



UNIVERSIDAD DE CHILE
FACULTAD DE CIENCIAS FÍSICAS Y MATEMÁTICAS
DEPARTAMENTO DE INGENIERÍA QUÍMICA, BIOTECNOLOGÍA Y
MATERIALES

ESTUDIO DE LA ACTIVIDAD CATALÍTICA DE CATALIZADORES DE Ni
SOPORTADOS SOBRE REDES CRISTALINAS DE UN COMPUESTO METAL-
ORGÁNICO DE Zr (UIO-66)

TESIS PARA OPTAR AL GRADO DE MAGISTER EN CIENCIAS DE LA INGENIERÍA
MENCIÓN INGENIERÍA EN QUÍMICA

JOSELINE VALENTINA MARGARITA IRIBARRA ARAYA

PROFESOR GUÍA:

FRANCISCO GRACIA CAROCA

PROFESOR CO-GUÍA:

MÓNICA SOLER JAUMÁ

MIEMBROS DE LA COMISIÓN:

RODRIGO ESPINOZA GONZÁLEZ

DIEGO VENEGAS YAZIGI

SANTIAGO DE CHILE

2020

**ESTUDIO DE LA ACTIVIDAD CATALÍTICA DE CATALIZADORES DE NI
SOPORTADOS SOBRE REDES CRISTALINAS DE UN COMPUESTO METAL-
ORGÁNICO DE Zr (UIO-66)**

El objetivo de esta tesis consiste en sintetizar catalizadores soportados del tipo $x\text{Ni@UIO-66}$, utilizando redes metal-orgánicas cristalinas altamente porosas de Zr como soporte para la síntesis de nanopartículas de Ni dentro y fuera de sus cavidades, evaluándose la actividad catalítica de estos sistemas en la reacción de metanación de dióxido de carbono (CO_2) a bajas temperaturas.

El trabajo está dividido en tres etapas: (1) La síntesis del MOF UIO-66 utilizado como soporte, (2) La formación de los compositos $x\text{NiO@UIO-66}$ mediante la impregnación húmeda de los soportes sintetizados con iones de Ni^{2+} , obteniendo las nanopartículas de Ni y (3) El estudio de la actividad catalítica de los sistemas obtenidos en el rango de temperaturas de 200 a 400°C, evaluando la conversión de CO_2 y la selectividad a metano (CH_4) respecto a la temperatura de reacción.

En la síntesis del soporte UiO-66 se establece que el uso de un agente modulante favorece la producción de cristales de mayor tamaño, con menor agregación y mejor definición con relación a los obtenidos sin su uso, obteniéndose óptimas características al utilizar 50 eq. de ácido acético como modulante. También se estudian las repercusiones experimentales en las propiedades de los materiales formados provocadas por la sonicación de los cristales, dando paso a la obtención de los productos UIO-66-S y UIO-66-SS.

Con el objetivo de impregnar las redes UiO-66 obtenidas con nanopartículas de Ni y formar los compositos $x\text{Ni@UIO-66}$, se emplea el método de impregnación húmeda con cargas de Ni entre 10 y 20 %wt, logrando controlar la distribución y crecimiento de los cristales de Ni en el material, permitiendo que gran parte de la carga metálica se encuentre alojada dentro de las cavidades de los distintos MOFs sintetizados. Posteriormente, una reducción *in situ* de los compositos, dan paso a los catalizadores: 10Ni@UIO-66-S, 20Ni@UIO-66-S, 10Ni@UIO-66-SS, 15Ni@UIO-66-SS y 20Ni@UIO-66-SS.

Finalmente, los estudios catalíticos de los sistemas sintetizados permitieron obtener conversiones de CO_2 de 63,7 % y 46% a selectividad máxima a 325 °C para los catalizadores 10Ni@UIO-66-S y 10Ni@UIO-66-SS respectivamente. Para los catalizadores 20Ni@UIO-66-S, 20Ni@UIO-66-SS y 15Ni@UIO-66-SS se obtienen conversiones promedio cercanas al 57,33% \pm 2,8 % a 300°C con máxima selectividad a metano. Las diferencias en las conversiones obtenidas dan cuenta que utilizar el soporte UIO-66-S en la síntesis del catalizador permite tener más sitios metálicos de Ni expuestos y accesibles dentro de las cavidades del MOF en comparación con soporte UIO-66-SS, aumentando de esta forma la reactividad del catalizador. Cabe mencionar que las conversiones obtenidas en cada caso corresponden únicamente al comportamiento cinético mostrado por el catalizador, ya que las transferencias de masa y calor dentro del reactor fueron controladas previamente de forma experimental.

Si no te mueves, no avanzas. Para crecer hay que moverse...
IMF

Agradecimientos

Deseo agradecer a mis tutores de tesis, Profesora Mónica Soler y Profesor Francisco Gracia, por guiar mi trabajo y formarme como investigadora. Con especial énfasis agradezco la confianza que depositaron en mí, para ir madurando las ideas y desarrollando nuevo conocimiento.

Al resto de académicos que contribuyeron en mi formación directa o indirectamente. A quienes me acogieron durante mis pasantías en Barcelona, Dra. Núria Aliaga-Alcalde, Dr. Jose Giner Planas y Dra. Concepción Domingo del ICMAB. Ellos me mostraron una visión más global de un grupo de investigación y con mucho cariño me invitaron a participar de alguno de sus proyectos, enseñándome las bases para desarrollar los materiales que luego sintetice durante mi tesis. Al Profesor Rodrigo Espinoza, quien me dejó participar de sus clases de TEM permitiéndome entender los fundamentos de esta grandiosa técnica de caracterización. A la Dra. Ana Riveros del grupo del Dr. Marcelo Kogan, por las horas de microscopía de barrido brindadas, su infinita paciencia y amabilidad mostrada cada vez que medimos.

A la beca de estadías cortas de investigación 2018 otorgada por la Universidad de Chile, la que me permitió realizar parte de la caracterización de mis materiales en el ICMAB.

A mi compañera de catálisis Dra. (c) Adriana Blanco, compañeros del departamento Isaac, Carlos, Jose, Katerine, Darío, Maibelin, Joseba y mis compañeros de laboratorio, Álvaro, Ítalo, Aldo, Luis, Nicole, Valentina, Estefanía, Gino, Giovanni, Neftalí y Thiru, con quienes compartimos tantos momentos durante estos años, con los cuales generamos lazos de amistad, confianza y cariño que espero se mantengan en el tiempo. También a los chicos del grupo de laboratorio del ICMAB, quienes me acogieron durante las pasantías, haciendo que la distancia fuera más llevadera sobre todo cuando no había buenos resultados o pegaba la nostalgia. Además de los funcionarios: Juan Carlos, Marcos, Lisette, Gina García, Gina Madariaga, Celinda, Gloria, Andrés y Don Sergio, por toda su ayuda brindada durante todo este tiempo.

A mis padres, hermano y tata, por apoyarme en este desafío propuesto dándome apoyo, estabilidad y su amor incondicional durante toda la etapa. A mis amigos y primas, por la contención y el apañe histórico que me han dado en todo momento.

A Pablo, por ayudarme a redefinir conceptos y permitir manifestar todo el amor que siento, elevando la esencia hacia un plano superior. Y en lo terrenal, gracias por todo el apoyo, los consejos, las conversaciones y la contención dada día a día.

Al Universo, por darme oportunidades para crecer un poco más y desarrollarme como persona, permitiéndome transmutar y evolucionar hacia una mejor versión de mí misma. Mostrándome con cada caída aspectos que estaban escondidos en mi ser, cuya superación me implica crear nuevas herramientas para sortear batallas dejando una valiosa enseñanza en mí. Gracias por no dejarme rendir y por ayudarme a superar parte de mis miedos e inseguridades, para asumirme con valor y responder con habilidad.

Namasté

Tabla de contenido

Resumen	ii
Dedicatoria	iii
Agradecimientos.....	iv
Índice de figuras	viii
Índice de tablas	xvi
Glosario	xvii
Nomenclatura de las muestras sintetizadas en esta tesis	xviii
CAPÍTULO 1	1
1.1 Introducción.....	1
1.2 Hipótesis y objetivos.....	9
CAPÍTULO 2	10
2.1 Reactivos y Materiales	10
2.2 Métodos	10
2.2.1. Síntesis del MOF UIO-66	10
2.2.2. Síntesis de los catalizadores de xNi@UIO-66	13
2.2.3. Estudio de la actividad catalítica Ni@UIO-66.....	15
2.3 Caracterización	18
2.3.1 Microscopía electrónica de Transmisión (TEM).....	18
2.3.2 Difracción de rayos X (XRD).....	18
2.3.3 Espectroscopía de absorción en el Infra Rojo (FT-IR)	19
2.3.4 Microscopía electrónica de barrido (SEM)	19
2.3.5 Determinación de área superficial (BET)	19
2.3.6 Análisis termogravimétrico (TGA).....	19
2.3.7 Desorción a temperatura programada (TPD-CO ₂)	20
2.4 Mediciones catalíticas	20
CAPÍTULO 3	21
3.1 Introducción.....	21
3.2 Resultados	24
3.2.1 Síntesis y caracterización del MOF UIO-66	24
3.2.2 Estudio de la influencia de un agente modulante en la síntesis del MOF UIO-66.....	32
3.2.3 Efecto de la sonicación en los cristales	45

3.3 Discusión.....	50
3.3.1 Síntesis y caracterización del MOF UIO-66.....	50
3.3.2 Estudio de la influencia del agente modulante en la síntesis del MOF UIO-66 y postratamiento.....	53
3.3.3 Efecto de la sonicación en los cristales	61
3.4 Conclusiones.....	62
CAPÍTULO 4	64
4.1 Introducción.....	64
4.2 Resultados	68
4.2.1 Vaciado de los poros del MOF UIO-66	68
4.2.2 Formación de las especies $x\text{Ni}(\text{NO}_3)_2@\text{UIO-66}$ mediante Impregnación húmeda del MOF UIO-66.....	70
4.2.3 Formación de los compositos $x\text{NiO}@\text{UIO-66}$	73
4.2.4 Evaluación de las propiedades de los compositos $x\text{NiO}@\text{UIO-66}$ sintetizados	84
4.3 Discusión.....	87
4.3.1 Vaciado de los poros del MOF UIO-66	87
4.3.2 Formación de las especies $x\text{Ni}(\text{NO}_3)_2@\text{UIO-66}$ mediante Impregnación húmeda del MOF UIO-66.....	88
4.3.3 Formación de los compositos $x\text{NiO}@\text{UIO-66}$	92
4.3.4 Evaluación de las propiedades de los compositos $x\text{NiO}@\text{UIO-66}$ sintetizados	97
4.4 Conclusiones.....	98
CAPÍTULO 5	99
5.1 Introducción.....	99
5.2 Resultados	102
5.2.1 Optimización experimental previa al estudio catalítico.....	102
5.2.2 Estudio catalítico de los sistemas $x\text{Ni}@\text{UIO-66}$	111
5.3 Discusiones.....	116
5.3.1 Optimización experimental previa al estudio catalítico.....	116
5.3.2 Estudio catalítico de los sistemas $x\text{Ni}@\text{UIO-66}$	122
5.4 Conclusiones.....	128
BIBLIOGRAFÍA	130
APÉNDICE	134
Anexo 1	134

Anexo 2.....	135
2.1 Cálculos para la preparación de los catalizadores	135
Anexo 3.....	137
3.1 Resumen de la actividad catalítica obtenida por los catalizadores xNi@UIO-66 en la reacción de metanación de CO ₂	137

Índice de figuras

FIGURA 1 ESQUEMA DE CONVERSIÓN DE CO ₂ A SUSTANCIAS QUÍMICAS Y COMBUSTIBLES A TRAVÉS DE LA HIDROGENACIÓN [4].....	2
FIGURA 2 ESQUEMA DE LA PRODUCCIÓN SUSTENTABLE DE CO ₂ E H ₂ COMO REACTIVOS PARA LA OBTENCIÓN DE SUSTANCIAS QUÍMICAS Y COMBUSTIBLES [4].....	2
FIGURA 3 ALGUNAS ESTRUCTURAS DE MOFS OBTENIDAS MEDIANTE LA COMBINACIÓN DE DIFERENTES SUBUNIDADES DE CONSTRUCCIÓN, DONDE LA ESFERA AMARILLA CORRESPONDE A LA CAVIDAD FORMADA EN CADA UNA DE ELLAS [29].	5
FIGURA 4 REPRESENTACIÓN DE LA FAMILIA DE ZR-MOF: A) UIO-66, B) UIO-67 Y C) UIO-68, CON SUS RESPECTIVOS LIGANDOS ORGÁNICOS [28], SIENDO LOS ÁTOMOS DE ZR, O, H Y C REPRESENTADOS COMO ESFERAS DE COLOR ROJO, AZUL, BLANCO Y GRIS.....	6
FIGURA 5 IMÁGENES ASOCIADAS A LA SÍNTESIS DEL MOF UIO-66, DONDE EN A) SE MUESTRA EL SET UP EXPERIMENTAL Y EN B) LOS PRODUCTOS OBTENIDOS USANDO DIFERENTES CONDICIONES SINTÉTICAS.....	12
FIGURA 6 IMÁGENES CORRESPONDIENTES AL <i>SET UP</i> EXPERIMENTAL UTILIZADO PARA LA FORMACIÓN DE LOS COMPOSITOS NIO@UIO-66, LAS QUE REPRESENTAN: A) LOS MATERIALES DE PARTIDA PARA LA IMPREGNACIÓN (MOF UIO-66 VACIADO Y SAL METÁLICA DE NI), B) LA AGITACIÓN DE LAS SUSPENSIONES DEL MOF UIO-66 Y LA SOLUCIÓN ACUOSA DE NI, C) LA EVAPORACIÓN CONTROLADA DEL SOLVENTE EN UN EVAPORADOR ROTATORIO, D) EL PRODUCTO NI(NO ₃)@UIO-66 Y E) LA FORMACIÓN DE LOS COMPOSITOS NIO@UIO-66 MEDIANTE LA CALCINACIÓN.....	15
FIGURA 7 IMÁGENES DE LA UNIDAD DE REACCIÓN UTILIZADA PARA EL ESTUDIO CATALÍTICO DE LOS SISTEMAS XNI@UIO-66 EN LA REACCIÓN DE METANACIÓN DE CO ₂ , DONDE SE MUESTRA: A) SU DIAGRAMA DE FLUJOS Y EN B) EL SET UP EXPERIMENTAL.	16
FIGURA 8 ESQUEMA DE LA COORDINACIÓN Y GEOMETRÍA DE CONSTRUCCIÓN PRESENTES EN EL MOF UIO-66, SIENDO: A) CLÚSTER AISLADO DE	

ZR ₆ O ₄ (OH) ₄ Y B) LA REPRESENTACIÓN DE LA COORDINACIÓN DADA ENTRE ESTE Y LOS GRUPOS CARBOXILATOS. DONDE LOS ÁTOMOS INVOLUCRADOS SON REPRESENTADOS POR ESFERAS DE COLORES, SIENDO ROSA LAS DE ZR, ROJAS LAS DE O Y GRIS LAS DE C.	21
FIGURA 9 ESQUEMA DE LA ESTRUCTURA FORMADA EN EL UIO-66, REPRESENTANDO CON UNA ESFERA AMARILLA LA CAVIDAD OCTAÉDRICA Y EN AZUL LA TRIANGULAR.....	22
FIGURA 10 ESQUEMA DE LAS ETAPAS INVOLUCRADAS EN LA SÍNTESIS DEL MOF UIO-66 , LAS QUE REPRESENTAN: A) EL MONTAJE EXPERIMENTAL, B) LA HOMOGENEIZACIÓN DE LA MEZCLA REACCIONANTE, C) LA SÍNTESIS SOLVOTERMAL LLEVADA A CABO EN UN HORNO A 120°C DURANTE 24 HORAS, Y D) EL PRODUCTO FINAL OBTENIDO CORRESPONDIENTE A LOS CRISTALES DEL MOF UIO-66.	25
FIGURA 11 ESPECTRO FT-IR DEL MOF UIO-66 SINTETIZADO REPRODUCIENDO LAS CONDICIONES ORIGINALES.	26
FIGURA 12 ESPECTROS DE FT-IR CON LA EVOLUCIÓN DEL INTERCAMBIO DE SOLVENTE DE LA MUESTRA SINTETIZADA, CONSIDERANDO DIFERENTES TIEMPOS DE SUMERSIÓN DE LOS CRISTALES DE UIO-66 EN MEOH.....	27
FIGURA 13 COMPARACIÓN DE PATRONES DE DIFRACCIÓN DE RAYOS X EN POLVO (PDRX) DEL MOF UIO-66-V SINTETIZADO EN ESTA TESIS (CURVA NEGRA) VERSUS EL CORRESPONDIENTE AL REFINAMIENTO RIETVELD DE LA ESTRUCTURA REPORTADO EN LITERATURA (CURVA AZUL).	28
FIGURA 14 <i>IMAGEN SEM DE LA MUESTRA OBTENIDA DE LA SÍNTESIS DEL MOF UIO-66-VAC</i>	30
FIGURA 15 ANÁLISIS TERMOGRAVIMÉTRICO (TGA) DE LA MUESTRA OBTENIDA DE LA SÍNTESIS DEL MOF UIO-66.....	31
FIGURA 16 ESQUEMA DE LAS CONDICIONES DE SÍNTESIS Y ETAPAS INVOLUCRADAS EN LA PREPARACIÓN DE LAS MUESTRAS UTILIZADAS PARA EL ESTUDIO SOBRE LA INFLUENCIA DEL USO DE UN AGENTE MODULANTE EN EL MOF UIO-66, DISTINGUIÉNDOSE LOS PASOS DE: A) LA ADICIÓN DEL AGENTE MODULANTE, B) LA HOMOGENEIZACIÓN DE LA MEZCLA REACCIONANTE, C) EL PROCESO SOLVOTERMAL LLEVADO A CABO EN EL	

HORNO A 120 °C DURANTE 24 HORAS, Y D) EL PRODUCTO FINAL OBTENIDO DEL MOF UIO-66.....	32
FIGURA 17 ESPECTROS FT-IR DE LA FAMILIA DE MUESTRAS SINTETIZADAS CON ÁCIDO BENZOICO COMO AGENTE MODULANTE EN UN RANGO DE 5 A 50 EQ.	33
FIGURA 18 ESPECTROS FT-IR DE LA FAMILIA DE MUESTRAS SINTETIZADAS CON ÁCIDO ACÉTICO COMO AGENTE MODULANTE EN UN RANGO DE 5 A 50 EQ.....	34
FIGURA 19 PATRONES DE DIFRACCIÓN DE RAYOS X EN POLVO (PDRX) CORRESPONDIENTE A LA FAMILIA DE MUESTRAS SINTETIZADAS CON ÁCIDO BENZOICO COMO AGENTE MODULANTE EN UN RANGO DE 5 A 50 EQ.	35
FIGURA 20 PATRONES DE DIFRACCIÓN DE RAYOS X EN POLVO (PDRX) CORRESPONDIENTE A LA FAMILIA DE MUESTRAS SINTETIZADAS CON ÁCIDO ACÉTICO COMO AGENTE MODULANTE EN UN RANGO DE 5 A 50 EQ.	36
FIGURA 21 IMÁGENES SEM DE LA FAMILIA DE MUESTRAS SINTETIZADAS CON ÁCIDO BENZOICO COMO AGENTE MODULANTE, USANDO CANTIDADES DESDE 5 A 50 EQ.	39
FIGURA 22 IMÁGENES SEM DE LA FAMILIA DE MUESTRAS SINTETIZADAS CON ÁCIDO ACÉTICO COMO AGENTE MODULANTE, USANDO CANTIDADES DESDE 5 A 50 EQ.	40
FIGURA 23 ANÁLISIS TERMOGRAVIMÉTRICO (TGA) DE LAS MUESTRAS SINTETIZADAS DEL MOF UIO-66 EN LAS CONDICIONES: A) SIN MODULANTE (CURVA NEGRA), B) CON 30 EQ DE ÁCIDO BENZOICO (CURVA AZUL) Y C) CON 50 EQ DE ÁCIDO ACÉTICO (CURVA ROJA).	43
FIGURA 24 ESQUEMA SOBRE LAS CONDICIONES SINTÉTICAS UTILIZADAS PARA LOS MATERIALES UIO-66-S Y UIO-66-SS, MEDIANTE LA VARIACIÓN DE LA FUENTE DE ENERGÍA UTILIZADA EN EL POST TRATAMIENTO DE LOS CRISTALES UIO-66-5A SINTETIZADOS.	45
FIGURA 25 ESPECTROS FT-IR DE LOS CRISTALES DE MOF UIO-66-S (CURVA NEGRA) Y UIO-66-SS (CURVA ROJA)	46

FIGURA 26 IMÁGEN SEM DE LOS CRISTALES DE MOF UIO-66-S.....	46
FIGURA 27 IMÁGENES SEM DE LOS CRISTALES DE MOF UIO-66-SS	47
FIGURA 28 TGA DE LAS MUESTRAS A) UIO-66-SS Y B) UIO-66-S.....	48
FIGURA 29 DIFRACTOGRAMAS DE LAS MUESTRAS UIO-66-S (CURVA NEGRA) Y UIO-66-SS (CURVA ROJA).....	49
FIGURA 30 ESQUEMA SOBRE LA INFLUENCIA EN LAS PROPIEDADES DEL CATALIZADOR DEBIDO A LA DISPOSICIÓN DE LOS CRISTALES DEL MOF UIO- 66 COMO SOPORTE, DONDE (A) REPRESENTA LO OBTENIDO CON EL USO DE UNA PARTÍCULA AISLADA DE MOF Y (B) EL USO DE CRISTALES DE MOF AGLOMERADOS.	53
FIGURA 31 ESQUEMA SOBRE LA FORMACIÓN DE DEFECTOS EN LAS REDES DEL MOF UIO-66 POR LA PÉRDIDA DE LIGANDOS [32].....	57
FIGURA 32 DIAGRAMA DE LAS CONDICIONES DE SÍNTESIS DEL MOF UIO-66 UTILIZANDO UN AGENTE MODULANTE (ACIDO BENZOICO O ACÉTICO).	58
FIGURA 33 ESQUEMA DE LAS ESTRUCTURAS POSIBLES DEL MOF UIO-66, SIENDO (A) LA ESTRUCTURA PERFECTA Y (B) LA QUE PRESENTA DEFECTOS POR PÉRDIDAS DE LIGANDOS.....	60
FIGURA 34 ESQUEMA DE LAS ETAPAS SINTÉTICAS INVOLUCRADAS EN LA IMPREGNACIÓN HÚMEDA DEL MOF UIO-66.....	67
FIGURA 35 ESQUEMA DE LOS POROS AL INTERIOR DEL MOF UIO-66, MOSTRANDO EL ESTADO DE ESTOS “ANTES” (PARTE IZQUIERDA) Y “DESPUÉS” (PARTE DERECHA) DEL VACIADO.	69
FIGURA 36 ESPECTROS DE FT-IR DE LAS MUESTRAS ACTIVADAS A TEMPERATURA Y VACÍO.....	69
FIGURA 37 ESQUEMA DE LA METODOLOGÍA EMPLEADA PARA REALIZAR LA IMPREGNACIÓN HÚMEDA DE LOS MOFS SINTETIZADOS.....	71
FIGURA 38 ESPECTROS FT-IR DE LA IMPREGNACIÓN HÚMEDA DE LOS SOPORTES UIO-66-S Y UIO-66-SS. EN ELLA, LA CURVA NEGRA CORRESPONDE AL SOPORTE UIO-66 Y LA ROJA AL PRODUCTO OBTENIDO LUEGO DE LA IMPREGNACIÓN HÚMEDA CON 10%WT DE NI.....	72
FIGURA 39 COMPARACIÓN DE LOS ESPECTROS FT-IR ENTRE LA MUESTRA IMPREGNADA 10NI(NO ₃) ₂ @UIO-66-S (NEGRA) Y EL COMPOSITO 10NIO@UIO-	

66-S (ROJA). DETALLANDO UN ZOOM EN LA PARTE DERECHA, ENTRE EL RANGO DE 1200 A 400 CM^{-1}	73
FIGURA 40 COMPARACIÓN DE LOS ESPECTROS FT-IR ENTRE LA MUESTRA IMPREGNADA 10NI(NO ₃) ₂ @UIO-66-SS (NEGRA) Y EL COMPOSITO 10NIO@UIO-66-SS (ROJA). DETALLANDO EN LA PARTE DERECHA UN ZOOM REALIZADO EN EL RANGO 1200 A 400 CM^{-1}	74
FIGURA 41 COMPARACIÓN DE LOS ESPECTROS FT-IR ENTRE LOS COMPOSITOS SINTETIZADOS 10NIO@UIO-66-S (NEGRA) Y 20NIO@UIO-66-S (ROJA). DETALLANDO EN LA PARTE DERECHA UN ZOOM REALIZADO EN EL RANGO 1200 A 400 CM^{-1}	75
FIGURA 42 COMPARACIÓN DE LOS ESPECTROS FT-IR ENTRE LOS COMPOSITOS SINTETIZADOS 10NI(NO ₃) ₂ @UIO-66-SS (CURVA NEGRA), 15NI(NO ₃) ₂ @UIO-66-SS (CURVA ROJA) Y 20NIO@UIO-66-SS (CURVA AZUL). DETALLANDO EN LA PARTE DERECHA UN ZOOM REALIZADO EN EL RANGO 1200 A 400 CM^{-1}	75
FIGURA 43 IMÁGENES DE MICROSCOPIA CORRESPONDIENTES A LA FAMILIA DE COMPOSITOS SINTETIZADOS 10NIO@UIO-66-S Y 20NIO@UIO-66-S	77
FIGURA 44 IMÁGENES DE MICROSCOPIA CORRESPONDIENTES A LA FAMILIA DE COMPOSITOS SINTETIZADOS 10NIO@UIO-66-SS, 15NIO@UIO-66-SS Y 20NIO@UIO-66-SS	78
FIGURA 45 ANÁLISIS TERMOGRAVIMÉTRICO CATALIZADORES PREPARADOS, DONDE SE MUESTRA: A) SOPORTE UIO-66-S Y B) COMPOSITOS 10NIO@UIO-66-S (CURVA ROJA) Y 20NIO@UIO-66-S (CURVA AZUL).....	79
FIGURA 46 DIFRACTOGRAMAS DE LOS COMPOSITOS 10NIO@UIO-66-SS (CURVA ROJA) Y 15NIO@UIO-66-SS (CURVA AZUL).	80
FIGURA 47 IMÁGENES TEM DEL COMPOSITO 10NIO@UIO-66-S, DONDE A) CRISTALES IMPREGNADOS CON NIO EN SU SUPERFICIE Y B) ANÁLISIS EDX DE LA COMPOSICIÓN DE ESTOS.....	81
FIGURA 48 IMÁGENES TEM DE LOS CRISTALES DEL COMPOSITO 10NIO@UIO-66-S TOMADAS EN CAMPO CLARO (DF) Y CAMPO OSCURO (BF).	82
FIGURA 49 IMÁGENES TEM DE UN CRISTAL DE COMPOSITO EN CAMPO CLARO (BF) Y CAMPO OSCURO (DF), DONDE LOS CUADROS DE LA DESECHA	

PRESENTAN EL ANÁLISIS EDX DE LAS ZONAS MARCADAS CON LAS FLECHAS.	83
FIGURA 50 MAPEO EDX DE UN CRISTAL DE COMPOSITO 10NIO@UIO-66-S, DONDE: A) CORRESPONDE A LA IMAGEN DEL CRISTAL SELECCIONADO, B) LOS ANCHOS DE BANDA DE ENERGÍA SELECCIONADOS PARA EL ANÁLISIS EDX, C) LAS IMÁGENES EN CAMPO CLARO (BF) Y CAMPO OSCURO (DF) DEL CRISTAL Y D) LAS IMÁGENES RECONSTRUIDAS PARA CADA ELEMENTO EN BASE AL MAPEO ELEMENTAL REALIZADO PARA LOS ELEMENTOS SELECCIONADOS.	84
FIGURA 51 PERFILES DE DESORCIÓN A TEMPERATURA PROGRAMADA DE LOS COMPOSITOS XNIO@UIO-66-SS, FRENTE AL SOPORTE UIO-66-S (TOMADO COMO REFERENCIA PARA EL ANÁLISIS)	86
FIGURA 52 ESQUEMA DE LA METALACIÓN EN EL CLÚSTER ZR6 MOSTRANDO LA INCORPORACIÓN DE ESPECIES DE NI, DONDE LOS ÁTOMOS EN ROJO INDICAN LA DEPROTONACIÓN DEL LIGANDO.....	89
FIGURA 53 CARACTERÍSTICAS ESTRUCTURALES DE UIO-66 CON EL ÉNFASIS DE SU NODO ZR6 PERFECTO Y NODO DEFECTUOSO. LOS ÁTOMOS DE NI ANCLADOS ESTÁN UBICADOS EN LOS NODOS DEFECTUOSOS. ZR, VERDE; O ROJO; C, GRIS; NI, MORADO.....	90
FIGURA 54 ESQUEMA DESCRIPTIVO DE LOS TIPOS DE CLÚSTER EN EL MOF UIO-66, DONDE REPRESENTA: A) EL QUE CONTIENE TODAS LAS CONEXIONES DE LOS LIGANDOS (SIN DEFECTOS) Y B) EL FORMADO POR LA PÉRDIDA DE UN LINKER TEREFTÁLICO [57].	90
FIGURA 55 ESQUEMA SOBRE EL COMPORTAMIENTO DE LAS ESPECIES PARTICIPANTES EN LA IMPREGNACIÓN HÚMEDA DEL MOF UIO-66, DONDE SE ALOJAN LOS IONES DE NI^{2+} EN LOS SITIOS CON DEFECTOS ESTRUCTURALES CUYA CARGA ES BALANCEADA POR LOS IONES NO_3^-	91
FIGURA 56 ESQUEMA SOBRE EL COMPORTAMIENTO DE LAS ESPECIES NIO LUEGO DE LA CALCINACIÓN DEL MATERIAL IMPREGNADO, DONDE ESTAS PARTÍCULAS SE ANCLAN CON MAYOR FUERZA EN LOS SITIOS DEL CLÚSTER QUE PRESENTAN DEFECTOS ESTRUCTURALES Y CON MENOR FUERZA EN EL INTERIOR DE LAS CAVIDADES.	93

FIGURA 57 ESQUEMA CON LAS ETAPAS COMPRENDIDAS EN UNA REACCIÓN CATALÍTICA HETEROGÉNEA	99
FIGURA 58 CARACTERIZACIÓN POST REDUCCIÓN AL CATALIZADOR 10NI@UIO-66-S REALIZADA EN UN FLUJO DE H ₂ PURO A 400°C DURANTE 1 HORA, DONDE: A) IMAGEN SEM DEL CATALIZADOR REDUCIDO Y B) COMPARACIÓN DE ESPECTROS FT-IR DEL COMPOSITO 10NIO@UIO-66-S (CURVA ROJA) FRENTE AL CATALIZADOR DESPUÉS DE LA REDUCCIÓN 10NI@UIO-66-S (CURVA NEGRA).	104
FIGURA 59 CARACTERIZACIÓN POST REDUCCIÓN AL CATALIZADOR 10NI@UIO-66-S REALIZADA EN UN FLUJO DE 10% H ₂ /AR A 250°C POR 5 HORAS, DONDE: A) IMAGEN SEM DEL CATALIZADOR REDUCIDO Y B) COMPARACIÓN DE ESPECTROS FT-IR DEL COMPOSITO 10NIO@UIO-66-S (CURVA ROJA) FRENTE AL CATALIZADOR DESPUÉS DE LA REDUCCIÓN 10NI@UIO-66-S (CURVA NEGRA).	105
FIGURA 60 TEST DE FLUJOS VOLUMÉTRICOS APLICADOS AL CATALIZADOR 10NI@UIO-66-S, EVALUANDO SU COMPORTAMIENTO CATALÍTICO EN LA METANACIÓN DE CO ₂ EN UN RANGO DE 200 A 400 °C, UTILIZANDO DOS CONDICIONES: FLUJO VOLUMÉTRICO DE 80 ML/MIN (CURVA NEGRA) Y 20 ML/MIN (CURVA ROJA).	107
FIGURA 61 AUMENTO EN LA ALTURA DEL LECHO CATALÍTICO PARA LAS DISTINTAS DILUCIONES TRABAJADAS.	109
FIGURA 62 TEST EXPERIMENTALES DE RÉGIMEN CINÉTICO: DILUCIÓN DEL CATALIZADOR 10NI@UIO-66-S EN SÍLICA EN LAS RAZONES 1:2 (CURVA NEGRA), 1:4 (CURVA ROJA) Y 1:8 (CURVA VERDE) RESPECTIVAMENTE.	109
FIGURA 63 VARIACIÓN DE LOS FLUJOS VOLUMÉTRICOS DE ALIMENTACIÓN AL REACTOR USANDO EL CATALIZADOR 10NI@UIO-66-S.....	110
FIGURA 64 ACTIVIDAD CATALÍTICA PARA LOS SISTEMAS 10NI@UIO-66-S Y 20NI@UIO-66-S.....	112
FIGURA 65 ACTIVIDAD CATALÍTICA PARA LOS SISTEMAS 10, 15, 20NI@UIO-2..	113
FIGURA 66 ACTIVIDAD CATALÍTICA DE LOS SISTEMAS CARGADOS CON 10% DE NI, DONDE LA CURVA NEGRA CORRESPONDE AL CATALIZADOR 10NI@UIO-66-S Y LA CURVA ROJA AL CATALIZADOR 10NI@UIO-66-SS	114

FIGURA 67 ACTIVIDAD CATALÍTICA DE LOS SISTEMAS CARGADOS CON 20% DE NI, DONDE LA CURVA NEGRA CORRESPONDE AL CATALIZADOR 20NI@UIO-66-S Y LA CURVA ROJA AL CATALIZADOR 20NI@UIO-66-SS	115
FIGURA 68 REPRESENTACIÓN DE LOS CATALIZADORES 10NI@UIO-66-S Y 20NI@UIO-66-S UTILIZADOS EN EL ESTUDIO	123
FIGURA 69 REPRESENTACIÓN DE LOS CATALIZADORES 10NI@UIO-66-SS, 15NI@UIO-66-SS Y 20NI@UIO-66-SS UTILIZADOS EN EL ESTUDIO	125

Índice de tablas

TABLA 1 ECUACIONES Y PARÁMETROS TERMODINÁMICOS	3
TABLA 2 PRINCIPALES REFLEXIONES CARACTERÍSTICAS DEL MOF UIO-66 (CONSIDERANDO RADIACIÓN CU KA Y $\lambda=1.54056 \text{ \AA}$).....	28
TABLA 3 PORCENTAJES EN PESO Y ATÓMICO DE LOS ELEMENTOS PRESENTES EN LA MUESTRA DEL MOF UIO-66-VAC, DETERMINADOS POR ESPECTROSCOPIA DISPERSIVA DE RAYOS X (EDX).	30
TABLA 4 PORCENTAJE DE CRISTALINIDAD Y TAMAÑO DE CRISTALITO DE LAS MUESTRAS SINTETIZADAS CON AGENTES MODULANTES.	37
TABLA 5 DISTRIBUCIÓN DE TAMAÑOS DE PARTÍCULAS (CRISTALES) PRESENTES EN LAS MUESTRAS SINTETIZADAS CON AGENTES MODULANTES UTILIZANDO UN AJUSTE GAUSSIANO Y PROMEDIO ARITMÉTICO. CONSIDERANDO UN UNIVERSO DE 100 PARTÍCULAS.	41
TABLA 6 PORCENTAJES EN PESO Y ATÓMICO DE LOS ELEMENTOS PRESENTES EN LAS MUESTRAS SINTETIZADAS CON ÁCIDO BENZOICO COMO MODULANTE, DETERMINADOS POR ESPECTROSCOPIA DISPERSIVA DE RAYOS X (EDX).....	42
TABLA 7 DETERMINACIÓN DEL ÁREA SUPERFICIAL ESPECÍFICA MEDIANTE BET DE MUESTRAS REPRESENTATIVAS UTILIZADAS EN EL ESTUDIO DE LA INFLUENCIA DEL AGENTE MODULANTE EN LA SÍNTESIS DEL MOF UIO-66 ..	44
TABLA 8 ÁREAS SUPERFICIALES OBTENIDAS PARA LAS MUESTRAS SONICADA Y SIN SONICAR DEL MOF UIO-66 ESTÁNDAR	48
TABLA 9 INFLUENCIA DEL VACIADO DE LOS POROS DEL MOF UIO-66-S EN SU POROSIDAD.	70
TABLA 10 ÁREA SUPERFICIAL DE LOS COMPOSITOS SINTETIZADOS.....	85
TABLA 11 ASIGNACIÓN DE LOS PICOS DE DESORCIÓN DE CO ₂ DE LOS CATALIZADORES XNIO@UIO-66-SS.....	86
TABLA 12 ORGANIZACIÓN DEL CONTENIDO DEL CAPÍTULO, DESTACANDO LAS PARTES PRINCIPALES: 1) OPTIMIZACIÓN EXPERIMENTAL PREVIA A LAS MEDICIONES CATALÍTICAS Y 2) EL ESTUDIO CATALÍTICO DE LOS SISTEMAS XNI@UIO-66.	102
TABLA 13 DETALLE DE LAS DILUCIONES UTILIZADAS PARA LOS TEST DIFUSIONALES	108
TABLA 14 CANTIDADES UTILIZADAS PARA LA SÍNTESIS DE LOS CATALIZADORES XNI@UIO-66 ESTUDIADOS	136
TABLA 15 RESUMEN DE LA ACTIVIDAD CATALÍTICA OBTENIDA POR LOS CATALIZADORES EN EL RANGO DE 300 A 375 °C	137

Glosario

Término	Definición
H ₂ BDC	Ácido tereftálico, C ₈ H ₆ O ₄
DMF	Dimetilformamida, C ₃ H ₇ NO
MeOH	Metanol, CH ₃ OH
Eq	Equivalentes mol
mmol	Milimoles (10 ⁻³ moles)
rpm	Revoluciones por minuto
TEM	Microscopía electrónica de transmisión, <i>Transmission Electron Microscopy</i>
TGA	Análisis Termogravimétrico, <i>Thermogravimetric Analysis</i>
SEM	Microscopía electrónica de barrido, <i>Scanning Electron Microscopy</i>
BET	Técnica de adsorción física, que recibe el nombre de las iniciales de sus creadores (Brunauer, Emmett y Teller).
SBU	Unidades de Construcción Secundarias, <i>Secondary Buildings Units</i>
PDRX	Patrón de difracción de rayos X en polvo, <i>X-ray powder diffraction</i>
H ₂ BPDC	Ácido bifenil-4,4'-dicarboxílico, C ₁₄ H ₁₀ O ₄
H ₂ TPDC	Ácido terfenyl-4,4''-dicarboxílico, C ₂₄ H ₂₄ O ₃
GHSV	Velocidad espacial horaria, <i>Gas hourly space velocity</i> [L·h ⁻¹ ·g _{cat} ⁻¹]

Nomenclatura de las muestras sintetizadas en esta tesis

Nombre	Descripción de la síntesis usada
UIO-66	Adaptando la síntesis original del MOF (sin el uso de un modulante)
UIO-66-xA	Utilizando ácido acético como agente modulante
UIO-66-xB	Utilizando ácido benzoico como agente modulante
UIO-66-l	Aplicación de un intercambio de solvente como post tratamiento
UIO-66-vac	Cristales secos obtenidos luego de secar en la estufa la muestra resultante del intercambio de solvente durante 3 días en MeOH
UIO-66-V	Aplicación de un vaciado de las cavidades del MOF como post tratamiento
UIO-66-S	Cristales de MOF resultantes luego de utilizar el baño ultrasónico durante la limpieza y post tratamiento del material. Muestra sonicada.
UIO-66-SS	Cristales de MOF resultantes luego de emplear el agitador vórtex a bajas rpm durante la limpieza y post tratamiento del material. Muestra sin sonicar.
xNi(NO ₃)@UIO-66-S	Cristales del MOF UIO-66-S impregnados por el método de impregnación húmeda con x% en peso de Ni.
xNi(NO ₃)@UIO-66-SS	Cristales del MOF UIO-66-SS impregnados por el método de impregnación húmeda con x% en peso de Ni.
xNiO@UIO-66-S	Compositos formados a partir de la calcinación en aire de las muestras xNi(NO ₃)@UIO-66-S.
xNiO@UIO-66-SS	Compositos formados a partir de la calcinación en aire de las muestras xNi(NO ₃)@UIO-66-SS.
xNi@UIO-66-S	Catalizadores formados a partir de la reducción <i>in situ</i> de las muestras xNiO@UIO-66-S con un flujo de H ₂ .
xNi@UIO-66-SS	Catalizadores formados a partir de la reducción <i>in situ</i> de las muestras xNiO@UIO-66-SS con un flujo de H ₂ .

CAPÍTULO 1

1.1 Introducción

La concentración de CO₂ en la atmosfera ha aumentado considerablemente desde la era preindustrial hasta la fecha, alcanzando en 2016 valores por sobre los 400 ppm con una tasa de crecimiento anual de un 1% [1]. Dado que este gas no solo contribuye de forma mayoritaria al efecto invernadero, sino que también influye en el aumento de la temperatura global del planeta, y con ello al cambio climático, se hace necesario tomar medidas para contrarrestar sus emisiones a la atmósfera. Es por ello que, los países de la Unión Europea mediante tratados se han comprometido a que para el 2030 deben reducir el 40% de las emisiones de gases de efecto invernadero que generan, con proyecciones a que en 2050 logren disminuir el 80% de estas emisiones [2].

Para reducir la concentración de CO₂ en la atmosfera existen tres estrategias principales: (1) disminuir la cantidad de las emisiones producidas de este gas, (2) capturar el CO₂ presente en la atmosfera y almacenarlo en un dispositivo y (3) utilizar este gas para generar nuevos productos a partir de su conversión química [3]. Estas estrategias tienen asociadas ciertas exigencias, como por ejemplo para reducir las emisiones producidas de CO₂ se requiere mejorar la eficiencia energética de los procesos productivos involucrados y preferir el uso de fuentes de energía distintas a los combustibles fósiles como el H₂ o energías renovables. El almacenamiento del CO₂ demanda al desarrollo de nuevas tecnologías y dispositivos para la captura y secuestro de este gas. Por otro lado, la tercera estrategia no solo contribuye a mitigar el cambio climático global sino que también proporciona un nuevo desafío en la exploración de conceptos y oportunidades para el desarrollo de materiales catalíticos [3]. El CO₂ es considerado una fuente de carbono económica, segura y renovable debido a su abundante presencia en la atmosfera por lo que es posible obtener productos con valor agregado y/o materias primas a partir de su conversión catalítica. Los principales productos de la conversión química del CO₂ asistida por catalizadores, se pueden clasificar en dos categorías: las sustancias químicas y los combustibles, como muestra el esquema de la figura 1. En el esquema se infiere que la mayoría de las sustancias producidas por la conversión catalítica de este gas son utilizadas como combustibles en motores de combustión interna (metanol, dimetil éter, metano e hidrocarburos), mientras que el resto de las sustancias son empleadas como materias primas o intermediarios para varios procesos químicos (como por ejemplo el ácido fórmico), ya que poseen un fácil transporte y almacenamiento. En el esquema analizado también se puede observar que el uso de los distintos catalizadores en la reacción de metanación permite la síntesis directa de algunas sustancias, mientras que en otros casos favorece la formación de sustancias intermedias que continúan reaccionando hasta formar los productos deseados.

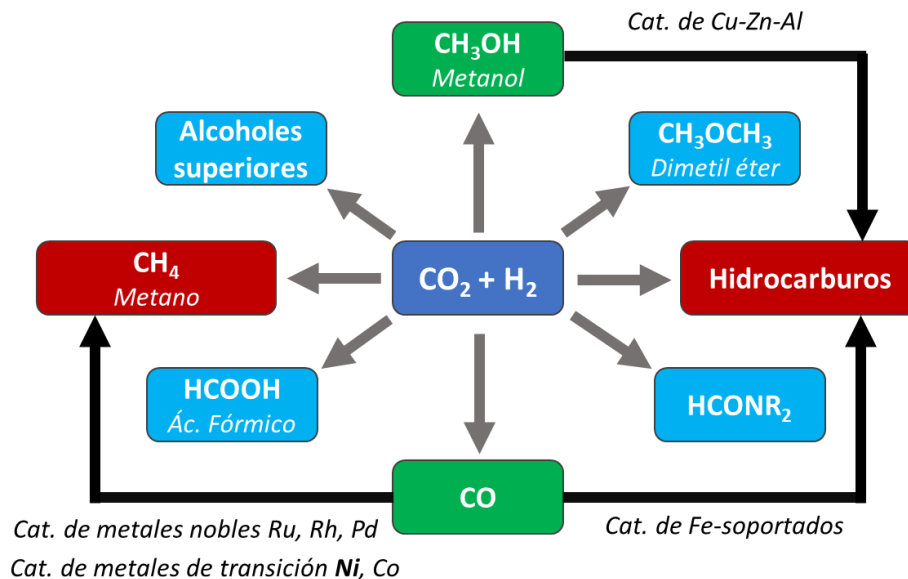


Figura 1 Esquema de Conversión de CO_2 a sustancias químicas y combustibles a través de la hidrogenación [4]

Paralelamente, los recursos de los combustibles fósiles están disminuyendo y sus precios experimentan una fuerte fluctuación, por lo que es deseable desarrollar una vía para la producción de combustibles alternativos no fósiles, como por ejemplo la obtención de Metano (CH_4) a partir de la hidrogenación catalítica del CO_2 [3]. Si se contempla que para esta reacción el hidrógeno (H_2) requerido provenga de la electrólisis del agua realizada a partir de una fuente de energía renovable (como la solar o eólica), como muestra el esquema de la figura 2, la conversión catalítica de dióxido de carbono a metano se transforma en una posible fuente de energía renovable, haciéndola significativa en términos de eficiencia energética y viabilidad económica [4].

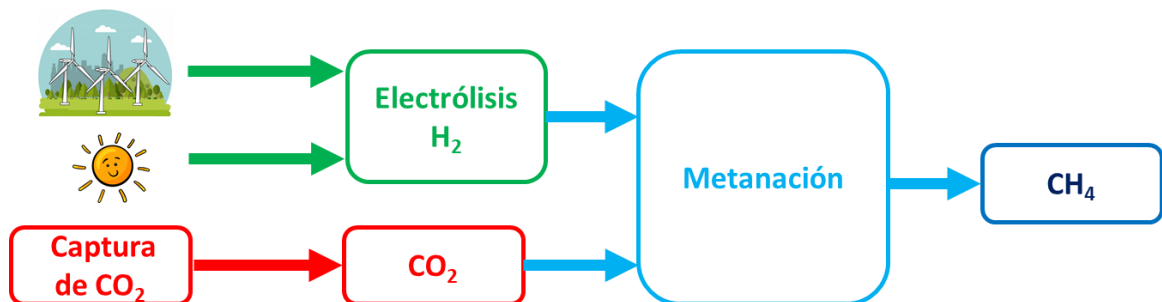


Figura 2 Esquema de la producción sustentable de CO_2 e H_2 como reactivos para la obtención de sustancias químicas y combustibles [4]

Sabatier fue el primer investigador en reportar la reacción de metanación de CO₂ en 1902 [5] utilizando un catalizador de níquel capaz de producir metano a partir de CO₂ en rangos de temperaturas hasta 500 °C y presiones desde la atmosférica hasta 100 bar[6]. La hidrogenación de CO₂, reacción exotérmica cuya ecuación y parámetros termodinámicos se describen en la tabla 1, se lleva a cabo en reactores de lecho fijo y/o fluidizado utilizando una mezcla de gases de alimentación que contiene CO₂, H₂ y N₂ o Ar, siendo los primeros gases reactivos y los dos últimos gases *carrier*. Dado el equilibrio termodinámico de esta reacción es necesario trabajar a bajas temperaturas, evitando sobrepasar temperaturas superiores a 320°C donde se ve favorecida la reacción competitiva de ‘*Water Gas Shift*’ reversible (RWGS)[7], bajando la selectividad a metano y beneficiando la formación de monóxido de carbono (CO) como muestra la ecuación presente en la tabla 1.

Tabla 1 Ecuaciones y parámetros termodinámicos

Reacción	Ecuación	Parámetros	Referencia
Metanación	$\text{CO}_2 (\text{g}) + 4 \text{H}_2 (\text{g}) \rightarrow \text{CH}_4 (\text{g}) + 2 \text{H}_2\text{O} (\text{g})$	$\Delta H_{298 \text{ K}} = -252,9$ [KJ·mol ⁻¹]	[5]
RWGS	$\text{CO}_2 (\text{g}) + \text{H}_2 (\text{g}) \rightarrow \text{CO} (\text{g}) + \text{H}_2\text{O} (\text{g})$	$\Delta H_{298 \text{ K}} = 41,2$ [KJ·mol ⁻¹]	[7]

Respecto al mecanismo de reacción en la metanación de CO₂, es difícil establecer solo una ruta ya que diversos autores han planteado la existencia del proceso de formación de metano directo y la formación asistida por el uso de productos intermedios, dando a conocer que el mecanismo depende principalmente de las características de cada sistema catalítico[1]. Se han propuesto dos mecanismos de reacción para la metanación de CO₂ en presencia de catalizadores de níquel soportados. El primero involucra convertir el CO₂ a CO como paso previo (conversión asistida por un intermediario), para posteriormente seguir con el mecanismo de reacción de metanación de CO [8]. El otro mecanismo involucra la hidrogenación directa del CO₂ a metano sin formar CO (conversión directa) [9]. Triwahyono y colaboradores [10] describieron el mecanismo para la metanación de CO₂ de un sistema de Ni / MSN, formado por nanopartículas de Ni (111) cargadas sobre nanopartículas de sílica meso estructuradas (MSN). Las ecuaciones elementales y la descripción de cada paso se encuentran detallada en el anexo 1 de esta tesis.

Por otro lado, entre los catalizadores activos para la metanación se pueden encontrar metales solos, y/o también como una combinación de diferentes fases metálicas activas dentro del mismo catalizador (como es el caso de los catalizadores bimetálicos o soportados sobre otros óxidos metálicos). De esta forma, los efectos de los metales combinados sistemáticamente en un catalizador revelan que existen efectos sinérgicos que promueven aún más la adsorción y disociación del H₂ y CO₂, lo que mejora la actividad y selectividad de los catalizadores en la reacción de metanación [6].

Como la actividad de los catalizadores y su selectividad a CH₄ son dos fenómenos diferentes pero que se encuentran relacionados, a continuación basándose en literatura

se detalla el siguiente ordenamiento de las actividades y selectividad mostradas para diversos metales en la reacción de metanación de CO₂[6]:

Según su actividad catalítica: Ru > Rh > **Ni** > Fe > Co > Os > Pt > Ir > Mo > Pd > Ag > Au

Según su selectividad a CH₄: Pd > Pt > Ir > **Ni** > Rh > Co > Fe > Ru > Mo > Ag > Au

Dentro de los catalizadores reportados como más activos para la metanación se encuentran los constituidos por metales nobles como el Ru, Rh y Pd soportados en diferentes materiales porosos (como los óxidos de Al₂O₃, CeO₂, SiO₂ o TiO₂)[1] [11]. Sin embargo, por el alto costo de estos metales nobles se ven limitadas sus aplicaciones prácticas como catalizadores, lo que obliga a desarrollar nuevos catalizadores más económicos a partir de metales de transición (como el Ni y Co). Fierro-González y colaboradores [12] demostraron la absorción de CO₂ y la metanación en catalizadores de Ni soportado en ZrO₂, evidenciando el carácter bifuncional de los catalizadores donde el soporte proporciona sitios para la activación de CO₂ y las partículas de Ni actúan como sitios activos para la adsorción y disociación de H₂. Wang y colaboradores [13] compararon las actividades catalíticas de los sistemas Ni/SiO₂ y Ni/ZrO₂-SiO₂, verificando que el último es mucho más activo debido a que el Zr promueve la dispersión de Ni. Otro antecedente, basado en la síntesis de nanopartículas de níquel soportadas homogéneamente sobre zirconio monoclinica (m-ZrO₂) y depositadas a través de un proceso ultrasónico, fue el desarrollado hace un tiempo por miembros del grupo de investigación[14]. Se evidencia que combinar en un catalizador especies activas como el Zr, que participen en la absorción y disociación de CO₂, con especies reconocidas en la activación y almacenamiento de hidrógeno, como el Ni, favorecen la metanación de CO₂.

El soporte juega un rol relevante en la actividad catalítica del catalizador, sobre todo debido a las áreas superficiales que poseen, ya que esta permite que las especies metálicas activas presenten una mayor dispersión y se encuentren distribuidas uniformemente en su superficie, favoreciendo de este modo su actividad en la metanación [1], [7], [11], [15]. En este aspecto, los soportes comúnmente utilizados como alúmina y sílice presentan áreas superficiales entre 100 y 600 m²/g, con tamaños de poro en rangos de 6-40 nm y 3-20 nm, respectivamente. Las zeolitas poseen una mayor área superficial (hasta 1000 m²/g), pero poros más pequeños (0,4-1,8 nm), lo que limita su uso como soportes en diferentes aplicaciones [16]. Es por ello que a lo largo de las últimas décadas se ha buscado maximizar la relación existente entre el área superficial y el tamaño de los poros en diversos materiales en miras de su aplicación como soportes para la creación de nuevos catalizadores [16].

Durante las últimas décadas se ha desarrollado una nueva clase de materiales porosos, que presentan mayores áreas superficiales en relación con los tradicionalmente utilizados. Estos corresponden a los denominados MOFs (*Metal Organic Frameworks*) [17], que exhiben alta porosidad con una distribución uniforme del tamaño de los poros, cristalinidad permanente de la red porosa y pueden llegar a presentar cavidades con mayor diámetro. Estos nuevos materiales destacan por estar formados por enlaces

covalentes coordinados, entre iones o clústeres metálicos y ligandos orgánicos [18]. La combinación entre los centros metálicos y ligandos orgánicos, permite crear una gran variedad de nuevas estructuras basadas en el ilimitado número de combinaciones posibles tipo ion metálico-ligando orgánico que se pueden utilizar en su síntesis como muestra la figura 3 [19]. Mediante el diseño y síntesis de estos nuevos materiales se potencia su aplicación en diversos campos de la Ciencia de Materiales, permitiendo crear estructuras con mayor estabilidad química y térmica, mejorando su flexibilidad o porosidad, entre otras características [19]. Hoy en día, existe una amplia gama de MOFs que han sido sintetizados, los cuales poseen diversas aplicaciones, entre las que destacan el almacenamiento y liberación de gases [20], la separación de sustancias químicas [21], 'drug delivery' [22], eliminación de sustancias tóxicas del aire y agua [23], sensores [24] y/o catálisis[25]-[26]. Cabe destacar que la estabilidad de las redes metal-orgánicas se encuentra directamente afectada por múltiples factores, destacando los principales como: el pKa de los ligandos, el estado de oxidación, el potencial de reducción y radio iónico de los cationes metálicos, la geometría de coordinación metal-ligando, hidrofobicidad de la superficie del poro, entre otras[27]. La fuerza de coordinación metal-ligando dada por el enlace entre el centro metálico o Clúster y el ligando orgánico es una de las partes cruciales en la estabilidad del MOF [28]. Muchas veces el punto más débil de la estructura corresponde a rupturas de enlaces internos en ligando (como por ejemplo el enlace entre los anillos aromáticos con el grupo carboxilo terminal en el ácido tereftálico), y no por el enlace entre el linker y el clúster inorgánico o por la desestabilización del propio clúster [28].

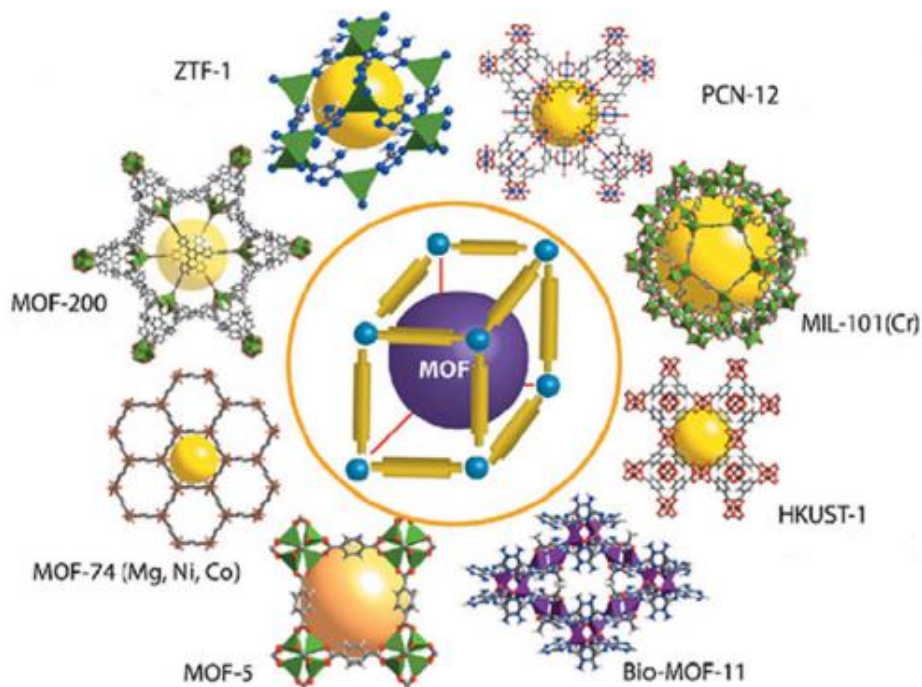


Figura 3 Algunas estructuras de MOFs obtenidas mediante la combinación de diferentes subunidades de construcción, donde la esfera amarilla corresponde a la cavidad formada en cada una de ellas [29].

Dentro del mundo de los MOFs, las estructuras que presentan una mayor estabilidad térmica y química son los denominados Zr-MOFs. Estos basan su estabilidad en el fuerte enlace formado entre los clústeres de $Zr_6O_4(OH)_4$ y los ligandos dicarboxílicos lineales de su estructura, los que ayudan a formar materiales de alta porosidad compuestos por redes en 3 dimensiones. La variación en las características de los ligandos orgánicos usados en la síntesis de los Zr-MOFs da paso a las estructuras que se detallan en la figura 4 correspondientes a los MOFs UiO-66, UiO-67 y UiO-68, los que poseen la misma topología de red y solo se diferencian en las longitudes de los ligandos orgánicos que las conforman [28]. Por otro lado, los iones de Zr (elemento de la segunda serie de transición) interactúan fuertemente con los oxígenos provenientes de los grupos carboxilatos de los ácidos tereftálicos, los que a su vez actúan como un quelato. Estos dos factores mencionados, permiten la formación de clústeres inorgánicos, que hacen que estas interacciones sean más estables, aportando una mayor resistencia a la red y alcanzando una estabilidad térmica hasta $450^{\circ}C$ en aire [28]. Cabe mencionar que, en los clústeres los iones Zr están octacoordinados a átomos de oxígenos (8 en total), provenientes de: ligandos carboxilatos (4 átomos), ligandos *oxo* (2 átomos) y ligandos *hidroxo* (2 átomos).

