *Información técnica sobre gases de efecto invernadero y el cambio climático*. .
- Bascuñan C., S. M. (2017, 06 12). *Zeolitas y su uso en diferentes ramas de la industria*. Universidad Autonoma de Puebla, Escuela de Ingeniería , Puebla.
- Bennabi S., B. M. (2016). Synthesis and characterization of a new hybrid material(MOF-5/Mag-H) based on a Metal-Organic Framework and a proton Exchanged Montmorillonite Clay as catalytic support. *Journal of materials and environmental Sciences*, 4391-4398.
- Bermúdez-Polonio, J. (1981). *Métodos De Difracción de rayos X: Principios y aplicaciones*. España.
- Bescansa, F. R. (2014). *Optimización y escalado de la síntesis de metal organic frameworks(MOFs) y obtencion de nanocompositos mediante su descomposición térmica*. Coruña, España.
- Borges V. Alberto, D. F. (2015). *Globally significant greenhouse-gas emissions from African inland waters*. United States: EPA, United States Environmental Protection Agency.
- Butler, M. S. (2017, 10 30). *The NOAA Annual Greenhouse gas Index*. Broadway. Retrieved from ORGANIZACIÓN METEOROLÓGICA MUNDIAL.
- Caballero, M., Lozano, S., & Ortega, B. (2007). *Efecto invernadero, calentamiento global y cambio climático: una perspectiva desde las ciencias de la tierra*. Ciudad de Mexico.
- Cachero, A. P. (2011). *Síntesis y caracterización de MOFs (compuestos organometálicos porosos)*. Zaragoza, España.
- Carmona Juan C., B. D. (2009). *El gas metano en la producción ganadera y alternativas para medir sus emisiones y aminorar su impacto a nivel ambiental y productivo*. Medellín, Colombia: Revista Colombiana de Ciencias Pecuarias.
- Carnicier, J. M. (2008). *Contaminación Atmosférica*. EOI, Escuela de Negocios, Master Profesional en Ingeniería y Gestión Medioambiental, España.

- Carson Cantwell G. Hardcastle, K. S. (2009, April 21). Synthesis and structure characterization of copper terephthalate metal-organic frameworks. *European Journal of Inorganic Chemistry*, 2338-2343. doi:10.1002/ejic.200801224
- Carvajal, T. R. (2014). *Síntesis y caracterización de redes metal-orgánicas (MOF) a partir de ligantes orgánicos tipo fenilenvileno modificados con grupos electrodonores*. Universidad Nacional de Colombia, Facultad de Ciencias, Departamento de Química, Bogotá.
- Collazo, L. A. (2017, 10 24). *Métodos de difracción de Rayos X*. Instituto de física de la universidad de Guanajuato, Guanajuato-mexico.
- Decadt Roel, V. H. (2012). Synthesis, Cristal Structures, and Luminescence Properties of Carboxylate Based Rare-Eart Coordination Polymers. *ACS*, 11623-11634.
- Degrong Sun, F. S. (2015). Mixed-Metal Strategy on Metal-Organic Frameworks (MOFs) for Functionalities Expansion: Co Substitution induces arobic Oxidation of Cyclohexene over inactive Ni-MOF-74. *American Chemical society*, 8639-8643.
- Echarri, L. (1998). *Contaminación de la atmosfera*. Teide. Retrieved from CIENCIAS DE LA TIERRA Y DEL MEDIO AMBIENTE.
- Gago, M. (2012, 08 17). *La Microscopía Para el Estudio de Materiales y Láminas Delgadas*. Instituto de Ciencias de Materiales de Madrid, Madrid.
- Gándara, F. (2012). *Metal-Organic Frameworks: nuevos materiales con espacios llenos de posibilidades*. Berkeley, California: Anales de la Real Sociedad Española de Quimica.
- García, A. S. (2013). *Residuos Biomásicos Como Precursores De Adsorbentes Para La Captura De CO2 en condiciones de Postcombustión*. Gijon, España.
- Glover Grant T, P. G. (2011, January 15). MOF-74 Building unit has a direct impact on toxic gas adsorption. *Chemical Engineering Science*, 66, 163-170. doi:https://doi.org/10.1016/j.ces.2010.10.002
- Hanif, R. E. (2018). Study of Metal-Organic Frameworks(MOFs) As a Novel For A Drug Delivery. *Journal Penilitian Kimia*.
- Jano, N. (2008). *invernadero, De qué manera las actividades humanas producen gases de efecto*. Retrieved 09 15, 2017
- Jarraud, K. T. (2005). *La Captación y el almacenamiento de dióxido de carbono*. Informe especial de IPCC.
- Jiang, S.-T. Z. (2011, July 28). A nine-connected Mixed-Ligand Nickel-Organic Frameworks and its gas sorption properties. *Crystal Growth and Design*, 3713-3716. doi:10.1021/cg200579j
- Jiang-Rong Li, Y. M.-K.-C. (2011, August). Carbon Dioxide capture-related gas adsorption and separation in metal-organic frameworks. *Coordination Chemistry Reviews*, 255(15-16), 1791-1823. doi:https://doi.org/10.1016/j.ccr.2011.02.012
- Khan Abedain Nazmul, J. S. (2015, February 15). Synthesis of metal-organic frameworks (MOFs) with microwave or Ultrasound: Rapid reaction, phase-selectivity, and size