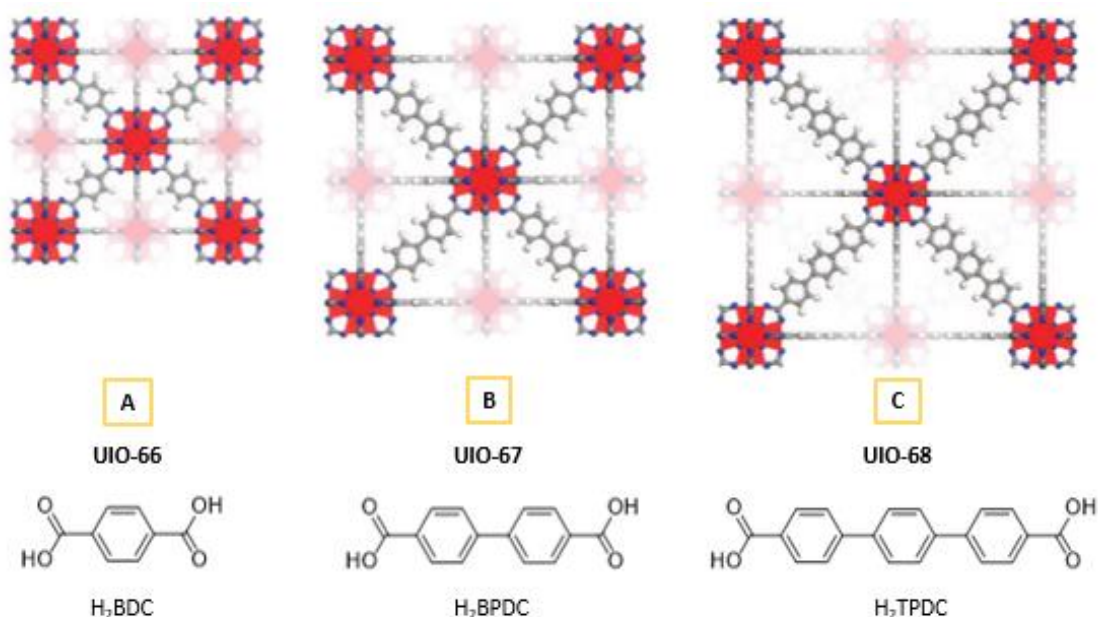


Figura 4 Representación de la familia de Zr-MOF: A) UiO-66, B) UiO-67 y C) UiO-68, con sus respectivos ligandos orgánicos [28], siendo los átomos de Zr, O, H y C representados como esferas de color rojo, azul, blanco y gris.

En la síntesis del MOF UiO-66 se ha reportado que según el método sintético utilizado puede variar la morfología de las partículas obtenidas, lo que afecta el área superficial del material [30]. En este campo, diversos autores han reportado que siguiendo la síntesis original de Lillerud reportada para el MOF UiO-66, obtienen productos que son

aglomerados de nanocristales, presentando una baja área superficial [30]. Una modificación sintética les permite controlar la aglomeración de los cristales obtenidos, mediante la inclusión de un agente modulante (ácidos monocarboxílicos, como el ácido benzoico), lo que mejora la nucleación y la velocidad de crecimiento de los cristales del material [30]. A raíz del uso de agentes moduladores en la síntesis del MOF, también hay autores que han observado la creación de defectos estructurales en la red del MOF, ya sean por pérdidas de ligandos o de clúster [31][32], lo que repercute directamente en la porosidad y reactividad del material. Kitagawa y colaboradores [46] reportaron un método simple y directo para modular la coordinación entre los ligandos y clusters metálicos de los MOF, controlando la formación y tamaño de los cristales en escala nano/micrométrica del polímero de coordinación $[\text{Cu}_3(\text{btc})_2]$ (donde btc corresponde a benceno-1,3,5-tricarboxilato). Con su investigación, ellos demostraron que la adición de un ácido modulante monocarboxílico con un solo sitio de coordinación a la mezcla de reacción, genera una gran influencia en la morfología de la muestra resultante, a través de la coordinación competitiva dada entre el ligando dicarboxílico y el modulante monocarboxílico por el sitio metálico. También establecieron que ajustando la concentración de agente modulante usado, en su caso ácido dodecanoico ($\text{C}_{12}\text{H}_{24}\text{O}_2$), es posible controlar sutilmente la velocidad de nucleación del $[\text{Cu}_3(\text{btc})_2]$ y, por lo tanto, el tamaño de los cristales resultantes. En base a ello, Behrens y colaboradores [44] realizaron un estudio sobre la adición de ligandos con un solo sitio de coordinación en la síntesis de la familia Zr-MOF (*UiO-66*, *UiO-67* y *UiO-68-NH₂*), dando paso a la síntesis modulada con ácido benzoico, ácido acético y agua de los respectivos MOFs. En su estudio, los autores propusieron un proceso de coordinación modulada donde los ácidos monocarboxílicos actúan como reguladores de la velocidad de reacción y la morfología de los cristales obtenidos, debido a la competencia generada con el linker. Usando este enfoque, les fue posible sintetizar materiales cristalinos octaédricos en diferentes tamaños con alta definición, los que se encuentran directamente relacionados con la proporción de agente modulador agregado a la síntesis (usando cantidades desde 1 a 50 Eq). De esta forma, se condujo a la producción de los primeros cristales individuales de un MOF basado en Zr. La formación de cristales más grandes al aumentar el número de equivalentes del modulante se atribuye a la posible formación in situ de complejos entre los cationes de circonio (Zr^{4+}) y el ácido benzoico ($\text{C}_6\text{H}_5\text{COO}^-$) o acético (CH_3COO^-). De esta forma, la construcción de la red metal-orgánica se llevó a cabo a partir de un intercambio entre el modulante y las moléculas del linker, en los sitios de coordinación del zirconio. De ser así, al aumentar el número de equivalentes de ácido monocarboxílico disminuye la posibilidad de que un dicarboxilato esté conectado a la SBU. Por lo tanto, la nucleación de la estructura se ve desfavorecida y menos núcleos crecen a cristales más grandes. Aunque la tasa de crecimiento de los cristales también se ve afectada por el equilibrio de intercambio entre los ácidos mono y dicarboxílicos, la escala de tiempo para el crecimiento es mucho mayor que la tasa asociada a la nucleación.

Hasta la fecha pocos artículos han sido publicado donde utilizan una matriz porosa de MOF como soporte para la metanación de CO_2 . Wenglong Zhen y colaboradores reportaron en 2015 el uso de un catalizador de Ni soportado sobre la matriz porosa de MOF-5 [33], evidenciando una alta dispersión de las nanopartículas de Ni en ella

mejorando su actividad catalítica en la metanación de CO_2 , incluso a temperaturas más bajas que las reportadas para otros catalizadores soportados [33]. También observaron, que un incremento en la carga de Ni sobre el MOF-5 lleva a un aumento en la conversión de CO_2 , pero al superar estos porcentajes de metal se provocan problemas en la segregación de las NPs en la superficie del MOF, lo que finalmente hace disminuir la actividad catalítica en las muestras [33]. Dos años después, el mismo autor desarrolló una estrategia para encapsular partículas de Ni facetadas (111) dentro del MOF MIL-101 [34]. Además, los autores combinando los análisis del catalizador obtenidos por varias técnicas de caracterización, concluyeron que la morfología y los tamaños de las nanopartículas metálicas de Ni desempeñaban un papel importante en la metanación de CO_2 , en especial las partículas de Ni pequeñas (de 2.6 nm) que se encuentran altamente dispersas (con un 42.3% de dispersión) las que corresponden a una faceta mucho más expuesta de Ni (111) inmovilizada en las estructuras del MOF MIL-101. Donde comprobaron mediante cálculos de DFT, que las partículas de Ni con facetas expuestas (111) resultan más activas que las de Ni (200) para la reacción de metanación de CO_2 . Por otro lado, Ping y colaboradores reportaron el uso del MOF UIO-66 como un agente plantilla en la formación de los catalizadores $x\text{Ni}/\text{ZrO}_2$ [35], donde obtuvieron partículas metálicas de 3.5 nm con una dispersión de 15.3 %, las que logran crecer al interior de los poros del MOF UIO-66 mediante la impregnación húmeda de este. Finalmente, en 2018 Zhao et. al reportaron el uso de los sistemas $x\text{Ni}@\text{UIO-66}$ en la metanación de CO_2 donde obtuvieron sus mejores resultados en el estudio catalítico, utilizando el catalizador $20\text{Ni}@\text{UIO-66}$ [36], conteniendo un rango de tamaño de partículas de 1,6 a 2,6 nm correspondientes a especies de Ni facetadas (111).

1.2 Hipótesis y objetivos

Hipótesis

El uso de catalizadores formados por nanopartículas de Ni soportadas sobre una red de MOF UIO-66, permitirá formar un sistema activo y selectivo en la reacción de metanación de CO₂, comparable con los catalizadores tradicionales reportados.

Objetivos

El objetivo general es evaluar la actividad y selectividad de los catalizadores de Ni soportados en UIO-66, en la reacción de metanación de CO₂. Para desarrollar esta investigación, se plantean los siguientes objetivos específicos:

1. Sintetizar y caracterizar mediante síntesis solvotermal el MOF UIO-66 como soporte, utilizando agentes modulantes como ácido acético y benzoico en la síntesis, para estudiar sus propiedades estructurales, estabilidad térmica, y capacidad de adsorción de CO₂,
2. Impregnar el MOF UIO-66, con diferentes cargas de Ni, mediante el método de impregnación húmeda, para su posterior estudio en la metanación.
3. Realizar pruebas catalíticas de los catalizadores sintetizados, para evaluar su actividad y selectividad en la reacción de metanación de CO₂.

CAPÍTULO 2

Materiales, métodos y caracterización

2.1 Reactivos y Materiales

Para la síntesis del soporte correspondiente al MOF UIO-66 se emplearon los siguientes reactivos y solvente: ácido tereftálico ($C_8H_6O_4$, Merck[®]), tetracloruro de zirconio ($ZrCl_4$, Merck[®]) y N,N-Dimetilformamida (DMF, C_3H_7NO , Merck[®]). En la síntesis de MOFs asistida por agentes modulantes, se utilizaron los siguientes ácidos monocarboxílicos: ácido acético glacial ($C_2H_4O_2$, Merck[®]) y ácido benzoico ($C_7H_6O_2$). En la síntesis de las nanopartículas de Ni o impregnación húmeda del soporte MOF UIO-66, se utilizó Nitrato de Níquel hexahidratado ($Ni(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$, Merck[®]) como precursor metálico y agua destilada como solvente. Para hacer los intercambios de solvente dentro del soporte MOF UIO-66 y los lavados posteriores se emplean los alcoholes metílicos (CH_3OH , Merck[®]) y etílico (C_2H_5OH , Merck[®]). Finalmente, en la síntesis solvotermal del soporte MOF UIO-66, se utilizaron viales de 12 y 25 ml de la marca Wheaton[®].

2.2 Métodos

2.2.1. Síntesis del MOF UIO-66

2.2.1.1 Síntesis de UIO-66

En un vial para síntesis solvotermal de 12 ml, se disuelven cantidades equimolares de H_2BDC (0,38 mmol) y $ZrCl_4$ (0,38 mmol) en 6,2 ml de DMF utilizando un baño ultrasónico. Una vez disueltos los reactivos, se coloca el vial dentro de un horno a $120^\circ C$ durante 24 horas. Concluido el tiempo de reacción, se colecta el precipitado obtenido correspondiente a los cristales del MOF UIO-66 en una centrifuga a 6.000 rpm por 10 minutos. El lavado del sólido obtenido se llevó a cabo añadiendo 10 ml de DMF directamente sobre los cristales, dispersándolos y suspendiéndolos de 2 a 5 minutos con el baño ultrasónico, para luego centrifugarlos a 6.000 rpm por 10 minutos y descartar el sobrenadante. Esta acción se repite un total de 5 veces, añadiendo DMF fresco cada vez. Al concluir el último lavado, se remueve el solvente de los cristales y estos se secan en la estufa a $60^\circ C$ por 12 h.

2.2.1.2 Estudio de la influencia de un agente modulante en la síntesis del MOF UIO-66

2.2.1.2.1 Síntesis de UIO-66-xB

Sobre la disolución de los reactivos utilizados para la síntesis del MOF UIO-66 (descritos anteriormente), se agrega directamente sobre ella “x” cantidad de equivalentes de ácido benzoico (como agente modulante), homogenizando por 5 minutos en el baño ultrasónico. Luego se continúa con el resto de los pasos incluidos en el protocolo descrito para la síntesis del MOF UIO-66. Las cantidades de ácido benzoico utilizadas en la síntesis “x” van desde los 5 a 50 equivalentes y se calculan a partir de los mmoles de Zr empleados como reactivo. La denotación de cada una de las muestras sintetizadas bajo estas condiciones presenta una “B” al final, antecedida por un número que indica la cantidad de equivalentes utilizados en su preparación.

2.2.1.2.2 Síntesis de UIO-66-xA

Sobre la disolución de los reactivos utilizados para la síntesis del MOF UIO-66 (descritos anteriormente), se agrega directamente sobre ella “x” cantidad de equivalentes de ácido acético (como agente modulante), homogenizando por 5 minutos en el baño ultrasónico. Luego se continúa con el resto de los pasos incluidos en el protocolo descrito para la síntesis del MOF UIO-66. Las cantidades de ácido acético utilizadas en la síntesis “x” van desde los 5 a 50 equivalentes y se calculan a partir de los mmoles de Zr empleados como reactivo. La denotación de cada una de las muestras sintetizadas bajo estas condiciones exhibe una “A” final, antecedida por un número que indica la cantidad de equivalentes utilizados en su preparación.

La figura 5 se presenta dos imágenes que muestran los viales solvotermales conteniendo los productos obtenidos de la síntesis del MOF UIO-66 al finalizar el tiempo de reacción, referidas en cada caso a: 1) el set up experimental utilizado con la disposición de los viales dentro del horno y 2) las diferencias apreciables entre los productos obtenidos al ocupar tres condiciones sintéticas diferentes: la reproducción de la síntesis original (UIO-66) y el uso de agentes modulantes (UIO-66-30B y UIO-66-50A).

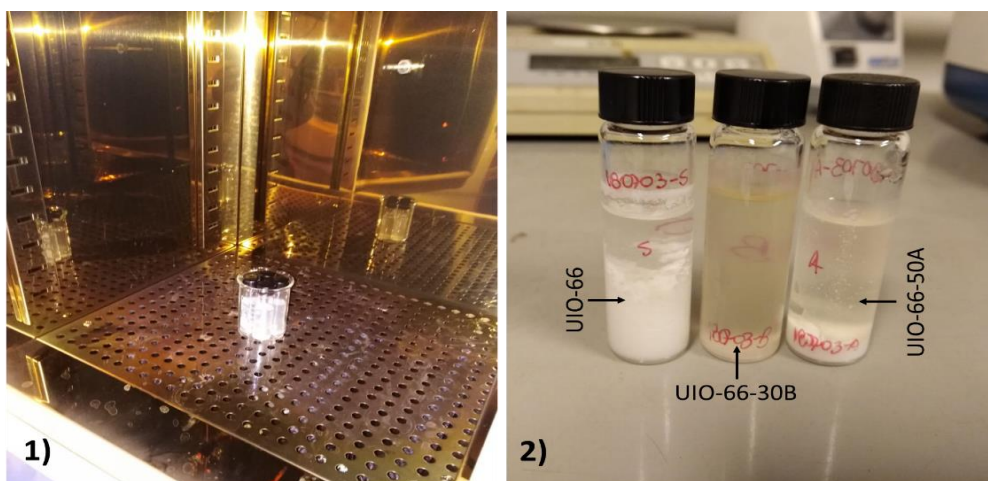


Figura 5 Imágenes asociadas a la síntesis del MOF UiO-66, donde en A) se muestra el set up experimental y en B) los productos obtenidos usando diferentes condiciones sintéticas.

2.2.1.3 Post tratamientos aplicados al MOF UiO-66

2.2.1.3.1 Síntesis de UiO-66-I: Intercambio de solvente

Luego de realizar la recolección de los cristales del MOF UiO-66 y su lavado con DMF, según lo descrito en el punto 2.2.1.1, se procede a lavar nuevamente el material agregando 10 ml de MeOH directamente sobre los cristales, dispersándolos durante 2 a 5 minutos con el baño ultrasónico o agitador vortex (según corresponda), para luego centrifugarlos durante 10 minutos a 6.000 o 1.000 rpm (según corresponda) repitiendo esta acción un total de 5 veces, añadiendo MeOH fresco en cada ocasión. Al concluir el último lavado, los cristales se dejan sumergidos en 5 ml de metanol en condiciones estáticas durante 3 días, para luego remover el solvente y secarlos en la estufa a 60°C durante 12 h.

2.2.1.3.2 Síntesis de UiO-66-V: Vaciado de las cavidades del MOF

La desorción de las moléculas de solvente remanentes en las cavidades del MOF se realizó aplicando un tratamiento térmico a los cristales obtenidos. Para ello, el material se coloca dentro de un sistema confinado, que se encuentra conectado a vacío y acondicionado con un calefactor, manteniendo las condiciones experimentales de 0,01 mmHg de vacío y 120 °C durante 2 horas.

2.2.1.4 Efecto de la sonicación en los cristales del MOF UIO-66

2.2.1.4.1 Síntesis de UIO-66-S: Sonicado

En un vial de síntesis solvotermal, se disolvieron cantidades equimolares de H₂BDC (0,38 mmol) y ZrCl₄ (0,38 mmol) en 6,2 ml de DMF utilizando un baño ultrasónico. Una vez disueltos los reactivos, se agregaron 50 equivalentes de ácido acético (19 mmol), homogeneizando la mezcla de reacción por unos momentos para luego colocar el vial dentro de un horno a 120°C durante 24 horas. Concluido el tiempo de reacción, se colectó el precipitado obtenido en una centrifuga a 6.000 rpm por 10 minutos. Los lavados de este material se llevaron a cabo añadiendo 10 ml de solvente directamente sobre los cristales, dispersándolos y suspendiéndolos por 5 minutos con el baño ultrasónico, para luego centrifugarlos a 6.000 rpm por 10 minutos y descartar el sobrenadante. Esta acción se repite un total de 10 veces; añadiendo DMF fresco las primeras 5 oportunidades y MeOH fresco las restantes. Al concluir el último lavado, los cristales se dejan sumergidos en condiciones estáticas en 5 ml de MeOH durante 3 días, para luego remover el solvente y secarlos en la estufa a 60°C durante 12 h.

2.2.1.4.2 Síntesis de UIO-66-SS: Sin sonicar

En un vial de síntesis solvotermal, se disuelven cantidades equimolares de H₂BDC (0,38 mmol) y ZrCl₄ (0,38 mmol) en 6,2 ml de DMF utilizando un baño ultrasónico. Una vez disueltos los reactivos, se agregan 50 equivalentes de ácido acético (19 mmol), homogeneizando la mezcla de reacción por unos momentos para luego colocar el vial dentro de un horno a 120°C durante 24 horas. Concluido el tiempo de reacción, se colectó el precipitado obtenido en una centrifuga a 1.000 rpm. Los lavados de este material se llevaron a cabo añadiendo 10 ml de solvente directamente sobre los cristales, dispersándolos y suspendiéndolos por unos minutos con el agitador vortex a bajas rpm, para luego centrifugarlos a 1.000 rpm durante 10 minutos y descartar el sobrenadante. Esta acción se repite un total de 10 veces; añadiendo DMF fresco las primeras 5 oportunidades y MeOH fresco las restantes. Al concluir el último lavado, los cristales se dejan sumergidos en condiciones estáticas en 5 ml de MeOH durante 3 días, para luego remover el solvente y secarlos en la estufa a 60°C durante 12 h.

2.2.2. Síntesis de los catalizadores de xNi@UIO-66

2.2.2.1 Síntesis de xNi(NO₃)₂@UIO-66

La preparación de estas especies se llevó a cabo mediante el método de impregnación húmeda, utilizando “x” porcentajes en peso de Ni (%wt) o cargas metálicas que van desde un 10 a un 20%wt. Para ello, sobre una solución acuosa de Ni(NO₃)₂·6H₂O contenida en un balón de fondo redondo, se agregó directamente y con agitación el soporte MOF UIO-66 previamente sintetizado y con sus cavidades vaciadas. Formándose una suspensión homogénea que se agitó suavemente durante 18 horas a temperatura ambiente. Luego,

se evaporó lentamente la totalidad del solvente contenido usando un evaporador rotatorio a 25 torr de presión, con el balón sumergido en un baño calefactor a 25-30°C. Finalmente, el sólido obtenido se secó en una estufa a 60°C durante 12 horas.

Siguiendo esta metodología y variando el %wt de carga metálica y/o tipo de soporte utilizado, se lograron preparar las especies:

- 10Ni(NO₃)@UIO-S: con carga de 10%wt de Ni, utilizando el soporte UIO-S.
- 20Ni(NO₃)@UIO-S: con carga de 20%wt de Ni, utilizando el soporte UIO-S
- 10Ni(NO₃)@UIO-SS: con carga de 10%wt de Ni, utilizando el soporte UIO-SS
- 15Ni(NO₃)@UIO-SS: con carga de 15%wt de Ni, utilizando el soporte UIO-SS
- 20Ni(NO₃)@UIO-SS: con carga de 20%wt de Ni, utilizando el soporte UIO-SS

Los cálculos de las cantidades utilizadas en cada caso de sal metálica precursora Ni(NO₃)₂·6H₂O, soporte y carga de metal, se describe en el anexo 2 de esta tesis.

2.2.2.2 Síntesis de los compositos xNiO@UIO-66

La formación de todos los compositos se llevó a cabo mediante la calcinación de las especies impregnadas de xNi(NO₃)@UIO-66 a 250°C durante 5 horas utilizando una rampa de calentamiento de 1°C/min, obteniéndose los materiales: 10NiO@UIO-S, 20NiO@UIO-S, 10NiO@UIO-SS, 15NiO@UIO-SS y 20NiO@UIO-SS.

2.2.2.3 Síntesis de los catalizadores xNi@UIO-66

Los compositos xNiO@UIO-66 formados anteriormente se reducen *in situ* en el reactor y de manera previa a las mediciones de su actividad catalítica, utilizando un flujo diluido de 10% H₂/He a 250 °C durante 5 horas, dando paso a la obtención de: 10Ni@UIO-S, 20Ni@UIO-S, 10Ni@UIO-SS, 15Ni@UIO-SS y 20Ni@UIO-SS.

La figura 6 presenta imágenes de las diferentes etapas experimentales presentes en la formación de los compositos NiO@UIO-66, donde se observa parte del *set up* experimental que muestra: A) los materiales de partida correspondientes al soporte UIO-66 vaciado previamente y la sal precursora de Ni, B) la agitación de las suspensiones formadas por el soporte y la solución acuosa de Ni, C) la evaporación controlada del exceso de agua posterior al periodo de agitación, D) el sólido Ni(NO₃)@UIO-66 resultante de la impregnación húmeda y E) la calcinación de los productos obtenidos de la impregnación anterior, resultantes en la formación de los compositos NiO@UIO-66.



Figura 6 Imágenes correspondientes al *set up* experimental utilizado para la formación de los composites NiO@UIO-66, las que representan: A) los materiales de partida para la impregnación (MOF UIO-66 vaciado y sal metálica de Ni), B) la agitación de las suspensiones del MOF UIO-66 y la solución acuosa de Ni, C) la evaporación controlada del solvente en un evaporador rotatorio, D) el producto Ni(NO₃)@UIO-66 y E) la formación de los composites NiO@UIO-66 mediante la calcinación.

2.2.3. Estudio de la actividad catalítica Ni@UIO-66

2.2.3.1. Unidad de reacción

Las pruebas catalíticas y los test difusionales de los catalizadores xNi@UIO-66 para la reacción de metanación de CO₂, se llevaron a cabo utilizando una unidad de reacción como la descrita en la figura 7. En la figura 7A se observa un diagrama completo de la unidad de reacción, que contempla la alimentación, el reactor y el monitoreo del flujo de salida. La alimentación al reactor contempla una mezcla de gases de H₂, CO₂ y Ar (utilizado como *Carrier*) con una razón estequiométrica de 4:1. El reactor utilizado es de cuarzo de flujo continuo de lecho fijo, con forma tubular tipo U. El lecho catalítico fue calefaccionado con un horno eléctrico tubular, y su temperatura fue controlada mediante una termocupla conectada a un controlador de temperatura. Los gases de salida fueron monitoreados con un espectrómetro de masas asociado a la corriente de salida del reactor. La figura 7B muestra el *set up* experimental dispuesto en el laboratorio de Catálisis del profesor Francisco Gracia que fue utilizado para el estudio catalítico de esta tesis, observándose el reactor de cuarzo en U cargado con el catalizador, además de las respectivas entrada y salida de gases, y el manto calefactor.

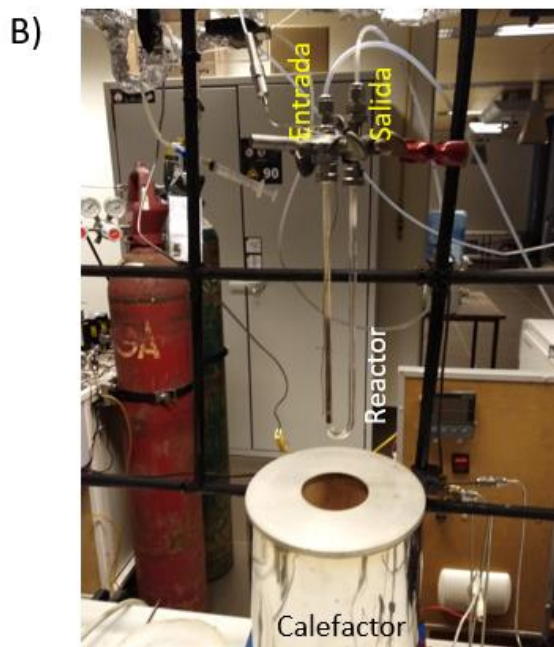
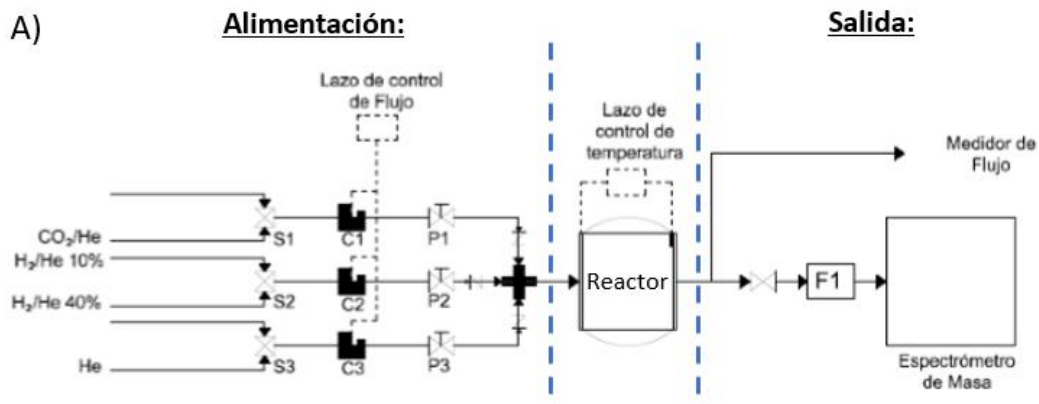


Figura 7 Imágenes de la unidad de reacción utilizada para el estudio catalítico de los sistemas $x\text{Ni}@\text{UIO-66}$ en la reacción de metanación de CO_2 , donde se muestra: A) su diagrama de flujos y en B) el set up experimental.

Antes de comenzar a registrar las mediciones catalíticas, es necesario realizar previamente a la muestra una etapa de “pretratamiento” con el objetivo de favorecer el contacto del catalizador con los gases reactantes y de asegurar la estabilidad del sistema bajo atmosfera de reacción. Esta etapa previa comprende los siguientes pasos:

- ***Reducción del catalizador:*** Se lleva a cabo *in situ* en el reactor haciendo pasar por el lecho catalítico un flujo de 40 ml/min de atmosfera reductora consistente en un 10% de hidrógeno diluido en argón (H_2/Ar) durante 5 horas a 250°C , utilizando una rampa de calentamiento de $5^\circ\text{C}/\text{min}$ para alcanzar dicha temperatura.
- ***Aseguramiento de la estabilidad durante la medición:*** Se alimenta un flujo de 20 ml/min de gases de reacción $\text{CO}_2/\text{H}_2/\text{Ar}$ durante 6 horas a 300°C en la razón estequiométrica 4:1, calentando a una rampa de $5^\circ\text{C}/\text{min}$.

- Limpieza del sistema: Utilizando un flujo de 10 ml/min de Ar que se hace pasar por el lecho durante 12 horas a temperatura ambiente.

2.2.3.2. Test difusionales

Previo a realizar los test, es necesario ajustar los siguientes parámetros experimentales:

- Dilución del lecho catalítico: Se trabajan con tres mezclas del catalizador xNi@UIO-66 y sílica en proporciones másicas de 1:2, 1:4 y 1:8, utilizando siempre 80 mg de catalizador para cada experimento. Siguiendo las condiciones experimentales anteriormente descritas, se registra para cada una de estas mezclas su actividad catalítica y selectividad en la reacción de metanación en un rango de temperatura de 200 a 400 °C.
- Flujo de alimentación al sistema: Fijando la temperatura del sistema a 325 °C, se registra la actividad y selectividad del catalizador utilizando variaciones en la velocidad del flujo de alimentación al reactor (mezcla de reacción H₂/CO₂/Ar en razón estequiométrica 4:1) que van desde los 10 a 80 ml/min.

2.2.3.3. Actividad catalítica

Las pruebas de actividad catalítica para la reacción de metanación de los catalizadores Ni@UIO-66 sintetizados se llevaron a cabo bajo presión atmosférica en un rango de temperatura desde 200 a 400°C, en un reactor tubular de cuarzo con 80 mg de catalizador como lecho fijo (diluido en sílica en la razón másica que corresponda), utilizando un flujo volumétrico de alimentación al reactor igual a 20 ml/min con los gases de mezcla de reacción H₂/ CO₂/ Ar a razón estequiométrica 4:1 y utilizando para el monitoreo los gases de salida un espectrómetro de masas asociado a la corriente de salida del reactor. El aumento de la temperatura en el sistema se lleva a cabo con una rampa de calentamiento de 10 ml/min hasta alcanzar los 200 °C. El rango de temperaturas abarcado en el estudio se divide en tramos, de esta forma se realizan los análisis en cada punto donde la temperatura va aumentando de a 25°C. Asumiendo que el estado estacionario es alcanzado rápidamente por la reacción, después de cada incremento de temperatura el sistema se mantiene estático en esas condiciones durante 25 min aproximadamente, permitiendo el muestreo de tres alícuotas del flujo de salida en cada punto (de 1 µL cada una), las que se analizan en un cromatógrafo de gases. De esta forma se podrán analizar las conversiones de CO₂ y selectividad a CH₄ del catalizador a las diferentes temperaturas.

La conversión de CO₂ (X_{CO₂}) y las selectividades hacia CH₄ (S_{CH₄}) y CO (S_{CO}) obtenidas para cada catalizador en una determinada temperatura o flujo fueron calculadas a partir de la siguiente fórmula:

- Conversión de CO₂

$$X_{CO_2} = \frac{C_{CO_2}(inicial) - C_{CO_2}(final)}{C_{CO_2}(inicial)}$$

- *Selectividades hacia metano CH₄ y CO*

$$S_{CH_4} = \frac{c_{CH_4}}{c_{CH_4} + c_{CO}} \qquad S_{CO} = \frac{c_{CO}}{c_{CH_4} + c_{CO}}$$

Donde, $c_{CO_2}(inicial)$ y $c_{CO_2}(final)$ corresponde a las concentraciones de CO₂ registradas al inicio y final de la reacción. Mientras que c_{CH_4} y c_{CO} son las concentraciones de CH₄ y CO registradas durante la reacción en el punto analizado (temperatura).

2.3 Caracterización

2.3.1 Microscopía electrónica de Transmisión (TEM)

Las imágenes TEM presentadas en esta tesis fueron tomadas en un Microscopio Electrónico de Transmisión de alta resolución (*High Resolution Transmission Electron Microscope*, HR-TEM) marca FEI modelo Tecnai ST F20 del año 2005, equipado con un detector EDS, STEM y cámara CCD, alcanzando una resolución hasta 0,23 nm., que opera de 80-200 kV, que se encuentra ubicado en el departamento de Geología de la Facultad de Ingeniería de la Universidad de Chile. Mediante el equipamiento del microscopio, es posible realizar Espectrometría de dispersión de energía de rayos X (EDS) a las muestras, analizando los rayos X emitidos por ella y de este modo permitir establecer los elementos presentes en la muestra. Esto será de gran utilidad al caracterizar los catalizadores Ni@UIO-66, ya que se la presencia de Ni indicará si el MOF se encuentra impregnado. Para esta técnica, la preparación de las muestras consiste en depositar una gota de una suspensión homogénea de la muestra en etanol sobre una grilla de Cu con entramado de carbón (Cu-holloy carbon, 200 mesh), secada al aire a temperatura ambiente.

2.3.2 Difracción de rayos X (XRD)

Los difractogramas de las muestras fueron obtenidos a partir del Difractómetro de polvo marca Siemens modelo D-5000 del Instituto de Ciencia de Materiales de Barcelona (ICMAB) y del Difractómetro de polvo marca Siemens modelo D-5000 del Laboratorio de Cristalografía y Difracción de Rayos X del Departamento de Física de la Facultad de Ciencias Físicas y Matemáticas de la Universidad de Chile, registrando las mediciones en los rangos de 5 a 40° 2θ y 5 a 80° 2θ. Antes de las mediciones, las muestras fueron homogenizadas con la ayuda de un mortero evitando de esta forma observar orientaciones preferenciales de los cristales en el difractograma.

2.3.3 Espectroscopía de absorción en el Infra Rojo (FT-IR)

Los espectros FT-IR se midieron utilizando un Espectrofotómetro marca Thermo Scientific™ modelo Nicolet™ iS™ 10 acoplado a un accesorio ATR Smart™ iTX con un diamante de cristal monolítico, ubicado en el Departamento de Ingeniería Química, Biotecnología y Materiales de la Facultad de Ciencias Físicas y Matemáticas de la Universidad de Chile. Los espectros fueron escaneados desde 400 hasta 4000 cm^{-1} con una resolución de 4 cm^{-1} usando Reflexión total atenuada (ATR).

2.3.4 Microscopía electrónica de barrido (SEM)

Las imágenes SEM fueron tomadas en un Microscopio Electrónico de Barrido de alta resolución (*High Resolution Scanning Electron Microscope*, HR-SEM) marca FEI modelo INSPECT-F50, perteneciente al Laboratorio de Nanobiotecnología a cargo del profesor Marcelo Kogan, ubicado en el Departamento de Química Toxicológica de la Facultad de Química y farmacia de la Universidad de Chile. Estas fueron utilizadas para determinar la morfología de las muestras estudiadas. Además, mediante las imágenes capturadas fue posible analizar el tamaño de los cristales, grado de aglomeración y posibles impurezas presentes.

2.3.5 Determinación de área superficial (BET)

Las áreas superficiales específicas (BET) de las muestras fueron tomadas en un Sorptómetro Micromeritics modelo ASAP 2010, perteneciente al Laboratorio de Catálisis a cargo del profesor Paulo Araya, ubicado en el Departamento de ubicado en el Departamento de Ingeniería Química, Biotecnología y Materiales de la Facultad de Ciencias Físicas y Matemáticas de la Universidad de Chile. Las muestras de los soportes y catalizadores Ni@UIO-66 deben ser previamente tratadas antes de medir. Esto consiste en someter a calentamiento la muestra hasta 120°C bajo vacío a 0,01 mmHg, manteniendo esas condiciones durante 2 horas.

2.3.6 Análisis termogravimétrico (TGA)

La estabilidad térmica de las muestras se verificó mediante un equipo de termogravimetría (*thermal gravimetric analysis*, TGA) marca NETZSCH modelo TG 209F1 Libra®, perteneciente al Laboratorio de Polímeros a cargo del profesor Humberto Palza, ubicado en el Departamento de Ingeniería Química, Biotecnología y Materiales de la Facultad de Ciencias Físicas y Matemáticas de la Universidad de Chile. Para cada medición, las muestras se cargaron en crisoles de porcelana y se calentaron hasta 800 °C a una velocidad de 10 °C/min. El caudal de gas de aire se mantuvo en 10 ml/min.

2.3.7 Desorción a temperatura programada (TPD-CO₂)

Para la obtención de los perfiles de desorción de CO₂ se utilizó una unidad de reacción acoplada a un espectrómetro de masas marca Omni Star TM modelo QMG220, utilizando un reactor de cuarzo cargado con 80 mg de muestra. Cabe destacar que si la muestra con la que se está trabajando corresponde a un catalizador Ni@UIO-66 es necesario en primera instancia reducirla y limpiarla de las moléculas fisisorbidas, considerando las condiciones descritas en el apartado 2.2.4 de este capítulo. El procedimiento experimental para la medición de un TPD-CO₂ se detalla a continuación: a) se alimenta una corriente de 40 mL/min de CO₂ durante 1 hora para saturar la muestra con este compuesto, b) se realiza una limpieza con un flujo de 40 mL/min de Ar durante 1 h para eliminar el CO₂ fisisorbido, y c) se calienta el reactor desde temperatura ambiente hasta 400 °C con una velocidad de calentamiento de 5 °C/min. El perfil observado corresponde a la desorción de las moléculas de CO₂ que quedaron absorbidas en los sitios básicos del soporte o catalizador, indicando su carácter fuerte o débil. La composición de la corriente de gas a la salida del reactor se determinará mediante el uso de un espectrómetro de masas monitoreando la señal de CO₂ (m/z=44). Tanto el set up experimental como los equipos utilizados para la medición se encuentran ubicados en el Laboratorio de Catálisis a cargo del profesor Francisco Gracia, ubicado en el Departamento de Ingeniería Química, Biotecnología y Materiales de la Facultad de Ciencias Físicas y Matemáticas.

2.4 Mediciones catalíticas

Para realizar las pruebas de actividad catalítica de los catalizadores xNi@UIO-66 para la reacción de metanación, se utilizó una unidad de reacción acoplada a un espectrómetro de masas marca Omni Star TM modelo QMG220, permitiendo monitorear de forma continua las señales de los gases presentes en la corriente de salida del reactor durante todo el proceso. Paralelamente, las especies presentes en la corriente de salida del reactor también fueron analizadas mediante un cromatógrafo marca Perkin-Elmer modelo Clarus 500, donde se pudo estimar la concentración de los gases CO₂, H₂, CH₄ y CO contenidos en 1mL de gas de salida.

CAPÍTULO 3

Síntesis del soporte del catalizador: MOF UIO-66

3.1 Introducción

Cavka et al [28], pertenecientes a la Universidad de Oslo (UiO) fueron los primeros en reportar un MOF cuya red metal-orgánica se obtuvo a partir de la sal $ZrCl_4$ y de los ligandos tereftalatos BDC^{2-} derivados del ácido 1,4-dicarboxibencenotereftálico, bajo condiciones solvotermales. Este MOF fue denominado UIO-66 y su fórmula $[Zr_6(O)_4(OH)_4(BDC)_{12}]$ representa la coordinación dada entre los átomos de Zr (IV) con los ligandos quelantes tereftalatos y los grupos *oxo* e *hidroxo* [28]. La morfología de los cristales del MOF UIO-66 obtenidos por los primeros autores dan cuenta de una muestra con baja cristalinidad que corresponde a cristales cúbicos intercrecidos de 1-2 μm , los que resultaron ser en una primera instancia muy pequeños para la resolución de su estructura cristalina mediante difracción de rayos X de monocristal, por lo que se tuvo que recurrir a un refinamiento Rietveld para la resolución de la estructura del UiO-66 [28]. La representación esquemática mostrada en la figura 8, se basa en la referencia de Cavka y colaboradores donde describen su estructura por primera vez, presentando la geometría y disposición que posee el clúster de óxido de Zr $[Zr_6O_4(OH)_4]^{12+}$ cuando se encuentra aislado (Figura 8A) y cuando está coordinado a los ligandos tereftálicos (Figura 8B), haciendo referencia a la posterior coordinación de estos iones de Zr presentes en el clúster con los oxígenos provenientes de los grupos carboxilatos (COO^-) contenidos en los ligandos que coordinan en forma quelante dando mayor estabilidad a la estructura tridimensional formada.

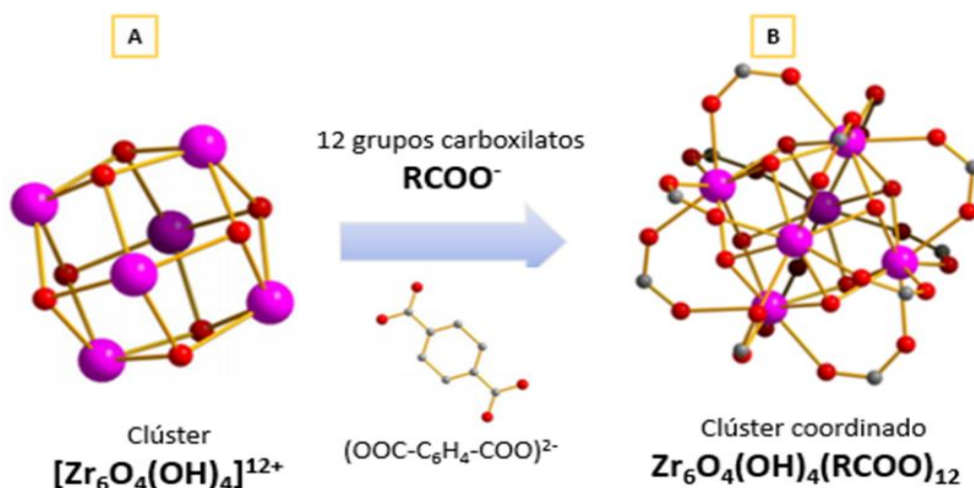


Figura 8 Esquema de la coordinación y geometría de construcción presentes en el MOF UIO-66, siendo: A) clúster aislado de $Zr_6O_4(OH)_4$ y B) la representación de la coordinación dada entre este y los grupos carboxilatos. Donde los átomos involucrados son representados por esferas de colores, siendo rosa las de Zr, rojas las de O y gris las de C.

El MOF UIO-66, se destaca por poseer una extraordinaria estabilidad química y térmica, manteniendo sus redes intactas a temperaturas cercanas a los 500 °C, con una estructura tolerante a la presión mecánica de 1.0 MPa y estable en solventes como agua, DMF, benceno y acetona, al mismo tiempo que es fuertemente resistente a los ácidos y parcialmente resistente las bases [28], [37]. Dentro de la red metal-orgánica tridimensional formada en el MOF UIO-66, se presentan diferentes aberturas o cavidades estables, las que le confieren una alta porosidad a este material alcanzando valores de área superficial de 1.187 m²/g utilizando la isoterma de adsorción de Langmuir y un volumen de poro cercano a los 0,52 cm³/g [28]. En la figura 9, se encuentran representados los dos tipos de cavidades presentes: unas octaédricas con un diámetro de alrededor de 1.1 nm mostradas por una esfera amarilla, y las tetraédricas con un tamaño de 0.8 nm de diámetro dadas por una esfera azul [38], siendo estas esferas una representación del espacio vacío dentro de las cavidades de la red y están establecidas como “la esfera de mayor diámetro posible dentro de la abertura”. Estas configuraciones dentro de la red metal-orgánica son las que le aportan una alta porosidad al MOF.

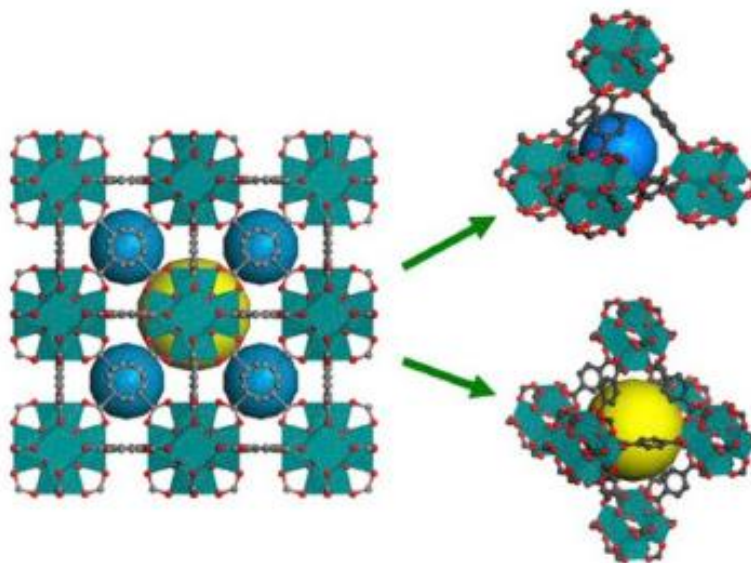


Figura 9 Esquema de la estructura formada en el UIO-66, representando con una esfera amarilla la cavidad octaédrica y en azul la triangular.

El crecimiento de las redes de MOFs se lleva a cabo en presencia de la mezcla reaccionante en condiciones solvotermales donde los solventes que participan del proceso quedan encapsulados o confinados en el interior de los poros del material formado. Muchas de las cavidades interiores en los MOFs presentan tamaños nanométricos, por lo que es complicada la eliminación de estas moléculas de solvente. Los casos reportados en literatura que llevan a cabo este proceso de remover el solvente encapsulado, realizan el vaciado de los poros mediante técnicas convencionales que involucran la aplicación simultáneamente de calor y vacío en la muestra. Sin embargo, debido al elevado punto de ebullición del solvente DMF utilizado en síntesis de algunos

MOFs (como por ejemplo el UIO-66 en nuestro caso) y a las interacciones de estas moléculas con la red metal-orgánica, reportan que se requerirá de una mayor energía para lograr su total desorción, pudiendo llegar a degradar parte de la red del MOF en casos que involucren estructuras menos estables [39]. Por otro lado, se ha visto en literatura que al poner en contacto los cristales del MOF con otro solvente que posea menor punto de ebullición durante un tiempo igual o mayor a 1 hora, provoca un intercambio entre estos distintos solventes en el interior de los poros del MOF y facilita la eliminación del solvente de alto punto de ebullición, usando condiciones más suaves para los cristales del MOF [40].

Kitagawa et al reportaron que mediante variaciones en las condiciones de reacción utilizadas en la síntesis de un MOF, como por ejemplo la adición de un agente modulante sobre la mezcla de reactivos, es posible favorecer la obtención de los cristales del MOF más homogéneos, definidos y dispersos [41]. Agentes modulantes tales como ácidos monocarboxílicos, los cuales se comportan como ligandos monodentados son comúnmente empleados en la síntesis de MOFs para generar una competencia entre los ligandos presentes (dicarboxílicos o tricarboxílicos en algunos casos) por la coordinación de los sitios metálicos del clúster. Schaate y colaboradores [42], realizaron un estudio utilizando diferentes cantidades y tipos de agentes modulantes en la síntesis del MOF UIO-66. En este artículo plantearon que los cristales del MOF UIO-66 se forman a través de un intercambio entre las moléculas de ácido monocarboxílico modulante previamente coordinadas a los iones metálicos del clúster de óxido de Zr, y las moléculas del ligando dicarboxílico (tereftalato). La coordinación previa entre los modulantes y los iones Zr actúan como puntos de nucleación para el posterior crecimiento de los cristales del MOF, que ocurrirán más tarde cuando se reemplacen estos modulantes por los ligandos tereftálicos formando redes. Este paso intermedio de coordinación con el mono ácido que usa esta metodología, se dice que es la razón que explica que se obtengan cristales de mayor tamaño y definición respecto a los obtenidos a partir de la síntesis sin modulante, en donde la coordinación entre el ácido tereftálico y el Zr ocurre libremente. Aunque la tasa de crecimiento de los cristales también se ve afectada por el equilibrio del intercambio entre los ácidos mono- y dicarboxílicos, la escala de tiempo para el crecimiento de los cristales es mucho mayor que la tasa asociada a la nucleación de estos.

A pesar de que el MOF UIO-66 presenta resistencia mecánica hasta presiones iguales a 10.000 kg/cm^2 , las formas de energía y la fuerza con las que estas se aplican sobre los cristales del material sintetizado pueden llegar a afectar su estabilidad estructural, como por ejemplo la proveniente de los equipos experimentales utilizados a lo largo de la síntesis del material, que facilitan ciertas etapas contempladas en el postratamiento de los cristales del MOF (lavado de los cristales e intercambio del solvente desde el interior de sus cavidades). Durante la etapa de postratamiento, se utilizan diferentes equipos de laboratorio, como el baño de ultrasonido y el agitador vórtex, para dispersar y homogeneizar los cristales del MOF UIO-66 obtenidos en reiteradas ocasiones. En el caso del sonicador, la energía de las vibraciones de alta intensidad que provocan las ondas de ultrasonido que generan implosiones o cavitación de burbujas en las muestras

pudiendo afectar su estabilidad estructural llegando a fracturar los cristales del MOF. Mientras que, en el agitador vórtex la fuerza centrífuga generada es de menor energía y solo permite la dispersión de estos sólidos cristalinos, sin comprometer aparentemente su estabilidad estructural.

En este capítulo se evalúa la síntesis y caracterización del MOF UIO-66, contemplando la síntesis original reportada y el uso de modificaciones sintéticas, esperando obtener un material con una alta porosidad y cristalinidad, donde sus partículas o cristales se encuentren aislados. Posteriormente se evalúa la influencia en la morfología y propiedades de los productos obtenidos al agregar diferentes tipos y cantidades de agentes modulantes a la mezcla reaccionante. Finalmente se estudia el impacto provocado por el uso de dos fuentes diferentes y formas de energía durante el postratamiento de las muestras sintetizadas (en específico durante el lavado de los cristales e intercambio de solvente), evaluando modificaciones en la morfología y estabilidad de los cristales de MOF UIO-66 obtenidos en cada caso.

3.2 Resultados

3.2.1 Síntesis y caracterización del MOF UIO-66

El MOF UIO-66 fue preparado a partir de las condiciones originales reportadas por Cavka [28] con algunas modificaciones. Para ello, como muestra el esquema de la figura 10, se colocaron cantidades equimolares de H_2BDC y $ZrCl_4$ disueltas en DMF en un vial de reacción solvotermal (Figura 10a), el que se homogeniza con la ayuda de un baño ultrasónico y se cierra con una tapa hermética (Figura 10b), dejando reaccionar la mezcla contenida dentro del vial tapado en un horno a $120^\circ C$ durante 24 horas (Figura 10c). Concluido el tiempo de reacción, se obtiene un precipitado blanco correspondiente a cristales del MOF (Figura 10d), los que se colectan en una centrífuga y se lavan con abundante DMF para lavar los reactivos de partida que quedaron sin reaccionar. Finalmente, estos cristales se secan a $60^\circ C$ por 12 h en la estufa y a $120^\circ C$ por 2 horas bajo vacío, para eliminar las moléculas de solvente contenidas en el interior de los poros.

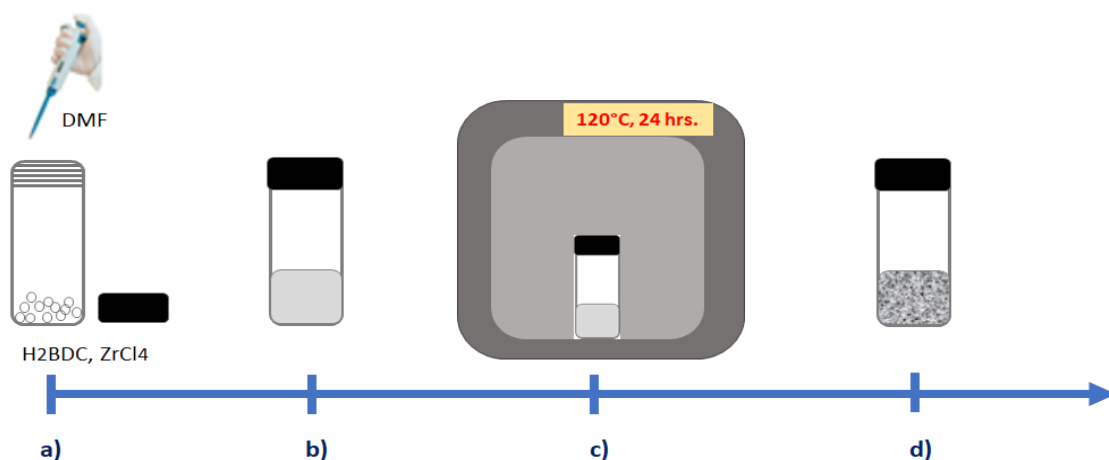


Figura 10 Esquema de las etapas involucradas en la síntesis del MOF UIO-66 , las que representan: a) el montaje experimental, b) la homogeneización de la mezcla reaccionante, c) la síntesis solvotermal llevada a cabo en un horno a 120°C durante 24 horas, y d) el producto final obtenido correspondiente a los cristales del MOF UIO-66.

La figura 11 contiene el espectro FT-IR correspondiente a los cristales obtenidos al finalizar la síntesis del MOF UIO-66 y luego de su lavado con DMF. En el espectro se evidencia la presencia de la totalidad de las bandas características del MOF UIO-66 reportadas [28]. En la figura 11, a altos números de onda se observa en 3291 cm^{-1} una banda ancha (hombro) asignada a la presencia de agua intercrystalina fisisorbida y condensada dentro de las cavidades del cristal [28]. En 1665 cm^{-1} se observa una banda correspondiente al C=O del DMF residual. Continuando con el análisis, los picos de mayor intensidad situados en 1581 y 1387 cm^{-1} se atribuyen a las vibraciones (O-C-O) de estiramiento simétricas y asimétricas correspondientes al grupo carboxilato del ligando H₂BDC (OOC-C₆H₄-COO). Respecto al anillo aromático del ligando, en 1507 cm^{-1} se encuentra un pico de menor intensidad que representa las vibraciones C=C presentes, mientras que de 1158 a 885 cm^{-1} se sitúan diversos picos atribuibles a las vibraciones C-C. Cabe destacar que, a bajas frecuencias, los modos de vibración debido a la flexión de los grupos OH y CH se mezclan con los modos vibracionales del Zr-O. En esta zona, los picos situados en 820 y 743 cm^{-1} se atribuyen a la mezcla de vibraciones de flexión OH y flexión del O-C-O provenientes del linker. Respecto al clúster $[\text{Zr}_6\text{O}_4(\text{OH})_4]^{12+}$, en 678 y 474 cm^{-1} se posicionan los estiramientos del $\mu_3\text{-O}$ y $\mu_3\text{-OH}$ y en 553 cm^{-1} el estiramiento asimétrico del Zr-(O-C) [28], [30], [43].

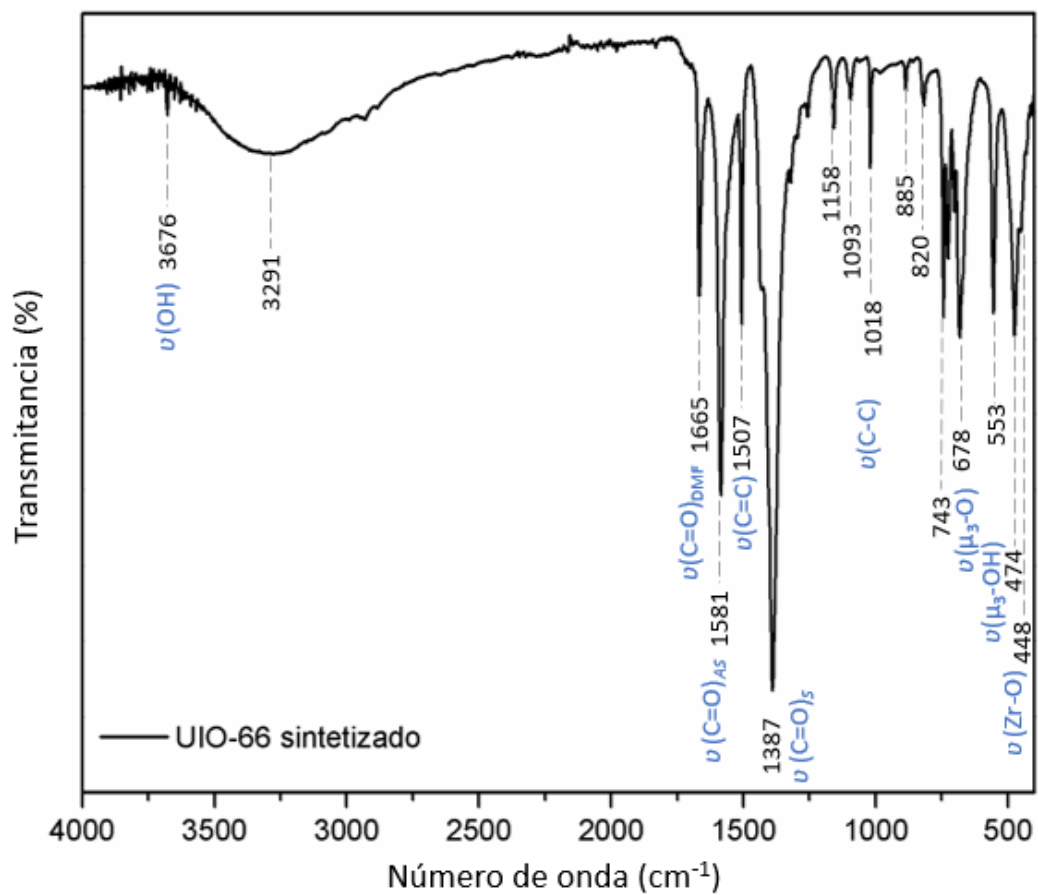


Figura 11 Espectro FT-IR del MOF UIO-66 sintetizado reproduciendo las condiciones originales.

Debido a la presencia a 1665 cm^{-1} de la banda correspondiente al $\nu(\text{C}=\text{O})$ del DMF residual, se procedió a realizar una etapa de intercambio de solvente con MeOH, sumergiendo los cristales de MOF UIO-66 durante un tiempo definido bajo condiciones estáticas, para luego ser decantados y secados a 60°C en la estufa. Tres muestras obtenidas después de sumergir los cristales de UIO-66 en MeOH a diferentes tiempos, se monitorearon mediante espectroscopía FT-IR para evaluar el grado de avance del intercambio de solvente con Metanol y lo ocurrido con la señal del DMF, siendo cada una de estas: 1) UiO-66-inicial, la muestra sin sumergir a tiempo 0; 2) UiO-66-I1, la muestra después de sumergirse 24h en MeOH; 3) UiO-66-I2, muestra después de sumergir los cristales 3 días en MeOH.

La figura 12, contiene la comparación de los espectros FT-IR de los cristales de MOF UIO-66 en diferentes tiempos de intercambio de solvente con MeOH. En la figura, se puede observar que la curva negra correspondiente a la muestra UIO-66-inicial presenta un pico situado en 1665 cm^{-1} atribuido a las vibraciones $\nu(\text{C}=\text{O})$ presentes en el DMF. Luego, en la curva roja correspondiente a la muestra UIO-66-I1 se observa que esta banda ha disminuido su intensidad luego de permanecer sumergida en MeOH durante 1 día, provocando un afinamiento en el resto de las señales del espectro. Finalmente, en la curva azul correspondiente a la muestra UIO-66-I2, se observa que la banda del DMF

en el espectro ya no está presente, pudiéndose inferir que al aumentar el tiempo por el que se encuentran sumergidos los cristales se favorece el intercambio total de las moléculas de DMF por las de MeOH al interior de los poros del MOF, eliminándose así todas las moléculas de DMF de los poros.