- reduction. *Coordination Chemistry Reviews*, 285, 11-23.
doi:<https://doi.org/10.1016/j.ccr.2014.10.008>
- Li Bin, W. H.-M. (2014, September 25). Porous Metal-Organic Frameworks for Gas Storage and Separation: What, How, and Why? *Physical Chemistry Letters*, 3468-3479.
doi:10.1021/jz501586e
- Lingjuan, S. (2012). *Synthesis, characterization and application of metal-organic frameworks*. University of Illinois at Urbana-Champaign, Chemistry, Urbana.
- Martinez Claudia, P. P. (2017). Influences of Zeolite on the nitrous oxide emission and efficient use of nutrients in sweet corn. *Scielo*, 416-424.
- Martínez, J. M. (2009). *Adsorción Física de Gases y Vapores por Carbones*. Universidad de Alicante. Alicante: Espagrafic.
- Morris E. Russell, B. L. (2017, Marzo 13). Coordination Change, Lability and hemilability in MetalOrganic Frameworks. *Chemical society Reviews*, 5444-5462.
doi:10.1039/C7CS00187H
- Pinelo Ma, S. C. (2007, 08 28). *Los Gases de Efecto Invernadero ¿Por qué se produce el Calentamiento Global?* Asociación Civil Labor, Lima.
- Ralph A. ehnder, R. A. (2011). Network Dimensionality and Ligan flexibility in lanthanide terephthalate hydrates. *Journal of molecular structure*, 109-119.
- Robinson B. Arthur, R. N. (2015). *Efectos Ambientales de los Incrementos Atmosféricos de Dióxido de Carbono*. Instituto de Ciencia y Medicina de Oregon, Oregon.
- Rodriguez, M. d. (2008). *Nanomateriales híbridos orgánicos/Inorgánicos con Hidroxidos dobles laminares*. española.
- Sabouni, H. K. (2013). *Carbon dioxide adsorption in microwave-synthesized metal organic frameworks CPM-5: Equilibrium and kinetics study*. Canada: Elsevier.
- Shen, L. (2012). *Synthesis, Characterization and application of Metal-Organic Frameworks*. Urbana, Illinois.
- Stewart Caleb, H. M.-A. (2005, February). A study of methos of carbon dioxide capture and sequestration- The sustainability oa a photosynthetic bioreactor approach. *Energy Conversion and Management*, 46, 403-420.
doi:<https://doi.org/10.1016/j.enconman.2004.03.009>
- Suriñach S., M. D.-M. (1992). *La calorimetría diferencial de barrido y su aplicación a la Ciencia de Materiales*.
- Tranchemontagne David, H. J. (2008, September 1). Room temperature synthesis of metal-organic frameworks: MOF-5, MOF-74, MOF-177, MOF-199, and IRMOF-0. *Tetrahedron*, 8553-8557. doi:<https://doi.org/10.1016/j.tet.2008.06.036>
- Trejo, j. (2013). *Adsorción de agua en alimentos*. Universidad Nacional Autónoma de México, Postgrado en Ciencias Químicas, Ciudad de Mexico.
- Ubilla, K. Y. (2017). Contaminación Atmosférica efectos en la salud respiratorio en el niño. *Revista Médica Clínica las condes*, 111-118.

- Uzun Alper, K. S. (2014, February 1). Site Characteristics in Metal Organic Frameworks for Gas Adsorption. *Progress in Surface Science*, 89, 56-79. doi:<https://doi.org/10.1016/j.progsurf.2013.11.001>
- Wang Hailong, Z. Q.-L. (2017, January 12). Metal-Organic Frameworks For Energy Application. *Chemical Engineering Journal*, 2, 52-80. doi:<https://doi.org/10.1016/j.chempr.2016.12.002>
- Wark Kenneth, w. C. (2007). *Contaminación del aire : origen y control*. Mexico: Limusa. Retrieved from Panta Piloto de Fermentaciones Departamento de Biotecnología.
- Yang Liu, J. L. (2015). *adsorption, Storing Binding Site Molarity of MOFs and its Effecto on CO2*. Yang Liu, Jing Liu, Y.S Lin. doi:10.1016/j.micromeso.2015.05.001
- Yang, L. J. (2015, September 15). Strong Binding Site Molarity of MOFs and its Effect on CO2 adsorption. *Microporus and Mesoporus Materials*, 214, 242-245. doi:10.1016/j.micromeso.2015.05.001
- Zakariae, A. (2007). *Síntesis y Caracterización de nuevos materiales Híbridos Luminiscentes*. Universidad de Oviedo, Programa de Doctorada en Ciencia y Tecnología de Materiales, Gijón.