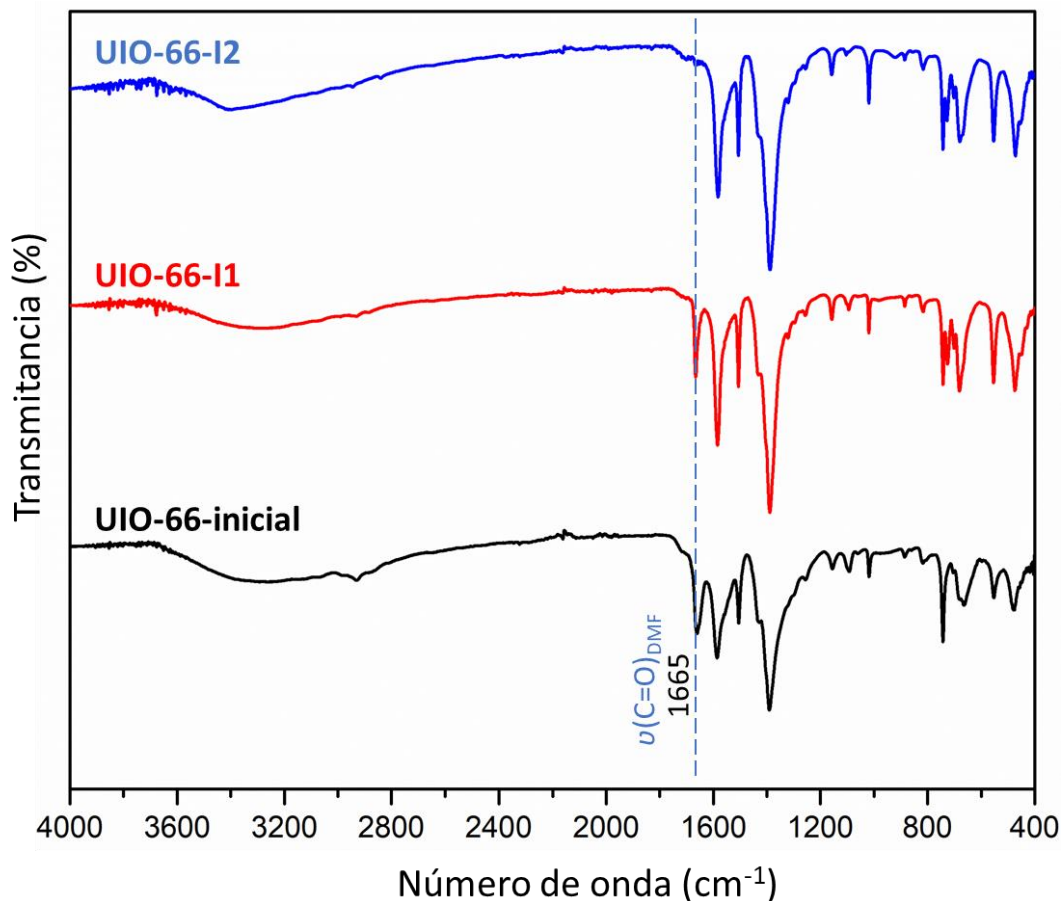


Figura 12 Espectros de FT-IR con la evolución del intercambio de solvente de la muestra sintetizada, considerando diferentes tiempos de sumersión de los cristales de UIO-66 en MeOH.

Una vez vaciados los poros y para demostrar que los cristales obtenidos de la síntesis corresponden al MOF UIO-66, estos fueron analizados mediante difracción de rayos X (DRX) en polvo, como muestra la figura 13, registrándose la medición del difractograma en el rango de 5 a 40° 2 θ . En la figura 13, se comparan los difractogramas de la muestra UIO-66-vac, correspondiente a los cristales del MOF UIO-66 secos luego de aplicar el intercambio de solvente, versus el patrón de difracción correspondiente al refinamiento Rietveld de la estructura calcinada del MOF UIO-66 reportado por Cavka [28]. La indexación de las reflexiones observadas en este trabajo, fueron consideradas a partir de los resultados reportados en literatura por R. Wu [44] y F. Ragon [45] para las principales reflexiones características del MOF UIO-66, las que se encuentran detalladas en la tabla 2.

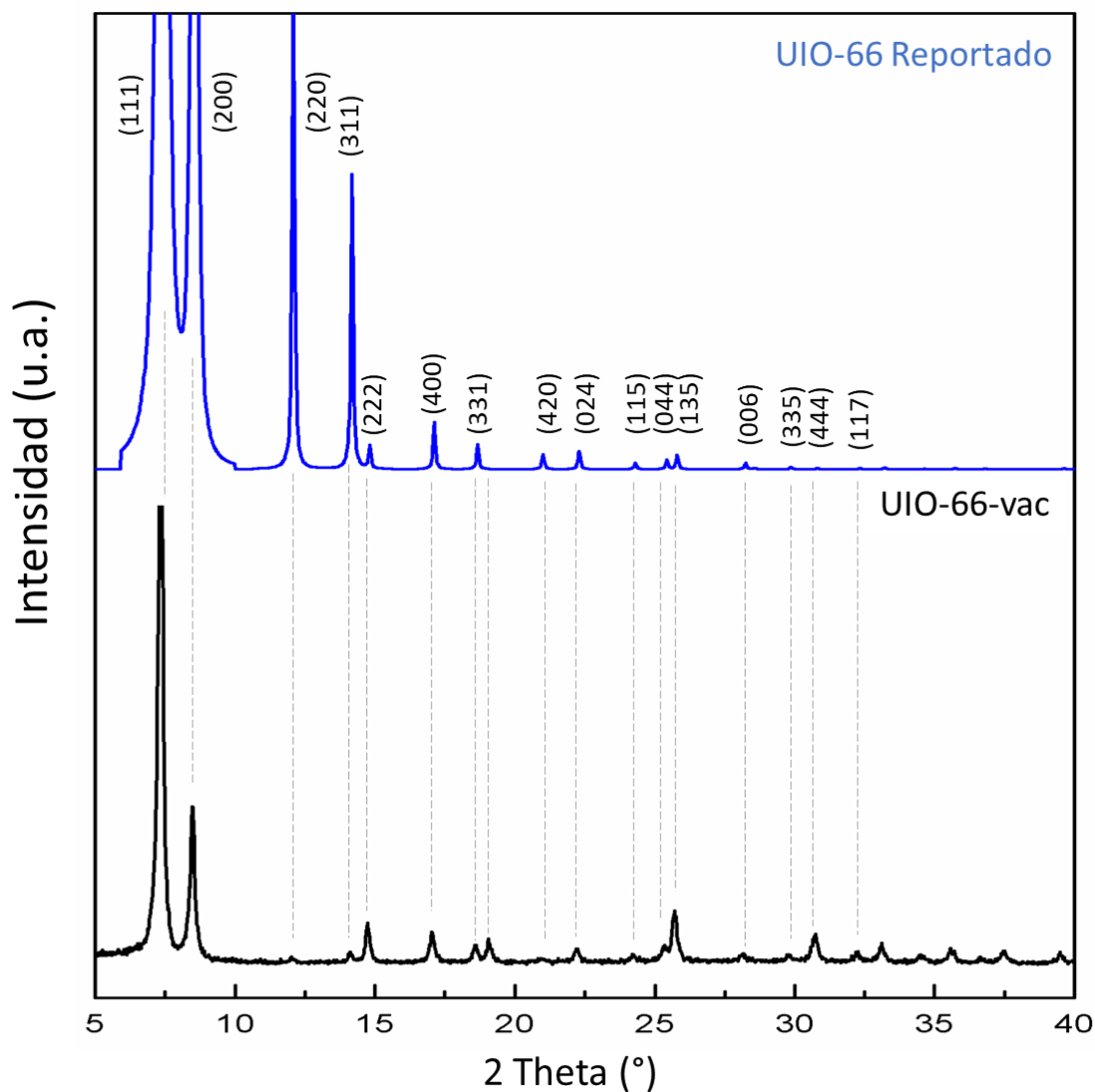


Figura 13 Comparación de Patrones de difracción de rayos X en polvo (PDRX) del MOF UIO-66-V sintetizado en esta tesis (curva negra) versus el correspondiente al refinamiento Rietveld de la estructura reportado en literatura (curva azul).

Tabla 2 Principales reflexiones características del MOF UIO-66 (considerando radiación Cu K α y $\lambda=1.54056 \text{ \AA}$)

Reflexión de Bragg (hkl)	Posición de la reflexión ($^{\circ} 2\theta$)
111	7.4
200	8.44
220	12.1
311	14.2
222	14.8
400	17.1
331	18.7
420	19.2

En la figura 13 se observa que el difractograma correspondiente a la muestra sintetizada en la tesis (curva negra) contiene las posiciones de las reflexiones presentes en el patrón simulado para el MOF UIO-66 (curva azul), evidenciando que no hay cambios entre la estructura del MOF sintetizado y el reportado. Sin embargo, las diferencias existentes entre las intensidades de los picos presentes en ambos difractogramas se encuentran relacionadas con la manipulación de la muestra antes de la medición, las orientaciones preferenciales de algunos cristales (lo que hace ver picos más o menos intensos) y con la cantidad de muestra utilizada para el experimento. Por ejemplo, sobre $30^\circ 2\theta$ las reflexiones son de menor tamaño en el patrón simulado respecto al de la muestra sintetizada.

La cristalinidad y tamaño de cristalito de la muestra UIO-66-vac se pudieron determinar a partir del patrón de difracción de rayos X, utilizando el software Eva de Bruker. El algoritmo de cálculo aplicado para establecer el tamaño de cristalito se basa en la resolución de la ecuación de Scherrer. Para que los resultados obtenidos fueran representativos, se consideró el promedio aritmético de los valores correspondientes a las dos primeras reflexiones (situadas en $7,4^\circ$ y $8,44^\circ 2\theta$, siendo las más intensas del difractograma). De ello se obtiene un tamaño de cristalito medio igual a 48 nm para la muestra de UIO-66 sintetizada. Además, utilizando esta herramienta fue posible determinar que de la totalidad de la muestra solo un 86.7% corresponde a una fase cristalina mientras que el 13.3% restante a una fase amorfa.

La morfología de los cristales de UIO-66-V se evaluó mediante microscopía electrónica de barrido (SEM) (Figura 14). En la figura 14, se puede observar que los cristales contenidos en la muestra UIO-66-vac se encuentran todos aglomerados y poco definidos, además de que poseen en promedio un tamaño cercano a los 350 nm. Por otro lado, trabajando las imágenes de microscopía con el programa Image J, se pudo medir y estimar la distribución del tamaño de las partículas presentes en la muestra. Un ajuste gaussiano aplicado a los valores obtenidos del conteo de partículas presentes en la muestra indicó que estas poseen un diámetro promedio de 339 ± 153 nm, valor un poco mayor al reportado en la síntesis original de 200 nm [28].

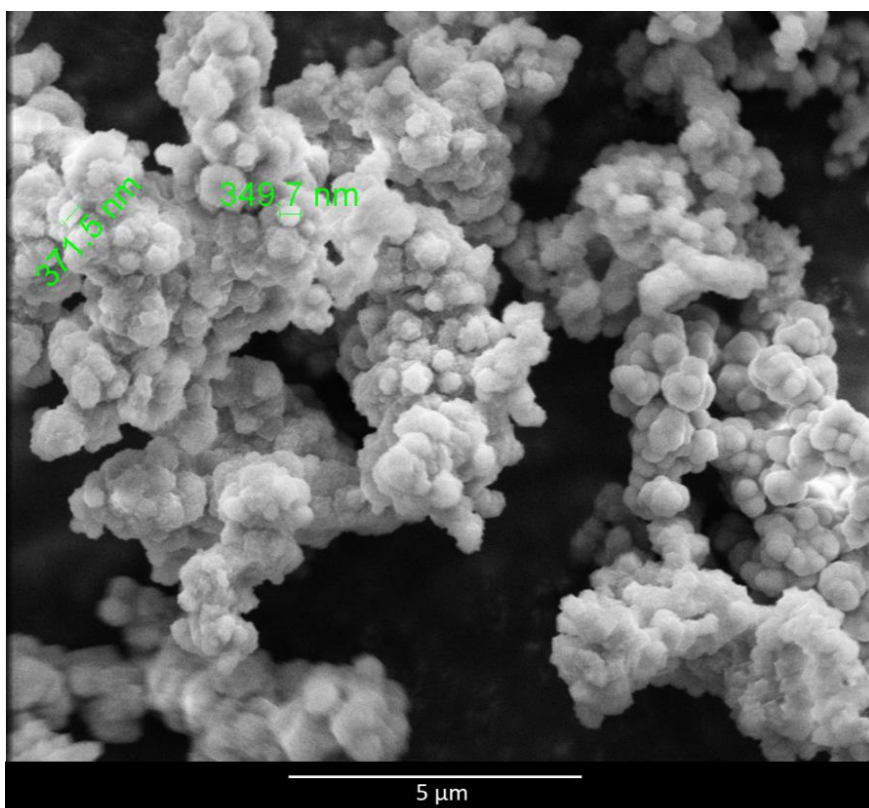


Figura 14 *Imagen SEM* de la muestra obtenida de la síntesis del MOF UIO-66-vac

La composición elemental de los cristales de la muestra UIO-66-vac fue determinada mediante un microanálisis de las energías dispersivas de rayos X (EDX), utilizando el detector acoplado al microscopio electrónico de barrido (SEM). Los resultados de los porcentajes en peso y atómicos de los elementos presentes en la muestra UIO-66, se exhiben en la tabla 2, destacando que dentro de la muestra no solo se encontraron los elementos constitutivos de la red metal-orgánica (C, O y Zr) sino que también una pequeña cantidad de átomos de cloro.

Tabla 3 Porcentajes en peso y atómico de los elementos presentes en la muestra del MOF UIO-66-vac, determinados por espectroscopía dispersiva de rayos X (EDX).

% Peso (Wt%)				% Atómico (At%)			
C	O	Zr	Cl	C	O	Zr	Cl
52,39	19,04	27,31	1,26	74,77	19,80	5,23	0,2

La estabilidad térmica de la muestra de UIO-66-vac sintetizada se determinó mediante un análisis termogravimétrico realizado hasta 800°C en flujo de aire. La figura 15 muestra el comportamiento termogravimétrico de los cristales del MOF UIO-66 sintetizados, los que comportan de forma similar al descrito en literatura para el MOF UIO-66 [28], permaneciendo estable hasta los 450°C y presentando tres pérdidas de masa en los

rangos de 25 a 150°C, 280 a 310°C y 450 a 580°C. La primera disminución en la masa de la muestra registrada entre 25 a 150°C corresponde a un 2.5% atribuible a la desgasificación del MOF donde se eliminan las moléculas de solvente que quedaron alojadas dentro de sus cavidades (principalmente trazas de DMF o agua fisisorbida en la superficie o interior del material). La segunda disminución en la masa de la muestra registrada entre 280 y 310°C corresponde a un 0.9% que es asignado a la deshidroxilación del clúster $Zr_6O_4(OH)_4(BDC)_6$ que se lleva a cabo con la eliminación de dos moléculas de agua, las que se forman a partir de la salida de dos de los cuatro grupos μ_3-OH que abandonan la estructura del clúster junto con los dos protones de los grupos μ_3-OH restantes, estabilizándose el centro inorgánico como la especie Zr_6O_6 [28]. La tercera pérdida de masa registrada entre los 450 y 580°C corresponde a un 47.7% asignado a la descomposición completa de los ligandos orgánicos que se encuentran formando parte de la estructura del MOF. Finalmente, el remanente equivalente al 48.9% de la masa total guarda relación con el ZrO_2 formado, asumiendo que las condiciones del experimento garantizan la combustión completa de los compuestos orgánicos.

Finalmente, el área superficial de la muestra UIO-66 se calculó mediante el método BET y fue de 880 m²/g. El valor obtenido se encuentra dentro del rango de áreas superficiales reportadas en literatura para este material (los que varían entre los 700 [42] y 800 [46] m²/g), pero es menor al valor reportado en la síntesis original (1187 m²/g) [28]. Esto puede ser atribuido a la alta aglomeración de la muestra, que dificulta el paso libre del gas a través de las cavidades, pudiendo estar taponadas en cierto modo.

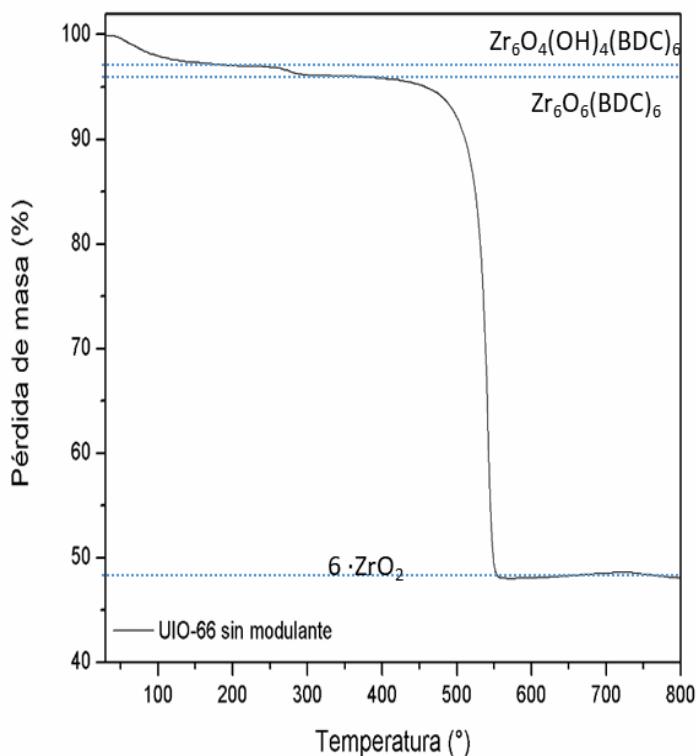


Figura 15 Análisis termogravimétrico (TGA) de la muestra obtenida de la síntesis del MOF UIO-66.

3.2.2 Estudio de la influencia de un agente modulante en la síntesis del MOF UiO-66

Para el estudio sobre la influencia de la utilización de agente modulante durante la síntesis de los cristales de MOF UiO-66 presentado en este trabajo, se tuvo en consideración la metodología reportada por Schaate y colaboradores [42], quienes trabajaron en la síntesis modulada de la familia de Zr-MOF (UiO-66, UiO-67) utilizando hasta 30 equivalentes de ácido benzoico, acético y agua como agentes moduladores. En la figura 16 se presenta un esquema con las condiciones de síntesis y las diferentes etapas involucradas en la preparación de las muestras de UiO-66 utilizadas en esta tesis. En este estudio se evaluó la influencia de dos agentes modulantes diferentes (ácido benzoico y acético) en la obtención de los cristales del MOF UiO-66 variando las cantidades de equivalentes empleados de estas moléculas en la síntesis, presentándose en el esquema los pasos de: a) la adición del agente modulante, b) la homogeneización de la mezcla reaccionante, c) el proceso solvotermal llevado a cabo en el horno a 120 °C durante 24 horas, y d) el producto final obtenido del MOF UiO-66. Para la síntesis de las muestras, como se muestra en la etapa a) del esquema, luego de disolver los reactivos H₂BDC y ZrCl₄ en DMF, se añade directamente sobre la mezcla reaccionante la cantidad del tipo de ácido monocarboxílico correspondiente en cada caso, la que varía entre los 5 y 50 equivalentes. De esta forma se sintetizaron 12 muestras, las que se agruparon en las dos familias de agentes modulantes empleados en la síntesis, de las cuales las seis primeras corresponden a las obtenidas con 5, 10, 20, 30, 40 y 50 equivalentes de ácido benzoico, denotadas como UiO-66-5B, UiO-66-10B, UiO-66-20B, UiO-66-30B, UiO-66-40B y UiO-66-50B respectivamente. Mientras que las muestras restantes corresponden a las obtenidas usando 5, 10, 20, 30, 40 y 50 equivalentes de ácido acético, denotadas como UiO-66-5A, UiO-66-10A, UiO-66-20A, UiO-66-30A, UiO-66-40A y UiO-66-50A respectivamente.

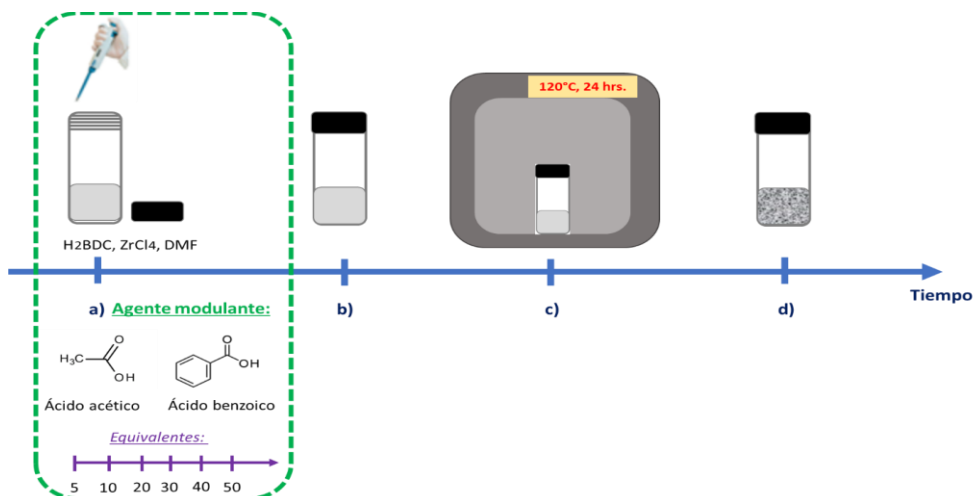


Figura 16 Esquema de las condiciones de síntesis y etapas involucradas en la preparación de las muestras utilizadas para el estudio sobre la influencia del uso de un agente modulante en el MOF UiO-66, distinguiéndose los pasos de: a) la adición del agente modulante, b) la homogeneización de la mezcla reaccionante, c) el proceso solvotermal llevado a cabo en el horno a 120 °C durante 24 horas, y d) el producto final obtenido del MOF UiO-66.

Los productos obtenidos de la síntesis de ambas familias de muestras de UIO-66 fueron monitoreados mediante espectroscopía FT-IR con el fin de entender cómo las características del agente modulante empleado afectan en la formación de la red metal-orgánica del MOF UIO-66. La figura 17 contiene los espectros FT-IR de la familia de muestras sintetizadas utilizando como modulante ácido benzoico en las cantidades de 5 a 50 equivalentes. En ella, se observa que las bandas de absorción características del MOF UIO-66 se mantienen constantes. Sin embargo, por sobre los 20 eq de modulante las bandas situadas en 1581-1507 cm^{-1} se ven afectadas, disminuyendo su intensidad y ensanchando, hasta verse poco definidas al llegar a los 50 eq de modulante. Lo mismo ocurre con la banda en 1387 cm^{-1} , la que por encima de 20 eq. se comienza a ensanchar y a disminuir su intensidad con el aumento del modulante. Además, se observa la presencia de una banda en 1.703 cm^{-1} atribuible a las vibraciones $\nu(\text{C}=\text{O})$ del ácido benzoico residual, la que a medida que aumentan los equivalentes de modulante incrementa su intensidad. En los espectros también se observa la presencia de un pico en 2345 cm^{-1} que se relaciona con las vibraciones presentes en el CO_2 atmosférico y en la región de 3359 cm^{-1} la banda de $\nu(\text{OH})$ atribuible al agua cristalizada dentro del MOF.

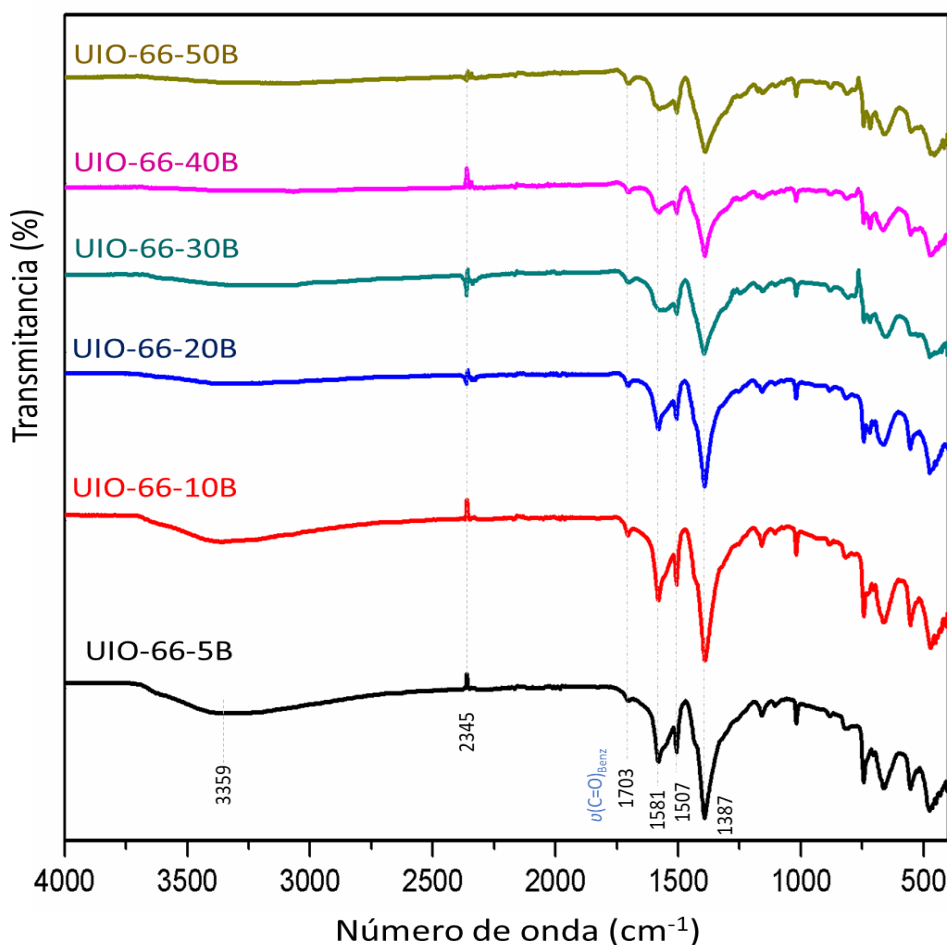


Figura 17 Espectros FT-IR de la familia de muestras sintetizadas con ácido benzoico como agente modulante en un rango de 5 a 50 eq.

En la figura 18 se presentan los espectros de absorción en el infrarrojo de la familia de muestras sintetizadas con ácido acético como agente modulante, usando cantidades de 5 a 50 eq. Al igual que en el caso anterior, las bandas de absorción también coinciden totalmente con las reportadas del MOF UIO-66. En este caso, dichas bandas mantienen su intensidad y no se ven afectadas por las cantidades de agente modulante usadas.

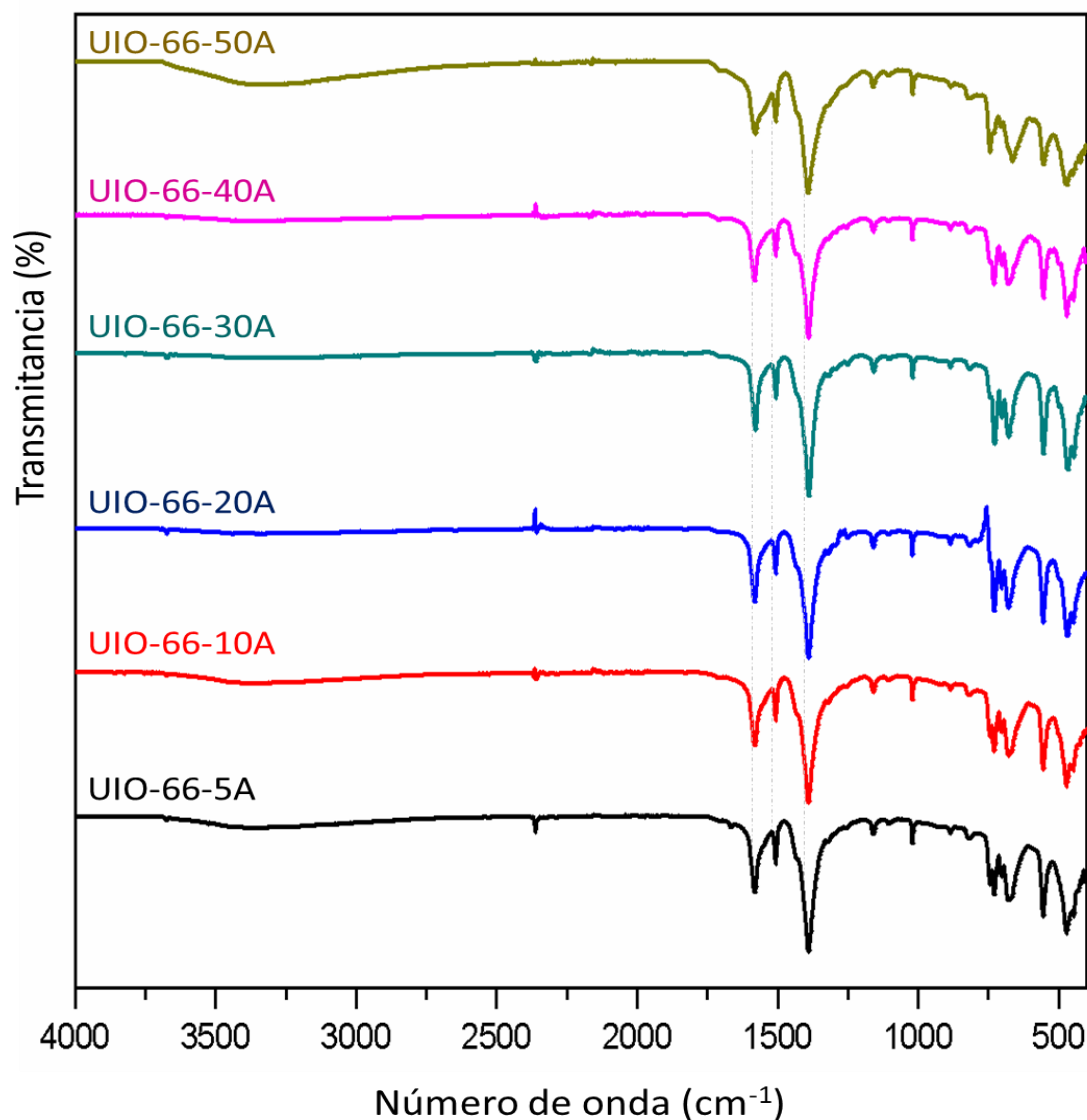


Figura 18 Espectros FT-IR de la familia de muestras sintetizadas con ácido acético como agente modulante en un rango de 5 a 50 eq.

Para evaluar si las muestras sintetizadas con las distintas cantidades de agentes modulantes corresponden al MOF UIO-66, se analizaron las reflexiones presentes en los difractogramas obtenidos mediante difracción en polvo (DRX) de cada una de ellas. De esta comparación se dará cuenta si la presencia de modulante en la síntesis altera la

estructura del MOF, llevando a la formación de otras fases o impurezas. En la figura 19 se presentan los difractogramas de la familia de muestras sintetizadas con ácido benzoico como agente modulante con 5 a 50 equivalentes.

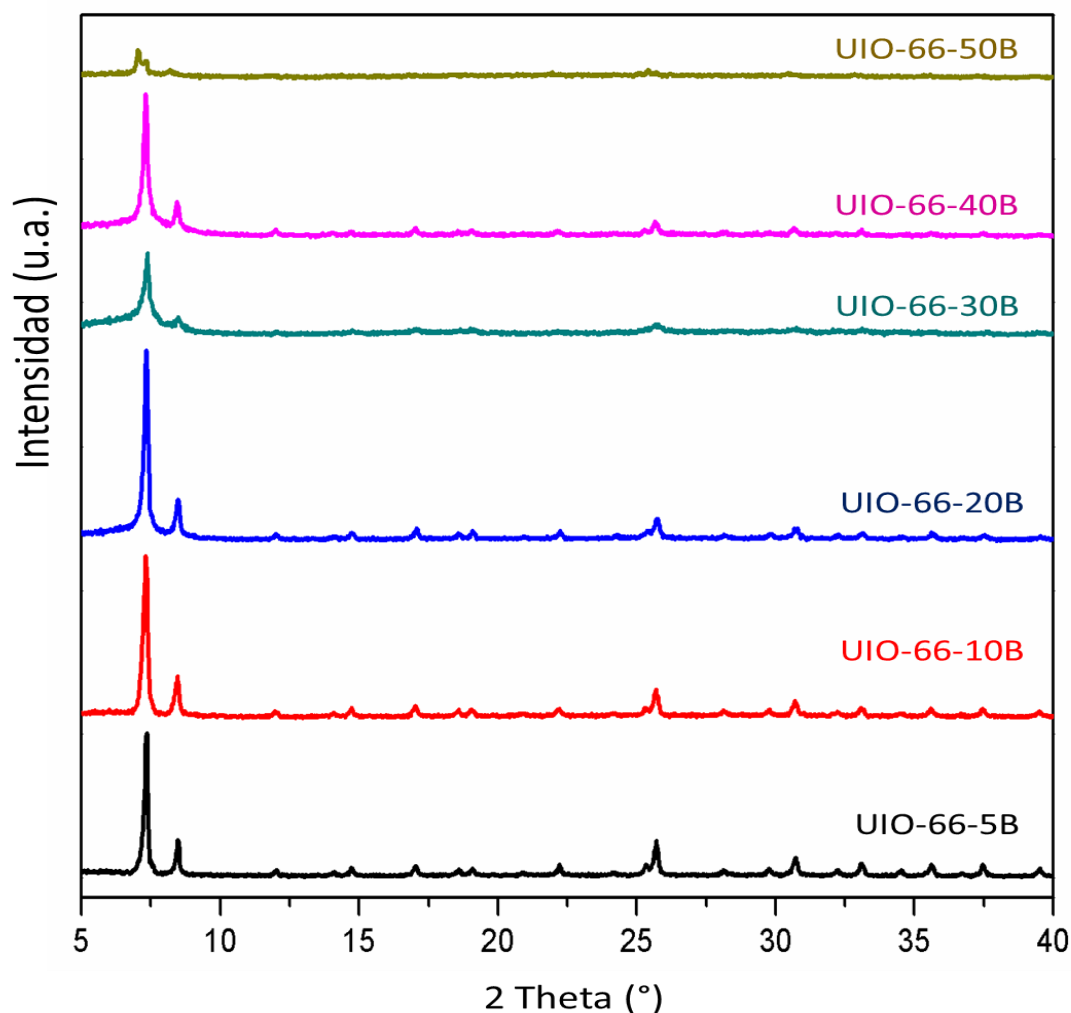


Figura 19 Patrones de difracción de rayos X en polvo (PDRX) correspondiente a la familia de muestras sintetizadas con ácido benzoico como agente modulante en un rango de 5 a 50 eq.

En la figura 19 se puede observar que los patrones de difracción mantienen las reflexiones características del MOF UIO-66 reportado, en todas las muestras sintetizadas añadiendo desde 5 a 40 eq. de agente modulante. Por otro lado, en la muestra sintetizada ocupando 50 eq. de ácido benzoico no se puede asegurar que contenga el patrón de difracción del MOF UIO-66, ya que presenta reflexiones diferentes en el difractograma. El análisis de las intensidades de algunas de las reflexiones contenidos en los difractogramas de las muestras sintetizadas añadiendo de 5 a 40 eq de agente modulante, se puede concluir que, al aumentar la cantidad de agente modulante utilizado en la síntesis, las reflexiones tienden a ser menos intensas. Otro aspecto resaltable es el leve ensanchamiento de las reflexiones, las que se vuelven más anchas al aumentar la

cantidad de agente modulante utilizado. Esto se puede ejemplificar al comparar las reflexiones ubicadas en 7.4 y $26^\circ 2\theta$, las que van aumentando su grosor notoriamente al aumentarse los equivalentes. A su vez, a medida que aumentan las cantidades de benzoato en las muestras (a partir de 30 eq), se comienza a observar un hombro en los difractogramas a bajos ángulos (cercano a $6^\circ 2\theta$) el que es atribuido a un aumento de material amorfo en la muestra o a una baja cristalinidad de esta.

En la figura 20 se muestran los difractogramas de la familia de muestras UIO-66 sintetizadas con ácido acético como agente modulante añadiendo de 5 a 50 eq. En la figura, se puede observar que todos los patrones de difracción mantienen las reflexiones características de los planos del MOF UIO-66. Al igual que en el caso anterior, las intensidades de algunas reflexiones se ven levemente afectadas, pero estas se mantienen siempre estrechas independiente de la cantidad de agente modulante utilizada en la síntesis. Además, no se observan los hombros a bajos ángulos en los difractogramas relacionados a pérdida de cristalinidad con el aumento del agente modulante en las muestras.

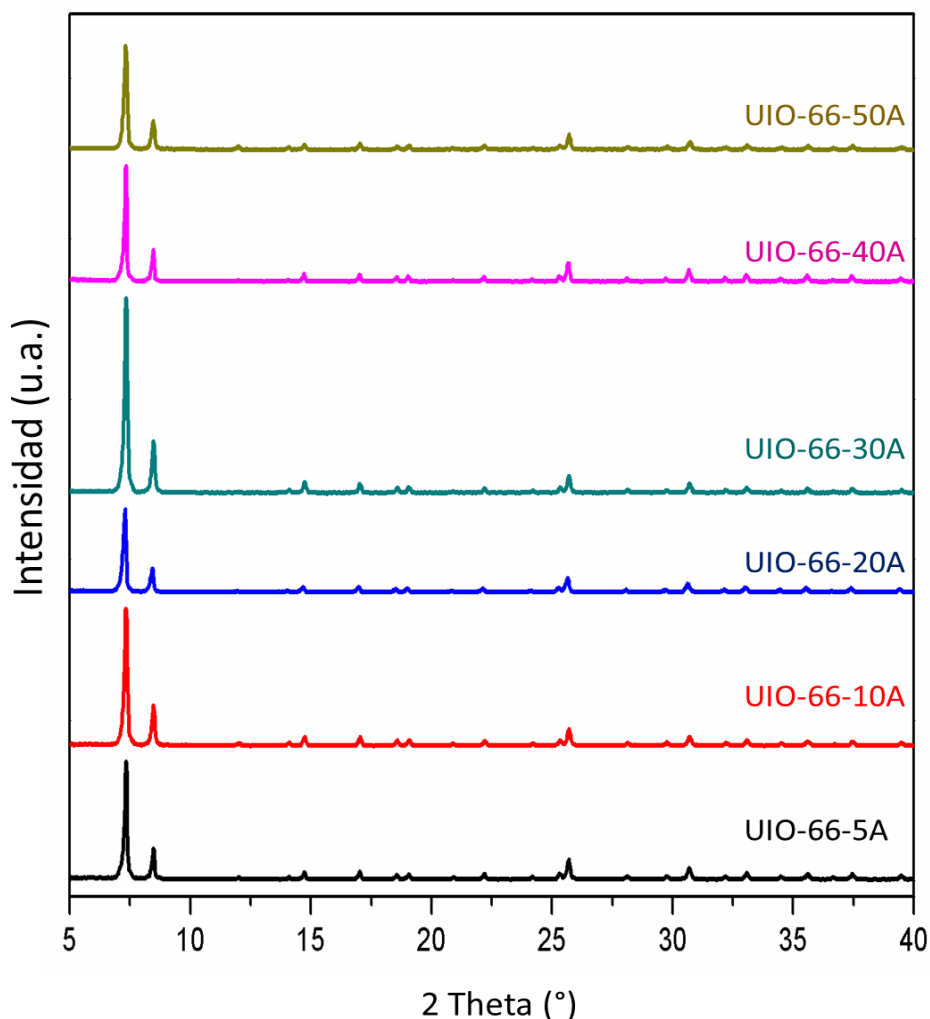


Figura 20 Patrones de difracción de rayos X en polvo (PDRX) correspondiente a la familia de muestras sintetizadas con ácido acético como agente modulante en un rango de 5 a 50 eq.

A partir de los patrones de difracción se pudo determinar la cristalinidad y tamaño de cristalito de las muestras correspondientes a cada familia, mediante el software Eva de Bruker que permite la resolución de la ecuación de Scherrer. Al igual que en el caso del MOF UIO-66 sintetizado sin agente modulante, se consideró el promedio aritmético de los valores correspondientes a las dos primeras reflexiones (situadas en $7,4^\circ$ y $8,44^\circ 2\theta$), siendo las más intensas del difractograma. Los resultados obtenidos para los tamaños de cristalito [nm] y porcentajes de cristalinidad para cada muestra se comparan en la tabla 3.

Tabla 4 Porcentaje de cristalinidad y tamaño de cristalito de las muestras sintetizadas con agentes modulantes.

Muestra		Tamaño cristalito (Ec. Scherrer, nm)	Porcentaje cristalinidad (%)	Porcentaje amorfo (%)
Sin modulante	<i>Uio-66-vac</i>	48	86,7	13,3
Ácido benzoico	UIO-66-5B	61	86,0	14,0
	UIO-66-10B	52	82,8	17,2
	UIO-66-20B	53	81,2	18,8
	UIO-66-30B	47	62,3	37,7
	UIO-66-40B	58	74,2	25,8
	UIO-66-50B	38	45,9	54,1
Ácido acético	UIO-66-5A	71	90,3	9,7
	UIO-66-10A	59	92,1	7,9
	UIO-66-20A	62	91,7	8,3
	UIO-66-30A	61	91,4	8,6
	UIO-66-40A	77	92,1	7,9
	UIO-66-50A	55	89,1	10,9

En la tabla 3 se presenta la comparación del tamaño de cristalito entre el MOF sintetizado y vaciado preparado sin agente modulante y las muestras sintetizados en ambas familias con agentes modulantes, pudiendo observarse que el tamaño de cristalito tiende a aumentar con el incremento de las cantidades de modulante usados. En el caso de la familia preparada con ácido benzoico, se observa la tendencia de aumento de tamaño excepto en dos casos específicos donde se añadieron 30 y 50 eq de ácido benzoico como modulante. Como ya se ha comentado, al añadir más de 30 eq de agente modulante los espectros comienzan a ser menos cristalinos, en el caso de ácido benzoico, lo que puede estar afectando el tamaño de cristalito. En el caso de 50 eq de ácido benzoico el patrón de difracción es diferente por tanto se decidió descartar la muestra. En el caso de la

familia de muestras preparadas con ácido acético, el tamaño de cristalito en todos los casos es mayor, apoyando la utilización del agente modulante para mejorar tamaños. Por otro lado, al comparar el porcentaje de cristalinidad de la muestra sintetizada sin agente modulante respecto a las sintetizadas con ácido benzoico y ácido acético, los resultados son diferentes. En el caso de la familia de muestras sintetizadas con ácido benzoico, el porcentaje de cristalinidad obtenido para muestras con cantidades inferiores a los 30 eq es comparable con el porcentaje obtenido en la síntesis del MOF sin agente modulante. Para muestras con más cantidad de ácido benzoico, la cristalinidad de las muestras disminuye, perdiendo cristalinidad respecto la muestra sin modulante. Mientras que, en el caso de las muestras sintetizadas con ácido acético, el porcentaje de cristalinidad para toda la familia es levemente mayor al obtenido con la muestra sintetizada sin modulante. Esto se condice con lo reportado en la literatura donde plantean que la cristalinidad de las muestras aumenta al incrementar la cantidad de equivalentes de agente modulante utilizados [10].

El estudio de la morfología de las muestras sintetizadas con ambos agentes modulantes se realizó mediante microscopía electrónica de barrido (SEM). La figura 21 muestra las imágenes de microscopía de la familia de muestras sintetizadas con ácido benzoico en un rango de 5 a 50 eq. En esta figura se observa que al utilizar bajas cantidades de benzoato como agente modulante (5 y 10 eq.) los cristales del MOF se encuentran aglomerados y poco definidos. Las muestras con 20 eq. los cristales se comienzan a definir, pero siguen estando aglomerados. Sin embargo, con 30 eq. de agente modulante es posible obtener cristales individuales de mayor tamaño y aislados. Al aumentar las cantidades de modulante (40 y 50 eq.), los cristales definidos se comienzan a aglomerar parcialmente de nuevo y se evidencia la presencia de pequeños fragmentos de estos cristales, los que van aumentando al agregar más modulante. Estos resultados muestran una tendencia respecto a la cantidad de agente modulante utilizado en la síntesis y la morfología de las muestras obtenidas, donde los cristales se van definiendo y aislando paulatinamente al aumentar la cantidad de modulante, pero que pasado un óptimo estos cristales se comienzan a aglomerar nuevamente, además de presentarse pequeños fragmentos de cristales que indican que algo está sucediendo con la muestra al usar altas cantidades de ácido benzoico como agente modulante.

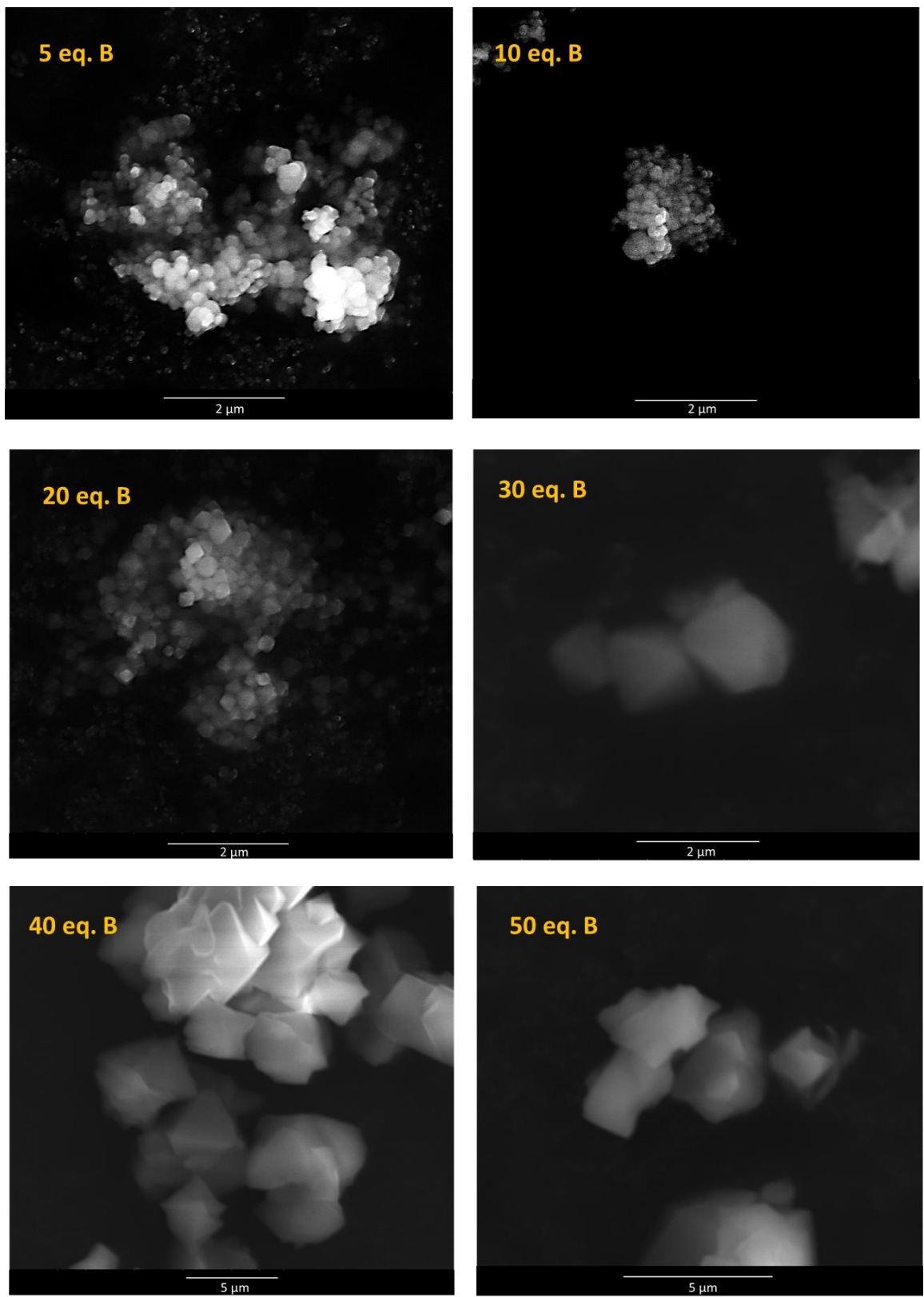


Figura 21 Imágenes SEM de la familia de muestras sintetizadas con ácido benzoico como agente modulante, usando cantidades desde 5 a 50 eq.

La figura 22 presenta las imágenes de microscopía de la familia de muestras sintetizadas añadiendo ácido acético como agente modulante en un rango de 5 a 50 eq. En la figura 22 se puede observar que al utilizar bajas cantidades de agente modulante (5, 10 y 20 eq.) los cristales del MOF comienzan a definirse paulatinamente, pero aún se encuentran aglomerados entre sí. Las muestras con 30 eq de agente modulante, presentan cristales se comienzan a observar más definidos y aparentemente con un mayor tamaño comparado con los casos anteriores, pero aún presentan un leve grado de aglomeración. Finalmente, con 40 y 50 eq. se logran observar cristales aislados del MOF UIO-66, bien definidos y de un mayor tamaño aparente, destacando la muestra sintetizada con 50 eq de acetato donde los cristales se observan mono dispersos.

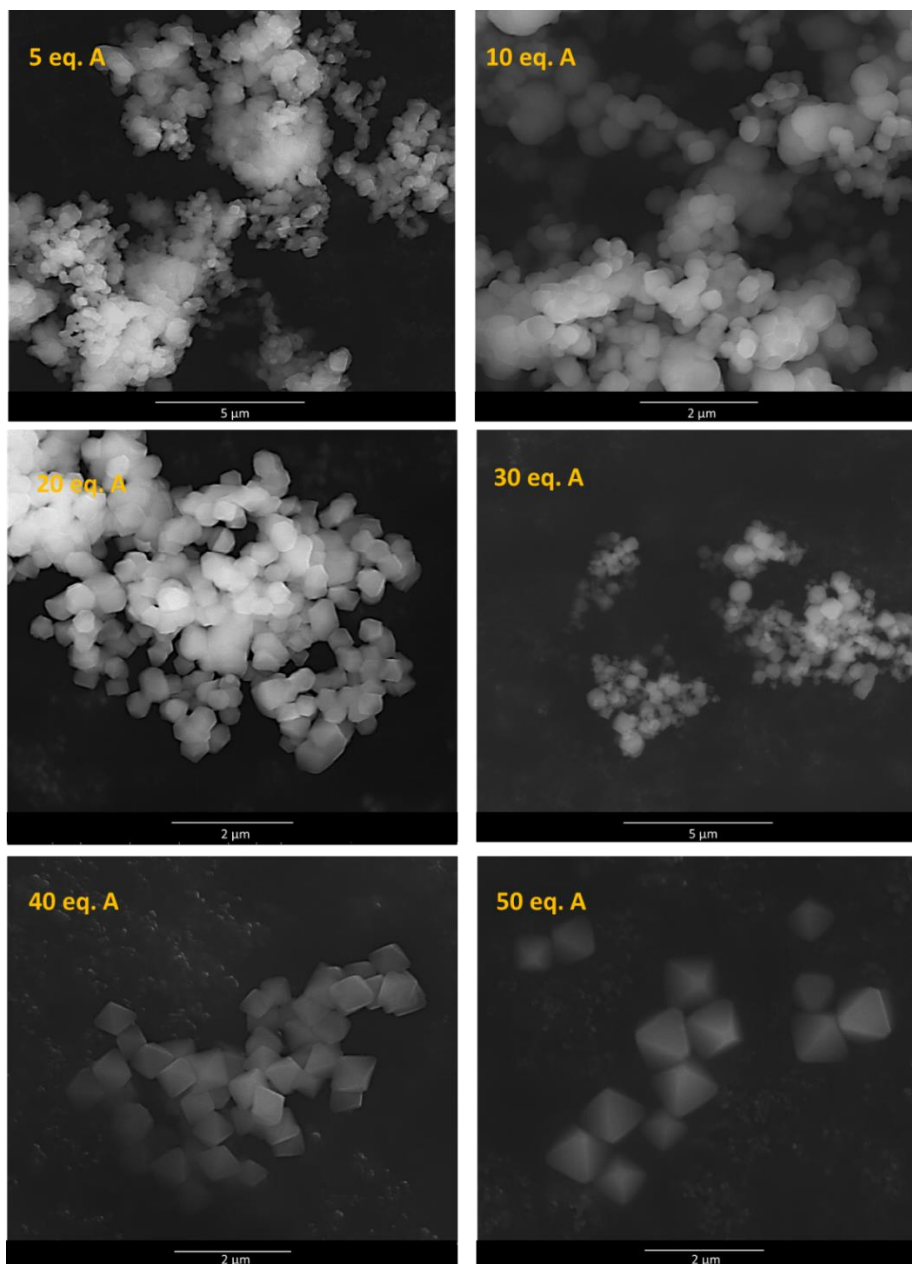


Figura 22 Imágenes SEM de la familia de muestras sintetizadas con ácido acético como agente modulante, usando cantidades desde 5 a 50 eq.

Los tamaños de las partículas presentes en cada una de las muestras sintetizadas utilizando ácido benzoico y acético como agente modulante, fueron estimadas utilizando el programa Image J, midiendo directamente desde las imágenes de microscopía los tamaños de los cristales de MOF UIO-66 que componen cada muestra. En la tabla 4 se presentan los valores obtenidos de las mediciones de las muestras que componen ambas familias, donde la primera columna corresponde a la distribución de tamaños obtenida luego de aplicar un ajuste gaussiano a los valores obtenidos del conteo de las partículas presentes en las imágenes de microscopía de cada muestra, mientras que la segunda columna corresponde al promedio aritmético de los mismos valores. De la tabla 4 se observa que, para ambas familias de muestras sintetizadas con agentes modulantes, se da una tendencia que involucra el aumento del tamaño de las partículas en la muestra al incrementar la cantidad de agente modulante utilizado en su síntesis. En la familia de muestras sintetizadas con ácido benzoico, utilizando de 5 a 20 eq. de modulante el tamaño de las partículas contenidas en las muestras es comparable con los tamaños de los cristallitos del MOF UIO-66 sintetizado sin agente modulante, mientras que al continuar incrementando las cantidades de modulantes las partículas contenidas en cada muestra comienzan a estar en escala micrométrica, alcanzando valores entre 4-5 μm con el uso de 40 y 50 eq. de benzoato respectivamente. Por otro lado, en la familia de muestras sintetizadas con ácido acético, las muestras sintetizadas con cantidades de modulante entre 5 y 20 eq presentan un tamaño de partículas comparables al observado en el MOF sintetizado sin agente modulante, mientras que a partir de los 30 eq de ácido acético, el tamaño de partícula comienza a aumentar paulatinamente en las muestras, hasta alcanzar partículas cercanas a 1 μm con el uso de 50 eq. de este agente modulante.

Tabla 5 Distribución de tamaños de partículas (cristales) presentes en las muestras sintetizadas con agentes modulantes utilizando un ajuste gaussiano y promedio aritmético. Considerando un universo de 100 partículas.

Muestras		Tamaño de partículas [nm]		
		Ajuste gaussiano	Promedio aritmético	
Sin modulante	UIO-66	339 ± 153	341 ± 76	
	Ácido benzoico	UIO-66-5B	235 ± 163	242 ± 32
		UIO-66-10B	210 ± 70	213 ± 46
		UIO-66-20B	361 ± 136	362 ± 45
		UIO-66-30B	1.640 ± 639	1.704 ± 145
		UIO-66-40B	5.155 ± 2.099	5.290 ± 849
UIO-66-50B	4.240 ± 2.694	4.370 ± 562		
Ácido acético	UIO-66-10A	407 ± 167	415 ± 84	
	UIO-66-20A	414 ± 151	416 ± 96	
	UIO-66-30A	658 ± 332	696 ± 64	
	UIO-66-40A	747 ± 246	738 ± 114	
	UIO-66-50A	1.195 ± 182	1.113 ± 127	

La composición elemental de cada una de las familias de muestras sintetizadas con los diferentes agentes modulantes se determinó a través de un microanálisis por dispersión de energías de rayos-X (EDX), utilizando el detector acoplado al microscopio electrónico de barrido (SEM). Los resultados de los porcentajes en peso y atómicos de los elementos presentes, se presentan en la tabla 5. En ella se observa que independiente del tipo y cantidad de agente modulante utilizado en la síntesis del MOF, en las muestras se encuentran una pequeña cantidad de átomos de cloro, no superando el 0,5% de la composición atómica en las muestras, encontrándose en una fracción minoritaria.

Tabla 6 Porcentajes en peso y atómico de los elementos presentes en las muestras sintetizadas con ácido benzoico como modulante, determinados por espectroscopía dispersiva de rayos X (EDX).

EDX		% Peso (Wt%)				% Atómico (At%)			
Muestra		C	O	Zr	Cl	C	O	Zr	Cl
Sin modulante	UIO-66	52,39	19,04	27,31	1,26	74,77	19,8	5,23	0,2
Ácido Benzoico	UIO-66-5B	59,39	16,73	22,96	0,92	78,99	16,7	3,89	0,42
	UIO-66-10B	62,68	20,55	16,17	0,6	77,92	19,18	2,65	0,25
	UIO-66-20B	50,34	21,99	27,67	-	71,41	23,42	5,17	-
	UIO-66-30B	53,18	17,08	29,74	-	76,06	18,34	5,6	-
	UIO-66-50B	54,32	19,98	24,11	1,59	74,76	20,65	4,37	0,22
Ácido Acético	UIO-66-5A	49,49	17,85	31,96	0,7	73,49	19,9	6,25	0,35
	UIO-66-10A	58,43	14,77	25,98	0,82	79,8	15,15	4,67	0,38
	UIO-66-20A	52,25	21,29	25,84	0,62	72,86	22,29	4,74	0,1
	UIO-66-30A	58,83	18,29	22,88	-	77,84	18,17	3,99	-
	UIO-66-50A	64,41	16,1	19,48	-	81,47	15,29	3,24	-

El estudio de la estabilidad térmica de las muestras de los cristales UIO-66 sintetizados con agentes modulantes y sin agente modulante se realizó mediante análisis termogravimétrico (TGA), registrando las pérdidas de masas ocurridas a ciertas temperaturas que son asociadas con los diferentes componentes de la red metal-orgánica del MOF, como muestra la figura 23, para estudiar cómo se ve afectado el material con la temperatura. De todas las muestras preparadas, se seleccionaron una representante de cada familia, siendo las elegidas la sintetizada con 30 eq. de ácido benzoico (UIO-66-30B), la sintetizada con 50 eq. de ácido acético (UIO-66-50A), comparándolas con la muestra sintetizada sin agente modulante. En la figura 23 se presentan las curvas de los comportamientos termogravimétricos de las tres muestras representativas, siendo: a) la sintetizada sin agente modulante (UIO-66), b) la sintetizada

añadiendo 30 eq de ácido benzoico y c) muestra sintetizada añadiendo 50 eq. de ácido acético respectivamente.

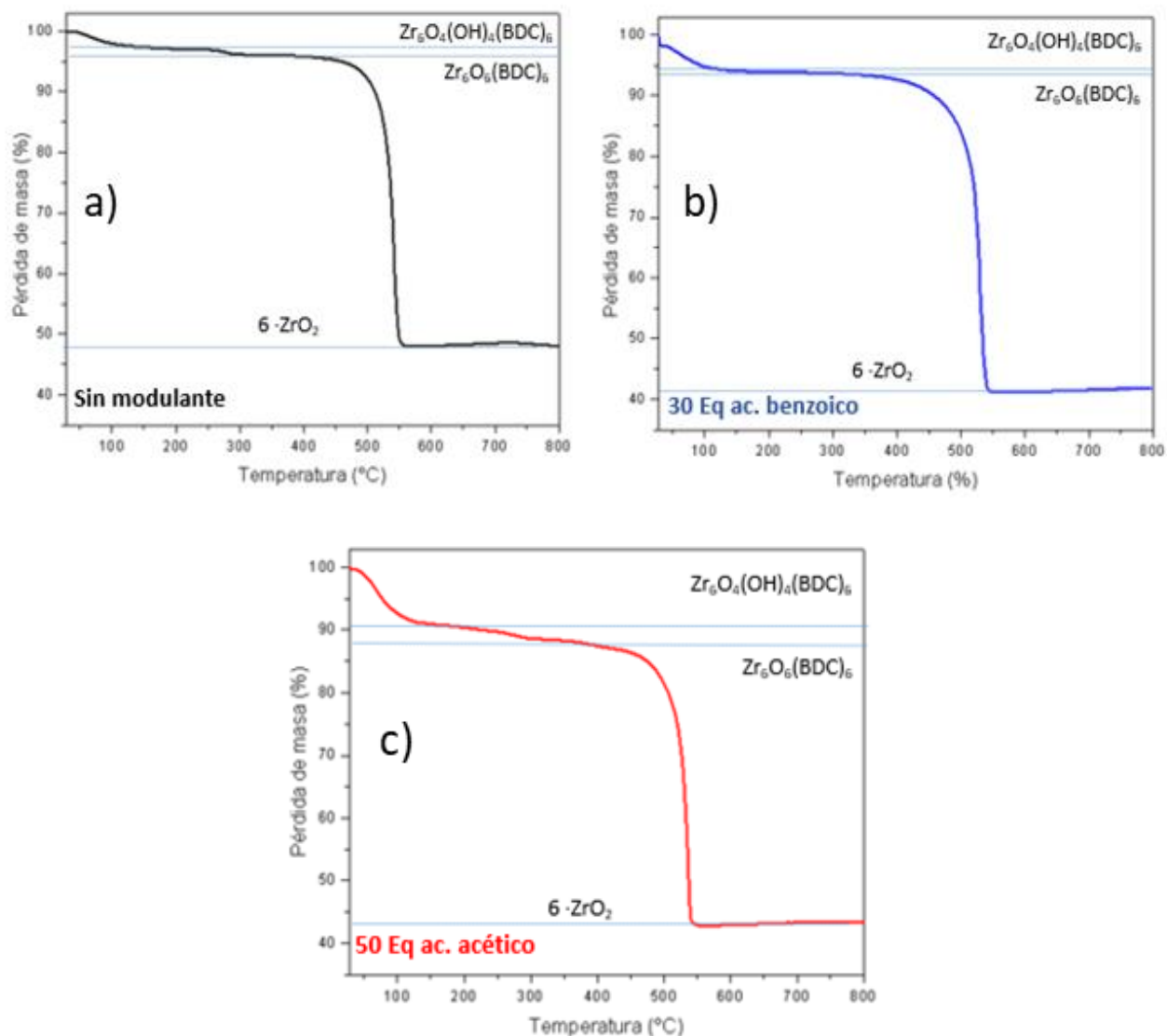


Figura 23 Análisis termogravimétrico (TGA) de las muestras sintetizadas del MOF UIO-66 en las condiciones: a) sin modulante (curva negra), b) con 30 eq de ácido benzoico (curva azul) y c) con 50 eq de ácido acético (curva roja).

En la figura 23 se puede observar como independiente de la cantidad o tipo de agente modulante empleado en la síntesis, el material mantiene su estabilidad térmica hasta los 450 °C. También se observan tres pérdidas de masa reportadas para el MOF UIO-66, siendo: 1) la eliminación de las moléculas de solvente o agua desde el interior de los poros del material, 2) la deshidroxilación del clúster de Zr y 3) la combustión completa de los ligandos tereftálicos que componen la estructura del MOF. En la parte figura 23a, correspondiente a la muestra sintetizada sin agente modulante (curva negra) presenta 1)

una primera pérdida de un 2,5 % de masa asociada a la eliminación de moléculas de solvente contenidas dentro de los poros del material, 2) entre 250°C y 350 °C se experimenta una baja adicional en la masa de un 0,9% correspondiente a la eliminación de dos moléculas de agua debido a la deshidroxilación del clúster, y 3) a partir de los 450 °C una pérdida de masa de un 47,7 % correspondiente a la combustión completa de los ligandos tereftálicos de la red, dejando un remanente de un 48,9 % asociados a las especies de ZrO₂ formado luego de la calcinación del componente orgánico del material. En la Figura 23b se presenta la curva azul correspondiente a la muestra sintetizada con 30 eq. de ácido benzoico (UIO-66-30B) como agente modulante, observándose 1) una primera pérdida de masa correspondiente a un 6,3 % asociada a la eliminación de las moléculas de solvente contenidas dentro de los poros del MOF, 2) una segunda pérdida entre 250°C y 350 °C de un 0,2% en la masa asociada a la deshidroxilación del clúster y 3) una tercera baja en la masa de un 52,2 % correspondiente a la combustión completa de los ligandos de la red, dejando un remanente de 41,3 % de ZrO₂. Finalmente, en la Figura 23c, la curva roja da cuenta del comportamiento de la muestra sintetizada con 50 eq. de ácido acético (UIO-66-50A), observándose 1) una primera pérdida de solvente de un 9,15% en la masa asociada a la eliminación de las moléculas de solvente contenidas dentro de los poros, 2) una segunda pérdida entre 250°C y 350 °C de 2,7 % asociada a la deshidroxilación del clúster y 3) una tercera baja de masa de un 45,5 % correspondiente a la combustión completa de los ligandos de la red, dejando un remanente de 42,7 % de ZrO₂.

La porosidad alcanzada por los materiales sintetizados con los diferentes agentes modulantes fue analizada mediante la medida del área superficial de las muestras utilizando la técnica BET. Al igual que en el caso anterior, solo se centró la atención del análisis en las muestras seleccionadas para cada familia: la muestra sintetizada sin modulante (UIO-66-vac), la muestra sintetizada con 30 eq de ácido benzoico (UIO-66-30B) y la muestra sintetizada con 50 eq de ácido acético (UIO-66-50A). La tabla 6 muestra los resultados obtenidos de las mediciones del área superficial para estas tres muestras, donde se puede observar que al usar 30 eq de ácido benzoico en la síntesis del UIO-66, se obtiene un material de porosidad comparable o similar a la del MOF sintetizado sin agente modulante. Mientras que cuando se utilizan 50 eq de ácido acético, se obtiene un material con una mayor área superficial, incrementando en un 32 % la porosidad del MOF UIO-66 sintetizado respecto al obtenido sin el uso de un agente modulante.

Tabla 7 Determinación del área superficial específica mediante BET de muestras representativas utilizadas en el estudio de la influencia del agente modulante en la síntesis del MOF UIO-66

Muestra	Área superficial (m ² /g)
Sin modulante (UIO-66)	881
30 eq benzoico (UIO-66-30B)	859
50 eq acético (UIO-66-50A)	1.012

3.2.3 Efecto de la sonicación en los cristales

En este apartado se estudió la influencia de la sonicación en las propiedades de los cristales de MOF UIO-66 formados. Para ello se utilizó la muestra UIO-66-50A sintetizada, siguiendo la metodología descrita en la Figura 24, variando la fuente de energía utilizada para cada lavado de los cristales del MOF, distinguiéndose la metodología para la muestra UIO-66-S (Sonicado) de sumergir los cristales por 5 minutos en el baño ultrasónico, para luego centrifugarlos a 6.000 rpm por 10 minutos, mientras que para la muestra UIO-66-SS (sin sonicar) sumergir los cristales por unos minutos con el agitador vórtex a bajas rpm, para luego centrifugarlos a 1.000 rpm por 10 minutos.

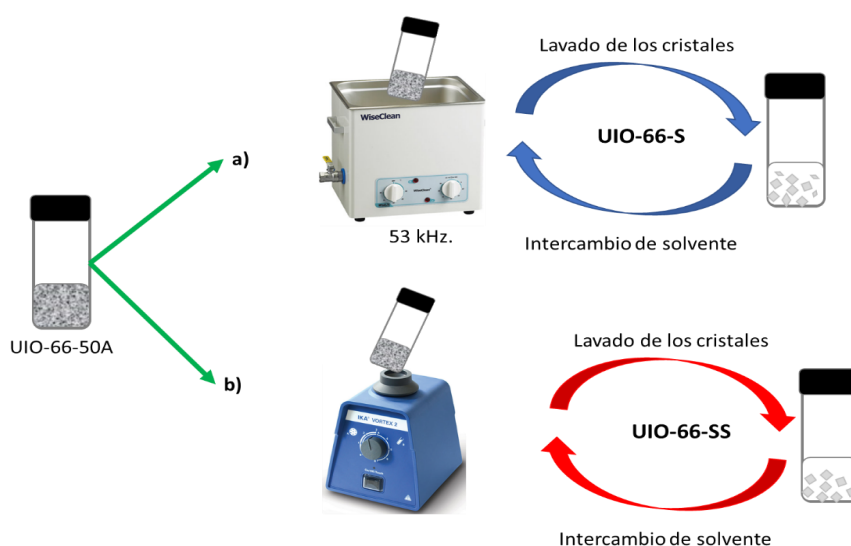


Figura 24 Esquema sobre las condiciones sintéticas utilizadas para los materiales UIO-66-S y UIO-66-SS, mediante la variación de la fuente de energía utilizada en el post tratamiento de los cristales UIO-66-5A sintetizados.

Las muestras sintetizadas para el estudio fueron monitoreadas mediante espectroscopía FT-IR, como muestra la figura 25, siguiendo las condiciones de postratamiento descritas: UIO-66-S (sonicando, curva negra) y UIO-66-SS (sin sonicar, curva roja). En la figura 25 se puede observar en ambos casos que no existen diferencias en los espectros respecto a la presencia de las bandas características del MOF UIO-66, manteniéndose estable su estructura, pese a la forma de energía empleada en el post tratamiento de los cristales, ya que estas bandas mantienen constantes sus posiciones e intensidades al finalizar el proceso. De esta forma, el postratamiento de los cristales del MOF UIO-66-50A por ambas vías, no altera los enlaces presentes en la red metal-orgánica, no observándose la formación de subproductos en ambas síntesis. Por otro lado, la ausencia de la banda del DMF en ambas muestras da cuenta de que el lavado de los cristales del MOF y su intercambio de solvente con MeOH, se llevan a cabo con éxito pese a ser asistidos por dos instrumentos diferentes que trabajan a distintas potencias, principios y energías entre si (siendo el sonicador para la muestra UIO-66-S y el agitador vórtex para la muestra UIO-66-SS).

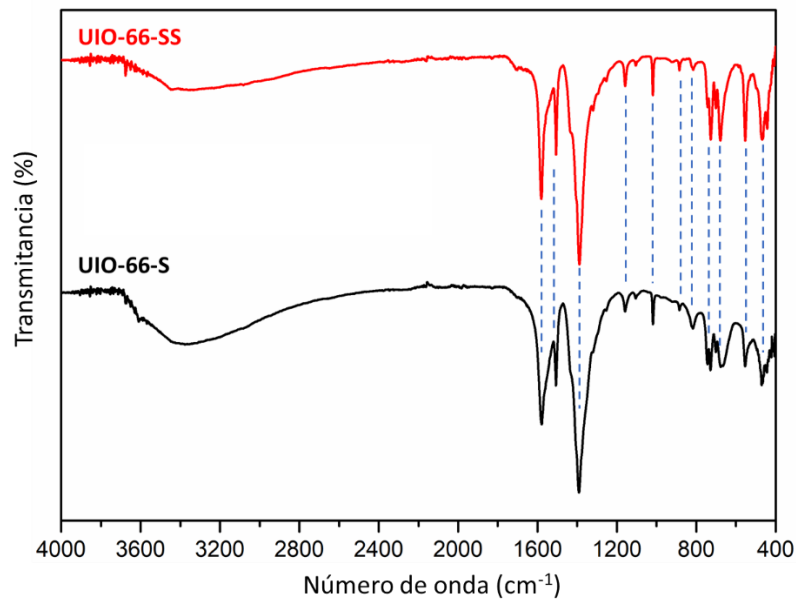


Figura 25 Espectros FT-IR de los cristales de MOF UIO-66-S (Curva negra) y UIO-66-SS (curva roja)

La morfología de las muestras UIO-66-S y UIO-66-SS fueron analizadas mediante microscopía electrónica de barrido (SEM). La figura 26 muestra las imágenes de microscopía SEM de la muestra UIO-66-S correspondiente a los cristales obtenidos después de sonicar durante el post tratamiento del material. En la imagen se aprecia la alta dispersión de tamaños de las partículas presentes en todo el bulk del material, donde los tamaños varían desde los 192 nm hasta los 900 nm.

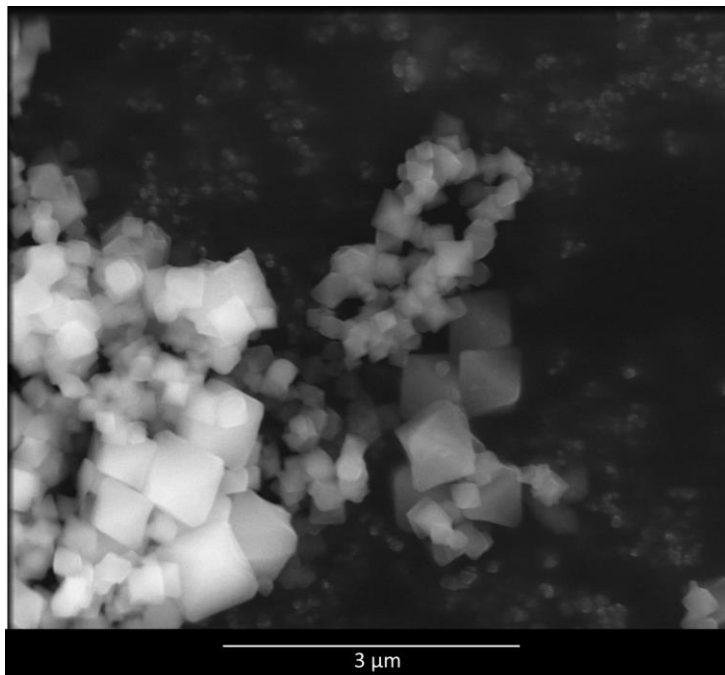


Figura 26 Imágen SEM de los cristales de MOF UIO-66-S

La figura 27 se pueden observar las imágenes de microscopía SEM de la muestra UIO-66-SS cuyo postratamiento fue realizado con la ayuda de un agitador vórtex. En ella se observa una menor distribución en los tamaños de los cristales, los que se encuentran perfectamente definidos. A diferencia del caso anterior, en esta oportunidad los cristales del MOF de menor tamaño se mantienen íntegros y son todos uniformes de forma y tamaño, lo que sugeriría que en el caso anterior pudo haber ruptura de los cristales de mayor tamaño, por tanto, generando cristales o trozos de cristales de diferentes formas y tamaños.

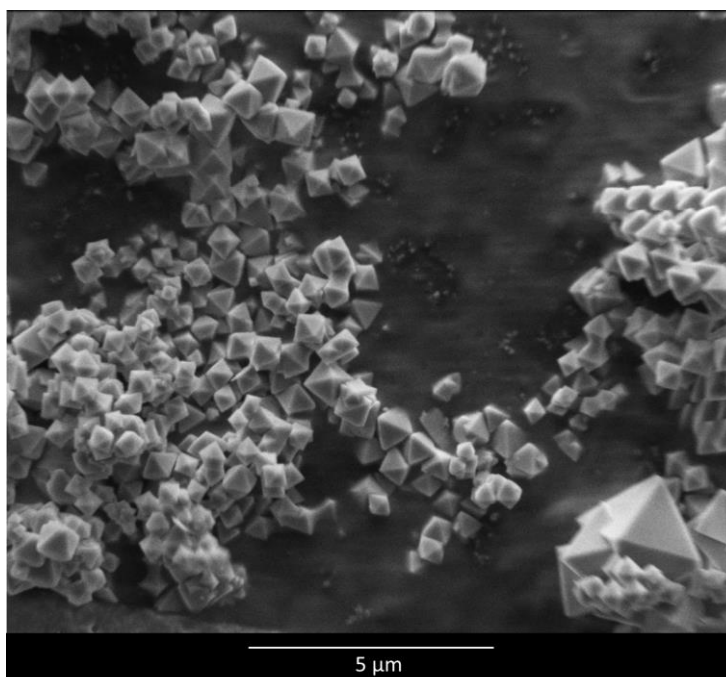


Figura 27 Imágenes SEM de los cristales de MOF UIO-66-SS

La porosidad de cada una de las muestras UIO-66-S y UIO-66-SS, fue analizada a través de la determinación del área superficial mediante la técnica BET. La tabla 7 muestra los valores de área superficial para las muestras estudiadas, donde se observa que existe una diferencia entre las porosidades de los materiales obtenidos, siendo notoriamente superior el valor del área superficial para los cristales correspondiente al MOF UIO-66-SS cuyo postratamiento se realizó con un agitador vórtex. Sin embargo, en el caso de la muestra UIO-66-S se obtiene un valor comparable al registrado para la muestra UIO-66-50A, que corresponde a los cristales de MOF que se utilizaron como material de partida para el análisis y que fueron preparados utilizando sonicación moderada para el postratamiento del material.

Tabla 8 Áreas superficiales obtenidas para las muestras sonicada y sin sonicar del MOF UIO-66 estándar

Muestra	Área superficial (m ² /g)
UIO-66-50A	1.012
UIO-66-S	1.064
UIO-66-SS	1.619

La estabilidad térmica de ambas muestras UIO-66-S y UIO-66-SS fue estudiada mediante un análisis termogravimétrico (TGA) presentando los resultados en la figura 28. En esta figura se puede observar como las dos curvas termogravimétricas, correspondientes a las muestras UIO-66-SS (parte a) y UIO-66-S (parte b), mantienen su estabilidad hasta valores cercanos a los 450°C, observándose un comportamiento similar al descrito para el UIO-66 en el apartado anterior referido a las principales pérdidas de masa reportadas. Sin embargo, entre las muestras analizadas en esta oportunidad se observan diferencias en los porcentajes de pérdida de masa correspondientes a la combustión o eliminación de los ligandos orgánicos de la estructura que ocurre a partir de los 450 °C, siendo de un 55% para las muestra UIO-66-SS y de un 41% para la UIO-66-S, siendo este último valor comparable al observado en la muestra UIO-66-50A (45,5%) que corresponde a los cristales de MOF que se utilizaron como material de partida para el análisis y que fueron preparados utilizando sonicación moderada para el postratamiento del material.

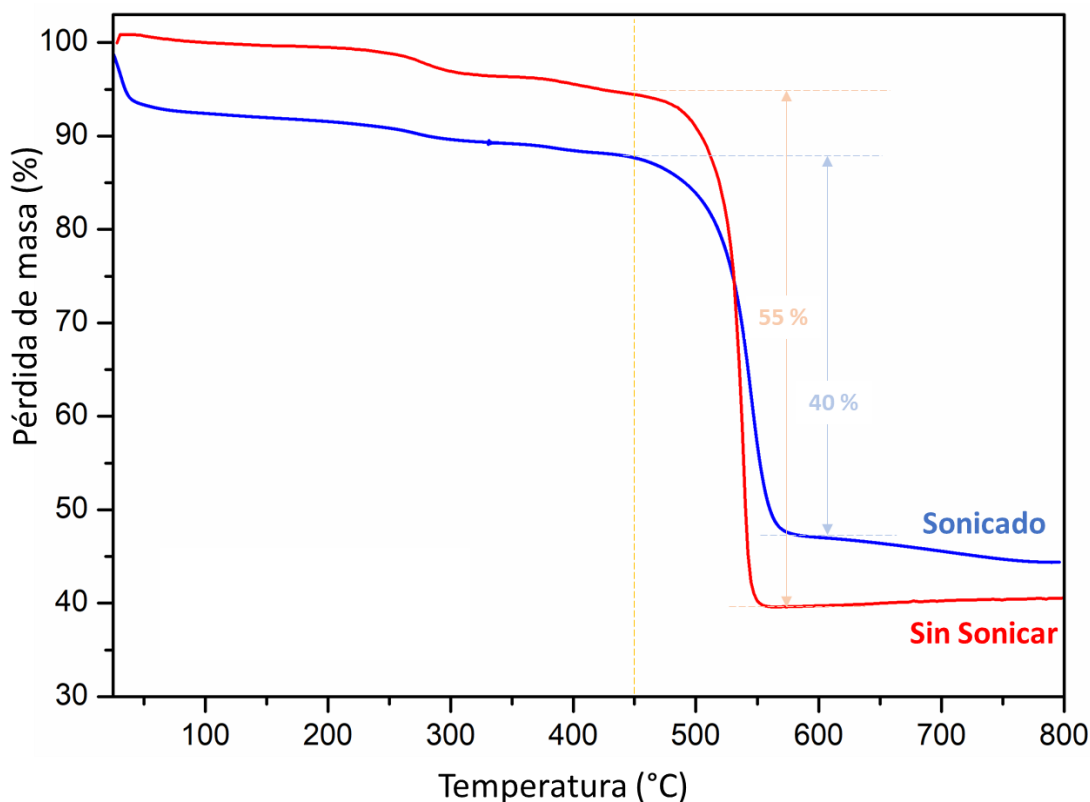


Figura 28 TGA de las muestras a) UIO-66-SS y b) UIO-66-S

La estabilidad estructural de las muestras UIO-66-S y UIO-66-SS fue estudiada mediante difracción de rayos X en polvo (XRD), con el objetivo de analizar el comportamiento de los cristales del MOF al ser sometidos a estas dos condiciones de postratamiento. La figura 29 muestra los difractogramas de las muestras UIO-66-S (curva negra) y UIO-66-SS (curva roja), donde se observa que en ambos casos se mantienen las posiciones de las reflexiones características del MOF, lo que indica que la estabilidad de los cristales de UIO-66 no se ven afectados estructuralmente al aplicar una sonicación prolongada en el postratamiento.

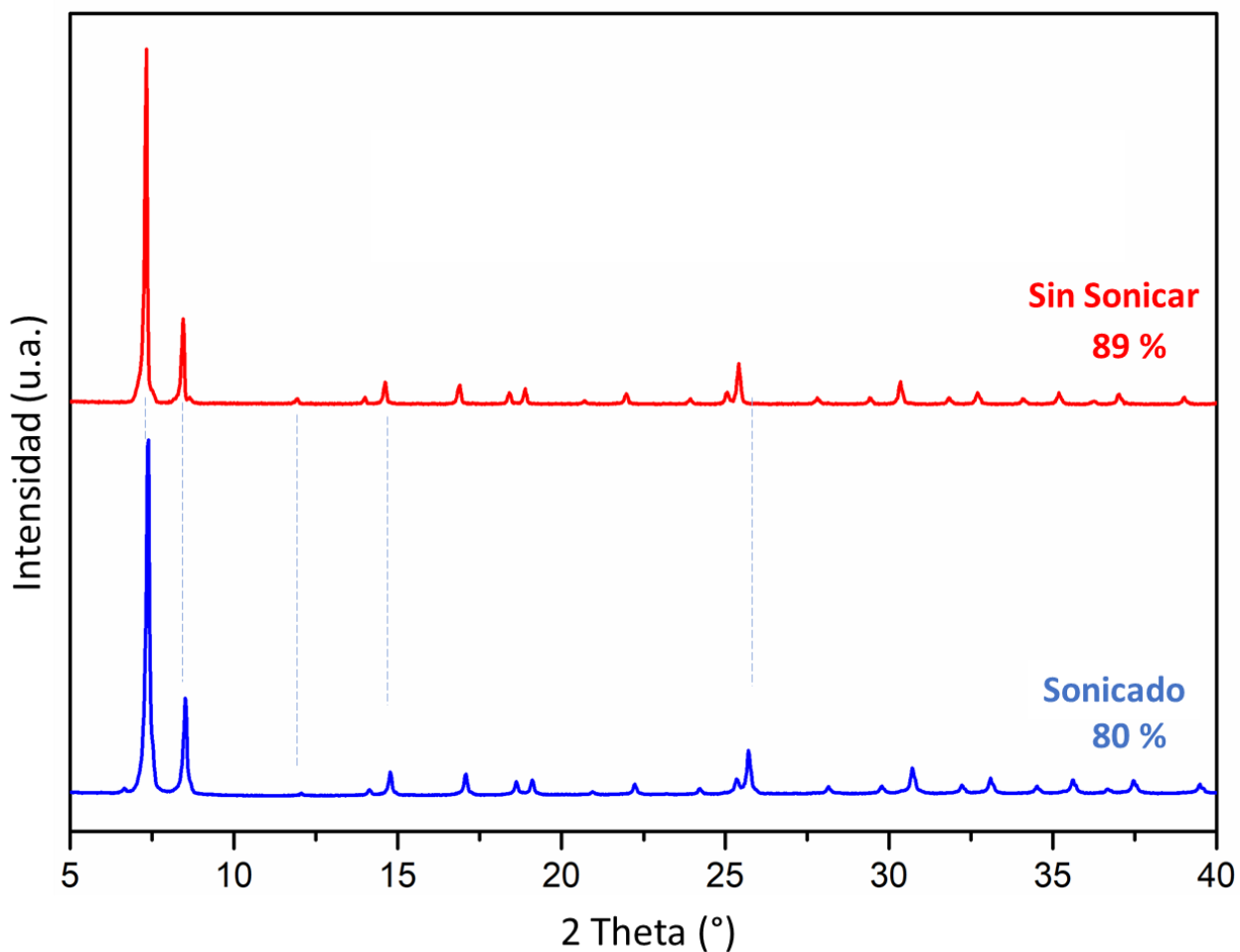


Figura 29 Difractogramas de las muestras UIO-66-S (curva negra) y UIO-66-SS (curva roja)

3.3 Discusión

3.3.1 Síntesis y caracterización del MOF UiO-66

El MOF UiO-66 fue sintetizado inicialmente utilizando una variación de la metodología reportada por Cavka [28]. La caracterización realizada a la muestra demostró la obtención del producto deseado. Según los resultados mostrados mediante espectroscopía FT-IR, la presencia de la totalidad de las bandas características del MOF UiO-66 en el espectro dan cuenta de la satisfactoria obtención de este producto. Además, en el espectro FT-IR se observa una pequeña banda en 3676 cm^{-1} la que en literatura es atribuida a una pequeña fracción aislada de grupos OH que se encuentran en la superficie externa de los microcristales del MOF formando parte de su estructura $\text{Zr}_6\text{O}_4(\text{OH})_4(\text{BDC})_6$ [28] [39]. A parte, el pico situado en 1665 cm^{-1} correspondiente a las vibraciones del grupo $\nu(\text{C}=\text{O})$ presente en el DMF (utilizado como solvente de síntesis) da cuenta de que estas moléculas de solvente aún permanecen atrapadas dentro de las cavidades interiores del material, a pesar del secado a 120°C bajo vacío por un par de horas que se les aplicó a los cristales del MOF. Debido a que estas moléculas de solvente encapsuladas disminuyen el espacio libre de los poros del material, ocupando gran parte del espacio disponible, la presencia de estas moléculas puede llegar a interferir en el proceso de impregnación de los poros con iones metálicos para la posterior formación de nanopartículas. Cabe mencionar que el DMF es una molécula que posee un alto punto de ebullición (153°C), momento dipolar ($\mu = 3,24$ Debye), constante dieléctrica ($\epsilon = 38$) y una baja presión de vapor ($2,7\text{ mmHg}$ a 20°C), por lo que el vacío y temperatura empleados en el secado convencional no son suficientes para su eliminación desde el interior de los poros, debido posiblemente a las fuerzas intermoleculares que presenta las moléculas de DMF con la estructura del MOF. Por tanto, es necesario encontrar otras condiciones para eliminar estas moléculas de los poros del MOF, para poder disponer de un material totalmente desorbido para lograr su impregnación. En el caso del UiO-66, la mayoría de los autores reportan la utilización de alcoholes en los últimos lavados a los cristales obtenidos para intercambiar el DMF, debido a su menor punto de ebullición. Cabe mencionar que el MeOH posee un bajo punto de ebullición (65°C), momento dipolar ($\mu = 1,69$ Debye), constante dieléctrica ($\epsilon = 33$) y una alta presión de vapor (90 mmHg a 20°C), lo que facilita su eliminación al aplicar un tratamiento térmico a la muestra, debido a ser un solvente de menor punto de ebullición respecto al que se quiere eliminar. Por tanto, se realizó una etapa de intercambio con metano, dejando los cristales en contacto con el solvente por un tiempo determinado. En este sentido, el tiempo en el que se logra el intercambio de estas moléculas depende del tamaño de poro del material, que influye en la velocidad con la que se difunden estas moléculas. La etapa de intercambio añadiendo metanol se realiza varias veces, tratando que cada vez haya más metanol y menos DMF. Como es una difusión guiada por un gradiente de concentraciones, pasado cierto tiempo se asume que se alcanza un equilibrio entre las concentraciones de los solventes DMF y MeOH que se encuentran tanto fuera como dentro del MOF. Por tanto, es necesario sacarlo del equilibrio, reemplazando por solvente fresco de metanol para promover nuevamente el gradiente de concentraciones hacia el exterior del MOF. De los

resultados experimentales mostrados para el estudio del intercambio de solvente en el MOF UIO-66, mediante espectroscopía FT-IR, se observa que al cabo de 3 días se logra el intercambio total de moléculas de DMF del interior de los poros del MOF por las de MeOH utilizando 5 ciclos de lavado, permaneciendo estable la red metal-orgánica durante todo el proceso.

Los resultados de la difracción de rayos X de los cristales obtenidos de la síntesis, vaciados utilizando el intercambio de solvente y secados en la estufa a 60 °C, presentan todas las reflexiones correspondientes al difractograma simulado para el MOF UIO-66. Sin embargo, se observa una reflexión correspondiente al plano (220) situado en $12,1^\circ 2\theta$ que presenta una menor intensidad en el patrón de la muestra sintetizada, siendo esta casi imperceptible, siendo está relacionada en la literatura con o especies contenidas dentro de las cavidades del MOF (solventes que se pueden encontrar remanentes en los poros) o con los grupos hidroxilos del clúster $Zr_6O_4(OH)_4(BDC)_6$ [28]. Las diferencias en las intensidades de los picos presentes en ambos difractogramas se encuentran relacionadas con la manipulación que tuvieron las muestra antes de la medición, las orientaciones preferenciales de algunos cristales (lo que hace ver picos más o menos intensos) y con la cantidad de muestra utilizada para el experimento. Por ejemplo, sobre $30^\circ 2\theta$ las reflexiones son de menor tamaño en el patrón simulado respecto al de la muestra sintetizada. Las orientaciones preferenciales presentes logran que ciertas reflexiones (donde se encuentran orientados los cristales) difractan más intensamente en comparación con los cristales que no están orientados en esa dirección. Esto se resuelve homogeneizando suavemente la muestra con un mortero, permitiendo que los cristales se orientan en todas las direcciones.

La cristalinidad de la muestra UIO-66 sintetizada da cuenta de que al hacer modificaciones en la metodología reportada por Cavka se obtiene un producto con un 86.7% correspondiente a una fase cristalina y un 13.3% de fase amorfa, donde la baja cristalinidad en la muestra puede estar relacionada con el grado de aglomeración de los cristales obtenidos, los que además no crecen aislados, sino que intercrecidos como se detalla en literatura y se comprueba mediante microscopía electrónica de barrido (SEM). Por otro lado, de las imágenes de microscopía obtenidas para la muestra, mediante un conteo realizado de los diámetros de las partículas presentes se estima que las partículas sintetizadas poseen una distribución de tamaño de 339 ± 153 nm, valor un poco mayor al reportado en la síntesis original de 200 nm [28]. Además, estas partículas presentan un tamaño diferente al de los cristallitos determinado por difracción de rayos X (correspondiente a 48 nm), lo que da cuenta que estas partículas no son monocristales. Por otro lado, mediante un microanálisis de las energías dispersivas de rayos X (EDX) la composición elemental de la muestra sintetizada se encontró una pequeña cantidad de átomos de cloro, cuya presencia puede ser explicada por deficiencias creadas en la red metal-orgánica, provocada por la formación de defectos en la estructura del MOF. Estos átomos de cloro, provenientes del reactante $ZrCl_4$, pueden estar participando en la formación del clúster desde un comienzo, o bien, tomen parte al final del proceso para compensar las cargas que quedaron en el material debido a sitios vacantes en el clúster

inorgánico, coordinándose los cloruros, logrando completar la esfera de coordinación de los iones zirconio del MOF, manteniéndolo neutro.

La muestra del UIO-66 sintetizada presenta una estabilidad térmica hasta aproximadamente los 450°C, valor similar al reportado en literatura. Además, en el análisis termogravimétrico de la muestra se observan las pérdidas de masa principales, reportadas anteriormente: 1) el vaciado del MOF a partir de la eliminación de las moléculas de solvente encapsuladas dentro de sus cavidades, que por lo general corresponden a trazas de DMF o agua fisisorbida en la superficie o al interior del material, 2) la eliminación de dos moléculas de agua desde la estructura del MOF debido a la deshidroxilación del clúster, las que se forman a partir de la salida de dos de los cuatro grupos μ_3 -OH que abandonan la estructura del clúster junto con los dos protones de los grupos μ_3 -OH restantes, lográndose la estabilidad del centro inorgánico como la especie Zr_6O_6 [28], y 3) la descomposición completa de los ligandos orgánicos que se encuentran formando parte de la estructura del MOF, dejando un remanente de ZrO_2 asumiendo que las condiciones del experimento garantizan la combustión completa de los ligandos orgánicos.

El valor obtenido para el área superficial de esta muestra sintetizada de MOF UIO-66 fue de 880 m^2/g , el cual se encuentra dentro del rango de áreas superficiales reportadas en literatura para este material (las que varían entre 700 [44] y 800 [45] m^2/g). Sin embargo, las modificaciones realizadas en la síntesis provocaron que el material obtenido presentara una porosidad menor respecto a los 1187 m^2/g reportados para el material obtenido en la síntesis original [28]. Esto puede ser atribuido a la aglomeración de la muestra observada por SEM, que dificulta el paso libre del gas a través de las cavidades, pudiendo estar taponadas, en cierto modo afectando el área superficial de la muestra.

Considerando los resultados obtenidos hasta el momento para los cristales de MOF UIO-66 sintetizados, se puede concluir que se obtuvo un producto cristalino de UiO-66 con partículas aglomeradas de tamaños cercanos a los 330 nm con una baja porosidad y cristalinidad, dificultando con esas características la dispersión de iones metálicos en su interior para generar el catalizador con nanopartículas de Ni soportadas en el MOF propuesto, con alta actividad y selectividad y con partículas aisladas y bien definidas. Debido a la baja área superficial y aglomeración de los cristales, se espera que la distribución de estas partículas sobre la superficie del MOF no será tan homogénea, pudiendo llegar a provocar la sinterización de las especies metálicas, aumentando aún más la aglomeración del material. Por tanto, lo que se necesita son cristales aislados con especies metálicas distribuidas homogéneamente en su superficie o interior, aumentando así la disponibilidad de los sitios activos en el catalizador, presentando todas las caras disponibles del cristal, en comparación con el material agregado como muestra el esquema presentado en la figura 30.

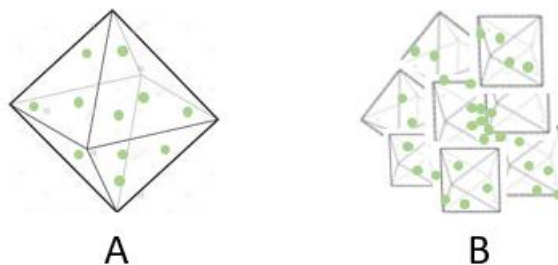


Figura 30 Esquema sobre la influencia en las propiedades del catalizador debido a la disposición de los cristales del MOF UIO-66 como soporte, donde (A) representa lo obtenido con el uso de una partícula aislada de MOF y (B) el uso de cristales de MOF aglomerados.

3.3.2 Estudio de la influencia del agente modulante en la síntesis del MOF UIO-66 y postratamiento

Con el propósito de obtener cristales aislados de MOF UIO-66 con las características necesarias para su aplicación como soporte de nanopartículas metálicas de Ni, se estudió el uso de dos agentes modulantes (ácido benzoico y acético) durante la síntesis del material, utilizando diferentes cantidades para lograr definir las condiciones experimentales que permitan obtener las características deseadas de este material. La síntesis de las nuevas muestras preparadas con el mismo protocolo, pero añadiendo los diferentes tipos y cantidades de agentes modulantes, nos pueden permitir entender cómo las características del modulante afectan la formación de los cristales del MOF. Según se explica en literatura, los agentes modulantes generan una coordinación competitiva con los ligandos para enlazarse a los sitios metálicos del clúster. Por otro lado, la formación o nucleación de las redes metal-orgánicas del MOF UIO-66 asistidas por un agente modulante, conlleva la formación previa de complejos entre los átomos de circonio (Zr^{4+}) y los ácidos monocarboxílicos modulantes ($R-COO^-$) generadas *in situ* durante la reacción enlenteciendo la formación del MOF. De esta forma, la construcción o propagación de la red metal-orgánica se lleva a cabo a partir de un intercambio realizado en los complejos de coordinación formados previamente, donde los ligandos monocarboxílicos modulantes coordinados al clúster de Zr son reemplazados por los ligandos tereftálicos dicarboxílicos, generando de esta forma la unión entre estas especies por ambos extremos de la molécula de ligando dando paso a la formación de las redes del MOF. Un aumento en el número de equivalentes de ácido monocarboxílico en el medio de reacción, puede alterar la posibilidad de que un ligando dicarboxilato se coordine o se reemplace en el clúster, afectando de esta forma la nucleación de las estructuras aumentando y/o disminuyendo la cantidad de núcleos que crecen a cristales más grandes del MOF. Aunque la tasa de crecimiento de los cristales también se ve afectada por el equilibrio de intercambio entre los ácidos mono y dicarboxílicos, la escala de tiempo para el crecimiento es mucho mayor que la tasa asociada a la nucleación.

Para el caso de la familia de muestras sintetizadas utilizando el ácido benzoico como modulante en cantidades de 5 a 50 equivalentes, de los resultados mostrados anteriormente es posible observar de manera general que:

- Mediante los espectros FT-IR de las muestras sintetizadas se observa para todos los casos la presencia de una banda en 1.703 cm^{-1} posiblemente atribuida a las vibraciones $\nu(\text{C}=\text{O})$ del ácido benzoico, la que incrementa su intensidad con el aumento de las cantidades de agente modulante empleados en la síntesis. La presencia del ácido benzoico en la muestra puede deberse a moléculas residuales o trazas que se encuentren encapsuladas dentro de las cavidades de la estructura a pesar de los arduos lavados aplicados al material con abundante solvente y sonicación. No obstante, también puede ser que estas moléculas se encuentren coordinando sitios vacantes del clúster o defectos estructurales. Estos sitios defectuosos pueden ser provocados en lugares donde no ocurrió o se complicó el intercambio del ligando monocarboxílico modulante por el ligando dicarboxílico en el complejo de coordinación inicial, quedando coordinado el modulante a la red metal-orgánica. Por otro lado, con bajas cantidades de agente modulante (5 y 10 eq) no se observan grandes cambios en el espectro respecto a las intensidades y posiciones de las bandas características del MOF. Sin embargo, por sobre los 20 equivalentes de modulante las bandas del UIO-66 asignadas a las vibraciones $\nu(\text{C}=\text{O})$ asimétrico, $\nu(\text{C}=\text{C})$ y $\nu(\text{C}=\text{O})$ simétrico, situadas en 1581, 1507 y 1387 cm^{-1} respectivamente, se ven directamente afectadas con el aumento en la cantidad de agente modulante utilizado en la síntesis, provocando en cada una de estas bandas una disminución en su intensidad y su ensanchamiento, hasta verse poco definidas en el espectro con el uso de 50 eq. de modulante.
- Los patrones de difracción de rayos X en polvo de las muestras sintetizadas con 5 a 40 eq. muestran que contienen las principales reflexiones características para el MOF UIO-66, pero se presentan diferencias en las intensidades y grosor de algunos picos con el aumento de la cantidad de agente modulante empleado. Esto no puede ser fácilmente atribuido a una posible pérdida de cristalinidad en las muestras, ya que también se ve afectada por la cantidad de muestra utilizada para el experimento (a menor muestra usada se obtienen reflexiones con menor intensidad). Al utilizar 50 eq de benzoato, se pierde el patrón de difracción del MOF por lo que no se puede asegurar su correcta formación bajo estas condiciones. Además, con el aumento de las cantidades de benzoato utilizado, los difractogramas de las muestras comienzan a mostrar un hombro a bajos ángulos, el que es atribuido a una pérdida de la cristalinidad de la muestra o a un aumento del material amorfo contenido. Por lo tanto, al aumentar las cantidades de equivalentes utilizados en la síntesis se presenta una baja en la cristalinidad de las muestras obtenidas.
- Los porcentajes de cristalinidad obtenidos para cada una de las muestras sintetizadas con 5 a 40 eq., dan cuenta de que el uso de benzoato como agente modulante no aumenta la cristalinidad de las muestras ni tampoco su tamaño de cristalito, obteniéndose en todos los casos valores similares o comparables a los del MOF UIO-

66 sintetizado sin agente modulante. Como era de esperar, los resultados obtenidos para la muestra sintetizada con 50 eq de benzoato dan cuenta de que bajo estas condiciones no se logró la obtención del MOF UIO-66, generando una muestra con una baja cristalinidad.

- El estudio de la morfología de cada una de las muestras sintetizadas da cuenta de una tendencia al aumentar la cantidad de agente modulante provocando que los cristales obtenidos se vayan definiendo y aislando (usando de 5 a 30 eq), pero que pasado un óptimo estos cristales se comienzan a aglomerar nuevamente, observándose además en las muestras pequeños fragmentos de cristales, los que va aumentando al agregar más modulante y que indican que algo está sucediendo con la estabilidad de la muestra a esas cantidades de modulante (usando 40 y 50 eq). Por otro lado, considerando las dimensiones nanométricas de los poros presentes en el MOF UIO-66, es posible que los fragmentos de cristales observados en las imágenes de microscopía se deban al colapso o ruptura de la red al momento de eliminar las moléculas de ácido benzoico encapsuladas al interior de estos. Como se vio por espectroscopía, algunas de estas moléculas de modulante aún permanecen en la muestra luego de ser lavada arduamente y aplicarle un proceso de secado. Dado el gran tamaño y robustez que estas presentan frente al de los poros, su paso a través de estos se ve dificultado dejándolas encapsuladas en el momento del crecimiento de la red, donde su salida solo es posible destruyendo la estructura. Por otro lado, la baja cristalinidad que presentan estas muestras puede ser atribuida al alto grado de aglomeración de las partículas o cristales del MOF y también a la ruptura de estos cristales debido a la encapsulación del ácido benzoico en el interior de estos, que sale abruptamente al aplicar un tratamiento térmico durante el secado de la muestra.
- Respecto a los tamaños de partículas estimados a partir de la medición de los cristales presentes en las imágenes de microscopía de SEM de cada muestra, se observa un aumento en el tamaño de las partículas al incrementar la cantidad de agente modulante utilizado en la síntesis. Utilizando de 5 a 20 eq de agente modulante, se obtienen partículas de tamaño comparable a las obtenidas para el MOF UIO-66 sin el uso de modulante. Sin embargo, debido al alto grado de aglomeración presentado por la muestra, es posible que estos valores correspondan solo a una aproximación debido al elevado error asociado en la medición de cada partícula. A partir de los 30 eq se obtienen partículas con tamaños cercanos a la micra. Con el uso de 40 y 50 eq de modulante, se obtienen partículas entre las 4 y 5 micras con una alta dispersión de tamaños en la muestra, los que pueden ser provocados por los fragmentos de cristales o depósitos de material amorfo en la muestra.

Por otro lado, para el caso de la familia de muestras sintetizadas utilizando el ácido acético como modulante en cantidades de 5 a 50 equivalentes, de los resultados mostrados anteriormente es posible observar de manera general que:

- Mediante los espectros FT-IR de las muestras sintetizadas se observa para todos los casos que las bandas de absorción presentes en el espectro coinciden totalmente con las reportadas del MOF UIO-66, manteniendo todas ellas su intensidad y no viéndose afectadas por las cantidades de modulantes usadas en la síntesis.
- Los patrones de difracción de rayos X en polvo de las muestras sintetizadas en todos los casos contienen las principales reflexiones características para el MOF UIO-66, formándose en todos los casos una fase homogénea sin la presencia de impurezas aparentes. A diferencia del caso anterior, sólo las intensidades de algunos de los picos presentes en el patrón de difracción se ven afectadas, lo que puede ser atribuido a una variación en la cantidad de muestra utilizada para el experimento o a la presencia de orientaciones preferenciales por parte de los cristales. Se destaca que en todos los difractogramas las reflexiones presentes se mantienen siempre estrechas, independiente de la cantidad de agente modulante utilizada y que, a diferencia de la familia anterior en esta no se observan hombros en los difractogramas a bajos ángulos. Refiriéndose aparentemente una mayor cristalinidad en las muestras sintetizadas con este agente modulante.
- Los porcentajes de cristalinidad obtenidos para cada una de las muestras sintetizadas dan cuenta de que el uso de ácido acético como agente modulante aumenta levemente la cristalinidad de los productos obtenidos. Experimentalmente es posible optimizar los porcentajes de cristalinidad obtenidos en cada muestra, controlando mejor los parámetros de cristalización. Sin embargo, los resultados obtenidos nos permiten sacar una tendencia sobre la influencia de la cantidad de equivalentes respecto a la cristalinidad. Además, esto se condice con las reflexiones más finas observadas en los difractogramas correspondientes a esta familia de muestras.
-
- El estudio de la morfología de cada una de las muestras sintetizadas da cuenta de una tendencia al aumentar la cantidad de agente modulante provocando que los cristales obtenidos se vayan definiendo y aislando, lográndose la morfología deseada para la aplicación del MOF UIO-66 como soporte al emplear 50 eq. de acetato. Sin embargo, a diferencia del caso anterior, en esta familia de muestras no se observa la destrucción de los cristales, pero sí una alta aglomeración y dispersión en los tamaños de las partículas formadas al utilizar una baja cantidad de modulante en la síntesis. Cabe mencionar que la alta cristalinidad vista anteriormente está relacionada con un material que posee partículas más definidas y poco aglomeradas, pudiendo llegar a ser en su mayoría cristales aislados. Esto puede ser debido a como en este caso el acetato no se encuentra formando parte de la muestra (ya se dé la estructura o encapsulado en las cavidades), no afecta la estabilidad de la red. Por otro lado, a diferencia del otro modulante, la molécula de acetato posee un menor tamaño, lo cual facilita su paso a través de los poros del MOF pudiendo ser eliminada con éxito durante los

lavados del material con solvente y/o el tratamiento térmico aplicado a los cristales, sin provocar la ruptura de la red.

- Respecto a los tamaños de partículas estimados a partir de la medición de los cristales presentes en las imágenes de microscopía SEM de cada muestra, se observa un aumento en el tamaño de las partículas al incrementar la cantidad de agente modulante utilizado en la síntesis. Al utilizar en la síntesis una baja cantidad de modulante (hasta los 20 eq.) las partículas de cada muestra presentan tamaños similares o comparables a los obtenidos para el UIO-66 sin modulante, lo que puede ser atribuido a que este leve aumento en la cantidad de agentes modulantes no sea significativo para promover la tasa de crecimiento de los cristales. A partir de los 30 eq, se observa un aumento paulatino en el tamaño de las partículas, hasta alcanzar por ejemplo valores cercanos a 1 micra con una dispersión de tamaños aceptables con el uso de 50 eq en la síntesis.

Respecto a la composición elemental registrada en cada una de las muestras de ambas familias sintetizadas con modulante, se observó la presencia de cloro en una fracción minoritaria. La formación de la red del MOF modulada por ácidos monocarboxílicos considera la formación inicial de un compuesto de coordinación entre los clústeres de Zr y los ligandos modulantes. Posteriormente los ligandos monocarboxílicos son reemplazados por los ligandos dicarboxílicos. Es posible que el reemplazo de estos ligandos no sea completo o se vea dificultado, dejando sitios defectuosos en la red del MOF. Estos sitios pueden encontrarse con una densidad de carga positiva y que necesiten compensarla y se encuentran disponibles en el medio de reacción ligandos Cl⁻ o con otras moléculas de modulantes, como se muestra el esquema contenido en la figura 31, provocando defectos causados por la pérdida de ligandos en la red del MOF.

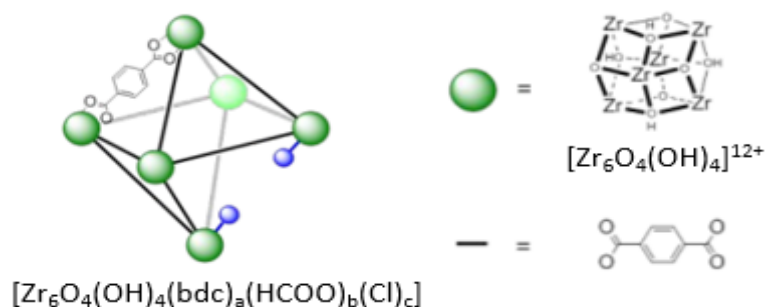


Figura 31 Esquema sobre la formación de defectos en las redes del MOF UIO-66 por la pérdida de ligandos [32]

Respecto a las características de los carboxilatos involucrados en el proceso mostrados en la figura 32, el segundo pKa del ácido tereftálico tiene un valor superior al pKa del ácido benzoico (siendo estos 4,8 y 4,2 respectivamente). Esto se relaciona con la fuerza con la que se unen estas moléculas al sitio de Zr, coordinando con mayor fuerza las moléculas de ácido acético. Es posible que la tasa de intercambio con el ligando

tereftálico sea menor en este caso, debido a la naturaleza de esta unión, lo que puede facilitar a la formación de una red de MOF con defectos donde quedan también moléculas de modulante coordinando en la red y no se de paso al completo reemplazo de estos por los ácidos tereftálicos. Además, la geometría de ambos modulantes difiere completamente. Por un lado, el ácido benzoico posee un mayor tamaño y rigidez dada por el anillo aromático, frente a la corta cadena alifática flexible del ácido acético. Estas diferencias pueden jugar un rol importante a la hora de formar la red cristalina del MOF por los intercambios de los ligandos, dificultando o favoreciendo el reemplazo de estos, y en su paso y salida a través de los poros del material. También hay un notable cambio en el punto de ebullición entre estos dos modulantes, siendo 249°C y 118°C para los ácidos benzoico y acético. Un menor punto de ebullición le permite una fácil eliminación de estas moléculas desde las cavidades del material al aplicarse un tratamiento térmico.

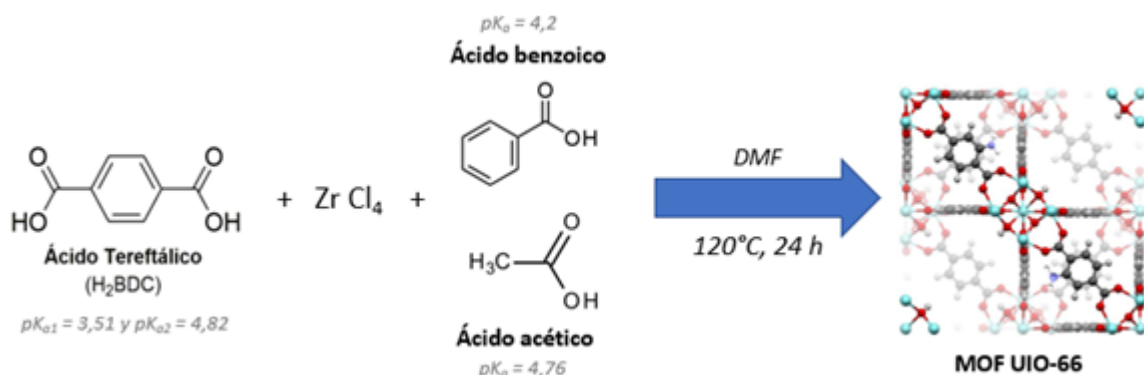


Figura 32 Diagrama de las condiciones de síntesis del MOF UIO-66 utilizando un agente modulante (ácido benzoico o acético).

Además, según los resultados obtenidos de las muestras seleccionadas para el estudio de la estabilidad térmica (UIO-66-30B y UIO-66-50A) a modo de analizar los productos obtenidos posterior a añadir agente modulante, se observa en cada uno de ellos las principales pérdidas de masa del MOF UIO-66: i) la eliminación de las moléculas *guest* desde el interior de los poros del material, ii) la deshidroxilación del clúster de Zr y iii) la combustión completa de los ligandos tereftálicos de la estructura. Considerando que la estructura neutra ideal del MOF UIO-66 (sin defectos) está dada por la fórmula $[\text{Zr}_6\text{O}_4(\text{OH})_4(\text{BDC})_6]$ y que el material se encuentra idealmente sin moléculas de solvente en su interior, la deshidroxilación del clúster corresponde a la pérdida de dos moléculas de H_2O equivalentes al 2,2% de la masa total del material, dejando un 97,8% de $\text{Zr}_6\text{O}_6(\text{BDC})_6$ remanente. De ello, un 53,4 % corresponde a la pérdida de la totalidad de los ligandos tereftálicos y un 44,4% a la formación de 6 moléculas de ZrO_2 . Comparando los comportamientos termogravimétricos de las muestras estudiadas, se infiere que en el caso de la muestra sintetizada sin agente modulante presenta un comportamiento relativamente similar los reportados por algunos autores en literatura (pérdida de masa por ligandos de un 47.7%), deduciendo de esta forma que los defectos en la estructura del MOF son menores y que mayoritariamente son debidos a la presencia de Cl que se encuentra compensando las cargas en la estructura. En contraste, la muestra sintetizada

con 30 eq. de ácido benzoico presenta una pérdida de masa por ligandos de un 52.2%, valor un poco mayor al observado en la muestra sintetizada sin modulante descrita anteriormente. Considerando la caracterización anteriormente discutida sobre la familia de muestras sintetizadas con ácido benzoico, se había desprendido la idea de que posiblemente las moléculas de ácido benzoico que se encuentren formando parte de la estructura del MOF, influyen en la segunda pérdida de masa de esta muestra registrada entre 200 y 350°C, la que no se distingue claramente (afectando a su vez a la tercera), dado a que el punto de ebullición del ácido benzoico es de 249 °C coincidiendo con el fin de la deshidroxilación del clúster. Para la muestra sintetizada con 50 eq. de ácido acético, la primera pérdida de masa evidencia una mayor porosidad en el material respecto a la sintetizada sin agente modulante, ya que aumenta su capacidad de adsorción de moléculas de solvente en el interior de sus cavidades, las que se desorben fácilmente a bajas temperaturas. No obstante, si existieran moléculas de ácido acéticos residuales en la muestra, ya sea enganchadas a los clústeres en la estructura o confinadas dentro de los poros, la eliminación de estas se debería observar en este rango ya que el punto de ebullición del acetato es de 118°C. Sin embargo, el porcentaje de pérdida de masa provocado por la combustión de los ligandos que componen la red del MOF es levemente menor a la esperadas teóricamente y comparable al valor obtenido para la muestra sintetizada sin agente modulante, lo que puede evidenciar también en este caso la formación de defectos en la red por ligandos que no fueron reemplazados en la estructura.

Katz y colaboradores [46] establecieron en su investigación que el número de ligandos presentes en cada fórmula unitaria del MOF podía ser asociado a un porcentaje de pérdida de masa, por ejemplo, con una pérdida de masa de 43,1% se asocia con la presencia de 4 ligandos en la estructura, mientras que a un 49,5 % de pérdida de masa con 5 ligandos y un 54,6% de pérdida con los 6 ligandos, resultando la estructura ideal sin defectos, como muestra la figura 33. Teniendo en consideración lo anterior y los porcentajes de pérdida de masa referidos a la eliminación de los ligandos orgánicos observados en las muestras obtenidas de la síntesis del MOF UIO-66 sin modulante y con 50 eq. de ácido acético, es posible intuir que en ambos casos el material formado posea defectos en la red formados a partir de una deficiencia de ligandos tereftálicos coordinados al clúster, generando una estructura que cuenta con alrededor de 4 ligandos tereftálicos coordinados al clúster, compensando el resto de las cargas con cloruros o acetatos. La presencia de defectos en un material genera un atractivo interés para sus aplicaciones, debido a que estos lo vuelven más reactivo. Sin embargo, para afirmar correctamente la cantidad de ligandos que se encuentran realmente formando parte de la red es necesario utilizar otra técnica de caracterización que nos permita cuantificar estas moléculas, como lo es la espectroscopía de resonancia magnética nuclear de protones (RMN- H^1). Haciendo una digestión ácida de los cristales de MOF, la estructura será destruida quedando las moléculas que la conformaban solvatadas. Mediante la integración de las señales obtenidas para los diferentes protones, se podrá saber cuántos y a qué molécula pertenecen, dejando en claro la cantidad de tereftalatos y acetatos que están participando de la red.

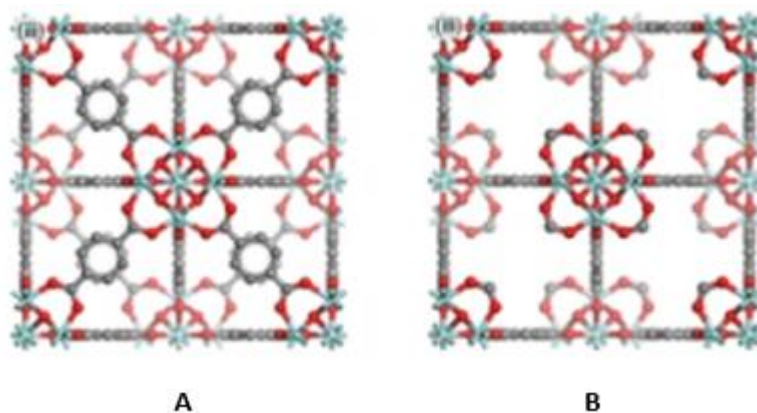


Figura 33 Esquema de las estructuras posibles del MOF UIO-66, siendo (A) la estructura perfecta y (B) la que presenta defectos por pérdidas de ligandos.

De las mediciones del área superficial para las muestras seleccionadas para este estudio (UIO-66-30B y UIO-66-50A), es posible observar que en el caso que al utilizar 30 eq. de ácido benzoico como modulante se obtiene una porosidad comparable al material sintetizado sin agente modulante, mientras que al utilizar 50 eq. de ácido acético en la síntesis se obtiene un material con mayor porosidad respecto al sintetizado sin agente modulante, incrementando su área superficial en 283 m²/g que corresponden a un aumento de un 32%. En el caso de la muestra sintetizada con 30 eq. de ácido benzoico se ha demostrado que se obtiene un material con características relativamente similares a las obtenidas del producto de la síntesis del MOF UIO-66 sin agente modulante, presentando valores similares de áreas superficiales, tamaño de cristalito y porcentaje de cristalinidad, que debido a la ruptura de los cristales del MOF y a la alta aglomeración de cristales de menor tamaño. Sin embargo, el tamaño de partícula observado para la muestra sintetizada con estas cantidades de benzoato es mucho mayor al de las observadas en la muestra del MOF sin modulante, por lo que si es posible obtener cristales de mayor tamaño y definición con benzoato como agente modulante, pero este efecto se ve disminuido debido a la presencia de la gran cantidad de material amorfo que se encuentra en la muestra (correspondiente a fragmentos de cristales) que provocan una disminución en la cristalinidad y porosidad de la muestra. Generando un material que no presenta ventajas destacables frente al sintetizado sin modulante. Además, trabajar con mayores cantidades de agente modulante provocan la obtención de mayor material amorfo en las muestras, que puede ser debido al aumento de fragmentos de cristales o a la formación de otras especies. En la muestra sintetizada con 50 eq. de ácido acético, se ha demostrado que se obtiene un material con mejores características morfológicas, alta cristalinidad y baja aglomeración de sus partículas, las que contribuyen de cierta forma en la alta porosidad mostrada por este material. Además, como se analizó anteriormente la presencia de defectos provocados por la falta de ligandos tereftálicos en la red del MOF genera modificaciones en la estructura, lo que provoca un aumento en la porosidad del material obtenido, pudiendo llegar a ampliar el tamaño de los poros de la red, facilitando de este modo el flujo de las moléculas a través de ellos, lo que es deseado para su aplicación catalítica.

3.3.3 Efecto de la sonicación en los cristales

Los espectros FT-IR de las muestras correspondientes a los cristales del MOF UIO-66 cuyo postratamiento fue realizado bajo las condiciones sonicado y sin sonicar, indican que solamente se observa la presencia de las bandas características del MOF UIO-66, descartando la posible formación de impurezas en la muestra al utilizar estas dos fuentes de energía durante el postratamiento de los cristales (implosiones y agitación). Esto se ve confirmado con las reflexiones observadas en los patrones de difracción en polvo y las curvas termogravimétricas de ambas muestras. Por lo que en base a estos análisis se puede inferir que en general, la estabilidad estructural y naturaleza de los cristales del MOF UIO-66 se mantienen constantes y no se ven afectadas por la fuente de energía utilizada para realizar el postratamiento. A pesar de que para la preparación de la muestra UIO-66-50A (utilizado como material de partida para el análisis) también se utiliza moderadamente el sonicador para asistir la limpieza de los cristales, el porcentaje de cristalinidad obtenido para ella es de un 89,1 % y según las imágenes de microscopía la muestra se compone por partículas o cristales de un tamaño cercano a 1,2 micras. Luego, al sonicar durante un tiempo prolongado estos cristales de MOF, la cristalinidad y tamaño de partículas de la muestra UIO-66-S se ven afectadas con este proceso, disminuyendo en ambos casos y llegando a obtenerse valores de un 80% de cristalinidad y cristales con tamaños de aproximadamente 597 nm. Mientras que realizando un postratamiento al MOF solo con la ayuda de un agitador vórtex, la muestra UIO-66-SS presenta un porcentaje de cristalinidad comparable al observado para los cristales de partida UIO-66-50A (89,4%), pero en esta oportunidad los tamaños de los cristales contenidos en esta muestra son de aproximadamente 828 nm. Respecto a la porosidad de cada una de las muestras estudiadas, utilizando solo el agitador vórtex para el postratamiento de los cristales fue posible obtener un material con una mayor área superficial, llegando a ser un 60% superior a la registrada para la muestra del MOF usada como material de partida (UIO-66-50A). Por otro lado, el área superficial de la muestra UIO-66-S, en cuyo postratamiento se empleó una sonicación prolongada de los cristales, fue comparable al valor obtenido para la muestra de partida UIO-66-50A, donde se aplicó una sonicación durante un menor tiempo a los cristales del MOF. Por lo que la porosidad del material si se ve afectada al utilizar un tipo de postratamiento más agresivo con los cristales, provocando cambios en la morfología de la muestra (referido al tamaño de las partículas que la componen y el acceso a las cavidades internas del MOF) sin afectar su estabilidad estructural ni naturaleza en el proceso.

3.4 Conclusiones

- El uso de agentes modulantes en la síntesis del MOF UIO-66 ayuda a la formación de cristales aislados de mayor tamaño, existiendo un óptimo en la concentración de las especies de modulante. Las características del ácido monocarboxílico, como su acidez y tamaño, influyen en la velocidad de nucleación de los cristales y en la tasa de crecimiento de estos, por lo que es necesario determinar la cantidad por sobre las cuales se encuentran las características que queremos dar al material.
- A partir de los experimentos realizados, con el uso de 30 eq. de ácido benzoico fue posible obtener cristales óptimos de 1.640 ± 639 nm. Al utilizar una mayor cantidad de ácido benzoico los cristales alcanzan valores de 5 y 4 μm volviéndolos demasiado grandes. Por otro lado, empleando 50 eq. de ácido acético se obtienen cristales óptimos de 1.195 ± 182 nm. Con el uso de una cantidad inferior de este agente modulante se obtienen tamaños de partículas desde los 400 a 750 nm levemente aglomeradas. En todos los casos estudiados se encontró la presencia de Cl formando parte de la estructura, que viene a compensar la carga generada por los defectos formados por pérdidas de ligandos en la red. Además, el uso de un agente modulante de gran tamaño como el ácido benzoico, provoca que el material pierda cristalinidad. Esto es debido a que queda atrapado dentro de los *cages* del MOF y al aplicar un tratamiento térmico estas se abren paso destruyendo parte de la red. Es por ello que se establece que el soporte óptimo corresponde al obtenido de la síntesis de 50 eq. de ácido acético.
- De la etapa de intercambio de solvente, es posible afirmar que el MeOH permite sacar la totalidad del DMF alojado al interior de los poros de la red en una media de 3 días, a temperatura ambiente en condiciones estáticas. Por otro lado, la correcta activación del material favorece el aumento de la porosidad observada en este. Experimentalmente se ha establecido que la mejor ruta de activación para el MOF UIO-66 consiste en calentar el material durante 2 horas a 120°C bajo vacío.
- Un intento por optimizar la síntesis de los cristales de UIO-66 se llevó a cabo cambiando la estequiometría del sistema, utilizando 1.38 veces de Zr respecto la de linker. Pese a que se esperaba que un aumento en la cantidad de Zr (IV) favoreciera la nucleación de los cristales, aumentando su rendimiento, área superficial y defectos en la red, experimentalmente se comportó de modo contrario, aumentando la cantidad de impurezas presentes en la muestra lo que altera la caracterización como el BET y TGA.
- La sonicación de los cristales de MOF durante el postratamiento de las muestras provocó la ruptura de estos y formación de partículas más pequeñas manteniendo sus características. Principalmente la gran dispersión de las partículas observada en la muestra corresponde a la presencia de cristales grandes que aún no se fraccionan y pequeños de estos que fueron creados a partir de las implosiones

durante la sonicación. Además, la disminución en el área superficial posiblemente es debida al taponamiento de algunos poros con pequeños trozos de cristales.

- Al realizar el postratamiento sin sonicar y con la ayuda de un agitador vórtex operando a menor revoluciones, se logra mantener la integridad de los cristales en todo momento durante el postratamiento. La alta área superficial observada es debida a que los poros del material se encuentran totalmente desorbidos y perfectamente íntegros. El uso del baño ultrasónico permite la formación de una nueva variante del material UIO-66 sintetizado con 50 eq. de acético, la que posiblemente sea más reactiva dado su menor tamaño.

CAPÍTULO 4

Formación de un compuesto NiO@UIO-66 y sus propiedades

4.1 Introducción

En la catálisis heterogénea, el catalizador se encuentra presente en la reacción en una fase distinta a la de los reactivos. Por lo general, es el caso de un catalizador sólido que reacciona con las moléculas de reactivos que se encuentran en fase gas o en solución, llevándose a cabo la reacción en la superficie del sólido. El área de la interfase sólido-fluido, dada por la superficie del catalizador en contacto con los reactivos, es un aspecto muy importante a estudiar y tratar de maximizar. Muchos autores han trabajado durante las últimas décadas, deseando maximizar esta área para aumentar la velocidad de la reacción. Por tanto, en la interface catalizador-reactante el lugar donde ocurre la reacción es en el sitio activo del catalizador, y está directamente ligado a la fase activa de este, correspondiente a un compuesto o fase cristalográfica que presenta las propiedades catalíticas. Esto significa que, a mayor área activa del material la actividad catalítica se incrementa, debido a que los reactivos tienen un mayor acceso a estos sitios, volviendo más reactivo el material. Una estrategia utilizada para este fin es emplear catalizadores formados por un soporte más una especie activa depositada en su superficie. En ellos, el soporte corresponde a un sólido poroso muchas veces inerte, que permite generar un material con alta área superficial, además de dispersar y estabilizar la fase activa. Mientras que la fase activa corresponde a especies metálicas, comúnmente metales nobles, los que son altamente reactivos y de un elevado costo. Esta configuración de catalizador soportado permite lograr una mayor dispersión de la fase activa y con ello se minimiza su costo (relacionado con la cantidad de metal depositado), aumentando su actividad catalítica (ya que tiene una mayor superficie disponible) y se vuelve más selectivo hacia la obtención de la especie deseada.

En el caso del uso de MOFs para aplicaciones catalíticas, los sitios activos presentes en el UIO-66 son los centros metálicos insaturados o puntos de coordinación en ligandos orgánicos que conforman la red, lo que restringe su reactividad solo hacia cierto tipo de reacciones. Una alternativa para aumentar los sitios activos en estos materiales es introducir nuevos sitios catalíticos en sus cavidades, como por ejemplo especies huéspedes o *guest* correspondientes a complejos metálicos, enzimas y nanopartículas metálicas (MNP), mediante la formación de una interacción no covalente con el soporte. El formar nanopartículas metálicas (MNP) le da al material una plataforma más multifuncional, debido al efecto sinérgico que se produce, tanto de los sitios activos en la matriz del MOF como de los sitios activos adicionados, ampliando en gran medida la aplicación de este tipo de materiales en diferentes reacciones catalíticas. Por otro lado, el pequeño tamaño de las cavidades favorece el crecimiento controlado de las MNP en el interior del MOF y además permite que estas no se aglomeren, quedando altamente dispersas dentro del poro. Además, la estructura porosa cristalina de los MOF ofrece

condiciones inherentes para estabilizar las pequeñas MNP, evitando su agregación y beneficiando así la actividad y la estabilidad de los catalizadores formados [49].

Existen dos enfoques principales para la inmovilización de MNP en una matriz de MOF: "*Ship in the bottle*" y "*bottle-around-ship*". El primero se conoce como la ruta donde dentro de los poros de estas estructuras metal-orgánicas se introducen precursores metálicos, los que luego son reducidos a MNP a través de varios agentes reductores (como por ejemplo el borohidruro de sodio (NaBH_4), etc), demostrando ser una forma eficiente de generar MNP ultrafinas en MOFs. En esta estrategia, la forma de introducir los precursores metálicos dentro de los poros del material varía, siendo un ejemplo la deposición química de vapor (CVD) donde se utilizan compuestos organometálicos en fase gaseosa como precursores metálicos [50], viéndose limitado solo al uso de especies volátiles y algunos precursores organometálicos volátiles que son costosos y sensibles al aire/agua. Otra estrategia es usar el método de impregnación en fase líquida [51], donde el MOF poroso se sumerge en una solución que contiene los precursores metálicos iónicos que se infiltran en los poros de MOF por la fuerza capilar y posteriormente se reducen para producir las MNP depositadas. Un inconveniente general del método de impregnación en fase líquida es la dificultad en el control preciso de la formación de nanopartículas metálicas (MNP) en la superficie externa o dentro de los cristales de MOF. Para abordar este problema, Xu y sus colaboradores desarrollaron el método de impregnación de doble solvente (DSM), donde intervienen tres factores: el material, la solución acuosa del precursor metálico y un solvente orgánico. Basándose en el entorno hidrofílico de los poros del MOF, la estrategia de esta metodología es emplear la solución acuosa con un volumen similar o menor al que tienen los poros del material, mientras que el solvente orgánico que se encuentra en exceso, permite la buena dispersión del sólido y minimiza la deposición externa de las MNP tras la reducción posterior, ya que se favorece la encapsulación completa de los precursores metálicos en poros de MOF, garantizando la formación de MNP mayoritariamente dentro de los cristales de MOF [52]. Por otro lado, el segundo enfoque implica en primera instancia la síntesis de las MNP, con la posterior adición de los reactivos adecuados para realizar el ensamblaje del MOF alrededor de las MNP. Al usar este método, se evita la agregación de las MNP en la superficie externa de MOF, obteniéndose las estructuras conocidas como *Yolk-shell* de las especies MNP@MOF, que presentan un vacío entre el *core* y *shell*, generando un material con propiedades físicas y químicas atractivas [53].

La cantidad de metal utilizado en la impregnación del soporte repercute directamente en la actividad del catalizador sintetizado, la que se ve aumentada al incrementarse los porcentajes en peso depositados del metal (%wt). Sin embargo, existe un óptimo de conversión ligado a la cantidad de metal impregnado, y tiene relación con su dispersión sobre la superficie del soporte. Experimentalmente se ha demostrado que, al sobrepasarse la carga metálica, las MNP dejan de estar altamente dispersas sobre el MOF y se empiezan a aglomerar, pudiendo llegar a sintetizarse, lo que se traduce en una baja en la actividad del catalizador y en una disminución de su área superficial específica [33].

En literatura, el método de impregnación húmeda para MOFs reconoce ser una buena alternativa para obtener el tipo de catalizadores deseados en esta tesis denominados Ni@UIO-66, haciendo posible la obtención de especies metálicas confinadas con una alta dispersión sobre la red metal-orgánica. En este contexto, Wenlong Zhen y colaboradores en 2015, utilizaron la impregnación húmeda para obtener catalizadores altamente activos con diferentes cargas de Ni (siendo 5, 7.5, 10 y 12.5 %wt las cantidades de metal impregnadas) empleando el MOF-5 como soporte (Ni@MOF-5) [33]. Luego, el mismo autor en 2017 desarrolló la síntesis de los sistemas catalíticos Ni@MIL-101 utilizando los métodos de impregnación húmeda múltiple (IM) y de doble solvente (DSM), trabajando con cargas de Ni soportado igual a 5, 10, 20, 25 y 30 %wt [34]. Por otro lado, el uso del MOF UIO-66 como soporte en este tipo de catalizadores también se ha reportado con éxito. Pourkhosravi et al., documentaron la síntesis del sistema Pd@UIO-66, donde MNP de Pd (de alrededor 3 a 15 nm) fueron depositadas sobre el MOF UIO-66 por un método de impregnación a temperatura ambiente [54]. Mientras que Y. Pan y colaboradores lograron depositar óxido de cobre sobre la red del MOF mediante el método de impregnación incipiente (Cu-UIO-66), logrando obtener un catalizador activo para la oxidación de 4-clorofenol en aguas residuales [55]. También, se ha reportado el uso del MOF UIO-66 como *template* o plantilla para la obtención de catalizadores Ni/ZrO₂, resultantes de la calcinación del MOF impregnado con Ni mediante impregnación húmeda con alcohol [35]. Si bien, la mayoría de los sistemas descritos anteriormente no son activos para la metanación de CO₂, pretenden dar un contexto sobre la impregnación de partículas de Ni en redes metal-orgánicas y ejemplificar sobre el uso de la matriz de UIO-66 como soporte.

Con el objetivo de formar los catalizadores activos para la metanación de CO₂ deseados en esta tesis, denominados Ni@UIO-66, en el presente trabajo se ha decidido implementar el método de impregnación húmeda para llevar a cabo la obtención de estos sistemas catalíticos. Como se ha mencionado anteriormente, en la impregnación húmeda de un material intervienen tres etapas, las que para este trabajo se describen como: 1) la impregnación con iones de Ni²⁺, 2) la calcinación del material impregnado, resultante en la formación del compuesto con especies de óxido de Ni en su interior NiO@UIO-66, y finalmente 3) la activación de estas especies metálicas mediante la reducción del óxido de Ni a Ni metálico (figura 34). En la parte izquierda de la figura 34, el recuadro azul comprende dos representaciones octaédricas que simulan un cristal de MOF UIO-66 y que dan cuenta de la impregnación del MOF con los iones de Ni²⁺ y sus respectivos contraiones a partir de la solución acuosa del precursor (primer octaedro), evidenciando que luego de ponerse en contacto con el material durante un tiempo determinado esta solución difunde dentro de los poros del MOF (segundo octaedro). La parte central de la figura 34 que comprende el recuadro verde muestra la formación del compuesto NiO@UIO-66 a partir de la calcinación en aire del producto impregnado, esperando formar MNP de NiO con un tamaño controlado y con alta distribución en el interior de los poros del MOF. Finalmente, el recuadro negro en el extremo derecho de la figura 34 muestra el resultado final correspondiente al catalizador Ni@UIO-66, con especies metálicas de Ni⁰ formadas a partir de la reducción del óxido del paso anterior.

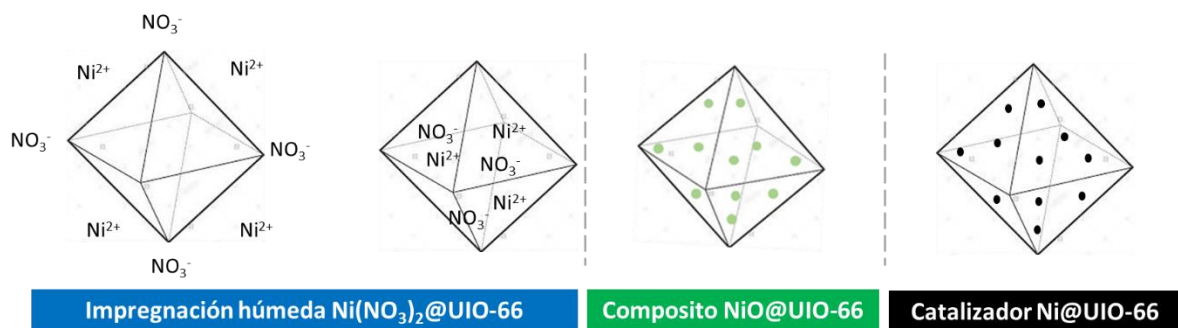


Figura 34 Esquema de las etapas sintéticas involucradas en la impregnación húmeda del MOF UIO-66.

Dado a que las NPM de las especies de Ni^0 presentes en catalizador activo son propensas a oxidarse nuevamente en NiO al estar en contacto con el aire, la caracterización del catalizador Ni@UIO-66 resulta dificultosa. Frente a ello, una estrategia aplicable es caracterizar el material intermediario previamente formado, correspondiente al composito NiO@UIO-66 , que es estable frente a las condiciones ambientales. Finalmente, la reducción de los óxidos metálicos a Ni@UIO-66 se realiza *in situ* en el material usando un flujo de H_2 como agente reductor, y por protocolo se aplica como paso previo antes de realizar las pruebas catalíticas.

En este capítulo se evalúa la formación de los compositos $x\text{NiO@UIO-66}$ (donde x es el %wt de Ni teórico utilizado), mediante la impregnación húmeda de los soportes previamente sintetizados, evaluando cómo influyen tanto en las características morfológicas de los soportes como la carga de metal utilizado en las propiedades de los compositos formados, centrandó el análisis principalmente en el área superficial y en la capacidad de absorción de CO_2 de los sistemas formados. No obstante, antes de comenzar a impregnar el material es necesario evaluar preliminarmente lo que ocurre en el interior de los poros con las moléculas de solventes que pueden haber quedado fisorbidas, con el objetivo de vaciar estas cavidades de forma previa a su óptima ocupación con los iones metálicos. Para ello, se emplea la espectroscopía de absorción en el infrarrojo (FT-IR) para analizar la presencia y disminución de estas moléculas de solvente del interior de los poros del MOF en esta etapa preliminar, lo que se verá reflejado en un cambio en el área superficial del material (BET). Luego, se dará inicio al estudio de la impregnación de las muestras de MOFs con cargas de Ni de 10 %wt a 20%wt, monitoreando esta etapa con la espectroscopía de absorción en el infrarrojo (FT-IR). Posteriormente, se evaluará la formación de los compositos $x\text{NiO@UIO-66-S}$ y $x\text{NiO@UIO-66-SS}$, caracterizando estos sistemas mediante espectroscopía de absorción en el infrarrojo (FT-IR), microscopía electrónica de barrido (SEM), análisis termogravimétrico (TGA), difracción de rayos X en polvo (DRX) y microscopía electrónica de transmisión (TEM). Finalmente, se evaluarán las propiedades de los compositos sintetizados, viendo cómo repercuten las características de cada uno en la porosidad y capacidad de adsorción de CO_2 , utilizando para ellos las técnicas de caracterización de determinación de área superficial (BET) y desorción a temperatura programada de CO_2 (TPD- CO_2).

Durante el desarrollo del trabajo experimental de la tesis, en el año 2018, Zhi-Wei Zhao y colaboradores reportaron la síntesis de los sistemas Ni@UIO-66 activos para la hidrogenación de CO₂ a metano mediante impregnación húmeda [47], reportando una mayor actividad para el sistema cargado con 20 wt% de Ni. Sin embargo, el trabajo realizado en esta tesis promete ser un aporte al entendimiento de las influencias de las características del material MOF UIO-66 usado como soporte; tanto por los defectos en la red del UIO-66, como la disposición y los tamaños de los cristales (MOF UIO-66 sonificado y sin sonificar) en la formación de catalizadores de Ni, aumentando posiblemente su actividad en la metanación.

4.2 Resultados

4.2.1 Vaciado de los poros del MOF UIO-66

Debido a las interacciones puente de hidrógeno dadas entre las moléculas de MeOH y los grupos *oxo* e *hidroxo* del clúster [Zr₆O₄(OH)₄(BCD)₆] del MOF UIO-66, estas moléculas de solvente permanecen encapsuladas dentro de los poros del material luego del proceso de intercambio de solvente estudiado en el apartado anterior, como muestra el esquema de la figura 35. En esta figura, la parte izquierda del esquema detalla el interior de los poros del MOF UIO-66 antes de aplicar su vaciado, evidenciando la existencia de algunas de las posibles interacciones dadas entre el Metanol y los clústeres de la red; mientras que la parte derecha muestra el estado de los poros después del proceso de vaciado, donde la aplicación de temperatura y vacío permiten la eliminación de estas moléculas. Para realizar el vaciado de los poros del MOF, los materiales sintetizados e intercambiados con metanol (UIO-66-S y UIO-66-SS) descritos en el capítulo anterior, se colocan en un balón de 20 ml conectado a un vacío de 0,01 mmHg que se calienta a 120°C durante 2 horas, desorbiendo de esta forma todas las moléculas de solvente que se encuentran alojadas en el interior de las cavidades e interaccionando con el clúster. En el presente estudio solo se mostrará el vaciado de los poros de la muestra UIO-66-S, asumiendo que las condiciones y fenómenos observados también son representativos para el sistema UIO-66-SS. El estudio sobre el vaciado de los poros del MOF se monitorea principalmente por espectroscopía de absorción en el infrarrojo (FT-IR), siguiendo las bandas de los grupos O-H presentes en la muestra provenientes principalmente del alcohol y H₂O. Para confirmar que los poros del MOF se están vaciando, se estudiarán los cambios producidos en el área superficial del material para los casos antes y después del vaciado.

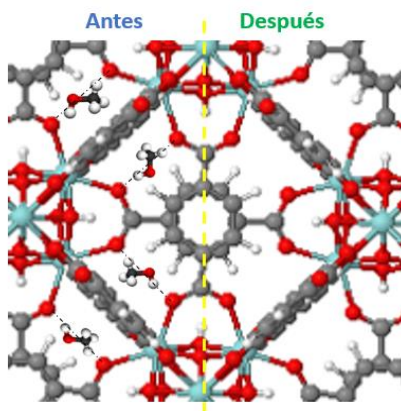


Figura 35 Esquema de los poros al interior del MOF UIO-66, mostrando el estado de estos “antes” (parte izquierda) y “después” (parte derecha) del vaciado.

La figura 36 presenta la comparación de los espectros FT-IR de la muestra UIO-66-S en las etapas de: intercambio de solvente (curva negra), secado (curva roja) y vaciado de los poros (curva azul). Cabe destacar que estas condiciones fueron seleccionadas para el análisis, ya que permiten verificar sistemáticamente el comportamiento que sufre la muestra en cada proceso.

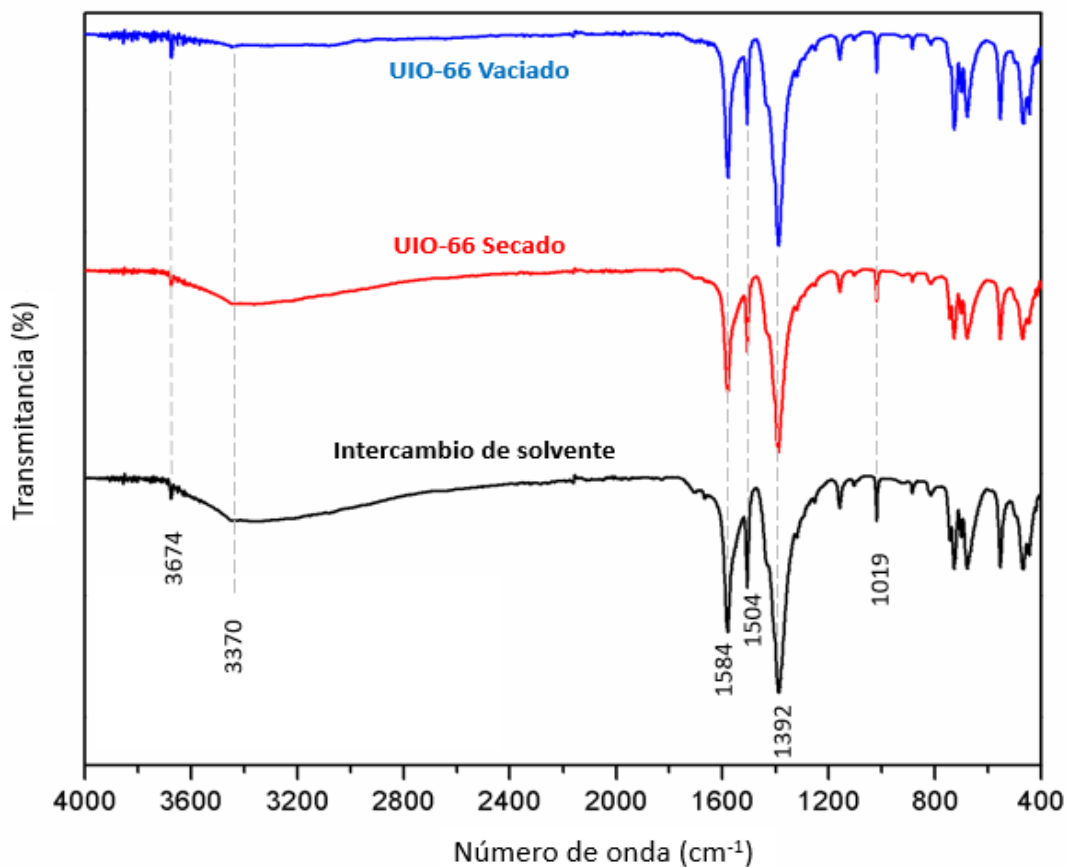


Figura 36 Espectros de FT-IR de las muestras activadas a temperatura y vacío

De la figura 36 se observa la presencia de las bandas características del MOF UIO-66, las que fueron asignadas en detalle en el apartado anterior y se mantienen constantes durante el proceso, destacando las señales principales presentes en 3674, 1504 1584 y 1392 cm^{-1} asignadas respectivamente a los grupos O-H del clúster, los enlaces C=C de los anillos aromáticos y los O-C-O de los carboxilatos ambos correspondientes a los ligandos tereftálicos de la red el MOF. Sin embargo, comprando las tres curvas mostradas se observa una notoria disminución (desde el espectro inferior al superior) en la banda situada a 3370 cm^{-1} que está relacionada con la presencia de enlaces O-H que provienen del alcohol remanente que se encuentra participado mediante interacciones débiles con la red. Un poco menos notoria es la disminución de la intensidad de la banda a 1019 cm^{-1} asociada con las vibraciones C-O, la que se ve afectada a medida que se van eliminando estas moléculas.

Para comprobar que los poros del material se encuentran vaciados y que se están eliminando realmente las moléculas desde el interior de las cavidades y no solo desde la superficie externa del MOF, se analizaron las áreas superficiales y los volúmenes de poro del material antes y después del proceso de vaciado, como muestra la tabla 8. Utilizando para la comparación en primer lugar una muestra que contiene con un poco de DMF y MeOH remanente en su interior, la que corresponde al caso de estudio con los poros ocupados. En una segunda instancia se registrará los valores obtenidos luego de someter la misma muestra nuevamente al proceso de intercambio de solvente, secado y vaciado de los poros en las condiciones de estudio (120°C y vacío durante 2 horas), correspondiendo a la condición de estudio del material con los poros vaciados. área superficial y el volumen de poro de la muestra UIO-66-S en los escenarios descritos anteriormente: con poros ocupados y con poros vaciados. En ella se observa que el área superficial del material aumenta en un 23% al realizar la desorción completa de las moléculas *guest* del interior del poro del MOF, repercutiendo en que el volumen de los poros se incremente en 1.5 veces.

Tabla 9 Influencia del vaciado de los poros del MOF UIO-66-S en su porosidad.

Muestra	Área superficial (m^2/g)	Volumen de poro (ml/g)
UIO con poros ocupados	861	0,016
UIO con poros vaciados	1.064	0,025

4.2.2 Formación de las especies $x\text{Ni}(\text{NO}_3)_2@\text{UIO-66}$ mediante Impregnación húmeda del MOF UIO-66

Como se señaló anteriormente, la impregnación húmeda comprende a la saturación del soporte con un solvente (que generalmente es agua), donde el soluto es transferido dentro del soporte por medio de difusión, comprendiendo las siguientes etapas: impregnación de la disolución de la sal metálica, secado, calcinación y reducción. Según

literatura reportada en el área, existe la posibilidad de que las especies de Ni que se encuentren coordinando en los sitios del clúster que presentan defectos estructurales en la red [ref] y/o fijas las especies de Ni²⁺ dentro de las cavidades del MOF mediante interacciones de menor energía con el soporte, controlando el crecimiento confinado y evitando la sinterización de las partículas que se forman posteriormente (NiO) [ref]. apuntará El objetivo de la impregnación húmeda de los MOFs UIO-66-S y UIO-66-SS es encapsular cantidades de Ni²⁺ equivalentes al 10, 15 y 20% en peso (%Wt) y caracterizar.

La impregnación húmeda utilizada en este trabajo para el MOF UIO-66, se basó en trabajos previos de autores que reportaron la síntesis de NPs de Ni altamente dispersas dentro y fuera de las cavidades de otras redes metal-orgánicas, como el MOF-5[33] y MIL-101[59], y de NPs de metales nobles como Pd[54] soportadas sobre el MOF UIO-66. Como muestra el esquema contenido en la figura 37 la metodología utilizada para la impregnación húmeda consta de suspender los MOFs UIO-1 y UIO-2 sintetizados y vaciados previamente en 30 ml de una solución acuosa del precursor metálico Ni(NO₃)₂·6H₂O, dejándolos agitar suavemente durante 18 horas a temperatura ambiente, dándole el tiempo necesario para que ocurra la difusión de los iones hacia el interior de los poros del MOF. Los iones que intervienen en el proceso provienen de la disolución de la sal precursora en agua, resultando:



Concluido el tiempo mencionado, el solvente se evapora mediante un evaporador rotatorio operando a 25 torr a temperatura ambiente. El sólido obtenido se seca en la estufa a 60°C por 12 horas, para finalmente ser calcinada a 250°C por 5 horas con una rampa de calentamiento de 1°C/min.

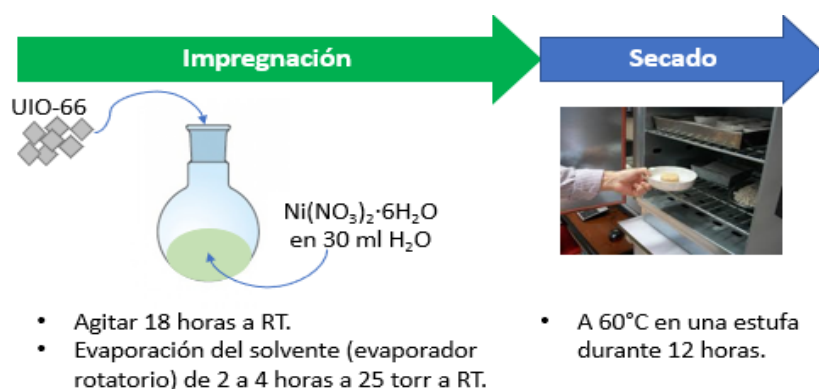


Figura 37 Esquema de la metodología empleada para realizar la impregnación húmeda de los MOFs sintetizados

Por el método anteriormente discutido se logran preparar las 5 muestras que se utilizarán en el estudio catalítico que aborda esta tesis:

- 10Ni@UIO-66-S y 20Ni@UIO-66-S (con cargas de 10%wt y 20%wt de Ni, utilizando el soporte UIO-66-S correspondiente a los cristales sonicados).
- 10Ni@UIO-66-SS, 15Ni@UIO-66-SS y 20Ni@UIO-66-SS (con cargas de 10%wt, 15%wt y 20%wt de Ni, utilizando el soporte UIO-66-SS correspondiente a los cristales sin sonicar).

Las operaciones realizadas para cada una de las cargas se detallan en el anexo 2 de esta tesis. Como este apartado en específico trata solo de la impregnación de las especies iónicas en el MOF, se tomarán como ejemplo para el análisis solo los catalizadores sintetizados con 10% de Ni, es decir las especies $10\text{Ni}(\text{NO}_3)_2@ \text{UIO-66-S}$ y $10\text{Ni}(\text{NO}_3)_2@ \text{UIO-66-SS}$. Una de las formas de monitorear lo ocurrido durante la impregnación húmeda, es analizar las bandas de absorción de las especies presentes mediante espectroscopía FT-IR. La figura 38 muestra los espectros FT-IR correspondientes a los soportes UIO-66 previamente vaciados y a los productos obtenidos luego de la impregnación húmeda de estos. Cabe destacar que el espectro de la muestra impregnada corresponde al producto obtenido luego de su secado a 60°C durante 12 h en la estufa (como se detalló en la metodología).

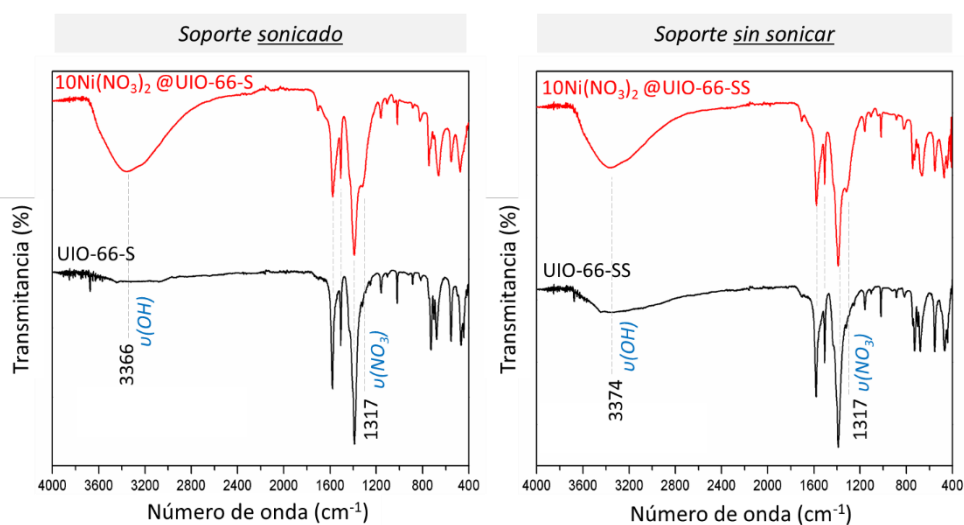


Figura 38 Espectros FT-IR de la impregnación húmeda de los soportes UIO-66-S y UIO-66-SS. En ella, la curva negra corresponde al soporte UIO-66 y la roja al producto obtenido luego de la impregnación húmeda con 10%wt de Ni.

En la figura 38 se observa en ambos casos que el soporte impregnado mantiene las bandas características del MOF UIO-66, es decir que las especies de Ni presentes no modifican la red del material ni se crean subproductos a raíz de este proceso. Al finalizar la impregnación se evidencia un aumento en la presencia de los grupos O-H ubicados en 3.366 cm^{-1} (para el soporte UIO-66-S) y 3.374 cm^{-1} (para el soporte UIO-66-SS) provenientes del agua utilizada en el proceso, indicando que esta se encuentra encapsulada al interior de las cavidades. Además, luego de la impregnación se observa la presencia de una nueva banda en 1.317 cm^{-1} (para ambos soportes) correspondiente a las vibraciones presentes en el grupo (NO_3^-) , lo que indica que un remanente de estas moléculas se encuentra encapsulado en el interior de los poros ayudando a compensar la carga de los iones Ni^{2+} que también se encuentran encapsulados e interactuando con el soporte.

4.2.3 Formación de los composites xNiO@UIO-66

La formación de composites de NiO@UIO-66 es un paso previo para la obtención de los catalizadores Ni@UIO-66 deseados en esta tesis, ya que permitirá realizar las caracterizaciones necesarias y evaluar las propiedades que presentan cada uno de los sistemas sintetizados, asegurando su estabilidad durante todo el análisis. La metodología utilizada para formar el composite, posterior a la impregnación del material con la carga de Ni deseada, las muestras son sometidas a una calcinación en aire en una mufla a 250 °C durante 5 horas, usando una rampa de calentamiento de 1 °C/min. Para monitorear la formación de especies de NiO en el material después de la calcinación, se utilizó la espectroscopia FT-IR. La figura 39 contiene la comparación de los espectros entre la muestra impregnada 10Ni(NO₃)₂@UIO-66-S (curva negra) y el composite sintetizado por calcinación 10NiO@UIO-66-S (curva roja).

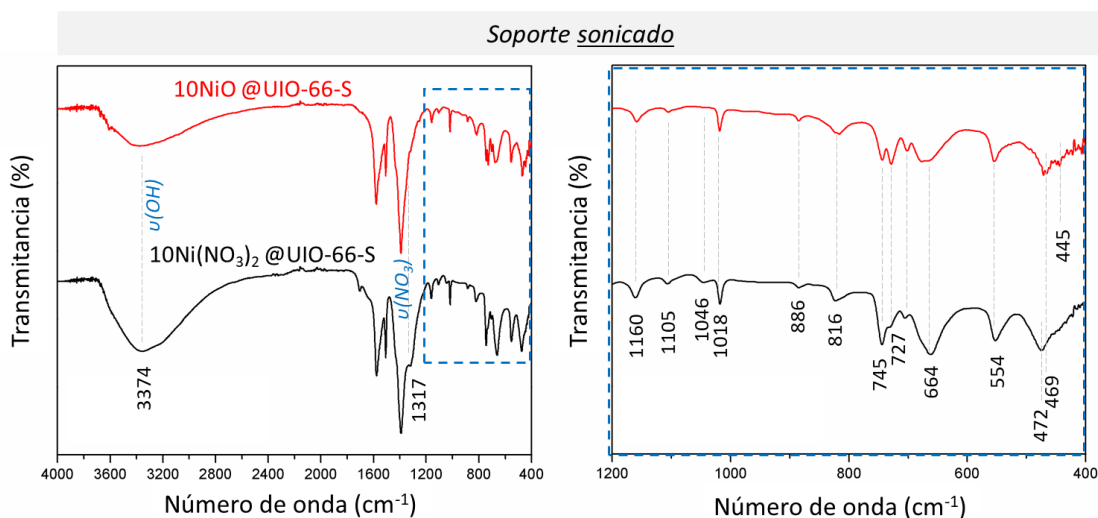


Figura 39 Comparación de los espectros FT-IR entre la muestra impregnada 10Ni(NO₃)₂@UIO-66-S (negra) y el composite 10NiO@UIO-66-S (roja). Detallando un zoom en la parte derecha, entre el rango de 1200 a 400 cm⁻¹.

En la figura 39, la curva correspondiente a la muestra luego de la calcinación se observa que la banda presente en 3.374 cm⁻¹, asignada a los grupos (OH) provenientes de agua, disminuye su intensidad, lo que da cuenta que con la temperatura aplicada se va eliminando parte del agua condensada dentro de los poros del MOF. Sin embargo, la cantidad remanente de esta agua será eliminada posteriormente en el proceso de activación de las partículas de Ni previo a la actividad catalítica del MOF. Por otro lado, la banda presente en 1.317 cm⁻¹, asignada a los grupos (NO₃) que contiene el material impregnado, se elimina completamente luego de la calcinación. Esto evidencia la especie iónica Ni²⁺ pasa a formar el óxido metálico. Además, luego de la calcinación se observa la aparición de una banda presente en 445 cm⁻¹, la que se asocia a la presencia de las partículas NiO.

La figura 40 contiene la comparación de los espectros FT-IR entre la muestra impregnada $10\text{Ni}(\text{NO}_3)_2@\text{UIO-66-SS}$ (curva negra) y el compuesto sintetizado por calcinación $10\text{NiO}@\text{UIO-66-SS}$ (curva roja). Al igual que en el caso anterior, la banda presente en 3.374 cm^{-1} disminuye notablemente después de la calcinación de la muestra, evidenciando la eliminación de las moléculas de agua que se encontraban cristalizadas en el interior del MOF. La eliminación de la banda presente en 1.317 cm^{-1} después de la calcinación, asignada a los grupos (NO_3) que contiene el material impregnado, evidencia el paso de las especies iónicas Ni^{2+} a óxidos metálicos. Lo que a su vez, no se observan grandes cambios en la zona de 450 cm^{-1} , indicando que es posible que las especies de óxidos de metal formadas sean de pequeño tamaño y que la señal sea solapada por las bandas de absorción (Zr-O) del MOF que aparecen en esa zona.

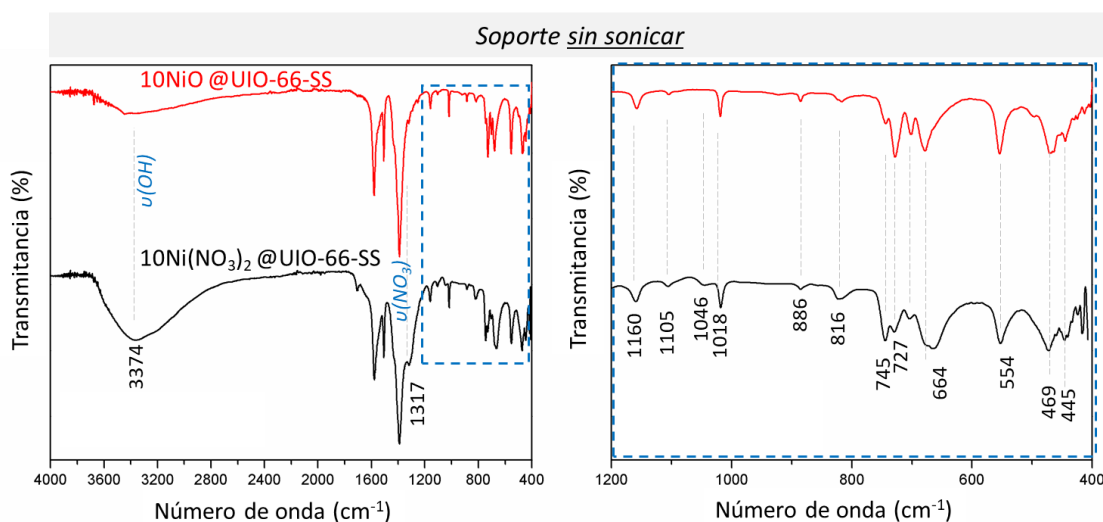


Figura 40 Comparación de los espectros FT-IR entre la muestra impregnada $10\text{Ni}(\text{NO}_3)_2@\text{UIO-66-SS}$ (negra) y el compuesto $10\text{NiO}@\text{UIO-66-SS}$ (roja). Detallando en la parte derecha un zoom realizado en el rango $1200\text{ a }400\text{ cm}^{-1}$.

Respecto al análisis realizado a las familias de compositos sintetizados con el mismo soporte y cambiando solo la carga del metal impregnado. La figura 41 contiene la comparación de los espectros FT-IR entre los compositos sintetizados $10\text{Ni}(\text{NO}_3)_2@\text{UIO-66-S}$ (curva negra) y $20\text{NiO}@\text{UIO-66-S}$ (curva roja). Al igual que en los casos analizados anteriormente, se evidencia la presencia de agua remanente en el interior de los poros del material luego de la calcinación dados por la banda en 3.374 cm^{-1} . Lo mismo ocurre con la banda remanente en 1.317 cm^{-1} , correspondiente a los grupos (NO_3) , que se observa en el composito $20\text{NiO}@\text{UIO-66-S}$.

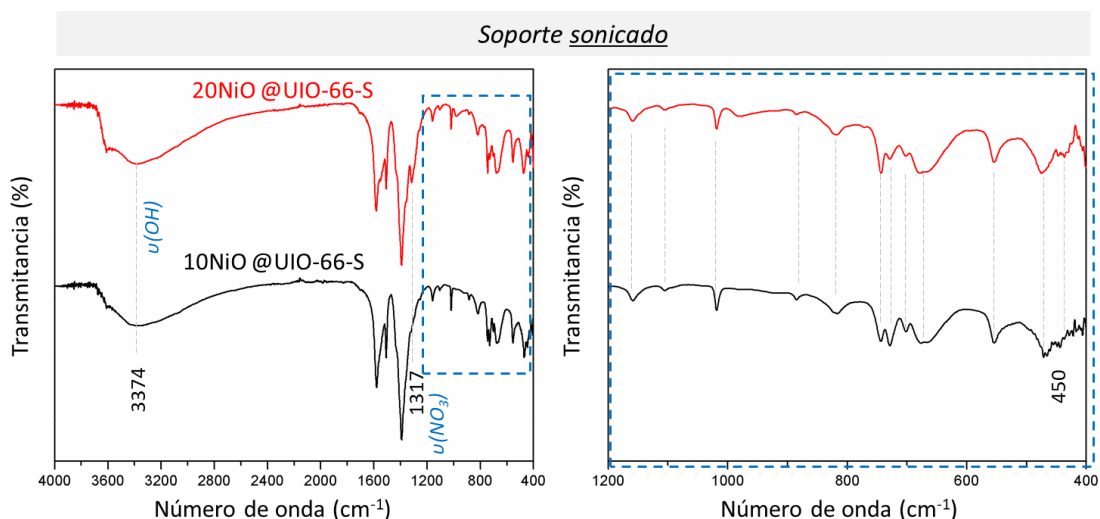


Figura 41 Comparación de los espectros FT-IR entre los composites sintetizados 10NiO@UIO-66-S (negra) y 20NiO@UIO-66-S (roja). Detallando en la parte derecha un zoom realizado en el rango 1200 a 400 cm^{-1} .

La figura 42 contiene la comparación de los espectros FT-IR entre los composites sintetizados 10Ni(NO₃)₂@UIO-66-SS (curva negra), 15Ni(NO₃)₂@UIO-66-SS (curva roja) y 20NiO@UIO-66-SS (curva azul). En estos espectros, las bandas de grupos (OH) remanentes es mucho menor que los casos anteriores sintetizados con el MOF UIO-66-S. Sin embargo, la zona correspondiente a las interacciones metálicas (de 500 a 400 cm^{-1}) se mantienen constantes en los tres espectros. Además, la eliminación de las señales de los grupos (NO₃) en los espectros da cuenta de que la probable formación de los óxidos metálicos a partir de las especies iónicas.

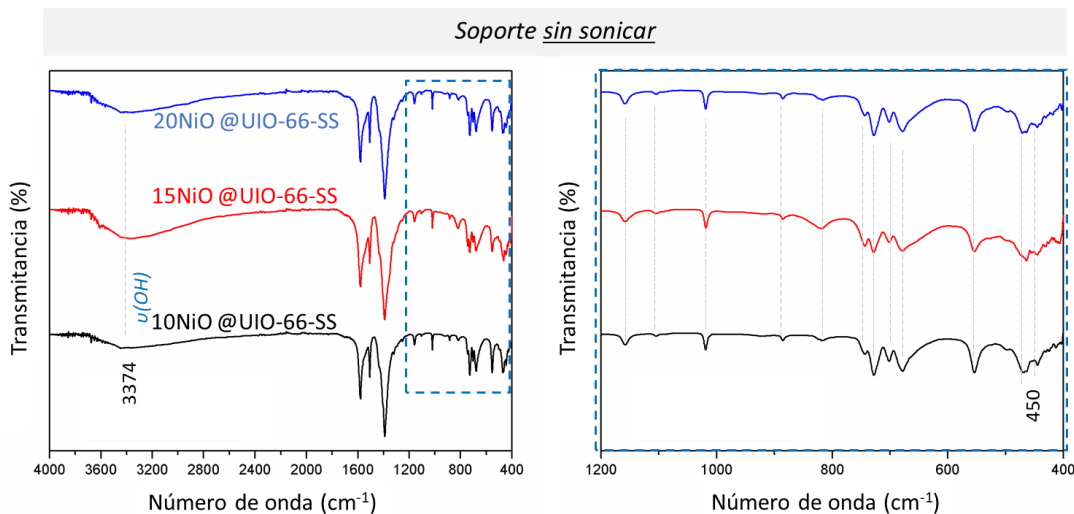


Figura 42 Comparación de los espectros FT-IR entre los composites sintetizados 10Ni(NO₃)₂@UIO-66-SS (curva negra), 15Ni(NO₃)₂@UIO-66-SS (curva roja) y 20NiO@UIO-66-SS (curva azul). Detallando en la parte derecha un zoom realizado en el rango 1200 a 400 cm^{-1} .

La morfología de cada una de las muestras fue analizada mediante microscopía electrónica de barrido (SEM). Para simplificar el análisis de los resultados obtenidos, los cuales serán presentados y discutidos respecto a cada una de las familias de los compositos sintetizadas, variando solamente las diferentes cargas metálicas impregnadas en el tipo de MOF utilizado.

La figura 43 muestra las imágenes de microscopía de la familia de compositos sintetizados utilizando el soporte UIO-66-S: siendo las muestras analizadas 10NiO@UIO-66-S y 20NiO@UIO-66-S, donde se aprecia que en todas imágenes los cristales de MOF mantienen su estructura octaédrica luego de todo el proceso de impregnación y calcinación. En la parte superior de la figura 44, se encuentran las imágenes correspondientes al composito 10NiO@UIO-66-S, detallando que sobre la superficie del material se observan como están depositadas las pequeñas partículas de NiO, las que se encuentran levemente dispersas y bien distribuidas sobre esta. Por otro lado, se aprecia que la superficie de algunos cristales se encuentra aparentemente lisa, sugiriendo que las partículas presentes sean de un tamaño cercano al límite de la técnica o estén dentro de las cavidades. Debido a la resolución de la técnica de caracterización, no es posible obtener más información sobre las partículas de Ni, siendo necesario emplear otra técnica complementaria. Es necesario recordar que el soporte utilizado corresponde a los cristales sonicados del UIO-66, por lo que no sorprende encontrar trozos de cristales pequeños impregnados junto a cristales de mayor tamaño. Continuando con el análisis, en la parte superior de la figura se encuentran las imágenes correspondientes al composito 20NiO@UIO-66-S, donde los cristales de MOF se observan más aglomerados respecto a la muestra anteriormente estudiada. Nuevamente, sobre la superficie de los cristales es posible apreciar los depósitos de las partículas de Ni. Visualmente se presentan zonas donde hay cristales con mayor cantidad de partículas de Ni. Es posible que, al aumentar la carga de metal, se produzca una saturación dentro de las cavidades del MOF, por lo que el resto de Ni²⁺ que difundió dentro de los poros queda obligado precipitar en la superficie del cristal. Como en este caso se infiere que una mayor cantidad de Ni queda fuera de la red, la aglomeración de los cristales observada puede ser debida a que con el tratamiento térmico las partículas de NiO depositadas en la superficie externa del cristal tienden a sintetizarse.

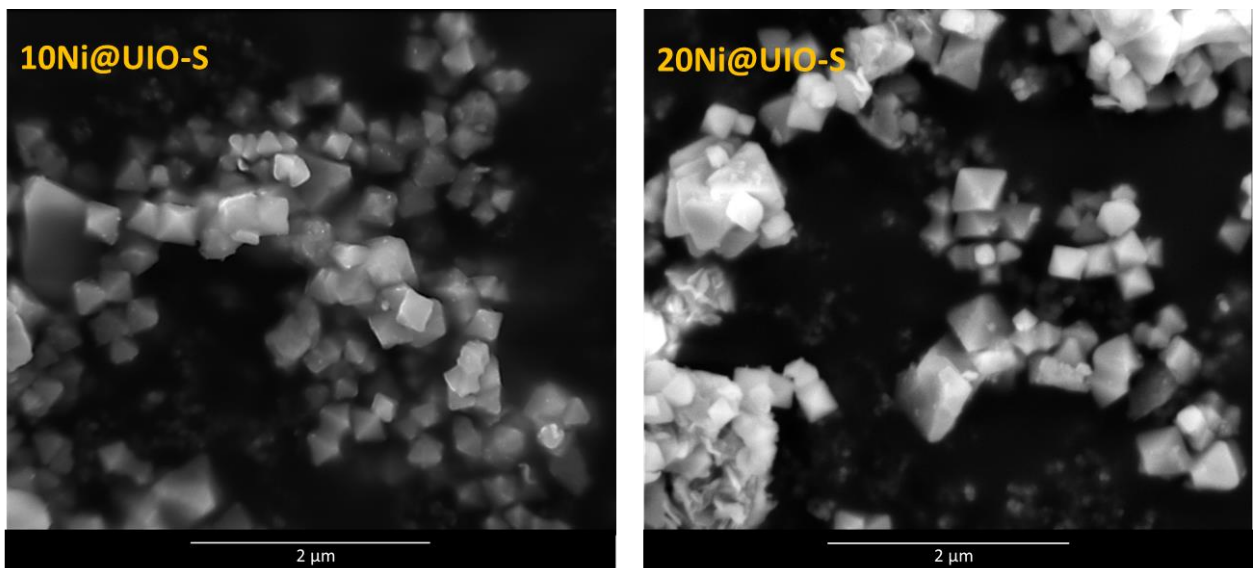


Figura 43 Imágenes de microscopía correspondientes a la familia de composites sintetizados 10NiO@UIO-66-S y 20NiO@UIO-66-S

La figura 44 contiene las imágenes de microscopía de la familia de los composites sintetizados 10NiO@UIO-66-SS, 15NiO@UIO-66-SS y 20NiO@UIO-66-SS. Al igual que en el caso de estudio anterior, en todas las imágenes se aprecia que los cristales de MOF mantienen su estructura octaédrica luego de todo el proceso de impregnación y calcinación. Comenzando con el análisis, en la parte superior de la figura, se encuentran las imágenes correspondientes al composite 10NiO@UIO-66-SS, donde es posible apreciar que sobre la superficie del material se encuentran depositadas las pequeñas partículas de NiO, las que visualmente se aprecian levemente dispersas y bien distribuidas. Además, la superficie de algunos cristales se encuentra aparentemente lisa, sugiriendo que las partículas presentes sean de un tamaño nanométrico o se encuentren principalmente alojadas dentro de las cavidades. Dado que para la síntesis de este composite se ha utilizado el soporte sin sonicar, los cristales se mantienen íntegros y bien definidos. En la parte media de la figura, se encuentran las imágenes correspondientes al composite 15NiO@UIO-66-SS, donde es posible observar que existe una mayor presencia de las especies de NiO dispuestas sobre la superficie de los cristales. Estas especies no se encuentran del todo ordenadas como en el catalizador con 10%. Además, los cristales se encuentran más aglomerados. Finalmente, en la parte inferior de la figura, se detallan las imágenes correspondientes al composite 20NiO@UIO-66-SS, donde es posible ver una mayor presencia de las especies de NiO depositadas sobre los cristales de MOF. Sin embargo, también se encuentran presentes cristales cubiertos completa o mayoritariamente con partículas de NiO, las que están depositadas de forma desordenada sobre la superficie de los cristales. Dando como resultado un sistema mixto entre cristales con diferentes grados de ordenamiento en los depósitos de las partículas de NiO. A diferencia de los casos anteriores, ahora la mayoría de los cristales se observan cubiertos con partículas de NiO.

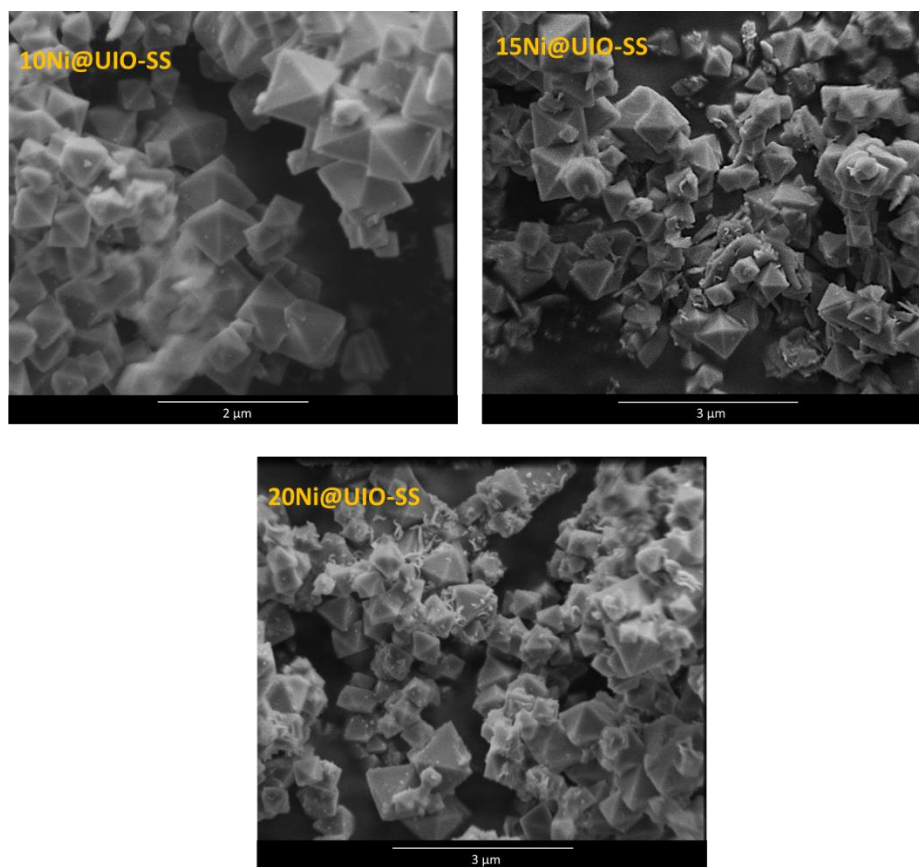


Figura 44 Imágenes de microscopía correspondientes a la familia de composites sintetizados 10NiO@UIO-66-SS, 15NiO@UIO-66-SS y 20NiO@UIO-66-SS

El estudio de las estabilidades térmicas de cada uno de los sistemas sintetizados fue estudiado mediante el análisis termogravimétrico. La figura 44 muestra las curvas termogravimétricas para a) el soporte UIO-66-S y b) los composites sintetizados de 10NiO@UIO-66-S (curva roja) y 20NiO@UIO-66-S (curva azul). De la figura 45 se observa que a grandes rasgos la estabilidad térmica presentada por el catalizador con 20%wt Ni es menor (cerca a 400°C) respecto al de 10%wt que presenta estabilidad hasta 450°C. Además, se observa que la masa de remanente metálico aumenta en los catalizadores NiO@UIO66 en comparación con el soporte UIO66, evidenciando la presencia del extra de NiO al impregnar. Las principales pérdidas de masa observadas en las curvas termogravimétricas anteriores indican que las pérdidas de ligandos se mantienen constantes e iguales a las observadas en el soporte, enseñando que la red no sufre deformaciones o eliminación de ligandos en los clústeres al realizar la impregnación húmeda. Por otro lado, se aprecia que existen diferencias en la cantidad de remanente metálico. En base a la cantidad de óxidos metálicos presentes en las muestras, en los catalizadores 10NiO@UIO-66-S y 20NiO@UIO-66-S estos aumentan en un 6% y 8.8% su masa respecto al soporte que solo corresponde a especies de ZrO₂.

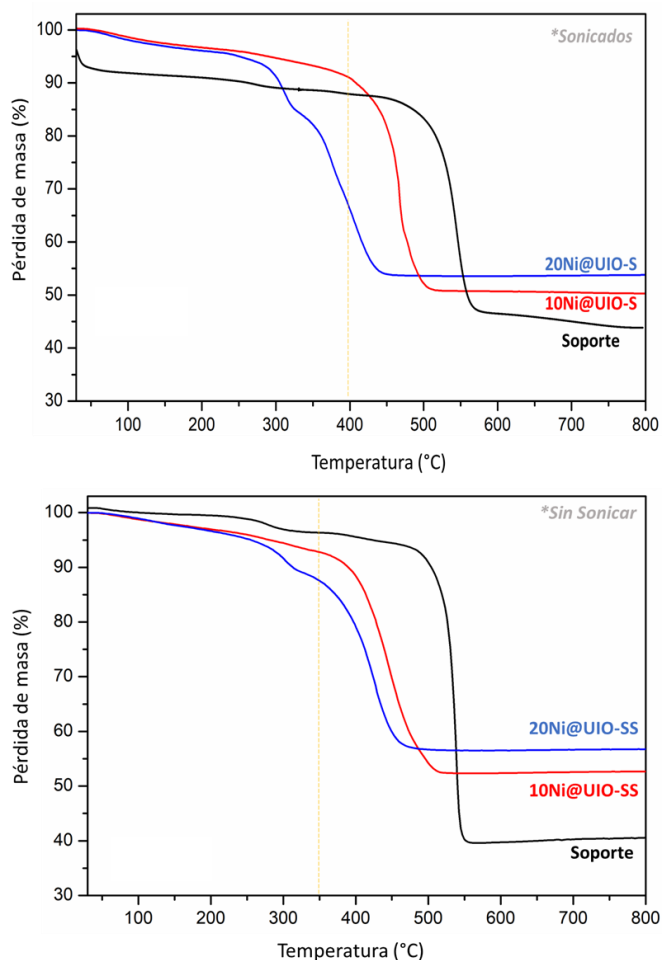


Figura 45 Análisis termogravimétrico catalizadores preparados, donde se muestra: A) soporte UIO-66-S y B) compositos 10NiO@UIO-66-S (curva roja) y 20NiO@UIO-66-S (curva azul).

La figura 45, muestra las curvas termogravimétricas obtenidas para a) el soporte sin sonicar UIO-66-SS y b) los compositos sintetizados 10NiO@UIO-66-SS (curva azul) y 20NiO@UIO-66-SS (curva roja). En ella se observa que la estabilidad térmica del catalizador con 20% Ni es menor (cerca a 350°C) mientras que el de 10% presenta estabilidad hasta 400°C. Igual que el caso anterior, se observa que la masa remanente metálico aumenta en los catalizadores en comparación con el soporte (solo ZrO_2), evidenciando la presencia del extra de NiO impregnado. Por otro lado, se aprecia que existen diferencias en la cantidad de remanente metálico. En base a la cantidad óxidos metálicos remanentes, los catalizadores 10NiO@UIO-66-SS y 20NiO@UIO-66-SS aumentan en un 12.8% y 18.3% su masa respectivamente en comparación con las presentes en el soporte.

La estabilidad estructural de los catalizadores sintetizados se analizó mediante difracción de rayos X (DRX). La figura 46, muestra los difractogramas de las muestras 10NiO@UIO-66-SS y 15NiO@UIO-66-SS. En la figura se observan que las principales reflexiones del MOF UIO-66, discutidas en el capítulo anterior, se encuentran presentes en ambos catalizadores. Sin embargo, en el difractograma del material impregnado con un 15%wt

de Ni, los picos de reflexión son más anchos sugiriendo que la muestra se torna levemente amorfa. Como se vio en las imágenes SEM, los cristales del composito con 15 %wt de Ni poseen una gran cantidad de partículas depositadas mayoritariamente desordenadas (amorfos) sobre la superficie del MOF. La caracterización de ambos sistemas, mediante difracción de rayos X también es posible caracterizar las especies de Ni presentes en las muestras. Las reflexiones en 44.87° , 52.07° y 76.67° evidencian la presencia de los planos FCC de la estructura del cristal de Ni correspondientes a los planos (111), (200) y (222) respectivamente (JCPDS-04-0850). Además, el tamaño de estas especies puede ser determinado mediante ecuación de Scherrer, considerando la altura a medio pico de la primera reflexión descrita para el Ni. Por el momento, queda pendiente completar la caracterización de las especies de Ni de los catalizados sintetizados en esta tesis. Donde se buscará establecer el porcentaje real de carga en cada catalizador y tamaño de las partículas de Ni en los sistemas que poseen partículas ordenadas en la superficie o interior de los cristales.

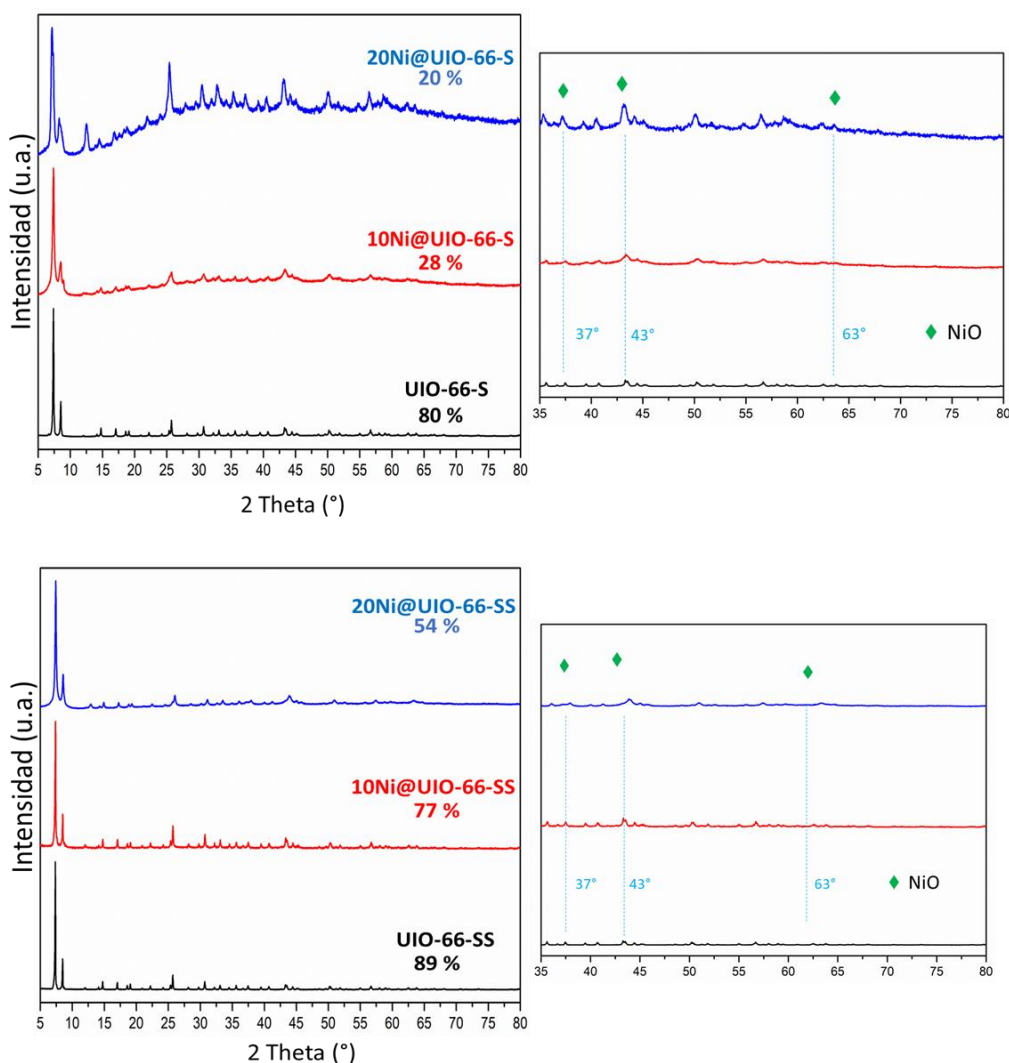


Figura 46 Difractogramas de los compositos 10NiO@UIO-66-SS (curva roja) y 15NiO@UIO-66-SS (curva azul).

La morfología tanto de los composites formados como de las partículas metálicas de estos, fue analizada mediante microscopía electrónica de transmisión (TEM), donde se tomó como referente el análisis del composite 10NiO@UIO-66-S. La figura 47 muestra en la parte a) una imagen de microscopía de uno de los cristales impregnados contenidos en el composite y en la parte b) el análisis EDX de esta misma. De ella se observa la presencia de dos cristales del MOF UIO-66-S impregnados con especies de Ni en su superficie, dando una diferencia de contrastes entre el MOF y la especie de NiO, debido a las diferencias en los números atómicos de los elementos que componen cada fase. En el centro del cristal se ve una diferencia de contraste debido al grosor de la muestra (octaedro cuyo ecuador es más denso que los extremos). Con ello se establece que los cristales mantienen su estructura luego de ser sometidos a los procesos de impregnación y calcinación. Por otro lado, el EDX mostrado en B da cuenta de las especies presentes en el sistema, donde el Ni se encuentra de una proporción apreciable.

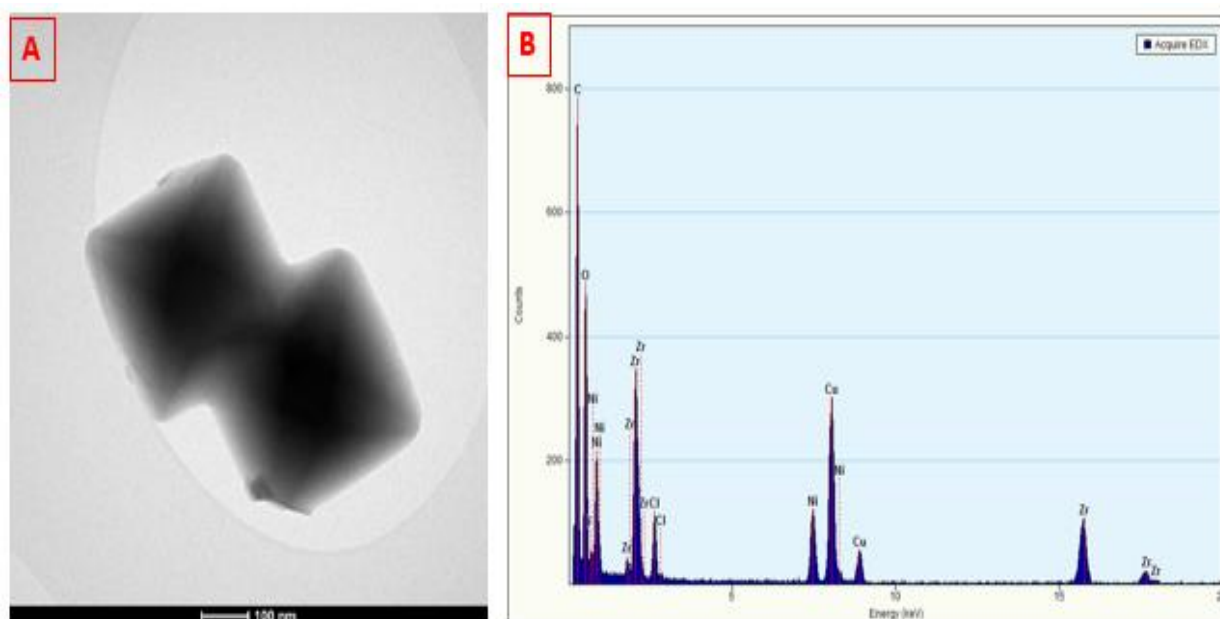


Figura 47 Imágenes TEM del composite 10NiO@UIO-66-S, donde A) Cristales impregnados con NiO en su superficie y B) análisis EDX de la composición de estos.

La figura 48 presenta dos imágenes que evidencian la disposición del NiO en la superficie de los cristales de MOF, los que aportan al análisis de la morfología de las partículas que se depositan en la superficie del material. En ella, la parte A muestra el borde de un cristal de composite tomado en campo claro (BF) y campo oscuro (DF). En las imágenes de la figura, se observa en campo claro la presencia de a lo menos 5 especies de Ni depositadas dispersamente sobre la superficie del cristal. Complementando con lo observado, en la imagen de campo oscuro las mismas zonas referidas presentan contraste. Esto da cuenta de que se tratan de dos especies diferentes (MOF y partículas de Ni). Por otro lado, en la parte B se muestran las imágenes en campo claro (BF) y campo oscuro (DF) de varios cristales del composite, destacando uno en particular que

se encuentra completamente cubierto de especies de Ni al lado los otros que aparentemente poseen su superficie limpia o con partículas dispersas más pequeñas.

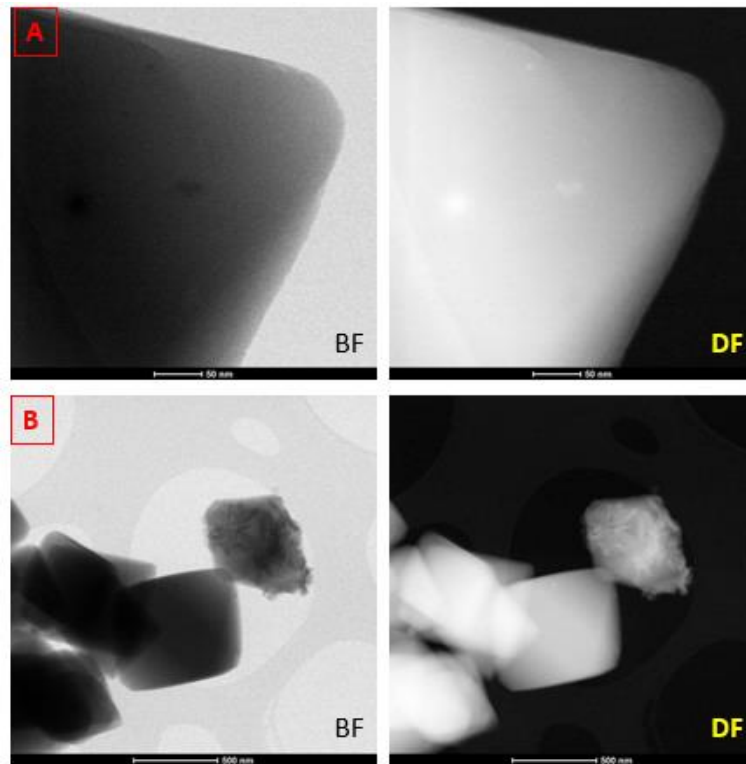


Figura 48 Imágenes TEM de los cristales del compuesto 10NiO@UIO-66-S tomadas en campo claro (DF) y campo oscuro (BF).

La figura 49 presenta dos imágenes correspondientes a un borde de un cristal del compuesto tomadas en campo claro (BF) y campo oscuro (DF), analizando mediante EDX dos puntos de una partícula de la muestra MOF UIO-66-S. En la figura se observa que en la superficie se observa una partícula amorfa evidenciando la diferencia en la masa dado por el contraste en las imágenes de campo claro y oscuro. En el EDX superior correspondiente al soporte se observa una mayor cantidad de Zr en comparación con Ni. Mientras que en el EDX inferior derecho de la figura, correspondiente a la partícula soportada, se observa que las cuentas de Ni y O aumentan considerablemente, sugiriendo que las partículas depositadas sobre la superficie corresponden a especies de NiO.

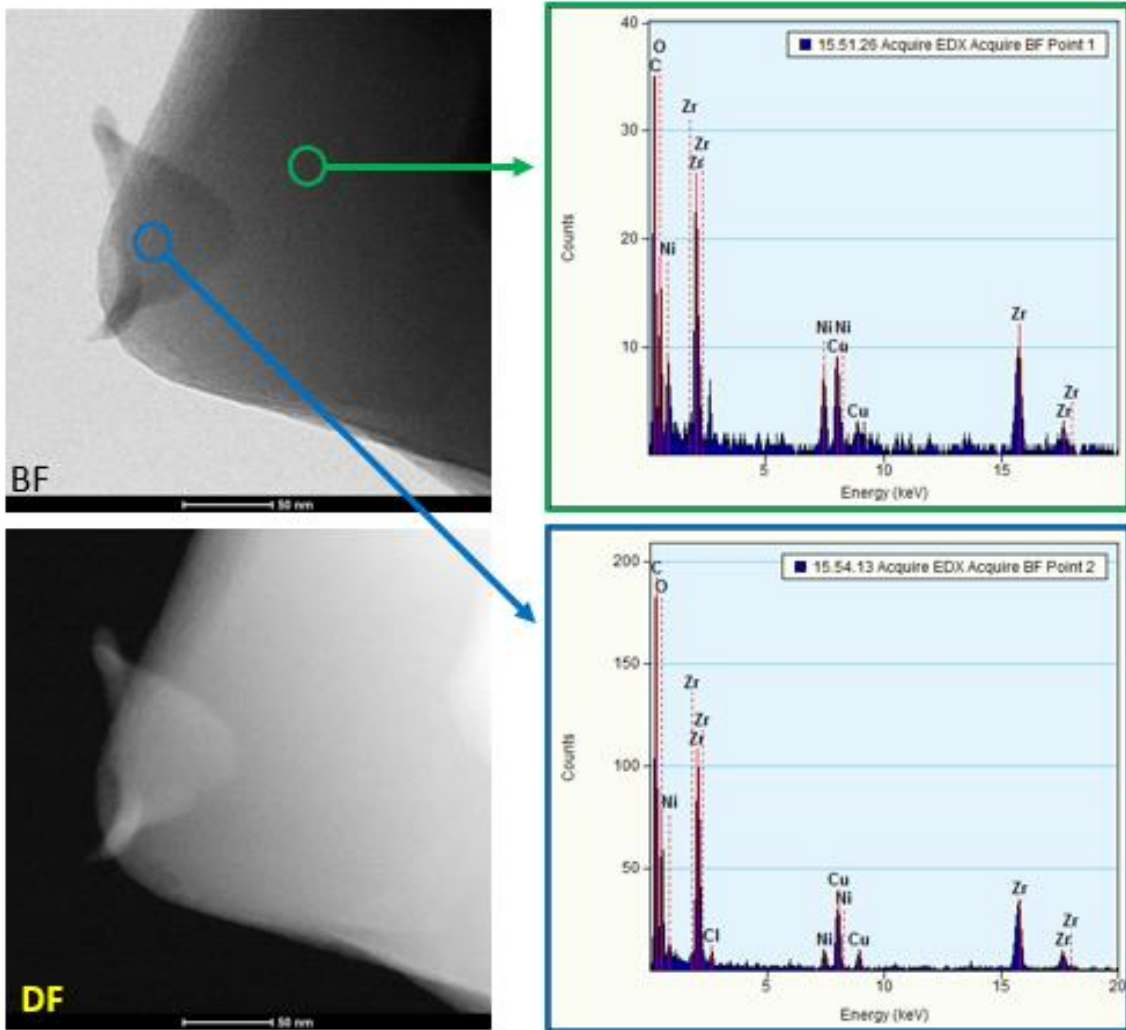


Figura 49 Imágenes TEM de un cristal de compuesto en campo claro (BF) y campo oscuro (DF), donde los cuadros de la derecha presentan el análisis EDX de las zonas marcadas con las flechas.

La figura 50 presenta el mapeo elemental mediante EDX realizado a un cristal de compuesto que presenta su superficie externa lisa, sin partícula depositada. De la figura es posible observar que tanto las imágenes de campo claro y oscuro no presentan diferencias en el contraste, pudiendo inferir que no hay partículas de en la superficie externa del cristal. Sabiendo que los elementos que componen el cristal son Zr, O, C y Cl provenientes de la red del MOF, y el Ni y O de las partículas impregnadas, se seleccionaron las bandas de energía correspondientes a cada uno de ellos, para lograr crear o reconstruir la imagen del cristal de compuesto analizado en base a la presencia o ausencia de cada elemento en cada uno de los pixeles. En las imágenes se puede observar que debido a que la grilla donde se soportó la muestra posee zonas de carbono amorfo, las señales de este contribuyen a la formación de la imagen de este elemento. Sin embargo, se observa que donde se encuentra el cristal aumenta el brillo evidenciando una mayor concentración de este. También se puede observar que la distribución del Cl

es aparentemente homogénea en todo el cristal. El estudio del Ni también presenta una distribución homogénea en toda la superficie del cristal. Esto evidencia su presencia a pesar de no observarse agregados de partículas en la superficie como los mostrados en otros cristales. Finalmente, en el caso del O y Zr, al ser elementos presentes en la red estructural del MOF, su presencia homogénea y bien distribuidos es lo esperado es lo esperado para una red de MOF.

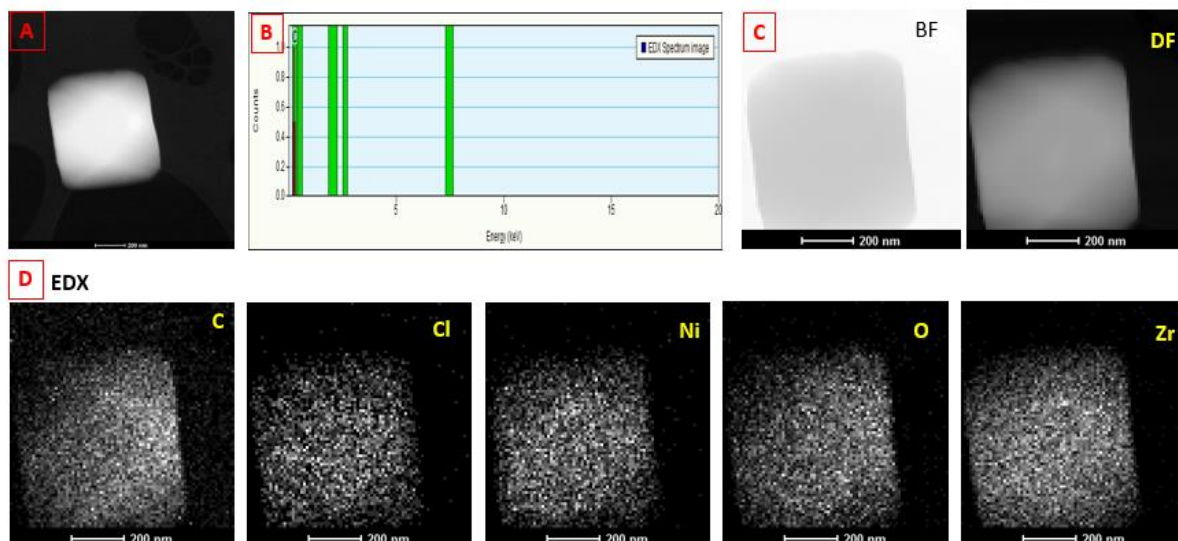


Figura 50 Mapeo EDX de un cristal de compuesto 10NiO@UIO-66-S, donde: a) corresponde a la imagen del cristal seleccionado, b) los anchos de banda de energía seleccionados para el análisis EDX, c) las imágenes en campo claro (BF) y campo oscuro (DF) del cristal y d) las imágenes reconstruidas para cada elemento en base al mapeo elemental realizado para los elementos seleccionados.

4.2.4 Evaluación de las propiedades de los composites xNiO@UIO-66 sintetizados

Las propiedades de los composites se pueden evaluar estudiando las características como porosidad y capacidad de adsorción de CO₂ de cada compuesto sintetizado, utilizando para ello la determinación de área superficial (BET) y la desorción a temperatura programada de CO₂ (TPD-CO₂) respectivamente.

La tabla 9 muestra cómo varía el área superficial de todos los catalizadores sintetizados, formados por UiO66 impregnado con óxido de níquel, comparado con el área superficial del soporte vacío. En ella se evidencia como el área superficial del soporte UIO-66-S disminuye en un 59% al ser cargado con 10% de Ni y en un 48% al usar un 20% de Ni. Esta disminución en el área superficial puede indicar que parte o la mayoría de las partículas se están alojando dentro del soporte o que se encuentren tapando los poros.

Por otro lado, se observa como el BET del soporte UIO-66-S disminuye en un 64% al ser cargado con 10% de Ni y en un 72% al usar un 20% de Ni.

Tabla 10 Área superficial de los compositos sintetizados

Muestra	Área superficial (m ² /g)
UIO-66-S (soporte)	1.064
10NiO@UIO-66-S	602
20NiO@UIO-66-S	558
UIO-66-SS (soporte)	1.619
10NiO@UIO-66-SS	581
20NiO@UIO-66-SS	459

La figura 51 muestra la evaluación de las propiedades de adsorción de CO₂ para los compositos de xNiO@UIO-66-SS frente al soporte UIO-66, mediante los perfiles de desorción a temperatura controlada (TPD-CO₂) obtenidos para: a) el soporte UIO-66-S, b) el composito 10NiO@UIO-66-SS, c) el composito 15NiO@UIO-66-SS y d) el composito 20NiO@UIO-66-SS. De la figura se observa que en cada perfil es posible distinguir dos regiones en base a la fuerza que presentan los sitios básicos, siendo de 25 a 200°C una de basicidad débil y de 200 a 400° de basicidad fuerte. Dada la naturaleza del MOF y su estabilidad estructural, la región de alta basicidad no es posible estudiarla sin colapsar el material (sobre 450°C). Respecto a las curvas mostradas en la figura 51, se observa que todos los perfiles de los catalizadores se comportan de manera similar presentando dos picos de basicidad débil cercanos a 100°C y uno fuerte a 400°C, a diferencia que en el perfil del soporte donde solo se observan dos picos (uno de baja y otro de alta). Es posible observar que para cada uno de los catalizadores se observa un corrimiento leve de los picos de desorción.

El área bajo la curva da cuenta de la cantidad de CO₂ desorbida en cada sitio presente en el sistema. Sin embargo, en la tabla 10 solo se muestra el máximo del pico de desorción registrado en cada caso y la temperatura a la cual se registró. De este análisis se observa que el sitio de baja basicidad presente en el soporte se desplaza a bajas temperaturas gracias a la presencia de Ni. Este además suma un nuevo sitio de baja basicidad, favoreciendo que las especies de CO₂ sean adsorbidas por el material a una menor temperatura. El pico de basicidad fuerte sufre un leve desplazamiento hacia altas temperaturas con la presencia de Ni, aumentando notoriamente la capacidad de desorción de CO₂ del material. El máximo de desorción se logró con el composito 10NiO@UIO-66-SS. Es posible que la dispersión ordenada de las partículas en la superficie de los cristales fomente este comportamiento, ya que al aumentar el desorden de estas en la superficie del MOF disminuye su capacidad de adsorción de CO₂.

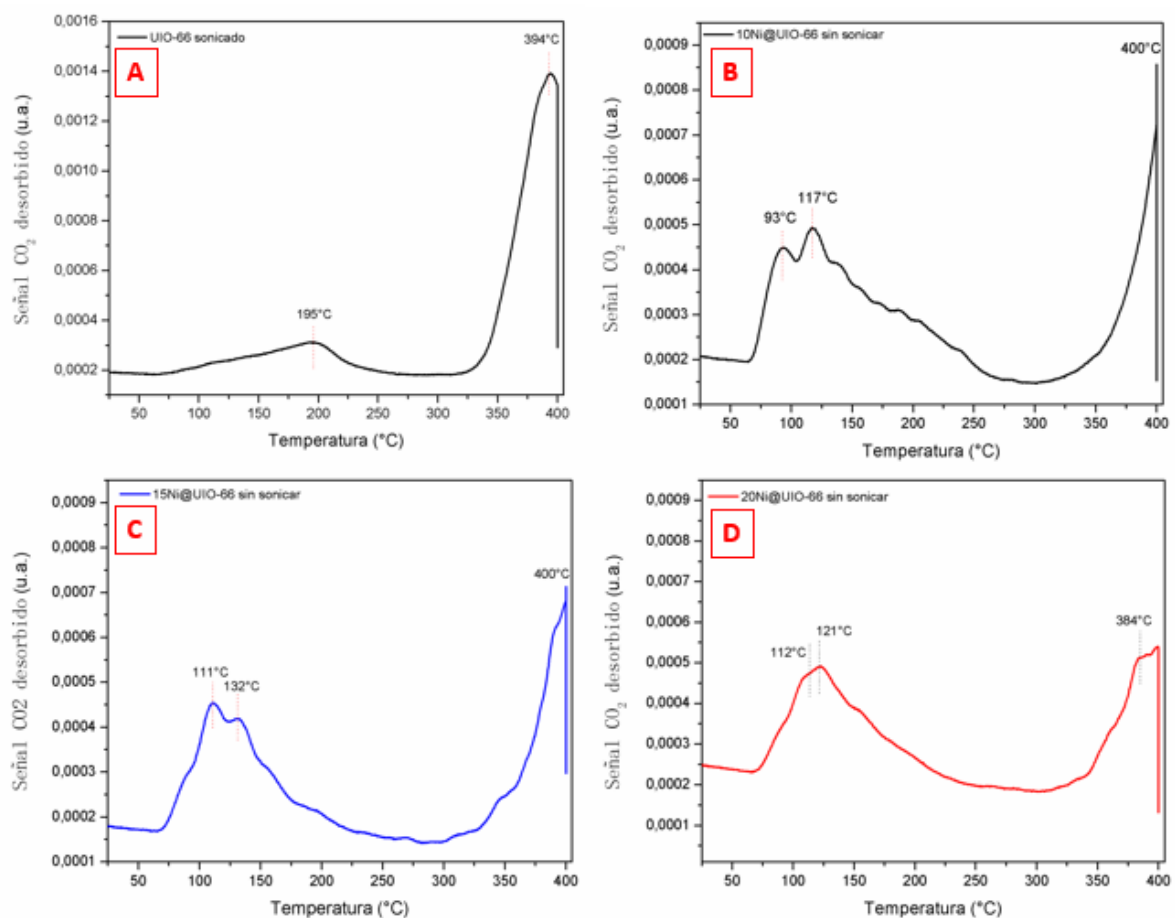


Figura 51 Perfiles de desorción a temperatura programada de los composites xNiO@UIO-66-SS, frente al soporte UIO-66-S (tomado como referencia para el análisis)

Tabla 11 Asignación de los picos de desorción de CO₂ de los catalizadores xNiO@UIO-66-SS

Muestra	Baja basicidad		Media basicidad	
	Temperatura (°C)	CO ₂ desorbido (u.a.)	Temperatura (°C)	CO ₂ desorbido (u.a.)
Soporte UIO-66-S	195	0.00031	394	0.0014
10Ni@UIO-66-SS	93	0.00045	400	0.00086
15Ni@UIO-66-SS	111	0.00045	400	0.00071
20Ni@UIO-66-SS	112	0.00047	384	0.00051
	121	0.00049	400	0.00054

4.3 Discusión

4.3.1 Vaciado de los poros del MOF UIO-66

A diferencia del DMF, el punto de ebullición del MeOH es mucho menor (65°C) por lo que se esperaría que este fuera fácilmente eliminado al aplicar el secado del material a una temperatura relativamente similar. Sin embargo, como se evidenció en el apartado anterior, la presencia de estas moléculas posterior al secado queda demostrada en el espectro FT-IR dando cuenta que las interacciones que están formando al interior de los poros son de mayor energía, siendo necesaria la aplicación de un mayor vacío para eliminarlas y desorber estas moléculas, dejando el espacio de los poros libre para ser posteriormente ocupado por iones metálicos en la impregnación.

Cabe destacar que las muestras utilizadas para realizar el análisis de la etapa de vaciado mediante espectroscopía FT-IR, permiten verificar sistemática y secuencialmente el comportamiento que sufre la muestra en cada proceso: intercambio de solvente, secado y vaciado de los poros. Abarcando el análisis desde el estado de la muestra después de realizar el intercambio del solvente que queda alojado al interior de los poros del material con metanol y secada al ambiente (25°C). Luego su evolución al aplicarle un secado a 60°C durante 12 horas y finalmente, al incluir vacío e incrementar la temperatura a modo de facilitar la desorción de las moléculas de metanol. Para la banda correspondiente a las moléculas de metanol se encuentran tanto encapsuladas dentro de la red como formando interacciones con esta, se observa una disminución paulatina de su intensidad, ya que con el secado tradicional realizado en la estufa a una temperatura similar a la de ebullición del metanol (60°C), las moléculas que están encapsuladas son eliminadas fácilmente. No obstante, aún quedan una presencia remanente de grupos OH en la muestra. Al cambiar los parámetros utilizados en el secado; aumentando la temperatura al doble (120°C) y disminuyendo la presión (bajo vacío), luego de dos horas en estas condiciones se logra eliminar el resto de las moléculas presentes alcanzando casi la línea base en esa zona en el espectro, indicando que finalmente después de este proceso los poros se encuentran libres de las moléculas *guest* o vaciados.

Para comprobar que los poros del material se encuentran vaciados y que se están eliminando realmente las moléculas desde el interior de las cavidades y no solo desde la superficie externa del MOF, se analizarán las áreas superficiales y los volúmenes de poro del material antes y después del proceso de vaciado, analizando cómo se comporta la muestra UIO-66-S en los escenarios: con poros ocupados y con poros vaciados. Utilizando para la comparación en primer lugar una muestra que contiene con un poco de DMF y MeOH remanente en su interior, la que corresponde al caso de estudio con los poros ocupados. En una segunda instancia se registrarán los valores obtenidos luego de someter la misma muestra nuevamente al proceso de intercambio de solvente, secado y vaciado de los poros en las condiciones de estudio (120°C y vacío durante 2 horas), correspondiendo a la condición de estudio del material con los poros vaciados. De los resultados obtenidos se observa que el área superficial del material aumenta al realizar la desorción completa de las moléculas *guest* del interior del poro del MOF, repercutiendo

en que el volumen de los poros se incrementa también. Todo esto se ve reflejado en que luego de vaciar sus poros el material presenta una mayor capacidad de absorción, comprobando que las moléculas de metanol fueron desorbidas desde los poros en estas condiciones, permitiéndoles estar disponibles para su futura ocupación con iones metálicos.

4.3.2 Formación de las especies $x\text{Ni}(\text{NO}_3)_2@\text{UIO-66}$ mediante Impregnación húmeda del MOF UIO-66

En el proceso de impregnación, entran en juego las posibles interacciones producidas entre el soporte y el precursor catalítico. En ese contexto, la impregnación del material se puede clasificar “con o sin interacción”, dependiendo si se presenta o no algún tipo de reacción entre el soporte y el precursor catalítico. En el caso de presentarse una interacción, el precursor catalítico reacciona con el soporte y se dispersa sobre la superficie de este formando enlaces más o menos fuertes, formándose una unión química con el soporte por quimisorción, ya sea por reacción con grupos reactivos de la superficie o por una funcionalización previa de la superficie. De lo contrario, el precursor catalítico no reacciona con el soporte, sino que permanece disuelto en la solución contenida en los poros durante la etapa de impregnación, para luego en la etapa de secado, este precipite o cristalice sobre la superficie del soporte, formando solo interacciones físicas de menor energía.

Para tratar de entender y explicar el comportamiento que siguen las especies de Ni^{2+} y las interacciones formadas entre estas y la red del soporte UIO-66, se han buscado trabajos relacionados publicados. Yuan y colaboradores [56] estudiaron la metalación cooperativa y migración de ligandos que se producen en los clústeres de Zr-MOF, logrando aislar MOFs bimetálicos basados en estructuras Zr_6M_4 (donde $\text{M} = \text{Ni}, \text{Co}$). En su investigación, vieron que el M^{2+} reacciona con los ligandos $\mu_3\text{-OH}$ y H_2O terminales de los clústeres $[\text{Zr}_6\text{O}_4(\text{OH})_8(\text{H}_2\text{O})_4]$ para formar las estructuras bimetálicas $[\text{Zr}_6\text{M}_4\text{O}_8(\text{OH})_8(\text{H}_2\text{O})_8]$. Ellos proponen que la deprotonación de los ligandos terminales $\text{-H}_2\text{O}$ y $\mu_3\text{-OH}$ en el clúster Zr_6 se correlacionan directamente con el ion metálico. Según otros investigadores, la forma preferida para los grupos de Zr_6 es $[\text{Zr}_6(\mu_3\text{-O})_4(\mu_3\text{-OH})_4(\text{OH})_4(\text{OH}_2)_4(\text{COO})_8]$ como se presenta en el esquema de la figura 52A. El ligando terminal *acuo* ($\text{-H}_2\text{O}$) es el primero en desprotonarse y coordinarse con los iones Ni^{2+} (figura 52B), para luego desprotonarse el $\mu_3\text{-OH}$ y coordinarse al mismo Ni^{2+} , dejando esta especie fijada al clúster mediante dos $\mu_3\text{-OH}$ y un $\mu_4\text{-O}$ como muestra la figura 52C. En general, cuatro ligandos terminales- H_2O se desprotonan para formar cuatro $\mu_3\text{-OH}$, mientras que cuatro ligandos $\mu_3\text{-OH}$ se desprotonan en $\mu_4\text{-O}$. Las ocho cargas negativas de la desprotonación son balanceadas por la incorporación de 4 iones de Ni^{2+} post-incorporados [56].

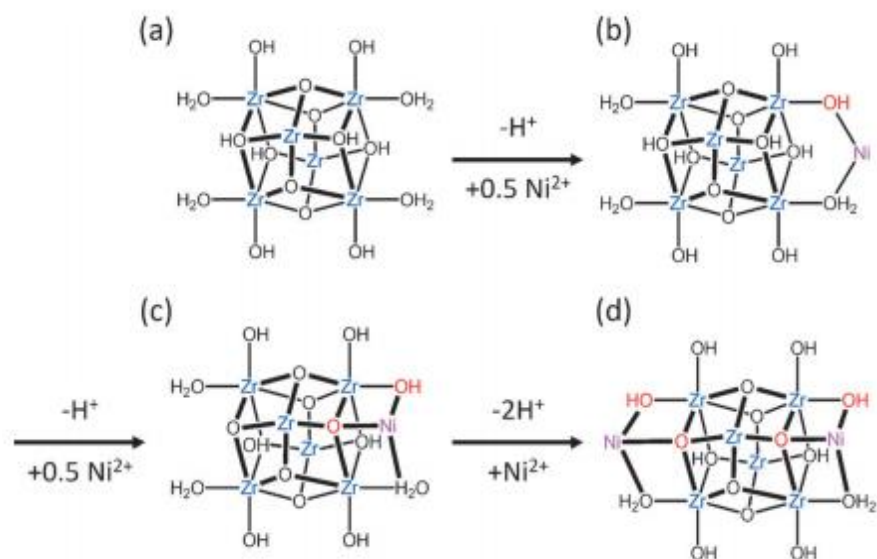


Figura 52 Esquema de la metalación en el Clúster Zr₆ mostrando la incorporación de especies de Ni, donde los átomos en rojo indican la deprotonación del ligando.

No obstante, con la impregnación húmeda del MOF también es posible fijar las especies de Ni²⁺ dentro de las cavidades del MOF mediante interacciones de menor energía con el soporte, controlando el crecimiento confinado y evitando la sinterización de las partículas que se forman posteriormente (NiO). Trabajos desarrollados en el área, utilizan el MOF UIO-66 para obtener una alta dispersión de partículas de Ni soportadas en el material, donde utilizan para este fin la impregnación húmeda de la red. En un estudio obtuvieron partículas con tamaño promedio de 2 nm en el caso del xNi@UIO-66 [36] y 3,5 nm en el Zr/ZrO₂ utilizando el MOF UIO-66 como plantilla para la síntesis del catalizador [35]. Otro aspecto para tener en cuenta es que, en estas redes metal-orgánicas la separación o aislamiento sistemático de los nodos metálicos por parte de los componentes orgánicos, sirven para inhibir la sinterización y/o aglomeración de las partículas metálicas, incluso en condiciones catalíticas (temperatura a la que se lleva la reacción). Por otro lado, Li y colaboradores presentaron su investigación sobre el efecto del tamaño de los sitios activos en catalizadores de Ni soportados en UIO-66 sintetizados vía *atomic layer deposition* (ALD) [58]. Al igual que en el estudio discutido anteriormente, los autores plantean que los sitios de unión de las especies de Ni²⁺ que intervienen en el primer ciclo de deposición atómica son los ligandos terminales *hidroxo* y *acuo* presentes en los nodos con defectos del tipo pérdida de ligandos, reaccionando químicamente con el compuesto de coordinación o ion metálico generando la unión del metal a la superficie, como muestra el esquema de la figura 53. En contraste, los Zr-MOF mesoporosos como el PCN-222 (MOF-545), NU-1000, NU-1200 y MOF-808 son Hexa- u octa-coordinados, con sitios de conexión no utilizados están ocupados por los ligandos que se encuentran compensados por una mayor cantidad de ligandos agua lo hidróxido, los que son ideales para reaccionar con iones metálicos o precursores metálicos de ALD [58].

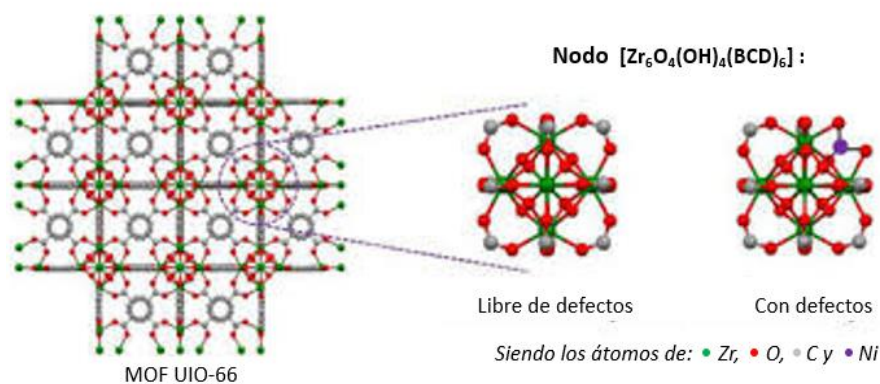


Figura 53 Características estructurales de UiO-66 con el énfasis de su nodo Zr6 perfecto y nodo defectuoso. Los átomos de Ni anclados están ubicados en los nodos defectuosos. Zr, verde; O rojo; C, gris; Ni, morado

En nuestro caso, las muestras reales de UiO-66, se caracterizan por presentar algunos defectos debido a la falta de enlaces (algunos autores aseguran la estabilidad de la red hasta la pérdida de 2 ligandos [31]), dejando nodos desde undeca y deca-coordinados. En el caso del MOF UiO-66, los nodos se comportan como pequeños centros de Zr que presentan grupos reactivos *hidroxo* como muestra su estructura conectada a 12 ligandos tereftálicos representada en la figura 54A, cuya fórmula es $[\text{Zr}_6(\mu_3\text{-O})_4(\mu_3\text{-OH})_4(\text{BDC})_6]$. Sin embargo, la presencia inminente de defectos en la red el MOF, formados por la pérdida de ligandos, deja al clúster de Zr con una esfera de coordinación insaturada, dándole propiedades de ácido de Lewis, como muestra la figura 54B [57]. Aunque se desconoce la identidad exacta de los sitios defectuosos, la mayoría de los ligandos faltantes se reemplazan por grupos *acu* ($-\text{OH}_2$) e *hidroxo* ($-\text{OH}$), de tal manera que se compense la carga perdida, como se muestra en la figura 54B al perder un linker de la red. Sin embargo, dependiendo de las condiciones de síntesis, también los grupos cloruro ($-\text{Cl}$) pueden funcionar como ligandos compensadores de carga y ubicarse en los defectos [57]. Por lo tanto, estos sitios con defectos sirven para presentar los ligandos de nodo necesarios para la reacción con complejos metálicos.

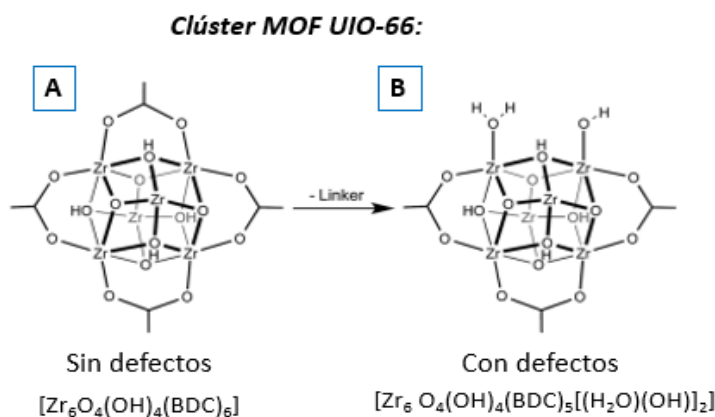
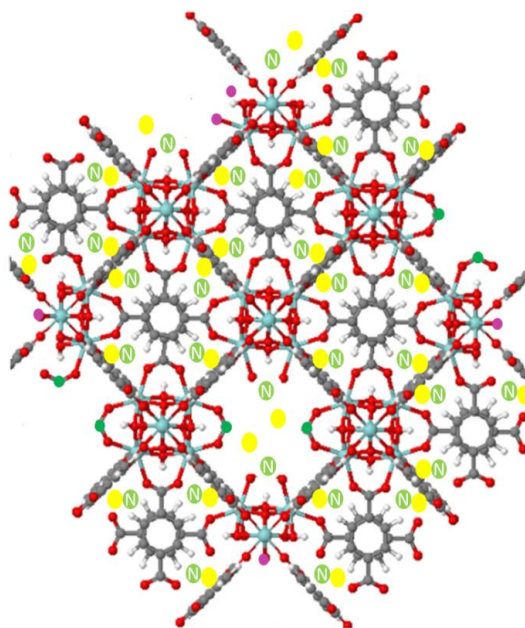


Figura 54 Esquema descriptivo de los tipos de clúster en el MOF UiO-66, donde representa: A) el que contiene todas las conexiones de los ligandos (sin defectos) y B) el formado por la pérdida de un linker tereftálico [57].

Todo lo anteriormente analizado apunta a la posibilidad de tener especies de Ni que se encuentren coordinando en los sitios del clúster que presentan defectos estructurales en la red. En este trabajo, como solo se sabe que existe la presencia de Cl en la red del MOF (de forma cualitativa) no es posible afirmar con seguridad cuántos y cuáles son los sitios de defecto que se tienen en los soportes sintetizados UIO-66-S y UIO-66-SS, ni tampoco la naturaleza exacta de estos por lo que solo se considera la posibilidad de que esté ocurriendo este fenómeno en el material. Es por ello que la impregnación húmeda de los soportes realizada en este trabajo solo apunta a encapsular las especies de Ni^{2+} equivalentes a las cantidades máxicas porcentuales de un 10, 15 y 20% en peso (%Wt) y a evaluar cómo se comportan estos sistemas, esperando obtener teóricamente algo que se parezcan a lo señalado en el esquema de la figura 55.



Siendo los átomos: ● Zr, ● O, ● C, ● Cl, ● Ni y los iones Ni^{2+} , NO_3^-

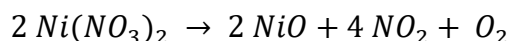
Figura 55 Esquema sobre el comportamiento de las especies participantes en la impregnación húmeda del MOF UIO-66, donde se alojan los iones de Ni^{2+} en los sitios con defectos estructurales cuya carga es balanceada por los iones NO_3^- .

De los resultados FT-IR obtenidos para la impregnación de los soportes UIO-66-S y UIO-66-SS con 10%wt de Ni ($10Ni^{2+}@UIO-66-S$ y $10Ni^{2+}@UIO-66-SS$) se observa que en ambos casos el soporte impregnado mantiene las bandas características del MOF UIO-66, es decir que las especies metálicas presentes no modifican la red del material ni se crean subproductos a raíz de este proceso. Sin embargo, al finalizar la impregnación se evidencia un aumento en la presencia de los grupos OH provenientes del agua utilizada en el proceso, indicando que esta se encuentra de forma remanente y encapsulada al interior de las cavidades. Además, la presencia remanente de los grupos (NO_3^-), indica que parte de estas moléculas se encuentran encapsuladas en el interior de los poros ayudando a compensar la carga de los iones Ni^{2+} que también se encuentran encapsulados e interactuando con el soporte. Al ser esta etapa un paso previo para la

formación del composito, de la interpretación de los espectros presentados anteriormente es posible indicar que lo más probable es que parte de las especies iónicas se encuentren encapsuladas en el interior de las cavidades del MOF, ya que con el secado aplicado a la muestra las especies fisisorbidas en la superficie del material son eliminadas. No obstante, la recuperación de la porosidad del material será posible luego de aplicar un calentamiento superior a los 100°C, permitiendo la evaporación de las moléculas de agua y nitratos (punto de ebullición de 137 °C). Sin embargo, de todo este estudio cabe destacar que las 18 horas de contacto entre los MOFs sintetizados y las soluciones acuosas de los precursores metálicos, permiten la difusión de las especies iónicas hacia el interior de los poros del material. Esto se verá reflejado posteriormente en la distribución de las especies de Ni que se observarán en los compositos formados en el siguiente paso.

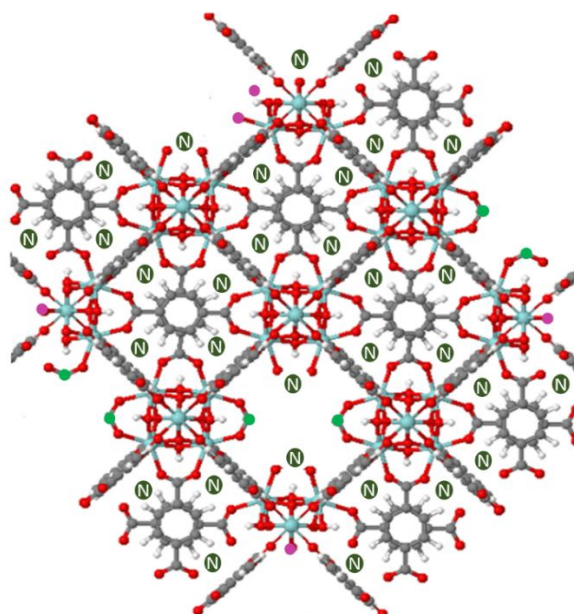
4.3.3 Formación de los compositos xNiO@UIO-66

Para la formación de NiO a partir de las especies iónicas Ni(NO₃)₂ que se encuentran encapsuladas interaccionando en el interior de los poros del MOF, se lleva a cabo según la siguiente ecuación donde se generan especies de NO_x al descomponer la sal:



Para eso, utilizar una baja temperatura en la calcinación favorece que las partículas conserven la dispersión que lograron dentro del material, evitando la sinterización de estas y controlando el tamaño de su crecimiento confinado. Con la obtención del composito con especies de NiO permitirá realizar las caracterizaciones necesarias y evaluar las propiedades que presentan cada uno de los sistemas sintetizados, asegurando su estabilidad durante el proceso.

Como se discutió en el capítulo anterior y teniendo en cuenta de que no se sabe con seguridad cómo se están compensando las cargas en los sitios con defectos, el esquema presente en la figura 56 detalla una posible visión sobre la formación del composito NiO@UIO-66. En este esquema se aprecia el comportamiento de las especies NiO luego de la calcinación del material impregnado, donde estas partículas se anclan con mayor fuerza en los sitios del clúster que presentan defectos estructurales y con menor fuerza en el interior de las cavidades (interactuando con los clústeres).



Siendo los átomos: ● Zr, ● O, ● C, ● Cl, ● Ni y N las partículas NiO

Figura 56 Esquema sobre el comportamiento de las especies NiO luego de la calcinación del material impregnado, donde estas partículas se anclan con mayor fuerza en los sitios del clúster que presentan defectos estructurales y con menor fuerza en el interior de las cavidades.

De los resultados arrojados por el monitoreo realizado mediante espectroscopía FT-IR, se puede observar que en todos los casos variaciones en los espectros relacionadas con:

- La disminución de las bandas de los grupos NO_3 , que está directamente relacionada con el paso de las especies iónicas de Ni^{2+} a formar el óxido metálico (NiO).
- Respecto a las muestras calcinadas, se observa a bajos números de onda la aparición de una banda que se asocia a la presencia de las partículas NiO. Para los composites que contienen un 10%wt Ni no se observan grandes cambios en esa zona, indicando que es posible que las especies metálicas formadas sean de pequeño tamaño y que la señal sea solapada por las bandas de absorción (Zr-O) del MOF que aparecen en la misma zona. Por otro lado, en los composites que contienen un 20%wt Ni se observa que esta banda aumenta un poco su intensidad, haciéndose más notoria en el espectro lo que puede evidenciar una mayor presencia de partículas NiO depositadas en el material al aumentar la carga metálica.
- Luego de la calcinación, la banda de los grupos (OH) provenientes de agua disminuye su intensidad dando cuenta que con la temperatura aplicada se va eliminando parte del agua condensada dentro de los poros del MOF. Sin embargo, la cantidad remanente de esta agua será eliminada posteriormente en el proceso de activación de las partículas de Ni previo a la actividad catalítica del MOF.
- Por otro lado, la banda presente en 1.317 cm^{-1} , asignada a los grupos (NO_3) que contiene el material impregnado, se elimina completamente luego de la calcinación].

- En el caso puntual del composito 20NiO@UIO-1, luego de la calcinación aún se observa una banda remanente correspondiente a los grupos (NO_3). A pesar de que el punto de ebullición del grupo nitrato sea una temperatura cercana a 137°C , la que es mucho menor a la cual se realiza la calcinación del material, es posible que la nueva configuración que adopta el composito mediante la calcinación de la especie impregnada dificulte el paso de estas moléculas hacia el exterior de los poros en el material. De todas formas, con la etapa activación del composito que se realizará posteriormente se debería eliminar la presencia de estas moléculas remanentes.

Respecto a la morfología observada en cada uno de los compositos sintetizados, se aprecia que en todos los casos los cristales del composito corresponden a lo esperado, siendo un sistema mixto de dos componentes: los cristales del MOF UIO-66 y las partículas de NiO impregnadas. Donde los cristales del MOF mantienen estable su morfología octaédrica luego de todo el proceso de impregnación y calcinación. De los resultados obtenidos por microscopía electrónica de barrido (SEM), para cada composito es posible apreciar:

- En el caso del composito 10NiO@UIO-66-S, sobre la superficie del material se observan como están depositadas las pequeñas partículas de NiO, las que visualmente se encuentran levemente dispersas y bien distribuidas sobre esta. Por otro lado, se aprecia que la superficie de algunos cristales se encuentra aparentemente lisa, sugiriendo que las partículas presentes sean de un tamaño cercano al límite de la técnica o estén dentro de las cavidades. Debido a la resolución de la técnica de caracterización, no es posible obtener más información sobre las partículas de Ni, siendo necesario emplear otra técnica complementaria. Es necesario recordar que el soporte utilizado corresponde a los cristales sonicados del UIO-66, por lo que no sorprende encontrar trozos de cristales pequeños impregnados junto a cristales de mayor tamaño.
- Para el composito 20NiO@UIO-66-S, los cristales que lo componen se encuentran más aglomerados respecto a la muestra sintetizada con el mismo soporte, pero con la mitad de carga de Ni. Nuevamente sobre la superficie de los cristales es posible apreciar los depósitos de las partículas de Ni. Visualmente se presentan zonas donde hay cristales con mayor cantidad de partículas de Ni. Es posible que, al aumentar la carga de metal, se produzca una saturación dentro de las cavidades del MOF, por lo que el resto de Ni^{2+} que difundió dentro de los poros queda obligado precipitar en la superficie del cristal. Como en este caso se infiere que una mayor cantidad de Ni queda fuera de la red, la aglomeración de los cristales observada puede ser debida a que con el tratamiento térmico las partículas de NiO depositadas en la superficie externa del cristal tienden a sintetizarse.
- En el composito 10NiO@UIO-66-SS, es posible apreciar que sobre la superficie del material se encuentran depositadas las pequeñas partículas de NiO, las que visualmente se aprecian levemente dispersas y bien distribuidas. Además, de forma visual la superficie de algunos cristales se encuentra aparentemente lisa, sugiriendo que las partículas presentes sean de un tamaño nanométrico o se encuentren principalmente alojadas dentro de las cavidades. Dado que en este

para la síntesis de este composito se ha utilizado el soporte sin sonicar, estos se mantienen íntegros y bien definidos.

- Mientras que en el composito 15NiO@UIO-66-SS, existe una mayor presencia de las especies de NiO dispuestas sobre la superficie de los cristales. Estas especies no se encuentran del todo ordenadas como en el catalizador con 10%. Además, los cristales se encuentran más aglomerados.
- Finalmente, para el composito 20NiO@UIO-66-SS, es posible ver una mayor presencia de las especies de NiO depositadas sobre los cristales de MOF. Sin embargo, también se encuentran presentes cristales cubiertos completa o mayoritariamente con partículas de NiO, las que están depositadas de forma desordenada sobre la superficie de los cristales. Dando como resultado un sistema mixto entre cristales con diferentes grados de ordenamiento en los depósitos de las partículas de NiO. A diferencia de los casos anteriores, ahora la mayoría de los cristales se observan cubiertos con partículas de NiO.

Todo lo anteriormente señalado, plantea una tendencia en la impregnación de los MOFs utilizados y en la forma en que se depositan las partículas de NiO en la superficie de los cristales del MOF. Como se utiliza un alto tiempo de contacto entre el MOF activado y la solución acuosa del metal, las especies metálicas de Ni^{2+} entran al interior de los poros del MOF mediante difusión por el gradiente de concentraciones generado en el sistema hasta llegar a un momento donde se alcanza el equilibrio de estas especies. Con el equilibrio o saturación de los poro del MOF, se evita que el resto de las especies de Ni^{2+} remanentes entren a los poros, por lo que estas se quedan en la solución acuosa en la cual se encuentra suspendido el sistema $xNi(NO_3)_2@UIO-66$ formado. Como posteriormente le sigue al proceso la evaporación del agua del sistema, todas las especies Ni^{2+} que no participaron de la difusión precipitan obligatoriamente en la superficie de los cristales. Como las interacciones más fuertes entre el soporte y el Ni se dan en los sitios del clúster con defectos estructurales y al interior de las cavidades del material, las interacciones formadas en la superficie del MOF son débiles. Debido a que en los compositos formados con un 10% wt se observan menor cantidad de partículas depositadas en la superficie, es posible intuir que el porcentaje de saturación de los poros del MOF se encuentra cercano a ese valor. Esto explica que una vez se calcinen las muestras, estas partículas se comiencen a aglomerar o sinterizar, obteniendo compositos con mayor grado de agregación dependiendo de la cantidad de Ni cargado.

Respecto a los resultados obtenidos de las curvas termogravimétricas de los compositos sintetizados con 10 y 20%wt de Ni respecto a las pérdidas de masa observadas en relación a sus respectivos soportes, es posible comentar que:

- Las principales pérdidas de masa observadas en las curvas termogravimétricas indican que las pérdidas de ligandos se mantienen constantes e iguales a las observadas en el soporte, indicando que la red no sufre deformaciones o eliminación de ligandos en los clústeres al realizar la impregnación húmeda.
- En el caso de los compositos cargados con 20%wt Ni la estabilidad térmica es menor (cerca a 350°C) mientras que la del que contiene un 10% presenta estabilidad hasta 400°C similar a la del soporte.

- La masa de óxido metálico remanente aumenta en los composites en comparación con el soporte (ya que estos solo poseen ZrO_2), evidenciando la presencia extra de NiO al impregnar. Además, estas cantidades (% de masa) de remanentes metálicos aumentan al incrementarse la carga metálica en el composite, de forma directamente proporcional a la contribución de las especies de NiO impregnadas.

Para analizar la estabilidad estructural de los composites se seleccionaron dos muestras representativas, 10NiO@UIO-66-SS y 15NiO@UIO-66-SS, esperando encontrar una tendencia con el aumento paulatino de las cantidades de Ni impregnadas. Como mostraron los difractogramas de rayos X (DRX), las principales reflexiones del MOF UIO-66 discutidas en el capítulo anterior se encuentran presentes en cada uno de ellos. Sin embargo, en el correspondiente al material impregnado con un 15 %wt de Ni, los picos de reflexión son más anchos sugiriendo que la muestra se torna levemente amorfa. Como se vio en las imágenes SEM, los cristales del composite con 15 % de Ni poseen una gran cantidad de partículas depositadas mayoritariamente desordenadas (amorfas) sobre la superficie del MOF. Es posible que el aumento en la presencia de amorfos observada en el difractograma se encuentre relacionada con estas especies.

De manera complementaria, la morfología de las partículas de NiO fue analizada también mediante la microscopía electrónica de transmisión (TEM), tomando como muestra representativa para este análisis el composite 10Ni@UIO-66-S, ya que en las imágenes de microscopía de barrido fue el que obtuvo un mejor desempeño. Además, el análisis de este composite permitirá evaluar el comportamiento de una carga de metal no tan alta (correspondiente a la menor del estudio realizado en esta tesis) al depositarse en soporte sonificado, para que luego de su interpretación se pueda desprender una tendencia en el comportamiento de los materiales al aumentar la carga de metal depositado. De los resultados obtenidos por esta técnica es posible observar que:

- Los cristales del soporte mantienen su morfología octaédrica luego de ser sometidos a la impregnación y calcinación.
- Mediante la diferencia de contrastes generada al generar imágenes complementarias de campo claro (BF) y oscuro (DF), debido a las variaciones en los números atómicos de los elementos presentes, se distinguen con mayor claridad la disposición del NiO en la superficie del MOF respecto a lo observado en las imágenes SEM (debido a su mayor resolución). El uso de imágenes de campo claro y campo oscuro permite crear una comparación en base al contraste observado, ya que estas llegan a ser complementarias, observándose la misma especie oscura en una y brillante en la otra.
- Principalmente dentro de la muestra se observaron tres tipos de especies: i) cristales con partículas de NiO (de x nm) depositadas dispersamente sobre la superficie del cristal del MOF (con aparente forma esférica), ii) cristales de MOF cubiertos completamente por especies de NiO depositadas aleatoriamente sobre la superficie (sin forma definida, amorfa) y iii) cristales que se ven aparentemente limpios en su superficie.
- Los análisis EDX realizados a las diferentes zonas presentes en los cristales del composite permitieron evidenciar que las partículas depositadas sobre la

- superficie de estos correspondían a especies de NiO, donde las cuentas de Ni y O aumentan considerablemente respecto a las de Zr.
- Mediante el mapeo elemental realizado a los cristales con superficie aparentemente limpia y considerando que la red metal-orgánica del UIO-66 es poco densa y transparente, es posible observar las señales de Ni correspondientes a partículas que se encuentran alojadas al interior de los poros del cristal, ya que se da una distribución homogénea de este elemento en toda la superficie del cristal evidenciando su presencia a pesar de no observarse agregados de partículas en su superficie. Además, también se observa una distribución de Cl homogénea en todo el cristal del composito, dando cuenta y confirmando nuevamente que la estructura de MOF sintetizado posee defectos estructurales por pérdidas de ligandos donde los Cl se coordinan en algunos sitios para estabilizar la red.

4.3.4 Evaluación de las propiedades de los compositos xNiO@UIO-66 sintetizados

Respecto a las mediciones de área superficial realizadas a los compositos sintetizados, en todos los casos se observa una disminución en la porosidad al impregnar el material con un 10%wt de metal, la que aumenta solo un poco más al doblar la carga metálica impregnada en composito. Además, se observa que todas las muestras sintetizadas con un mismo porcentaje de metal impregnado alcanzan una porosidad relativamente similar entre ellas, siendo el promedio de estas 600 m²/g para los compositos impregnados con 10%wt y de 500 m²/g para los impregnados con 20%wt. Destacando siempre la obtención de los valores más elevados de área superficial al utilizar el soporte UIO-66-S o sonicado. Dada que la diferencia entre el área superficial cae solo en 100 m²/g al doblar la carga metálica impregnada, esta puede ser atribuida a lo observado principalmente en el estudio de la morfología de los compositos, donde una mayor cantidad de especies de NiO depositadas en la superficie de los cristales del material actúan taponando la superficie de los poros y limitando el acceso de las moléculas en su interior.

Respecto a la cantidad de CO₂ desorbida analizada para los compositos 10NiO@UIO-66-SS, 15NiO@UIO-66-SS y 20NiO@UIO-66-SS frente al comportamiento del soporte UIO-66-SS o sonicado, se observa en todos los casos que el sitio de absorción correspondiente a una baja basicidad que se encuentra presente en el soporte se desplaza a bajas temperaturas gracias a la presencia de Ni. Por otro lado, las partículas de NiO que componen en composito suman un nuevo sitio de adsorción con baja basicidad, favoreciendo que las especies de CO₂ sean adsorbidas por el material a una menor temperatura. El pico de basicidad fuerte sufre un leve desplazamiento hacia altas temperaturas con la presencia de Ni, aumentando notoriamente la capacidad de desorción de CO₂ del material. El máximo de desorción se logró con el composito 10NiO@UIO-66-SS. Es posible que la dispersión ordenada de las partículas en la superficie de los cristales fomente este comportamiento, ya que al aumentar el desorden de estas en la superficie del MOF disminuye su capacidad de adsorción de CO₂.

4.4 Conclusiones

- Con una temperatura moderada (120°) y bajo vacío es posible eliminar las moléculas de metanol que se encuentran interactuando con la red del MOF, sin comprometer su estabilidad estructural. Permitiendo de esta forma aumentar la capacidad de adsorción del material y dejar las cavidades disponibles para su uso futuro. Es por ello que se destaca esta etapa como preliminar a la impregnación húmeda, ya que si no se asegura un vaciado completo de las cavidades del MOF se dificulta la difusión de los iones metálicos hacia el interior de los poros del material. Esto afecta las características del catalizador ya que evita que estas especies iónicas se alojen dentro de los poros y favorezca la futura nucleación o crecimiento confinado de las MNP, pudiendo llegar solo a generar compositos formados mayoritariamente por deposiciones externas de los óxidos metálicos, los que tenderán a sinterizarse y no cumplirán los objetivos de la tesis.
- Sistema de 10% Ni en ambas cargas se observa que se deposita fuera pequeños cristales de Ni. La carga de 20% presenta una mayor cantidad de Ni que queda depositada en la superficie de los cristales.
- Los sistemas sin sonicar tienden a aglomerarse mucho más que los sonicados. Esto puede ser debido a la cantidad de especies de Ni presentes en la superficie de los cristales, los que con temperatura tienden a migrar y aglomerarse con otras partículas buscando mayor estabilidad.
- En base al estudio desarrollado, notoriamente se observa que a pesar de que existen cristales donde las especies de NiO se depositan en el interior de los poros, la gran mayoría presenta aglomerados de NiO en la superficie de los cristales. Con una carga de 10%Ni las partículas de la superficie presentan cierto ordenamiento aleatorio. Si embargo la aumentar este porcentaje, el remanente de Ni precipita de forma amorfa sobre la superficie de los cristales de MOF.
- Posiblemente la carga máxima de Ni que puede almacenar el MOF estructuralmente sea cercana al 10%.
- Por lo tanto, se propone incluir una etapa de limpieza durante la impregnación húmeda de los cristales, eliminando de esta forma las cantidades de Ni que no participan dentro de los poros y evitando que estos se depositen desordenadamente en la superficie.

CAPÍTULO 5

Estudio de la actividad catalítica de los catalizadores xNi@UIO-66

5.1 Introducción

La función del catalizador en una reacción química es proveer un camino energéticamente favorable para la reacción deseada, en el que la barrera de activación de los pasos intermedios sea baja comparada con la energía de activación de la reacción no catalizada. En catálisis heterogénea, los gases reactantes involucrados en la reacción se adsorben en la superficie del catalizador, donde los enlaces intramoleculares de estas moléculas se rompen o debilitan, provocando que reaccionen con otras especies adsorbidas dando paso a la formación de productos, que luego se desorben de la superficie regenerando el sitio activo en el catalizador. En la figura 57 se muestra el esquema global de etapas que llevan a cabo las reacciones catalíticas heterogéneas un catalizador poroso, donde casi toda la superficie activa de las partículas catalíticas es interna. En el esquema se observa el transporte de los reactivos A y B desde el seno de la fase fluida hasta la superficie externa del catalizador (1), la difusión de los reactivos a través de los poros del catalizador donde se encuentran los sitios activos (2), la adsorción de los reactivos sobre los sitios activos (3), involucrando la fijación de moléculas gaseosas a la superficie de estos, la reacción química superficial (4), la desorción o adsorción inversa de los productos desde los sitios activos de la superficie catalítica (5), la difusión de los productos a través de los poros del catalizador hasta la superficie externa del catalizador (6), y finalmente el transporte de los productos desde la superficie externa del catalizador hasta el seno de la fase fluida (7).

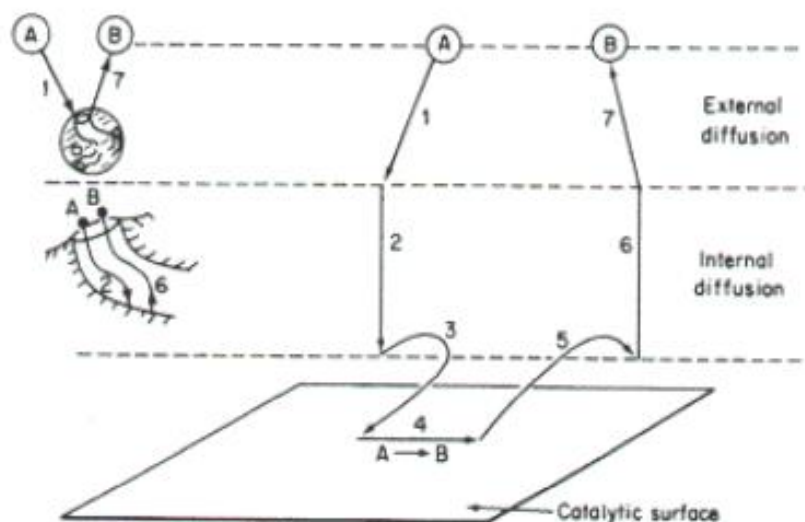


Figura 57 Esquema con las etapas comprendidas en una reacción catalítica heterogénea

En un mecanismo de este tipo la velocidad de reacción global es igual a la velocidad del paso más lento del mecanismo, los cuales ocurren en serie. Por ejemplo, si los pasos de transporte de masa son más rápidos en comparación a los de reacción, las concentraciones en las inmediaciones de los sitios activos se diferencian de las concentraciones en el seno del fluido. En este caso, las etapas de transporte o de difusión limitan la velocidad de reacción global. En consecuencia, si la etapa de reacción es muy rápida en comparación con las etapas de difusión, el transporte de masa sí afectará la velocidad de reacción global.

Los estudios catalíticos pretenden evaluar el comportamiento cinético de los reactivos en presencia de un catalizador respecto a los parámetros de actividad y selectividad; donde el primer término comprende la variación de la velocidad de la reacción (aumento o disminución), y el segundo se refiere a la modificación de la velocidad de una reacción determinada, favoreciendo o empeorando la obtención de una especie de interés. Como la superficie del catalizador es la responsable de su actividad catalítica, se busca tener gran parte de esta superficie accesible para que se ponga en contacto con las moléculas de los reactantes. Es por ello que, las características del catalizador como: el grado de dispersión del metal en el soporte, la naturaleza de los centros activos (estructura física o cristalina), el área específica (distribución de la fase activa), porosidad (transporte de masa y calor), tamaño y fase de la partícula, la estabilidad mecánica y térmica, densidad (afecta la altura del lecho o el llenado del reactor), repercuten directamente sobre su actividad catalítica.

Por otro lado, el uso de catalizadores soportados en redes metal-orgánicas (tipo MNPs@MOF) activos en la reacción de metanación de CO₂ es un tema que lleva poco tiempo en desarrollo, sin embargo, presenta un gran atractivo e interés por parte de los investigadores. Esto se debe principalmente a las características que presentan estos sistemas, destacando: 1) la formación de partículas metálicas de unos escasos nanómetros de diámetro, que crecen en un espacio confinado (dentro de los poros) limitando su tamaño al de la cavidad del MOF, 2) mayor reactividad de los sistemas, ya que las partículas pequeñas soportadas en la matriz altamente porosa y cristalina del MOF, mejora la dispersión de estas sobre la superficie del soporte, mejorando con esto la disposición y accesibilidad de los sitios activos en el catalizador, 3) las interacciones metal-soporte permiten fijar las partículas a la red del MOF, previniendo su sinterización dado que los linker orgánicos de la red actúan como espaciadores entre los sitios activos brindando protección a las partículas [48]. Otro aspecto de gran interés en estos sistemas MNPs@MOF es la posibilidad de desarrollar en su interior reacciones confinadas, las que aseguran la proximidad entre los reactantes y el sitio activo del catalizador, influyendo en su selectividad y actividad catalítica.

El primer trabajo reportado utilizando MNPs@MOFs para la reacción de metanación de CO₂ fue publicado en 2015 por Zhen et al [33], reportando que el catalizador 10Ni@MOF-5 logró a 320 °C y a 1 atm una conversión de CO₂ de un 75,09% con un 100% de selectividad a CH₄. Destacando que el catalizador sintetizado por los autores 10Ni@MOF-5 [33] fue conseguido mediante la impregnación húmeda del MOF-5 (obtenido de la síntesis solvotermal del ácido tereftálico con Zn(NO₃)₂), presentando una

dispersión de Ni en la superficie del MOF de un 41.8 % y un área superficial de 2.961 m²/g la que disminuye levemente respecto a la del MOF-5 luego de la impregnación (2.973 m²/g). Posteriormente en 2017, el mismo autor Zhen et al [34] reportó el uso del catalizador 20Ni@MIL-101(DSM) para la reacción de metanación de CO₂ alcanzando conversiones a metano de 100 % a 300°C. El catalizador 20Ni@MIL-101(DSM) fue preparado mediante la impregnación de doble solvente (DSM) del MOF MIL-101, logrando una dispersión de un 42.3% de partículas de Ni facetadas (111) sobre la superficie del MOF y un área superficial de 3.297 m²/g [34]. En 2018 Zhao et. al [36] reportaron el uso del catalizador 20Ni@UIO-66 en la metanación de CO₂, obteniendo a 300 °C una conversión de CO₂ de 57,6 % con selectividad total a metano (100 %) a esa temperatura de reacción.

Este capítulo se centra en el estudio catalítico de los catalizadores xNi@UIO-66 en la reacción de metanación, evaluando su conversión de CO₂ y selectividad a CH₄ en un rango de 200 a 400°C. Donde se evaluará como el efecto de la carga metálica (10 a 20 %wt) y las interacciones metal-soporte dadas en el catalizador (UIO-66-S y UIO-66-SS) repercuten en la actividad catalítica de los diferentes catalizadores.

Para facilitar la comprensión del capítulo, este se divide en dos partes como muestra la tabla 12, siendo: 1) la optimización experimental previa a las reacciones catalíticas y 2) la evaluación catalítica de los sistemas xNi@UIO-66. Cada una de estas etapas contiene subdivisiones que surgen a partir de la resolución secuencial de los problemas experimentales que se van presentando durante el desarrollo experimental del trabajo. Dentro de la etapa de optimización experimental previa, se encuentra: a) el análisis realizado sobre las condiciones de reducción de los composites xNiO@UIO-66, y b) el acondicionamiento del sistema catalítico que contempla la detección de los problemas de transferencia de masa asociados y asegurar el régimen cinético. En la etapa del estudio catalítico de los sistemas xNi@UIO-66, las sub etapas corresponden a la presentación y análisis de los resultados obtenidos en dos áreas: a) respecto a la carga de Ni o metal que posee la muestra, comparando cada familia de catalizadores en forma paralela, y b) según las interacciones metal-soporte presentadas por cada catalizador, evaluando si las características del soporte (UIO-66-S y/o UIO-66-SS) influyen en la conversión y selectividad mostradas por el catalizador en la reacción. Cada una de las etapas anteriormente nombradas contempla la caracterización del catalizador post-reacción, monitoreando su integridad mediante espectroscopía de absorción en el infrarrojo con transformada de Fourier (FT-IR) y microscopía electrónica de barrido (SEM).

Tabla 12 Organización del contenido del capítulo, destacando las partes principales: 1) optimización experimental previa a las mediciones catalíticas y 2) el estudio catalítico de los sistemas xNi@UIO-66.

División	Contenido	Descripción
Optimización experimental previa	Reducción del composito xNiO@UIO-66	Ni ²⁺ → Ni ⁰
	Acondicionamiento del sistema	Test experimentales para asegurar el régimen cinético del sistema: <ul style="list-style-type: none"> - Test difusionales - Ajuste del flujo de alimentación al reactor
Estudio catalítico de los catalizadores xNi@UIO-66	Respecto a la carga de Ni	10Ni@UIO-66-S v/s 20Ni@UIO-66-S 10Ni@UIO-66-SS v/s 20Ni@UIO-66-SS
	Según interacciones con los soportes	10Ni@UIO-66-S v/s 10Ni@UIO-66-SS 20Ni@UIO-66-S v/s 20Ni@UIO-66-SS

5.2 Resultados

5.2.1 Optimización experimental previa al estudio catalítico

Dado que uno de los objetivos de esta investigación es estudiar el desempeño de los catalizadores sintetizados de xNi@UIO-66 en la reacción de metanación CO₂ en un rango de temperaturas entre 200 a 400 °C, es necesario evaluar diversas condiciones operacionales para asegurar el control del régimen cinético en la reacción, y así identificar y corregir los parámetros asociados a la transferencia de masa.

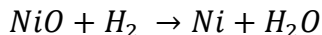
Por otro lado, experimentalmente se ha reportado que las condiciones utilizadas para realizar la reducción o pretratamiento del catalizador influyen principalmente en su selectividad. Previo al estudio catalítico, donde se evalúa la conversión de CO₂ y la selectividad a CH₄ de los catalizadores respecto a la temperatura, se realiza la reducción in situ de los catalizadores para obtener las especies activas de Ni haciendo pasar un flujo de H₂ por el lecho fijo del reactor a una temperatura y tiempo determinados. Es por ello que, se deben encontrar los parámetros que permitan obtener especies activas de Ni altamente dispersas en el material que favorezcan la obtención del producto deseado.

A continuación, se detallan los estudios realizados en esta investigación orientados en la optimización experimental del sistema catalítico utilizando el catalizador 10Ni@UIO-66-S, para asegurar de esta forma que la actividad catalítica mostrada por los diferentes catalizadores que será discutida posteriormente en este trabajo corresponde exclusivamente a la cinética de la reacción. Estos se dividirán en dos áreas: la reducción de las especies de Ni y el acondicionamiento del sistema catalítico. Esta última abarca la evaluación de condiciones experimentales estándar, variaciones en el flujo volumétrico de alimentación al reactor y test difusionales.

5.2.1.1 Reducción del composito xNiO@UIO-66

Las propiedades fisicoquímicas de las nanopartículas de Ni están relacionadas con su tamaño, forma y estructura. El uso de agentes reductores como el boro hidruro de sodio (NaBH₄) e hidrato de Hidracina (N₂H₄·H₂O) son una de las rutas comúnmente utilizadas para obtener NPs de Ni metálico a partir de la reducción de los óxidos o hidróxidos formados previamente [49]. A pesar de que el MOF UIO-66 presenta una alta estabilidad química frente a diversos solventes, es posible que el uso de estos agentes reductores sea muy severo y provoquen daños en la red metal-orgánica.

El método de reducción utilizado en este trabajo está basado en las investigaciones reportadas en el área utilizando catalizadores tipo xNi@MOF-S [5] [6], que consiste en someter al catalizador a una atmosfera reductora, haciendo pasar un flujo de H₂ a una temperatura durante un tiempo determinado sobre el lecho catalítico, logrando de esta forma la reducción in situ de las especies de óxido metálico del composito xNiO@UIO-66 sintetizado anteriormente, como muestra la siguiente ecuación:



Se utilizan primero las condiciones experimentales estándar reportadas para la reducción de catalizadores de Ni (T= 400-500°C, 1h, usando un flujo de H₂ puro). Esto contempla que, por el lecho fijo de composito 10NiO@UIO-1 cargado en el reactor y se hace pasar un flujo de H₂ puro calentando a 400 °C durante 1 hora con una velocidad de flujo de 80 ml/min. Se puede observar que, al finalizar la reducción del catalizador en estas condiciones, el sólido poroso cambia de color de un café claro a negro, siendo este el color típico observado en especies de Ni metálico o reducidas.

El monitoreo del estado del catalizador después de aplicar el método de reducción a la muestra se lleva a cabo mediante espectroscopía de absorción en el infrarrojo con transformada de Fourier (FT-IR) y microscopía electrónica de barrido (SEM). La figura 58 muestra la caracterización del catalizador 10Ni@UIO-66-S después de la reducción con flujo de H₂ puro a 400 °C por 1 hora, encontrándose en la parte a) una imagen SEM del catalizador y en b) una comparación de los espectros FT-IR antes y después de la reducción. De la imagen de microscopía (parte a) se observa que la morfología del composito 10NiO@UIO-66-S no se ve alterada significativamente luego de la reducción in situ bajo un flujo de H₂. No obstante, las partículas de Ni depositadas en la superficie si se ven afectadas luego de la reducción, apreciándose una mayor cantidad y tamaño de estas respecto al composito sintetizado. De lo espectros FT-IR (parte b) se observa que después de utilizar un flujo de H₂ para reducir el catalizador, el soporte mantiene su estructura, manteniéndose las principales bandas características del MOF UIO-66 (desde 1579 a 741 cm⁻¹). En la zona de 3300 cm⁻¹ se observa que la banda de los grupos OH provenientes del agua residual encapsulada al interior del MOF aumenta al finalizar la reducción. En el caso de las reducciones, el incremento en la intensidad del pico está relacionado con el aumento de la cantidad de agua presente, la que se pudo generar en el momento de la reducción (H₂+NiO → Ni⁰ +H₂O[51]). También se ve en el espectro que la banda presente en el composito a 671 cm⁻¹ se desplaza a 617 cm⁻¹ luego de reducir a 400°C. Algo similar ocurre con la banda en 553 cm⁻¹ presente en el composito que luego

desaparece o queda superpuesto por la banda ancha en 450 cm^{-1} al reducir, la que se asocia a la formación de especies de NiO.

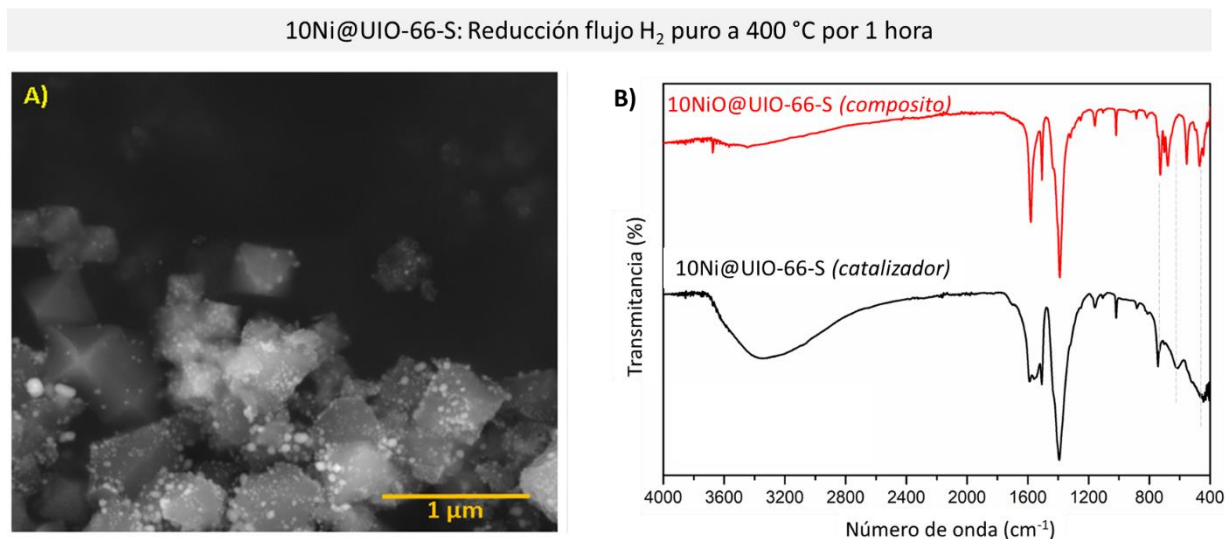


Figura 58 Caracterización post reducción al catalizador 10Ni@UIO-66-S realizada en un flujo de H_2 puro a $400\text{ }^\circ\text{C}$ durante 1 hora, donde: A) Imagen SEM del catalizador reducido y B) Comparación de espectros FT-IR del compuesto 10NiO@UIO-66-S (curva roja) frente al catalizador después de la reducción 10Ni@UIO-66-S (curva negra).

La figura 59 muestra la caracterización del catalizador 10Ni@UIO-66-S después de la reducción con flujo diluido de 10% H_2/Ar a $250\text{ }^\circ\text{C}$ por 5 horas, encontrándose en la parte A) una imagen SEM del catalizador y en B) una comparación de los espectros FT-IR antes y después de la reducción. De la imagen de microscopía (parte a) se observa que la morfología del compuesto 10NiO@UIO-66-S no se ve alterado significativamente producto de la reducción in situ en estas condiciones. Dentro de los recuadros de la imagen (parte a de la figura), se observa que las partículas de Ni depositadas en la superficie de los cristales de MOF se encuentran más homogéneas, poco aglomeradas y con una distribución comparable a la analizada en el compuesto antes de reducir. De los espectros FT-IR (parte b) se observa al igual que en el caso anterior, después de reducir con H_2 diluido el soporte mantiene su estructura estable (conservando las principales bandas características del MOF UIO-66). En este caso, en la zona de 3300 cm^{-1} se observa que la banda de los grupos OH provenientes del agua cristalizada al interior del MOF aumenta significativamente lo que da cuenta de la producción de H_2O como subproducto de la reducción del NiO. También se ve en el espectro que la banda presente en el compuesto a 671 cm^{-1} se desplaza a 658 cm^{-1} luego de reducir a $250\text{ }^\circ\text{C}$. Sin embargo, en este caso la banda en 450 cm^{-1} asociada a la presencia de NiO no aumenta significativamente respecto a su intensidad en el espectro del compuesto, lo que podría sugerir que las especies depositadas en la superficie no se están viendo afectadas por las condiciones de reducción, manteniéndose dispersas y de un tamaño relativamente pequeño como el observado en el compuesto.

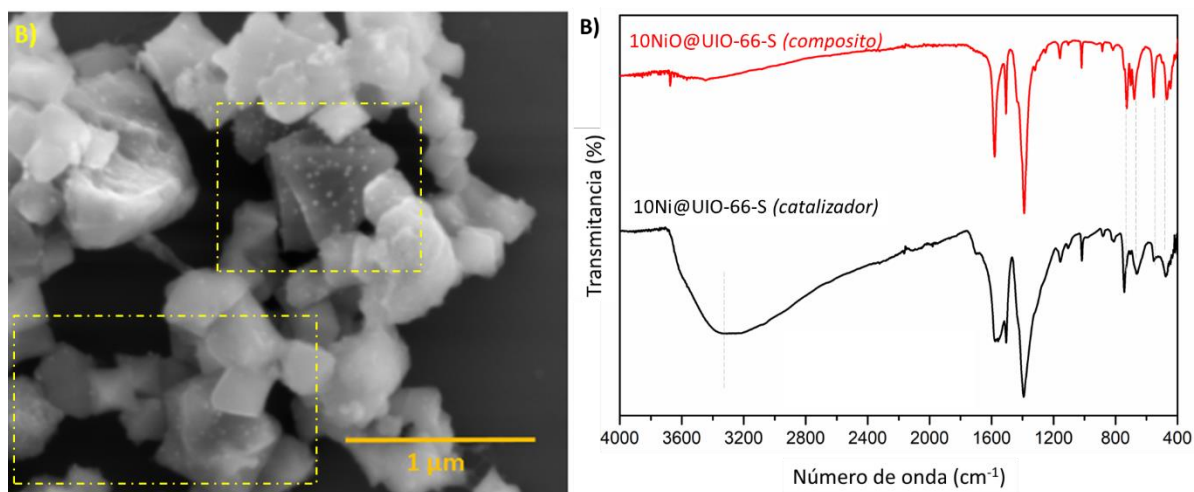


Figura 59 Caracterización post reducción al catalizador 10Ni@UIO-66-S realizada en un flujo de 10% H₂/Ar a 250°C por 5 horas, donde: A) Imagen SEM del catalizador reducido y B) Comparación de espectros FT-IR del compuesto 10NiO@UIO-66-S (curva roja) frente al catalizador después de la reducción 10Ni@UIO-66-S (curva negra).

5.2.1.2 Acondicionamiento del sistema catalítico

Con el objetivo de evitar la existencia de fenómenos en el reactor asociados a la transferencia de calor (relacionados con la presencia de gradientes de temperatura) y de masa (a raíz de la difusión internas y/o externa de los reactivos hacia el catalizador), es necesario evaluar el comportamiento del catalizador en la reacción de metanación variando algunos parámetros de operación que permitan recopilar información al respecto.

En toda reacción gaseosa, como lo es la metanación de CO₂, un parámetro importante a considerar para el diseño de un reactor catalítico es el flujo de gases. Cuando un flujo gaseoso ocurre alrededor de una partícula, en la superficie externa de esta se produce una capa gaseosa estática de moléculas llamada *capa límite*, en la cual ocurre una variación gradual de sus propiedades con respecto a las del resto de la fase gaseosa que fluye libremente. El grosor de esta capa límite dependerá de la presión y velocidad de los flujos de gas que fluyen alrededor de la superficie. Si la velocidad del gas es lo suficientemente alta, la tasa de transferencia de masa convectiva entre la capa límite y el seno del fluido será suficiente para asegurar que la concentración de reactantes y productos en el seno del gas, por lo que será la misma que la de la superficie de la partícula catalítica. Bajo estas condiciones, la difusión externa no tendrá ningún efecto en la velocidad de reacción medida.

El protocolo tradicional desarrollado por el grupo de investigación para realizar las pruebas catalíticas estándar de metanación a presión atmosféricas en un rango de temperatura desde 200 a 400°C, en un reactor tubular de cuarzo de lecho fijo

(correspondiente al catalizador previamente reducido, utilizando comúnmente entre 100-200 mg de este y cuidando que la altura del lecho no supere los 2 cm), contempla la alimentación al reactor con los gases de mezcla de reacción H₂/ CO₂/ Ar a razón estequiométrica 4:1 utilizando un flujo volumétrico de 80 ml/min. El aumento de la temperatura en el sistema se lleva a cabo con una rampa de calentamiento de 10 ml/min hasta alcanzar los 200 °C. Utilizando para el monitoreo los gases de salida un espectrómetro de masas asociado a la corriente de salida del reactor. El rango de temperaturas abarcado en el estudio se divide en tramos, de esta forma se realizan los análisis en cada punto donde la temperatura va aumentando de a 25°C. Asumiendo que el estado estacionario es alcanzado rápidamente por la reacción, después de cada incremento de temperatura el sistema se mantiene estático en esas condiciones durante 25 min aproximadamente, permitiendo el muestreo de tres alícuotas del flujo de salida en cada punto (de 1 µL cada una), las que se analizan en un cromatógrafo de gases. De esta forma se podrán analizar las conversiones de CO₂ y selectividad a CH₄ del catalizador a las diferentes temperaturas.

En esta sección se realizarán modificaciones al protocolo tradicional variando parámetros operacionales que permitan evaluar su influencia en la conversión y selectividad del catalizador, destacando:

- Test de flujos volumétrico de alimentación al reactor [ml·min⁻¹]
- Test difusional del catalizador, que permita encontrar la dilución que ayuda a minimizar los problemas difusionales internos y mejorar la transferencia de calor dentro del lecho catalítico.

Iniciando el estudio, se lleva a cabo un test de flujos volumétricos de alimentación al reactor y se evalúa su influencia en el comportamiento catalítico del catalizador 10Ni@UIO-1. Para ello se utilizan 80 mg de lecho y se analizan dos condiciones experimentales: 1) flujo de un volumétrico de alimentación de 80 [ml·min⁻¹] y 2) flujo de un volumétrico de alimentación de 20 [ml·min⁻¹]. De este modo se consideran dos casos representativos abarcando un amplio espectro. El primero consiste en la aplicación de las condiciones estándar utilizadas por el grupo, mientras que la segunda en el uso de un flujo volumétrico bajo.

La figura 60, muestra los resultados catalíticos obtenidos al aplicar el test mencionado al catalizador 10Ni@UIO-1, evaluando su conversión a CO₂ (curvas inferiores del gráfico, eje derecho) y su selectividad a CH₄ (curvas superiores, eje izquierdo). En ella, la curva negra con marcador triangular corresponde a la conducta del catalizador al trabajar con un flujo volumétrico de 80 ml/min mientras que la curva roja con marcador circular muestra el comportamiento del catalizador trabajando a un flujo volumétrico de 20 ml/min. De la figura 60, se observa que trabajando a un flujo volumétrico de 80 ml/min la conversión obtenida es de un 0,7 % con una selectividad de 100% a 325 °C. Mientras que, bajando el flujo volumétrico a 20 ml/min es posible obtener una conversión de 2,4% con una selectividad de 100% a la misma temperatura. En ambos casos, se observa que al incrementar la temperatura sobre los 350°C la selectividad a CH₄ baja favoreciéndose la reacción *Water gas Shift reversible* y aumentando la producción de CO.

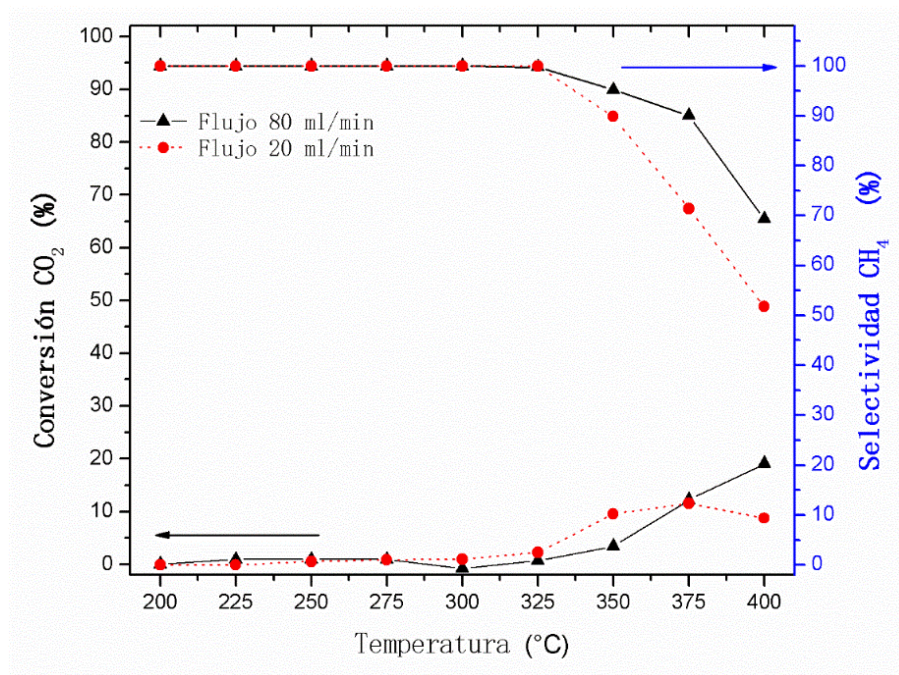


Figura 60 Test de flujos volumétricos aplicados al catalizador 10Ni@UIO-66-S, evaluando su comportamiento catalítico en la metanación de CO₂ en un rango de 200 a 400 °C, utilizando dos condiciones: flujo volumétrico de 80 ml/min (curva negra) y 20 ml/min (curva roja).

5.2.1.3 Test difusionales

Para los materiales porosos, el transporte entre el medio y el sitio activo puede ser relativamente lento o desfavorecido, provocando posibles limitaciones de transferencia de materia. Existen dos instancias en las cuales deben difundir tanto reactantes como productos, las que corresponden al transporte de estas especies desde el seno de la fase fluida a la superficie exterior del catalizador (difusión externa), y a la difusión dentro del poro (difusión interna). Aun cuando se pueda eliminar la influencia de la difusión externa, existe la posibilidad que la velocidad de reacción esté afectada por la difusión que ocurre dentro de los poros de catalizador o difusión interna. Si el transporte de las moléculas a través de los poros es lento, se generarán limitaciones ocasionadas por la difusión interna, generando un gradiente de concentración dentro del catalizador. Dado que en estas condiciones la superficie interior se encontrará expuesta a una menor concentración de reactantes respecto a la superficie exterior, la velocidad de reacción será menor a la observada en el caso que no se tuvieran las limitaciones previamente mencionadas, produciéndose entonces una desviación en la velocidad teórica de reacción.

Hasta el momento, se ha visto que las condiciones experimentales anteriormente utilizadas han convergido en la compactación del material formando un pellet poroso a través del cual circulan los reactantes evidenciando la existencia de problemas

difusionales. Como la conversión más alta obtenida en las pruebas catalíticas con el catalizador 10Ni@UIO-66-S fue usando un flujo de alimentación de 20 ml/min, esta velocidad de alimentación se fijó como parámetro para realizar el estudio de los test difusionales aplicados al catalizador. Sin embargo, una vez mejorados los problemas difusionales se evaluará posteriormente mediante un test de flujos si este resulta ser óptimo para las nuevas condiciones.

Además, se incorporó en el protocolo experimental una etapa adicional posterior a la reducción del catalizador, llamada “pretratamiento”, con el objetivo de aumentar el tiempo de contacto entre el catalizador con los gases reactantes y de asegurar la estabilidad del sistema bajo la atmosfera de reacción. Para ello, se alimentará un flujo de 20 ml/min de gases de reacción CO₂/H₂/Ar durante 6 horas a 300°C, aplicando posteriormente una limpieza al sistema con flujo de 10 ml/min de Ar durante 12 horas. Esta temperatura se elige ya que es cercana a la máxima alcanzada por el estudio, pero es menor a la de desestabilización térmica del material, por lo que si existe la posibilidad de que ocurran cambios estructurales en catalizador estos serán previos a la medición de su actividad. En caso contrario, al no incluirse esta etapa en el protocolo, el catalizador solo se mantendría en contacto previamente con los gases de reacción por un corto tiempo (lo que se espera para que se alcance el estado estacionario en el sistema) a temperatura ambiente antes de comenzar con las pruebas catalíticas.

En literatura , se han reportado estrategias para abordar los problemas difusionales presentes en los catalizadores heterogéneos porosos [52]. Esto consta de diluir el catalizador con partículas de un material inerte con alta densidad o baja porosidad, mejorar la transferencia de calor y de masa dentro del lecho catalítico (minimizando los perfiles de temperatura y concentración generados dentro de éste).

Los test difusionales aplicados en este trabajo se realizarán en el reactor según el protocolo descrito anteriormente, evaluando el comportamiento catalítico de tres diluciones del catalizador 10Ni@UIO-1 con una sílica comercial en diferentes razones másicas, siendo estas: 1:2, 1:4 y 1:8. Se espera que las diluciones escogidas se encuentren en el rango óptimo de eliminación de los problemas difusionales. Sin embargo, debido a las dimensiones del reactor y horno calefactor utilizados para el desarrollo de esta tesis, no se pueden probar diluciones que superen una altura de lecho de 2 cm. Las cantidades utilizadas para cada dilución se describen en la tabla 13, las que se encuentran en proporciones baja, media y alta. Ya que la masa cargada de catalizador es siempre la misma, un aumento en la dilución del catalizador tiene asociado un aumento en la altura del lecho catalítico, como muestra el esquema de la figura 61.

Tabla 13 Detalle de las diluciones utilizadas para los test difusionales

Razón másica	Masa de catalizador	Masa de sílica	Masa total de lecho
1:2	80 mg	160 mg	240 mg
1:4	80 mg	320 mg	400 mg
1:8	80 mg	640 mg	720 mg

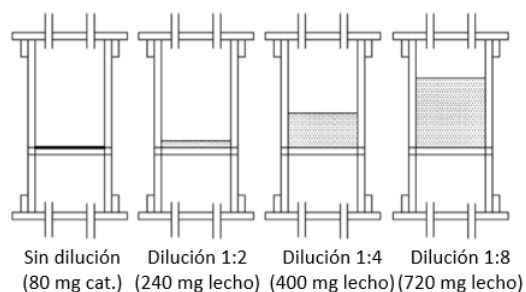


Figura 61 Aumento en la altura del lecho catalítico para las distintas diluciones trabajadas.

La figura 62 muestra los test difusionales o comportamientos catalíticos de las diluciones 1:2 (curva negra), 1:4 (curva roja) y 1:8 (curva verde) del catalizador estudiadas en la reacción de metanación de CO_2 en el rango de temperatura de 200 a 400°C, donde las conversiones de CO_2 se registran en la parte inferior de la figura con valores correspondientes al eje izquierdo, mientras que las selectividades a CH_4 se encuentran en la parte superior de esta con valores correspondientes al eje derecho.

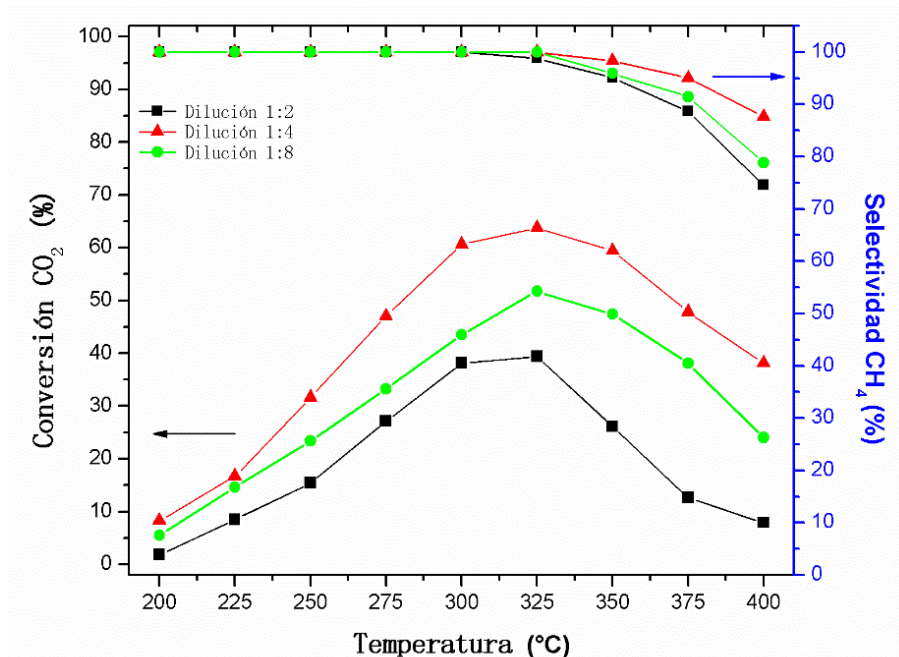


Figura 62 Test experimentales de régimen cinético: dilución del catalizador 10Ni@UIO-66-S en Sílica en las razones 1:2 (curva negra), 1:4 (curva roja) y 1:8 (curva verde) respectivamente.

En la figura 62 se observa que el comportamiento catalítico (tanto la conversión como la selectividad) mejoran notablemente al diluir el catalizador en un material inerte más denso y poco poroso. Cabe destacar que a 325 °C se registran los máximos de conversión de CO_2 correspondientes a selectividad a CH_4 máxima en los 3 casos estudiados, siendo un 39,3%, 63,7% y 51,7% para las diluciones en razones de 1:2, 1:4 y 1:8 respectivamente.

En un primer caso, utilizando una baja dilución del catalizador (1:2) el sistema muestra una mejora significativa en su comportamiento catalítico. Por ejemplo, a 325°C donde se observa el máximo de conversión en ambos casos manteniéndose el sistema 100% selectivo hacia metano, la conversión se incrementa desde un 2,4 a un 39,3% con el solo hecho de diluir el sistema.

5.2.1.4 Test de flujo

Con la intención de minimizar al máximo los posibles problemas existentes de difusión externa en el catalizador, se estudia nuevamente la influencia en la conversión de las varía del flujo volumétrico de alimentación al reactor.

Para ello, luego de reducir y aplicar el pretratamiento al catalizador diluido en razón másica (1:4), este se lleva directamente a 325°C para comenzar con el estudio. Donde se comienza a registrar la conversión y selectividad a CH₄ utilizando diferentes flujos volumétricos de alimentación, variando entre los 10 y 80 ml/min con la ayuda de una válvula conectada en la cañería de alimentación al sistema. La figura 63 muestra las variaciones en la conversión de CO₂ y Selectividad a CH₄ mostradas por el catalizador 10Ni@UIO-66-S frente a la variación de los flujos volumétricos de alimentación al reactor. En ella se observa que, al utilizar flujos volumétricos de 80, 20 y 10 ml/min las conversiones obtenidas fueron de 24,8 %, 33,8 % y 35,7 % respectivamente. Como anteriormente se obtuvo una selectividad máxima del catalizador operando a 325 °C. Sin embargo, esta varía levemente en algunos puntos.

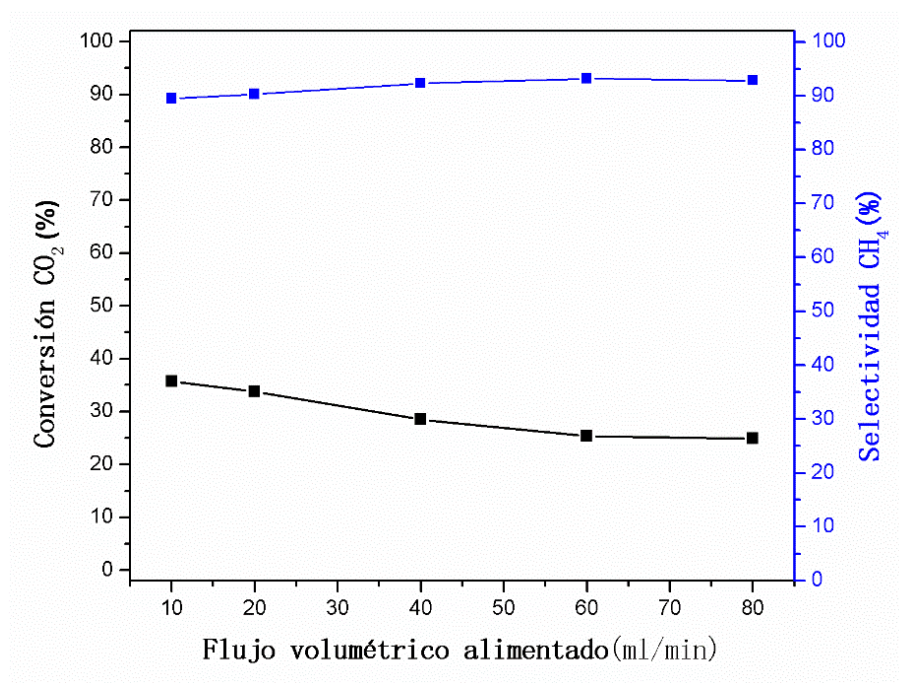


Figura 63 variación de los flujos volumétricos de alimentación al reactor usando el catalizador 10Ni@UIO-66-S

En la figura 63 se observa como tendencia que la conversión de CO_2 aumenta a medida que disminuye el flujo volumétrico de alimentación al reactor, alcanzándose para un flujo de 10 ml/min un máximo de conversión de 35,7 % con una selectividad a metano de 89,4%. Considerándose un aumento en la conversión obtenida de un 10,9 % al disminuir el flujo volumétrico de alimentación de 80 a 10 ml/min. Sin embargo, con el uso de un flujo de alimentación bajo (de 10 o 20 ml/min) solo se aumenta la conversión en un 1.9 %, mientras que esta variación se hace un poco más visible (5,3%) al disminuir el flujo de 40 a 20 ml/min.

5.2.2 Estudio catalítico de los sistemas xNi@UIO-66

En este apartado se muestran los resultados obtenidos para las familias de catalizadores sintetizados, evaluando la dependencia de la temperatura de reacción en la conversión de CO_2 y selectividad a CH_4 en la reacción de metanación. Para ello, en una primera instancia se centrará el análisis en la cantidad de metal depositado en el material, evaluando los catalizadores dentro de su misma familia: 10Ni@UIO-66-S v/s 20Ni@UIO-66-S y 10Ni@UIO-66-SS v/s 15Ni@UIO-66-SS v/s 20Ni@UIO-66-SS. Luego el estudio se enfocará en la influencia que ejercen las características del soporte usado sobre la conversión, evaluando los catalizadores con la misma carga metálica pertenecientes a diferentes familias: 10Ni@UIO-66-S v/s 10Ni@UIO-66-SS y 20Ni@UIO-66-S v/s 20Ni@UIO-66-SS.

5.2.2.1 Evaluación catalítica de los catalizadores xNi@UIO-66 respecto a su carga metálica

La figura 64 muestra la actividad catalítica para los sistemas 10Ni@UIO-66-S v/s 20Ni@UIO-66-S, sintetizados con cargas metálicas de 10 y 20% wt utilizando como soporte el material sintetizado UIO-66-S. En el gráfico, la parte inferior detalla el comportamiento mostrado por la conversión del catalizador a diferentes temperaturas de reacción, mientras que la parte superior detalla el comportamiento de las selectividades a CH_4 registradas a diferentes temperaturas. Se observa que los máximos de conversión por los sistemas 10Ni@UIO-66-S y 20Ni@UIO-66-S, fueron alcanzados a 325°C y 300 °C correspondiendo a un 57.5% y 63.7 % respectivamente, asegurándose una selectividad total a CH_4 que se mantiene constante hasta los 325° C en ambos casos.

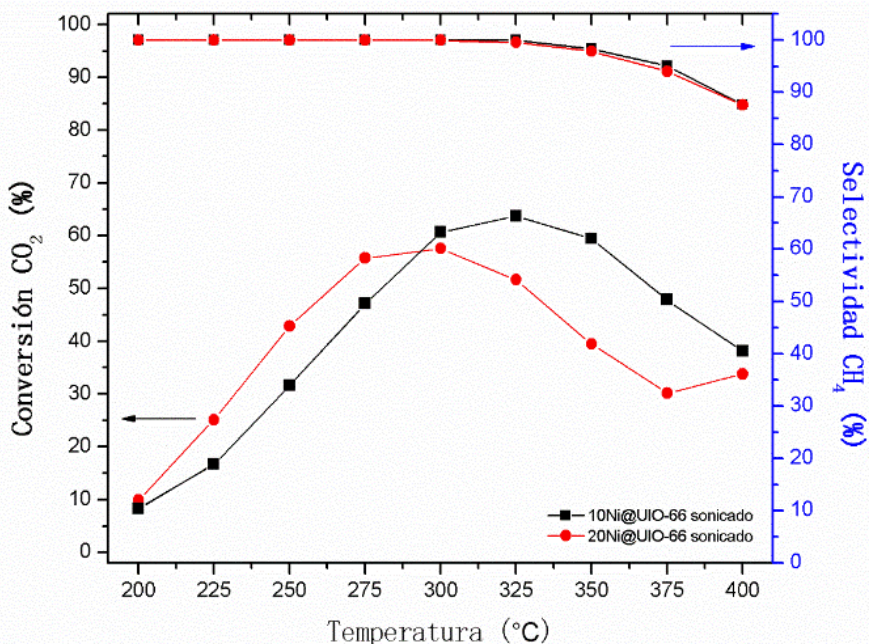


Figura 64 Actividad catalítica para los sistemas 10Ni@UIO-66-S y 20Ni@UIO-66-S

En la figura 64, la curva negra observada en el gráfico correspondiente al catalizador 10Ni@UIO-1 y muestra que la conversión sube rápidamente de un 8,2 % a un 60,7 % al aumentar en 100 °C la temperatura de reacción, para alcanzar el máximo de conversión de 63,7 % en 325 °C, generando una variación respecto al punto anterior de un 3% en la conversión con el aumento de 25 °C en la temperatura de reacción. Sobre los 350°C se observa una baja paulatina en la conversión hasta finalmente disminuir en un 25% a 400°C la conversión respecto al máximo registrado. Por otro lado, la curva roja del gráfico correspondiente al catalizador 20Ni@UIO-66-S, muestra un comportamiento similar al anterior, donde la conversión sube rápidamente de un 9.9 % a un 55,7 % al aumentar en 75 °C la temperatura de reacción, para alcanzar el máximo de conversión de 57,5 % en 300 °C, generando una variación respecto al punto anterior de un 1.8 % en la conversión con el aumento de 25 °C en la temperatura de reacción. En 375 °C se observa una disminución en la conversión de un 27.4% respecto al máximo, para luego bajar nuevamente un 3.7% a 400°C, alcanzando una selectividad de 87.6% en este punto.

La figura 65 muestra la actividad catalítica para los sistemas 10Ni@UIO-66-SS, 15Ni@UIO-66-SS y 20Ni@UIO-66-SS, sintetizados con cargas de 10 ,15 y 20 % wt utilizando el soporte sintetizado UIO-2. Al igual que en el caso anterior, en la parte inferior del gráfico se detalla el comportamiento mostrado por la conversión del catalizador a diferentes temperaturas de reacción, mientras que la parte superior detalla el comportamiento de las selectividades a CH₄ registradas a diferentes temperaturas. Se observa que los máximos de conversión fueron alcanzados a 300°C para los sistemas con 15 y 20% wt de Ni, y a los 325 °C por el sistema con 10%wt Ni. Manteniendo la selectividad a CH₄ en un 100% hasta los 325° C.

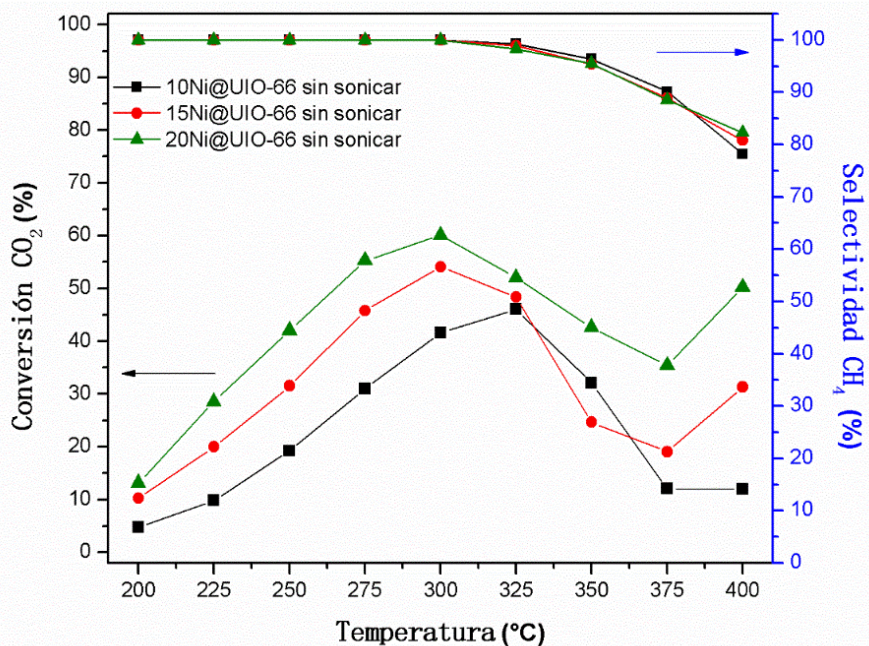


Figura 65 Actividad catalítica para los sistemas 10, 15, 20Ni@UIO-2

En la figura 65, la curva negra observada en el gráfico correspondiente al catalizador 10Ni@UIO-66-SS muestra que la conversión sube rápidamente de un 4.7 % a un 41.6 % al aumentar en 100 °C la temperatura de reacción, para alcanzar el máximo de conversión de 46 % en 325 °C, generando una variación respecto al punto anterior de un 4.4 % en la conversión con el aumento de 25 °C en la temperatura de reacción. Sobre los 350°C se observa una baja en la conversión hasta finalmente disminuir a un 12% a 375°C. Aunque los valores de las conversiones registradas a 375 y 400 °C no se ven alterados por el aumento de la temperatura (12%), haciendo posible que la tasa de consumo y transformación del CO₂ sea casi neta. Sin embargo, la selectividad del catalizador si baja de un 90% a un 78 % desde 375°C a 400°C respectivamente, evidenciando que la producción de CO se ve favorecida. Por otro lado, la curva roja del gráfico correspondiente al catalizador 15Ni@UIO-66-SS y muestra que la conversión sube rápidamente de un 10.3 % a un 45,7 % al aumentar en 75 °C la temperatura de reacción, para alcanzar el máximo de conversión de 54 % en 300 °C, generando una variación respecto al punto anterior de un 8.3 % en la conversión con el aumento de 25 °C en la temperatura de reacción. Sobre 325 °C la conversión comienza a bajar hasta finalmente disminuir a un 19% a 375°C. Luego a 400°C se observa un punto de inflexión en la conversión donde esta aumenta en un 12.3 %. Dado que la selectividad del catalizador baja de un 88% a un 80.8 % desde 375°C a 400°C respectivamente, se favorece más la producción de CO con el aumento de temperatura, haciendo posible que la tasa de consumo de CO₂ sea menor a la de transformación de este en CH₄ lo que explica la inflexión del punto. Mientras que, la curva verde del gráfico correspondiente al catalizador 20Ni@UIO-2, muestra un comportamiento similar al anterior, donde la conversión sube rápidamente de un 13 % a un 55,3 % al aumentar en 75 °C la temperatura de reacción,

para alcanzar el máximo de conversión de 60 % en 300 °C. Sobre 325 °C la conversión comienza a bajar hasta finalmente disminuir a un 35.6% a 375°C. Luego a 400°C, nuevamente se observa un punto de inflexión en la conversión donde esta aumenta en un 14.8 %, mientras que la selectividad baja hasta un 81.3%. Al igual que en el caso anterior, este punto de inflexión es atribuido a que con el aumento de temperatura se favorece la producción de CO, siendo posible que a partir de este punto la tasa de consumo de CO₂ sea menor a la de transformación a CH₄.

5.2.2.2 Evaluación catalítica de los catalizadores xNi@UIO-66 respecto la influencia del soporte utilizado

La figura 66 muestra la actividad catalítica para los sistemas 10Ni@UIO-66-S y 10Ni@UIO-66-SS, cargados con un 10% wt de Ni, utilizando como soporte los materiales sintetizado UIO-66-S y UIO-66-SS respectivamente. En el gráfico, la parte inferior detalla el comportamiento mostrado por la conversión del catalizador a diferentes temperaturas de reacción, mientras que la parte superior detalla el comportamiento de las selectividades a CH₄ registradas a diferentes temperaturas. Se observa que los máximos de conversión de CO₂ registrados por los catalizadores 10Ni@UIO-1 y 10Ni@UIO-2 fueron alcanzados a la misma temperatura 325°C correspondiendo a un 63.7% y 46 % respectivamente, asegurándose una selectividad total a CH₄ que se mantiene constante hasta los 325° C en ambos casos.

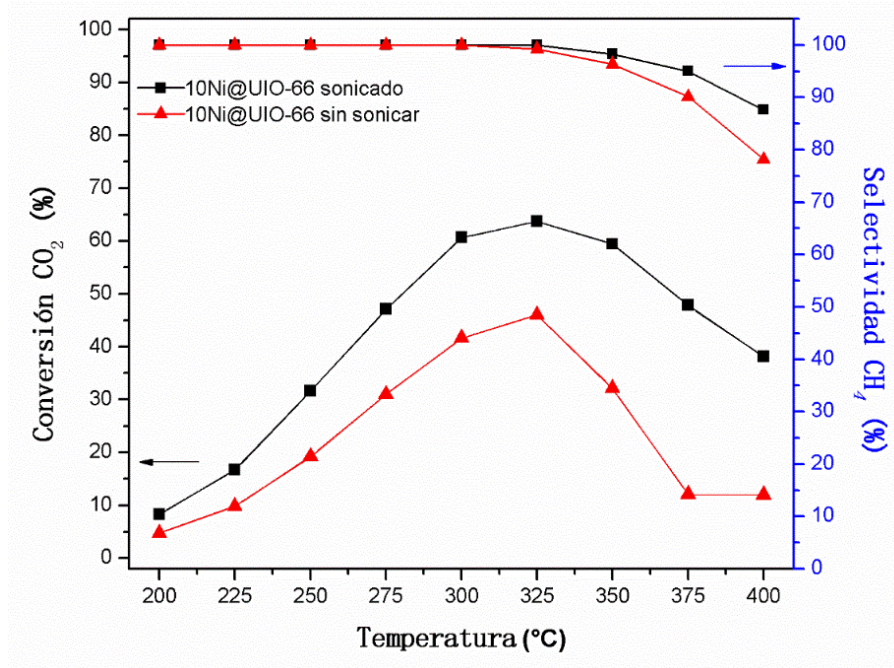


Figura 66 Actividad catalítica de los sistemas cargados con 10% de Ni, donde la curva negra corresponde al catalizador 10Ni@UIO-66-S y la curva roja al catalizador 10Ni@UIO-66-SS

En la figura 66, la curva negra observada en el gráfico correspondiente al catalizador 10Ni@UIO-66-S muestra que la conversión sube rápidamente con el aumento de la temperatura de reacción hasta alcanzar su máximo de conversión de 63.7 % en 325 °C con un 100% de selectividad. Por otro lado, la curva roja corresponde al catalizador 10Ni@UIO-66-SS y al igual que para el catalizador anterior, la conversión sube rápidamente con el aumento de la temperatura de reacción hasta alcanzar su máximo de 46 % en 325 °C con un 100% de selectividad. Sin embargo, desde el comienzo del estudio catalítico, las conversiones obtenidas por el catalizador 10Ni@UIO-66-S en cada temperatura siempre fueron superiores a las del catalizador 10Ni@UIO-66-SS. Se destaca que, en ambos casos sobre los 350°C se observa una baja en la conversión evidenciando que la producción de CO se ve favorecida a altas temperaturas. A pesar de que las áreas superficiales de ambos materiales sean relativamente parecidas (602 m²/g para el catalizador 10Ni@UIO-66-S y 581 m²/g para el 10Ni@UIO-66-SS, con una diferencia de 21 m²/g entre ellas).

La figura 67 muestra la actividad catalítica para los sistemas 20Ni@UIO-66-S y 20Ni@UIO-66-SS cargados con un 20% wt de Ni, utilizando como soporte los materiales sintetizado UIO-1 y UIO-2 respectivamente. En la parte inferior del gráfico, se observa que los máximos de conversión de los catalizadores en ambos casos fueron alcanzados a 300°C, correspondiendo a un 57.5 % y un 60 % respectivamente. Además, en la parte superior se observa que la selectividad a CH₄ se mantiene en un 100% hasta los 300° C en ambos casos.

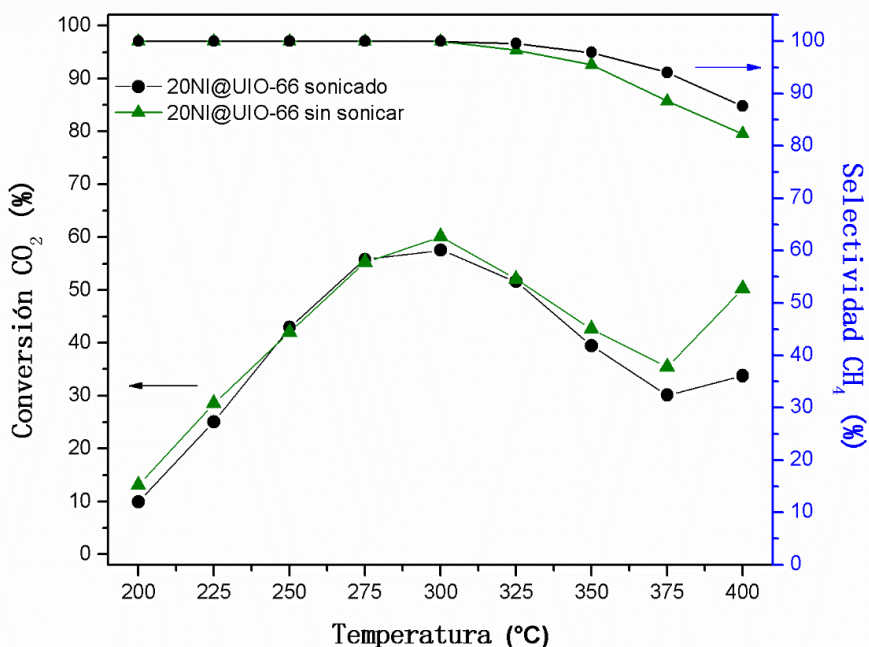


Figura 67 Actividad catalítica de los sistemas cargados con 20% de Ni, donde la curva negra corresponde al catalizador 20Ni@UIO-66-S y la curva roja al catalizador 20Ni@UIO-66-SS

En la figura 67, la curva negra observada en el gráfico correspondiente al catalizador 20Ni@UIO-66-S muestra que la conversión sube rápidamente con el aumento de la temperatura de reacción hasta alcanzar su máximo de conversión de 57.5 % en 300 °C con un 100% de selectividad. Por otro lado, la curva verde corresponde al catalizador 20Ni@UIO-66-SS y al igual que para el catalizador anterior, la conversión sube rápidamente con el aumento de la temperatura de reacción hasta alcanzar su máximo de 60 % en 300 °C con un 100% de selectividad. Considerando que la diferencia entre ambos máximos de conversión en los catalizadores estudiados corresponde solo a un 2.5 %, se asume que por el error asociado a las mediciones estas conversiones son equivalentes. Además, observando que, desde el comienzo del estudio catalítico, ambas curvas de conversión se comportan igual hasta los 375°C. La única diferencia entre ellas es el punto de inflexión generado a 400 °C, donde las conversiones alcanzan un 33.8% y un 50.3% para los catalizadores 20Ni@UIO-66-S y 20Ni@UIO-66-SS. Como es sabido, las partículas de Ni de mayor tamaño tienden a ser más selectivas a la producción de CO respecto a las más pequeñas a mayores temperaturas. Considerando las características de los soportes UIO-66-S y UIO-66-SS, donde se ve más favorecida la difusión de especies en su interior en el primer caso respecto al segundo, que provoca una menor cantidad de especies metálicas depositadas en la superficie externa. Según la caracterización mostrada en el capítulo anterior de esta tesis, el composito 20NiO@UIO-66-SS fue el que presentó una mayor cantidad de depósitos de NiO superficiales respecto al resto de materiales de su familia. Es por ello que estas grandes partículas lo vuelven mucho menos selectivo que el resto a 400°C. Considerando que las áreas superficiales de ambos materiales son cercanas (558 m²/g para el catalizador 20Ni@UIO-66-S y 459 m²/g para el 20Ni@UIO-66-SS, con una diferencia de 99 m²/g entre ellas), no influye notoriamente en la actividad catalítica del material ya que se obtienen conversiones similares, pero si afecta la selectividad a 400°C donde el material de menor área se muestra mucho más selectivo para la producción de CO que el otro. La menor área está relacionada con la cantidad de depósitos de partículas en la superficie de los cristales, la que en el caso del 20Ni@UIO-66-SS es superior respecto el 20Ni@UIO-66-S.

5.3 Discusiones

5.3.1 Optimización experimental previa al estudio catalítico

Cabe mencionar que debido a que existe una temperatura optima de reducción para cada catalizador, la que produce la máxima superficie activa, es necesario que esta se evalué en cada sistema. Esta temperatura depende también de la naturaleza y acidez del soporte, siendo mucho más baja cuanto más inerte es el soporte (es decir, menor interacción metal-soporte) mientras que aumenta la incrementarse dichas interacciones. Desafortunadamente, una interacción débil metal-soporte favorece la rápida sinterización del catalizador, ya que se facilita la migración de las partículas que se depositan en la

superficie de este para formar aglomerados de partículas más grandes, disminuyendo con esto el número de centros metálicos o superficie activa en el catalizador.

Tomando al catalizador 10Ni@UIO-66-S como representante, en una primera instancia se probaron las condiciones de reducción estándares trabajadas por el grupo de laboratorio (correspondientes a un flujo de H₂ puro a 400 °C por 1 hora). La caracterización del catalizador realizada luego de aplicar el método de reducción mostró para cada técnica que:

- Respecto al espectro FT-IR, el composito conserva las principales bandas características del MOF UIO-66, lo que da cuenta de su estabilidad luego del proceso. Al utilizar una temperatura de 400°C, puede que parte de las moléculas de agua formadas como subproducto de la reducción se logren desorber desde el interior de las cavidades del material. Como observación, se puede mencionar que el aumento de esta banda de agua en el espectro es un indicador de que la reducción se está llevando a cabo en el sistema. Además, en el espectro se observa que las bandas presentes en el composito a bajo número de onda se desplazan o quedan superpuestas por la aparición de una banda más ancha luego de reducir, la que se asocia a la formación de especies de NiO.
- Respecto a la imagen de microscopía, la morfología del composito 10NiO@UIO-66-S no se ve alterada significativamente, pero si lo hacen las partículas de Ni depositadas en la superficie de los cristales. Debido a esto se desprende que las condiciones de reducción con un flujo puro de H₂ a 400°C favorecen la migración de las especies de Ni depositadas en la superficie y su sinterización formando partículas de mayor tamaño, disminuyendo la dispersión de las especies metálicas en el catalizador. Como es sabido que estos dos últimos factores afectan directamente la conversión y selectividad del catalizador, es necesario encontrar otros parámetros experimentales que permitan mantener las características del catalizador después de la reducción.

En base a lo anterior, se decide utilizar condiciones experimentales más suaves para la reducción de del composito 10NiO@UIO-66-S, consistentes en hacer pasar un flujo diluido de 10% H₂/Ar por el lecho a una menor temperatura (250 °C) manteniendo estas condiciones por un mayor tiempo (5 horas) con un GHSV de 30 [L·h⁻¹·g_{cat}⁻¹]. La caracterización del catalizador realizada luego de aplicar el método de reducción mostró para cada técnica que:

- Respecto al espectro FT-IR, después de reducir con H₂ diluido el soporte mantiene su estructura estable (conservando las principales bandas características del MOF UIO-66). En este caso, como la temperatura es menor a la usada anteriormente, la desorción de las moléculas de agua cristalizada al interior de las cavidades del material se ve dificultada quedando encapsulada una mayor cantidad de ellas. Sin embargo, en este caso la banda a bajos números de onda asociada a la presencia de NiO no aumenta significativamente respecto a su intensidad en el espectro del composito, lo que podría sugerir que las especies depositadas en la superficie no

se están viendo afectadas por las condiciones de reducción, manteniéndose dispersas y de un tamaño relativamente pequeño como el observado en el composito.

- Respecto a las imágenes de microscopía, se observa que la morfología del composito no se ve alterada significativamente producto de la reducción in situ en estas condiciones, manteniéndose las partículas de Ni depositadas en la superficie una distribución similar a la analizada en el composito antes de reducir, encontrándose visualmente poco aglomeradas y manteniendo su tamaño.

De ambos experimentos realizados es posible desprender sobre las condiciones de reducción utilizadas que:

- Flujo puro de H₂ a alta temperatura por un corto tiempo: provoca la obtención de especies de Ni de mayor tamaño en la superficie del catalizador, las que se deben principalmente a la aglomeración o sinterización de estas por las altas temperaturas. Como las interacciones entre el soporte y las partículas de NiO que se depositan en la superficie son más débiles respecto a las interacciones formadas con las especies que crecen dentro de las cavidades, el aumento de la temperatura provoca que estas migren y se aglomeren buscando estabilizarse. Lo que se evidencia con el aumento en la intensidad de la banda en 450 cm⁻¹ en el espectro FT-IR del material después de la reducción respecto al del composito. Otra posibilidad es que debido al corto tiempo de contacto al que se sometió el material bajo atmosfera reductora, se favorezca la reducción de las partículas superficiales del MOF y no le da tiempo de difundir dentro de los poros y reducir también esas especies (relacionado con la menor señal de agua residual en el material después de la reducción). Pero esto no se puede asegurar ya que también la temperatura elevada ayuda a eliminar parte de estas moléculas desde las cavidades.
- Flujo diluido de 10% H₂/Ar a baja temperatura por un largo tiempo: permite la reducción de las especies de NiO sin provocar cambios aparentes en su distribución sobre la superficie del catalizador ni en sus tamaños. Siendo estas condiciones más suaves para la reducción del material, se asegura que estas características de los catalizadores no se ven afectadas al aplicar este proceso. Sin embargo, el aumento en la señal del agua residual dentro del material registrada en el espectro FT-IR de la muestra posterior a la reducción, podría indicar que al incrementar el tiempo de contacto entre el material y la atmosfera reductora favorecería también la reducción de las especies de Ni que se encuentran alojadas dentro de las cavidades del material, las que al ser de menor tamaño que las superficiales tienden a reducirse con mayor facilidad. Lo anterior no es posible de afirmar con seguridad ya que el aumento en la señal de moléculas de agua residual se puede atribuir a que disminuyendo la temperatura de trabajo a 250°C, se dificulta la eliminación de estos subproductos de la reducción desde el interior de las cavidades en el tiempo del proceso.

En base a lo anteriormente comentado y a la caracterización mostrada, se establece que las mejores condiciones para llevar a cabo la reducción de las especies de Ni presentes en los composites $x\text{NiO}@\text{UIO-66}$, corresponden al uso de un flujo diluido de 10% H_2/Ar a 250 °C durante 5 horas ocupando una alimentación de 20 ml/min. Estas condiciones experimentales se aplicaron para la reducción del resto de los catalizadores estudiados en esta tesis.

Dado a que la etapa de reducción in situ del catalizador se realiza de forma previa al estudio catalítico. Como estas etapas se hacen de forma continua o secuenciales, una vez concluido el tiempo de la reducción se cambia el flujo de alimentación al reactor por uno de Ar y se disminuye la temperatura del sistema manteniendo la atmosfera inerte hasta alcanzar temperatura ambiente (lo que demora aproximadamente 1 hora), evitando de esta forma la re oxidación de las especies de Ni reducidas y funcionando como una etapa de limpieza para remover las moléculas que quedaron dentro de los poros del material. Por lo que el agua residual vista en la caracterización no debería interferir en el estudio posterior.

Por otro lado, respecto al estudio del acondicionamiento del sistema catalítico, basado en el comportamiento mostrado por el catalizador al utilizar condiciones experimentales que involucran un alto y bajo flujo de alimentación al reactor, es posible afirmar que:

- La baja conversión obtenida al trabajar con un alto flujo volumétrico de alimentación al reactor está relacionada con la aparente dificultad existente en el sistema, para que los gases reactivos entren en contacto con el catalizador. Esto quiere decir, que a una mayor velocidad de flujo el paso de los reactantes gaseosos se da principalmente por la superficie externa del catalizador, impidiendo que estos difundan dentro de los poros del material y reaccionen con los sitios activos presentes.
- A pesar de utilizar un flujo volumétrico bajo, la máxima conversión observada a selectividad total solo aumentó 3.4 veces respecto a la anterior, pero sigue siendo muy baja comparada con el resto de los catalizadores activos $\text{Ni}@\text{MOF}$ reportados. De esta forma, una menor velocidad de flujo permite a los gases reactantes difundir en mayor medida dentro de las cavidades o superficies externas del material, logrando que se encuentren con los sitios activos y reaccionen.
- Los problemas difusionales existentes en el material quedan en manifiesto una vez finalizados ambos experimentos, donde se observa que el lecho empacado del catalizador se compactó formando un pellet. La baja densidad de los catalizadores $x\text{Ni}@\text{UIO-66}$, provoca una escasa resistencia mecánica ante el uso de un alto flujo de alimentación (80 ml/min), generando la compactación o aglomeración del material, generando una barrera mayor que se opone al paso libre de los reactivos a través del material, lo que hace que la conversión observada sea menor a la esperada. Sin embargo, la resistencia mecánica del catalizador es tan baja que a pesar de usar un bajo flujo de alimentación, el material se tiende a aglomerar en

menor medida, generando igualmente una resistencia a la difusión de los reactivos.

De esta forma es posible concluir que las conversiones obtenidas en ambos casos se encuentren directamente relacionadas con la baja exposición de los sitios catalíticos en el material. Utilizar un alto flujo volumétrico provocó que el material se compactara formando un pellet, siendo que la conversión observada sea solo la correspondiente a los escasos sitios de Ni quedaron expuestos en la superficie externa de este pellet compacto poco poroso. Aun bajando el flujo volumétrico, no se logró evitar el problema de la compactación del material del todo, formándose de igual manera un pellet menos compacto que el anterior. Sin embargo, disminuir el flujo de alimentación significó un aumento cercano a 3,4 veces en la conversión antes observada (pasando de un 0.7% a un 2.4%). De esta forma, las conversiones registradas en ambos casos se encuentran directamente relacionadas con los fenómenos de transporte (tanto de masa como de calor) presentes en la muestra y no dan fe de su comportamiento cinético.

Respecto a las diluciones obtenidas para el catalizador 10Ni@UIO-66-S, se observa que el aumento en las conversiones obtenidas está relacionado con las modificaciones en las resistencias mecánicas y altura de los lechos empacados, lo que favorece el acceso de los gases reactivos con los sitios activos del catalizador, disminuyendo en parte los problemas difusionales antes vistos. La sílica, que por naturaleza es más densa que el catalizador, se comporta como una plantilla o soporte, aumentando la resistencia mecánica del lecho y evitando que el catalizador se aglomere por el paso del flujo de reactivos. Esto permite que una mayor superficie del catalizador este en contacto con los reactantes, favoreciendo su reactividad. Además, se observa que los lechos se mantienen relativamente estables, conservando su altura y homogeneidad (sin apreciar una segregación, es decir, que parte del catalizador al ser menos denso se compacte en la parte inferior del catalizador dejando aparte las partículas de SiO₂) al finalizar las pruebas catalíticas para cada una de las razones másicas usadas.

De esta forma, experimentalmente fue posible corregir parte de las limitaciones difusionales presentes en el catalizador 10Ni@UIO-66-S mediante su óptima dilución con un material inerte más denso, aportándole resistencia mecánica, favoreciendo su distribución en el lecho y contacto con los reactantes. Como los aumentos en las conversiones no siguen un comportamiento lineal respecto al aumento en la razón másica de dilución utilizada, ya que entre las diluciones con razones 1:2 y 1:4 esta aumenta un 38,3% y disminuye un 19% entre las razones 1:4 y 1:8, se debe encontrar una razón óptima que maximice la conversión ligada con el grado accesibilidad a los sitios catalíticos. Una razón másica dilución baja no asegura que todo el catalizador se disperse óptimamente, pudiendo llegar a formándose pequeños conglomerados del material, presentando una menor área de exposición frente a los reactantes y problemas difusionales en esas zonas. Por otro lado, una alta razón másica de dilución provoca que el lecho catalítico aumente significativamente, dificultando y enlenteciendo el paso de los reactantes, generando que las conversiones obtenidas sean menores. Para el sistema estudiado, utilizar una razón másica de dilución media optimiza el sistema, permitiendo

que la mayor cantidad de material quede disperso y accesible para ponerse en contacto con los gases reactantes, aumentando la superficie de contacto con los sitios activo del material. Minimizar las limitaciones difusionales, asegura que la conversión observada en un sistema está directamente relacionada con la cantidad de sitios activos de metal presente y que no depende de otros parámetros experimentales.

En base a los resultados obtenidos de los test difusionales realizados al catalizador 10Ni@UIO-1, se establece que la razón másica de dilución 1:4 es la óptima para minimizar al máximo los problemas difusionales, manteniendo el catalizador altamente selectivo a CH₄ hasta los 325 °C.

Además, la tendencia del estudio se encuentra relacionada con lo concluido en el apartado 5.2.2. Donde utilizar un flujo volumétrico alto solo permite interactuar superficialmente a los gases reactantes con los sitios activos del catalizador, dado a que por su naturaleza estructural los pequeños *cages* no permiten la difusión rápida de moléculas de reactante en el interior de estos. Es por ello que un flujo volumétrico bajo permite aumentar la difusión y favorecer el contacto de los reactantes con los sitios catalíticos, rompiendo la resistencia impuesta por la capa límite de fluido en torno al material.

Sin embargo, existe una desviación en el máximo de conversión obtenida por el catalizador a 325 °C y flujo de alimentación de 20 ml/min, entre los valores registrados en el test difusional y el presente test de flujo. Evidenciando que la conversión se vio afectada al realizar el test de flujos, cayendo desde un 63,7% a un 35,7%. Esto se relaciona directamente con el diseño experimenta del test de flujo, donde para facilitar las mediciones experimentales el flujo volumétrico de alimentación se fue variando desde 80 a los 10 ml/min. Debido a que a la temperatura de trabajo se registra la mayor conversión a metano, también se produce una mayor cantidad de agua como subproducto. Como el flujo va disminuyendo a temperatura constante, la selectividad del catalizador va disminuyendo producto al agua que se encuentra almacenada dentro de los *cages* del catalizador que no alcanza a salir fuera del sistema. Como en cada punto el catalizador es activo, la cantidad de agua producida va aumentando ya que existe una mejor difusión de los reactivos a las partículas de catalizador, aumentando con eso la conversión. Como esta esta no es capaz de salir con el flujo utilizado, se va acumulando en el interior, hasta que en flujos muy menores baja la selectividad hasta ser igual al 90%.

Pese a lo mencionado anteriormente, la tendencia observada respecto al comportamiento del catalizador a diferentes flujos volumétricos es similar a lo esperado según literatura. Sin embargo, los valores registrados se ven afectados por el fenómeno de saturación de los poros del material dado por la acumulación del agua producida durante los puntos anteriores en el test.

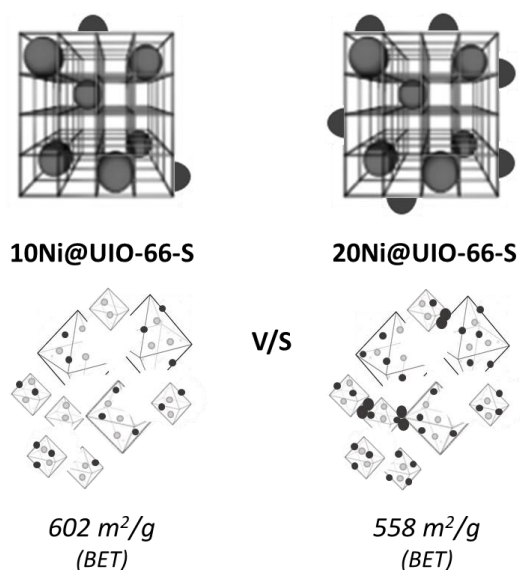
En base a todos los resultados discutidos en este apartado, correspondiente a la optimización experimental del sistema, se establece que las condiciones experimentales óptimas de trabajo para realizar los estudios catalíticos de los catalizadores xNi@UIO-66 son:

- Reducción bajo un flujo diluido de H₂ (correspondiente a un 10% H₂/Ar) a 250°C durante 5 horas.
- Uso de un pretratamiento o acondicionamiento de la reacción, manteniendo el catalizador bajo un flujo con mezcla de los reactantes CO₂/H₂/Ar en estequiometría molar de reacción 1:4 a 300°C durante 6 horas.
- Flujo volumétrico de alimentación al reactor de 20 ml/min correspondiente a la mezcla de reactantes CO₂/H₂/Ar en estequiometría molar de reacción 1:4.
- Razón másica de dilución de 1:4 del catalizador en sílica, minimizando de esta forma los problemas difusionales en el sistema.
- Rango activo de los catalizadores asegurando selectividad máxima a metano de 200 a 325°C, la que es menor a muchos de los sistemas reportados en literatura.

5.3.2 Estudio catalítico de los sistemas xNi@UIO-66

5.3.2.1 Evaluación catalítica de los catalizadores xNi@UIO-66 respecto a su carga metálica

Respecto a la actividad catalítica obtenida para los sistemas 10Ni@UIO-66-S v/s 20Ni@UIO-66-S, sintetizados con cargas metálicas de 10 y 20% wt utilizando como soporte el material sintetizado UIO-1, es posible desprender que la tendencia de la conversión respecto a la temperatura de reacción se comporta según lo esperado para la metanación, asegurando un rango de trabajo para ambos catalizadores hasta los 325 °C con selectividad máxima a metano. La disminución de la selectividad a altas temperaturas, como se registró en el resto de los experimentos realizados, se encuentra relacionada con la producción de CO por parte de la reacción WGS reversible que se favorece termodinámicamente a mayores temperaturas. El corrimiento de los máximos de conversión (en 25°C) y las diferencias presentes entre estos (6.2%) se relacionan directamente con la carga de Ni que contiene el catalizador y su dispersión en el catalizador. La figura 68 contiene un esquema con las principales características de cada uno de los catalizadores utilizados, de donde se infiere que el catalizador 10Ni@UIO-66-S presenta sitios activos de Ni mayoritariamente dispersos y de menor tamaño, generando que este sistema sea mucho más reactivo (63.7 % de conversión a 325 °C) frente al catalizador 20Ni@UIO-66-S que presenta sitios activos de Ni menos dispersos y de superior tamaño con una mayor cantidad de depósitos de metal en la superficie externa del cristal del MOF, lo que disminuye principalmente su reactividad respecto al otro sistema (57.5% de conversión a 300°C).



Donde: • Ni Nps en el exterior y ◦ Ni Nps en el interior del MOF

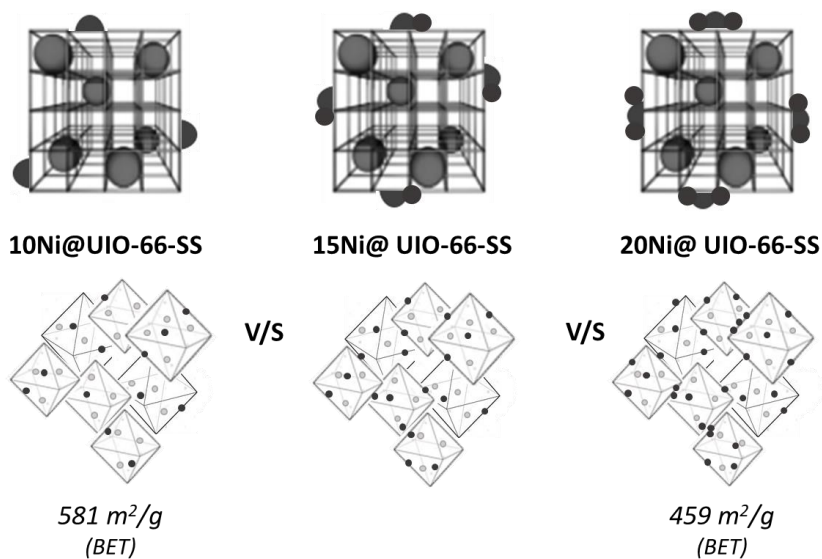
Figura 68 Representación de los catalizadores 10Ni@UIO-66-S y 20Ni@UIO-66-S utilizados en el estudio

Considerando la caracterización mostrada en el capítulo anterior para el catalizador 10Ni@UIO-66-S, donde se infiere que gran parte de las especies metálicas se encuentren posiblemente alojadas dentro de los poros del material formando interacciones un poco más fuertes con la red del soporte UIO-66-S en los sitios con defectos estructurales o cercanos a los oxígenos clúster. En este catalizador también se observa una pequeña cantidad de depósitos de partículas sobre la superficie externa del MOF, tal como muestra la parte izquierda del esquema contenido en la figura 68. Esta configuración le confiere una mayor reactividad al catalizador, ya que presenta una sinergia de sus características: pequeño tamaño de las partículas metálicas crecidas en el interior del MOF, mayor dispersión de estas dentro de los poros, cercanía de los sitios activos de Ni y Zr favoreciendo el desarrollo de una catálisis cooperativa en la interfase del catalizador [53]. Por otro lado, es posible que la reacción de metanación se vea favorecida al ocurrir al interior de los poros del catalizador, adquiriendo las características de una reacción confinada. De esta forma los gases reactivos que difundir hasta el interior de los poros del catalizador, se encuentran mucho más próximos a los sitios activos, favoreciendo su adsorción sobre los Zr del clúster y los Ni, aumentando la conversión de CO₂ en CH₄ respecto a un sistema donde los sitios activos no se encuentren tan confinados y las moléculas de reactivos tengan una mayor libertad. En cuanto al catalizador 20Ni@UIO-66-S, que presenta además de las especies metálicas alojadas al interior de los poros formando interacciones con la red del UIO-66-S, una mayor cantidad de depósitos de partículas metálicas sobre la superficie externa del MOF de mayor tamaño y con tendencia a la aglomeración, tal como muestra la parte derecha del esquema contenido en la figura 68. Estas características disminuyen la reactividad y selectividad del catalizador en la reacción de metanación, ya que parte de estas partículas de mayor tamaño depositadas en ciertas zonas al exterior de los cristales se encuentran taponeando los poros del material e impiden de cierta forma que los reactivos difundan en su interior y se generen un mayor contacto entre los reactivos con los sitios activos.

Como solo se presentan algunas zonas con mayor cantidad de depósitos superficiales, es probable que en el resto del material disponible también se desarrollen reacciones confinadas, contribuyendo de menor forma a la conversión catalítica ya que además esta se ve fuertemente contribuida por las reacciones que se llevan a cabo en la superficie del catalizador. Dado que las interacciones entre las partículas depositadas en la superficie de los cristales presentan interacciones metal-soporte menores respecto a las que se dan dentro de los poros, se explica de esta forma que el sistema tenga su máximo de conversión a una menor temperatura.

Se espera que al aumentar moderadamente la carga metálica contenida en el catalizador, el sistema se vuelva más reactivo logrando convertir una mayor cantidad de CO_2 en CH_4 . Sin embargo, analizando en conjunto ambas gráficas contenidas en la figura 8, se observa que en un principio a bajas temperaturas las conversiones registradas con el catalizador cargado con un 20% wt de Ni son mayores respecto a las del catalizador cargado con un 10% wt de Ni. Después, a los 300 °C se igualan las conversiones obtenidas por ambos sistemas. En el caso del catalizador cargado con un 20% wt coincide con su máximo de conversión, para posteriormente comenzar a disminuir su conversión abruptamente. Pero para el caso del catalizador cargado con un 10% wt, luego de este punto de igualdad la conversión sigue aumentando un poco más hasta los 325 °C donde se obtiene su máximo, para luego disminuir más suavemente respecto al catalizador anterior.

Respecto a la actividad catalítica obtenida para los sistemas 10Ni@UIO-66-SS, 15Ni@UIO-66-SS y 20Ni@UIO-66-SS, sintetizados con cargas de 10 ,15 y 20 % wt utilizando el soporte sintetizado UIO-2, se desprende que al igual que en el estudio anterior, la tendencia de la conversión respecto a la temperatura de reacción se comporta según lo esperado para la metanación. Presentando los catalizadores xNi@UIO-66-SS un rango de trabajo hasta los 325 °C con selectividad máxima a metano. La disminución de la selectividad a altas temperaturas se encuentra relacionada con la producción de CO por parte de la reacción WGS reversible que se favorece termodinámicamente a mayores temperaturas. El corrimiento de los máximos de conversión (en 25°C) y las diferencias presentes entre estos máximos (de un 8 % al aumentar la carga metálica del catalizador de un 10 a un 15 %wt, y un 6 % al aumentarla de un 15 a un 20 %wt) se relacionan directamente con la carga de Ni que contienen y su dispersión en el catalizador. La figura 69 contiene un esquema con las principales características de cada uno de los catalizadores utilizados, de donde se infiere que el catalizador 20Ni@UIO-2 presenta una mayor cantidad de depósitos de metal en la superficie externa del cristal del MOF. Esto genera sitios activos de Ni menos dispersos, de superior tamaño, que taponean parte de los poros del catalizador. Sin embargo, el catalizador cargado con un 20 %wt de Ni presentó la mejor conversión respecto al resto (60% de conversión a 300°C) la que principalmente se ve contribuida por la mayor cantidad de especies de Ni presentes en el catalizador.



Donde: • Ni Nps en el exterior y ◦ Ni Nps en el interior del MOF

Figura 69 Representación de los catalizadores 10Ni@UIO-66-SS, 15Ni@UIO-66-SS y 20Ni@UIO-66-SS utilizados en el estudio

5.3.2.2 Evaluación catalítica de los catalizadores xNi@UIO-66 respecto la influencia del soporte utilizado

Respecto a la actividad catalítica mostrada para los sistemas 10Ni@UIO-66-S y 10Ni@UIO-66-SS, cargados con un 10% wt de Ni, utilizando como soporte los materiales sintetizado UIO-66-S y UIO-66-SS respectivamente, se observa que desde el comienzo del estudio catalítico, las conversiones obtenidas por el catalizador 10Ni@UIO-66-S en cada temperatura siempre fueron superiores a las del catalizador 10Ni@UIO-66-SS. Como ambos sistemas presentan una mayor cantidad de especies de Ni dentro de las cavidades del MOF respecto a las partículas que se observaron en la superficie exterior, se justifica que ambos registren su conversión máxima a la misma temperatura. Lo más probable es que la diferencia entre estos valores máximos de conversión esté relacionada con la facilidad con la que los gases reactivos difunden dentro de los poros para reaccionar con los sitios activos. Recordando que el soporte UIO-66-SS se encuentra formado por cristales íntegros de mayor tamaño, lo más probable es que se presente una mayor dificultad en la difusión de los reactantes hacia las cavidades o que algunas de estas se vean obstruidas por los depósitos metálicos de la superficie, generando una menor conversión de CO₂ a CH₄ respecto al catalizador con la misma carga metálica, soportado sobre el UIO-66-S. Del mismo modo, dadas las características del soporte UIO-66-S, este al aplicar sonicación su etapa final presenta cristales de menor tamaño o fragmentos de ellos, lo que facilita la difusión de los reactivos en su interior, aumentando de esa forma la conversión del catalizador al facilitar el contacto entre una mayor cantidad de reactivos y sitios activos.

Respecto a la actividad catalítica mostrada para los sistemas 20Ni@UIO-66-S y 20Ni@UIO-66-SS cargados con un 20% wt de Ni, utilizando como soporte los materiales sintetizado UIO-66-S y UIO-66-SS respectivamente, se observa que desde el comienzo del estudio catalítico ambas curvas de conversión se comportan igual hasta los 375°C. La única diferencia entre ellas es el punto de inflexión generado a 400°C, donde las conversiones alcanzan un 33.8% y un 50.3% para los catalizadores 20Ni@UIO-66-S y 20Ni@UIO-66-SS. Como es sabido, las partículas de Ni de mayor tamaño tienden a ser más selectivas a la producción de CO respecto a las más pequeñas a mayores temperaturas. Considerando las características de los soportes UIO-66-S y UIO-66-SS, donde se ve más favorecida la difusión de especies en su interior en el primer caso respecto al segundo, que provoca una menor cantidad de especies metálicas depositadas en la superficie externa. Según la caracterización mostrada en el capítulo anterior de esta tesis, el composito 20NiO@UIO-66-SS fue el que presentó una mayor cantidad de depósitos de NiO superficiales respecto al resto de materiales de su familia. Es por ello que estas grandes partículas lo vuelven mucho menos selectivo que el resto a 400°C. Considerando que las áreas superficiales de ambos materiales son cercanas (558 m²/g para el catalizador 20Ni@UIO-66-S y 459 m²/g para el 20Ni@UIO-66-SS, con una diferencia de 99 m²/g entre ellas), no influye notoriamente en la actividad catalítica del material ya que se obtienen conversiones similares, pero si afecta la selectividad a 400°C donde el material de menor área se muestra mucho más selectivo para la producción de CO que el otro. La menor área está relacionada con la cantidad de depósitos de partículas en la superficie de los cristales, la que en el caso del 20Ni@UIO-2 es superior respecto el 20Ni@UIO-66-S.

Ordenando todos los resultados obtenidos de las pruebas catalíticas realizadas a los diferentes catalizadores xNi@UIO-66 sintetizados en esta tesis, respecto a la conversión mostrada y para selectividad total a CH₄, se obtiene:

T = 300 °C	20Ni@UIO-66-SS ≈	20Ni@UIO-66-S >	15Ni@UIO-66-SS
	X _{CO₂} = 60%	X _{CO₂} = 57,5%	X _{CO₂} = 54%
T = 325 °C	10Ni@UIO-66-S >	10Ni@UIO-66-SS	
	X _{CO₂} = 63,7%	X _{CO₂} = 46%	

Respecto a los máximos de conversiones obtenidas, se observa que a 300°C los sistemas más reactivos corresponden a los catalizadores 20Ni@UIO-66-SS y 20Ni@UIO-66-S, seguidos por el 15Ni@UIO-66-SS. La conversión de CO₂ lograda utilizando el catalizador 20Ni@UIO-66-SS o 20Ni@UIO-66-S es de aproximadamente un 5% mayor que la registrada por el catalizador 15Ni@UIO-66-SS. Este porcentaje es similar al incremento de la carga metálica depositada entre estos dos sistemas. El comportamiento catalítico observado a 300 °C se atribuye a las características presentadas por este grupo de catalizadores. El aumento en la cantidad de partículas de NiO que se depositan en la superficie externa de los cristales del MOF durante la impregnación del soporte, provoca una baja dispersión y un mayor tamaño de estas especies respecto las que quedan alojadas en el interior de las cavidades. Estas partículas al estar interactuando débilmente con la superficie del MOF, se reducen con

mayor facilidad, pero sin alcanzar conversiones elevadas al presentar una dificultad en la difusión de los reactivos hacia el interior de las cavidades del sistema, donde se encuentran las partículas metálicas más reactivas. Considerando que la variación en la conversión para el catalizador de 15Ni@UIO-66-SS ($\Delta X_{CO_2}=5\%$) no es relevante para el análisis, es posible concluir que todos los sistemas con una mayor cantidad de depósitos de NiO por fuera durante la impregnación, alcanzan un promedio de conversiones cercanas a los $57.3 \pm 2.2 \%$.

Para el caso de $325 \text{ }^\circ\text{C}$, se observa que el sistema 10Ni@UIO-66-S es mucho más reactivo que el que posee la misma carga metálica pero depositada en el soporte UIO-66-SS, los que se diferencian en sí con casi un 18% de conversión. La diferencia entre la reactividad de estos sistemas está relacionada con la distribución de la misma carga de Ni sobre el soporte y su acceso a las cavidades donde se alojan partículas de menor tamaño. Además, el efecto de la sonicación del material provoca una mejora en su disposición y mayor accesibilidad de los gases reactantes hacia las cavidades del MOF.

Comparando los resultados obtenidos con el resto de los sistemas Ni@MOF reportados para la metanación de CO_2 , hasta el momento quien posee un mejor comportamiento catalítico es el catalizador 20Ni@MIL-101(DSM) [34], mostrando un 100 % de conversión y selectividad a 300°C . Cabe destacar que este catalizador se sintetizó a partir de la impregnación doble solvente utilizando como soporte el MOF MIL-101 cuya área superficial es de $3.361 \text{ m}^2/\text{g}$ con un tamaño de poro de $3,38 \text{ nm}$, logrando encapsular partículas de Ni de $2,6 \text{ nm}$ con una dispersión del 42,3% sobre el soporte. El conjunto de estas características potencia su actividad catalítica. En segundo lugar, se encuentra el catalizador 10Ni@MOF-5 [33] mostrando un 75,1 % de conversión y selectividad a 300°C , sintetizado a partir de la impregnación húmeda utilizando como soporte el MOF-5 cuya área superficial es de $2.973 \text{ m}^2/\text{g}$ con un tamaño de poro de $1,18 \text{ nm}$, logrando encapsular partículas de Ni de $9 \text{ a } 15 \text{ nm}$ con una dispersión del 41,8% sobre el soporte. Luego, se encuentra el catalizador 20Ni@UIO-66 reportado por Zhao y colaboradores [36] quienes obtuvieron un 57,6% de conversión a selectividad máxima a una temperatura de $300 \text{ }^\circ\text{C}$ utilizando el mismo soporte UIO-66 que en esta tesis, impregnada por nanopartículas de Ni de $1,6 \text{ a } 2,6 \text{ nm}$. Ellos además reportaron para el catalizador 10Ni@UIO-66 una conversión de 11% a 300°C , asumiendo que a esa temperatura tienen un 100% de selectividad a metano. En este trabajo solo reportan el tamaño de partículas obtenidos en el catalizador de 20%wt Ni, por lo que no es seguro establecer que la baja observada en la temperatura sea solamente debida a la cantidad de metal depositada, ya que lo más probable es que exista un fenómeno asociado al tamaño de partículas también.

Por debajo de las conversiones analizadas se encuentran los sistemas clásicos reportados para la metanación 10Ni@SiO₂, 20Ni@SiO₂ y 20Ni@ZrO₂ que presentan un 34%, 20% y 40% de conversión a 280°C , 300°C y 300°C respectivamente. La baja actividad mostrada por estos catalizadores está relacionada con que poseen partículas de Ni de mayor tamaño depositadas sobre el soporte, que a su vez son menos porosos que las redes cristalinas de los MOFs.

5.4 Conclusiones

- Un lecho diluido compuesto por una parte del catalizador 10Ni@UIO-66-S y dos partes de sílica (1:2), favorece la dispersión del material corrigiendo de esta forma parte de la compactación del lecho observada en los experimentos preliminares. Esto permite que a 325 °C la conversión de CO₂ del catalizador en la metanación aumente unas 16 veces respecto a la obtenida en el experimento realizado bajo los mismos parámetros y con un lecho solo de catalizador (incrementándose la conversión respectivamente desde un 2,4 % a un 39,3 %). Al utilizar una razón másica de dilución mayor (1:4) la conversión obtenida por el catalizador aumenta 26,5 veces respecto a la mostrada sin dilución del lecho, logra la máxima registrada para el catalizador respecto a los tres casos estudiados, correspondiente a un 63,7% a 325 °C con máxima selectividad a CH₄. Al aumentar aún más la razón másica de dilución del catalizador (1:8), se observa que la conversión aumenta 21.5 veces respecto a la registrada con un lecho sin dilución. Sin embargo, esta presenta una diferencia del 12 % respecto a la conversión dada al usar una razón másica de 1:4. Esto se puede relacionar con que al aumentar 8 veces la masa del lecho se alcanza una altura cercana a los 2 cm, presentándose nuevamente problemas difusionales en el catalizador. Como es de esperar y debido a que se favorece a mayores temperaturas la formación de CO dada por la reacción competitiva WGSR, en todos los casos se observa una baja en la selectividad a CH₄ del catalizador llegándose a alcanzar a los 400 °C un 74,6%, 87,7 % y 78,8 % respectivamente.
- La conversión mostrada por el catalizador se encuentra directamente afectada al variar el flujo volumétrico de alimentación al reactor, haciendo alusión a una limitación difusional dentro de este. Con un flujo de 20 ml/min se lograron minimizar experimentalmente las dificultades difusionales, lo que se traduce en un aumento en la conversión debido a una mejora en la difusión de los reactivos hacia los sitios activos del catalizador que se encuentra homogéneamente disperso en sílica.
- Los máximos de conversión de CO₂ registrados utilizando los catalizadores impregnados con una carga de 10 %wt de Ni se obtuvieron a 325 °C y mostraron ser 100 % selectivos a CH₄ a esta temperatura. Siendo las conversiones observadas para los catalizadores 10Ni@UIO-66-S y 10Ni@UIO-66-SS de un 63.7 % y 46 % respectivamente.
- La conversión de CO₂ a máxima selectividad a CH₄ registrada utilizando los catalizadores impregnados con una carga de 20 %wt de Ni se obtuvo a 300 °C, siendo de un 60 % y 57.5 % para los catalizadores 20Ni@UIO-66-SS y 20Ni@UIO-66-S respectivamente. En el caso del catalizador 15Ni@UIO-66-SS se observa una conversión de un 54 %, la que es levemente menor respecto al catalizador impregnado en las mismas condiciones con un 20 %wt de Ni. Esta variación en la conversión (cercana a un 5%) coincide directamente con el aumento en la carga metálica del catalizador.

- Los catalizadores 20Ni@UIO-66-SS y 20Ni@UIO-66-S sintetizados en esta tesis se comportan de forma similar al reportado en literatura por Zhao et al [36], donde obtienen a 300°C una conversión de CO₂ a selectividad máxima cercana al 57% utilizando un catalizador con la misma carga de metal soportado en el MOF UIO-66 (20Ni@UIO-66). Respecto a la conversión de CO₂ del catalizador 10Ni@UIO-66 reportado por los mismos autores [36] esta fue de un 18% a 320°C sin especificar la selectividad alcanzada a esa temperatura. Para esa carga metálica, la conversión reportada resulta ser menor a la mostrada por los catalizadores sintetizados en esta tesis a una temperatura similar (325 °C), siendo de un 63.7 % para el catalizador 10Ni@UIO-66-S y de un 46 % para el 10Ni@UIO-66-SS. Se infiere que la diferencia en las conversiones observadas entre el catalizador reportado y el sintetizado en esta tesis están relacionadas directamente con las características morfológicas y las propiedades intrínsecas de cada catalizador, ya que en ambos casos utilizó el MOF UIO-66 como soporte impregnado con la misma carga de 10%wt Ni.
- El soporte para el catalizador empleado en esta tesis corresponde a un material con defectos estructurales, formado por la pérdida de algunos ligandos orgánicos en las redes del MOF UIO-66. Las zonas de defecto poseen una mayor disposición a interactuar con los iones de Ni²⁺ durante la impregnación húmeda, lo que posiblemente provoca que una gran parte de la carga metálica se encuentre alojada al interior de los poros del MOF. En el catalizador, esto evidencia el bajo porcentaje de partículas de NiO que se encuentre depositadas o distribuidas en la superficie externa de los cristales del MOF. Se espera que las partículas de NiO depositadas en el exterior de los cristales del MOF sean de mayor tamaño respecto a las que crecieron confinadas dentro de los poros debido a su sinterización. En el trabajo reportado [36] no dan cuenta sobre los defectos estructurales en el soporte que utilizan ni se refieren a la distribución de las partículas de NiO sobre, dejando en duda si en el catalizador las especies metálicas se encuentren depositadas mayoritariamente en el interior de los poros o en la superficie externa. Teniendo en cuenta la baja conversión que ellos reportan, es posible que la mayoría de las partículas de NiO se encuentren en la superficie exterior del soporte quedando expuestas a sufrir una sinterización a altas temperaturas.

BIBLIOGRAFÍA

- [1] Z. Qin, Y. Zhou, Y. Jiang, Z. Liu, and H. Ji, "Recent Advances in Heterogeneous Catalytic Hydrogenation of CO₂ to Methane," *New Adv. Hydrog. Process. - Fundam. Appl.*, pp. 57–82, 2017.
- [2] E. Lannoo, "Roadmap for moving to a competitive Low-Carbon Economy in 2050: Key facts and figures," pp. 1–2, 2016.
- [3] W. Wang, S. Wang, X. Ma, and J. Gong, "Recent advances in catalytic hydrogenation of carbon dioxide," *Chem. Soc. Rev.*, vol. 40, no. 7, pp. 3703–3727, 2011.
- [4] W. Li *et al.*, "A short review of recent advances in CO₂ hydrogenation to hydrocarbons over heterogeneous catalysts," *RSC Adv.*, vol. 8, no. 14, pp. 7651–7669, 2018.
- [5] P. Sabatier and J.-B. Senderens, "New synthesis of methane.," *C. R. Hebd. Seances Acad. Sci.*, 1902.
- [6] M. Younas, L. Loong Kong, M. J. K. Bashir, H. Nadeem, A. Shehzad, and S. Sethupathi, "Recent Advancements, Fundamental Challenges, and Opportunities in Catalytic Methanation of CO₂," *Energy and Fuels*. 2016.
- [7] X. Xiaoding and J. A. Moulijn, "Mitigation of CO₂ by chemical conversion: Plausible chemical reactions and promising products," *Energy and Fuels*. 1996.
- [8] A. L. Lapidus, N. A. Gaidai, N. V. Nekrasov, L. A. Tishkova, Y. A. Agafonov, and T. N. Myschenkova, "Mechanism of carbon dioxide hydrogenation over copper and nickel catalysts," in *DGMK Tagungsbericht*, 2006.
- [9] C. Schild, A. Wokaun, and A. Baiker, "On the mechanism of CO and CO₂ hydrogenation reactions on zirconia-supported catalysts: a diffuse reflectance FTIR study. Part II. Surface species on copper/zirconia catalysts: implications for methanation selectivity," *J. Mol. Catal.*, 1990.
- [10] M. A. A. Aziz, A. A. Jalil, S. Triwahyono, R. R. Mukti, Y. H. Taufiq-Yap, and M. R. Sazegar, "Highly active Ni-promoted mesostructured silica nanoparticles for CO₂ methanation," *Appl. Catal. B Environ.*, 2014.
- [11] W. Zhen, B. Li, G. Lu, and J. Ma, "Enhancing catalytic activity and stability for CO₂ methanation on Ni-Ru/ γ -Al₂O₃ via modulating impregnation sequence and controlling surface active species," *RSC Adv.*, 2014.
- [12] A. Solis-Garcia, J. F. Louvier-Hernandez, A. Almendarez-Camarillo, and J. C. Fierro-Gonzalez, "Participation of surface bicarbonate, formate and methoxy species in the carbon dioxide methanation catalyzed by ZrO₂-supported Ni," *Appl. Catal. B Environ.*, 2017.
- [13] Y. Wang, R. Wu, and Y. Zhao, "Effect of ZrO₂ promoter on structure and catalytic activity of the Ni/SiO₂ catalyst for CO methanation in hydrogen-rich gases," in *Catalysis Today*, 2010.
- [14] E. Vargas, M. Romero-Sáez, J. C. Denardin, and F. Gracia, "The ultrasound-assisted synthesis of effective monodisperse nickel nanoparticles: Magnetic characterization and its catalytic activity in CO₂ methanation," *New J. Chem.*, 2016.
- [15] C. K. Vance and C. H. Bartholomew, "Hydrogenation of carbon dioxide on group viii metals. III, Effects of support on activity/selectivity and adsorption properties of nickel,"

Appl. Catal., 1983.

- [16] J. Izquierdo, F. Cunill, J. Tejero, M. Iborra, and C. Fité, "Cinética de las reacciones químicas," *Cinética las reacciones químicas*, 2004.
- [17] O. M. Yaghi and H. Li, "Hydrothermal Synthesis of a Metal-Organic Framework Containing Large Rectangular Channels," *J. Am. Chem. Soc.*, 1995.
- [18] H. Furukawa, K. E. Cordova, M. O'Keeffe, and O. M. Yaghi, "The chemistry and applications of metal-organic frameworks," *Science*. 2013.
- [19] O. K. Farha, N. A. Vermeulen, J. T. Hupp, A. J. Howarth, T. C. Wang, and A. W. Peters, "Best Practices for the Synthesis, Activation, and Characterization of Metal–Organic Frameworks," *Chem. Mater.*, 2017.
- [20] J. R. Li, R. J. Kuppler, and H. C. Zhou, "Selective gas adsorption and separation in metal-organic frameworks," *Chem. Soc. Rev.*, 2009.
- [21] J. Li, J. Sculley, and H. Zhou, "2-33 Metal À Organic Frameworks for Separations," *Chem. Rev.*, 2012.
- [22] P. Horcajada, C. Serre, M. Vallet-Regí, M. Sebban, F. Taulelle, and G. Férey, "Metal-organic frameworks as efficient materials for drug delivery," *Angew. Chemie - Int. Ed.*, 2006.
- [23] J. B. DeCoste and G. W. Peterson, "Metal–Organic Frameworks for Air Purification of Toxic Chemicals," *Chem. Rev.*, 2014.
- [24] L. E. Kreno, K. Leong, O. K. Farha, M. Allendorf, R. P. Van Duyne, and J. T. Hupp, "Metal–Organic Framework Materials as Chemical Sensors," *Chem. Rev.*, 2012.
- [25] J. Lee, O. K. Farha, J. Roberts, K. A. Scheidt, S. T. Nguyen, and J. T. Hupp, "Metal-organic framework materials as catalysts," *Chem. Soc. Rev.*, 2009.
- [26] A. E. Platero-Prats *et al.*, "Addressing the characterisation challenge to understand catalysis in MOFs: the case of nanoscale Cu supported in NU-1000," *Faraday Discuss.*, 2017.
- [27] Y. Bai, Y. Dou, L. H. Xie, W. Rutledge, J. R. Li, and H. C. Zhou, "Zr-based metal-organic frameworks: Design, synthesis, structure, and applications," *Chemical Society Reviews*. 2016.
- [28] J. H. Cavka *et al.*, "A new zirconium inorganic building brick forming metal organic frameworks with exceptional stability," *J. Am. Chem. Soc.*, 2008.
- [29] Y. Zhao *et al.*, "Metal organic frameworks for energy storage and conversion," *Energy Storage Materials*. 2016.
- [30] Y. Han *et al.*, "Facile synthesis of morphology and size-controlled zirconium metal-organic framework UiO-66: the role of hydrofluoric acid in crystallization," *CrystEngComm*, 2015.
- [31] G. C. Shearer, S. Chavan, S. Bordiga, S. Svelle, U. Olsbye, and K. P. Lillerud, "Defect Engineering: Tuning the Porosity and Composition of the Metal-Organic Framework UiO-66 via Modulated Synthesis," *Chem. Mater.*, 2016.
- [32] W. Liang, C. J. Coghlan, F. Ragon, M. Rubio-Martinez, D. M. D'Alessandro, and R. Babarao, "Defect engineering of UiO-66 for CO₂ and H₂O uptake - A combined experimental and simulation study," *Dalt. Trans.*, 2016.

- [33] W. Zhen, B. Li, G. Lu, and J. Ma, "Enhancing catalytic activity and stability for CO₂ methanation on Ni@MOF-5 via control of active species dispersion," *Chem. Commun.*, 2015.
- [34] W. Zhen *et al.*, "Enhancing activity for carbon dioxide methanation by encapsulating (1 1 1) facet Ni particle in metal–organic frameworks at low temperature," *J. Catal.*, 2017.
- [35] D. Ping, X. Dong, Y. Zang, and X. Feng, "Highly efficient MOF-templated Ni catalyst towards CO selective methanation in hydrogen-rich reformat gases," *Int. J. Hydrogen Energy*, 2017.
- [36] Z. W. Zhao *et al.*, "Ultrasmall Ni nanoparticles embedded in Zr-based MOFs provide high selectivity for CO₂hydrogenation to methane at low temperatures," *Catal. Sci. Technol.*, 2018.
- [37] C. G. Piscopo, A. Polyzoidis, M. Schwarzer, and S. Loebbecke, "Stability of UiO-66 under acidic treatment: Opportunities and limitations for post-synthetic modifications," *Microporous Mesoporous Mater.*, 2015.
- [38] N. A. Ramsahye *et al.*, "Adsorption and diffusion of light hydrocarbons in UiO-66(Zr): A combination of experimental and modeling tools," *J. Phys. Chem. C*, 2014.
- [39] A. Kirchon, G. S. Day, Y. Fang, S. Banerjee, O. K. Ozdemir, and H. C. Zhou, "Suspension Processing of Microporous Metal-Organic Frameworks: A Scalable Route to High-Quality Adsorbents," *iScience*, 2018.
- [40] O. K. Farha, N. A. Vermeulen, J. T. Hupp, A. J. Howarth, T. C. Wang, and A. W. Peters, "Best Practices for the Synthesis, Activation, and Characterization of Metal–Organic Frameworks," *Chem. Mater.*, vol. 29, no. 1, pp. 26–39, 2016.
- [41] S. Diring, S. Furukawa, Y. Takashima, T. Tsuruoka, and S. Kitagawa, "Controlled multiscale synthesis of porous coordination polymer in nano/micro regimes," *Chem. Mater.*, vol. 22, no. 16, pp. 4531–4538, 2010.
- [42] A. Schaate *et al.*, "Modulated synthesis of Zr-based metal-organic frameworks: From nano to single crystals," *Chem. - A Eur. J.*, 2011.
- [43] L. Valenzano *et al.*, "Disclosing the complex structure of UiO-66 metal organic framework: A synergic combination of experiment and theory," *Chem. Mater.*, 2011.
- [44] H. Wu, T. Yildirim, and W. Zhou, "Exceptional mechanical stability of highly porous zirconium metal-organic framework UiO-66 and its important implications," *J. Phys. Chem. Lett.*, vol. 4, no. 6, pp. 925–930, 2013.
- [45] F. Ragon *et al.*, "In situ energy-dispersive x-ray diffraction for the synthesis optimization and scale-up of the porous zirconium terephthalate UiO-66," *Inorg. Chem.*, 2014.
- [46] M. J. Katz *et al.*, "A facile synthesis of UiO-66, UiO-67 and their derivatives," *Chem. Commun.*, 2013.
- [47] Z.-W. Zhao *et al.*, "Ultrasmall Ni Nanoparticles Embedded in Zr-based MOFs Give High Selectivity for CO₂ Hydrogenation to Methane at Low Temperature," 2018.
- [48] W. G. Cui, G. Y. Zhang, T. L. Hu, and X. H. Bu, "Metal-organic framework-based heterogeneous catalysts for the conversion of C₁ chemistry: CO, CO₂ and CH₄," *Coord. Chem. Rev.*, vol. 387, pp. 79–120, 2019.
- [49] B. Zeynizadeh and S. Karami, "Synthesis of Ni nanoparticles anchored on cellulose using different reducing agents and their applications towards reduction of 4-nitrophenol,"

Polyhedron, vol. 166, pp. 196–202, 2019.

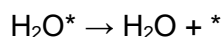
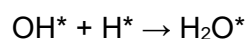
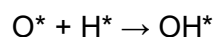
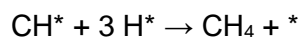
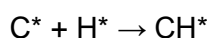
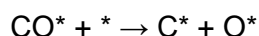
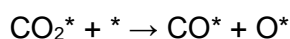
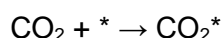
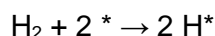
- [50] H. Zhao, H. Song, and L. Chou, “Nickel nanoparticles supported on MOF-5: Synthesis and catalytic hydrogenation properties,” *Inorg. Chem. Commun.*, 2012.
- [51] L. A. García-Cerda, L. E. Romo-Mendoza, and M. A. Quevedo-López, “Synthesis and characterization of NiO nanoparticles and their PMMA nanocomposites obtained by in situ bulk polymerization,” *J. Mater. Sci.*, 2009.
- [52] R. M. Koros and E. J. Nowak, “A diagnostic test of the kinetic regime in a packed bed reactor,” *Chem. Eng. Sci.*, 1967.
- [53] V. R. Bakuru, D. Davis, and S. B. Kalidindi, “Cooperative catalysis at the metal-MOF interface: Hydrodeoxygenation of vanillin over Pd nanoparticles covered with a UiO-66(Hf) MOF,” *Dalt. Trans.*, 2019.
- [54] L. Roldán, Y. Marco, and E. García-Bordejé, “Function of the support and metal loading on catalytic carbon dioxide reduction using ruthenium nanoparticles supported on carbon nanofibers,” *ChemCatChem*, 2015.
- [55] D. C. Upham, A. R. Derk, S. Sharma, H. Metiu, and E. W. McFarland, “CO₂ methanation by Ru-doped ceria: The role of the oxidation state of the surface,” *Catal. Sci. Technol.*, 2015.
- [56] P. A. U. Aldana *et al.*, “Catalytic CO₂ valorization into CH₄ on Ni-based ceria-zirconia. Reaction mechanism by operando IR spectroscopy,” in *Catalysis Today*, 2013.

APÉNDICE

Anexo 1

Capítulo 1: Introducción

Descripción del mecanismo de metanación de CO₂ de un sistema de Ni / MSN, planteado por la investigación de Triwahyono y colaboradores [10] que da cuenta de la propagación de hidrógeno atómico en las superficies del Ni (111) que luego interactúa con las especies de carbono, hidrogenándose secuencialmente hasta que se desorbe el metano producido:



Siendo * un sitio activo en el catalizador y CO₂*, CO*, C*, H*, etc especies absorbidas en la superficie del catalizador.

Aspectos por destacar:

- Disociación de H₂ atómico en los sitios de Ni, facilita futura formación de metano.
- Vacancias de oxígeno que se forman cuando el H₂ reaccione con el O superficial generando H₂O, activa CO₂ adicional para llenar la vacante y producir CO.
- Durante la metanación, también surge CO como subproducto (intermediario) [10].
- La alta selectividad a CH₄ se puede explicar por el suministro mejorado de H* al intermediario CO*. Este paso es el que determina la velocidad de la reacción [54]
- Un mecanismo sin CO como intermediario [55] [56] se explica por la importancia de la debilidad de los sitios básicos para la absorción de CO₂ [56].

Anexo 2

Capítulo 4: Formación de un compuesto NiO@UIO-66 y sus propiedades

2.1 Cálculos para la preparación de los catalizadores

A continuación, se presenta un ejemplo de cálculo para el catalizador de 10% p/p de níquel sobre el MOF UIO-66, denominado 10Ni@UIO-66, donde los cálculos para los otros catalizadores sintetizados en esta tesis son similares.

Para 200 mg de catalizador se tienen los siguientes pasos:

1. La masa total del catalizador considera la masa de metal junto con la de soporte:

$$masa Ni [g] + masa UIO - 66 [g] = 0,2 [g] catalizador$$

2. Cálculo de la masa de níquel: se debe multiplicar la carga de metal que se desea obtener con la masa total de catalizador a preparar.

$$masa Ni [g] = carga Ni [\%] \cdot masa catalizador [g]$$

$$masa Ni = 10\% \cdot 0,2 [g] = 0,02 [g]$$

3. Cálculo de la masa de sal precursora de níquel necesaria para lograr la masa de metal deseada: se debe calcular la cantidad de níquel metálico presente en dicha sal.

$$\% P/p Ni = \frac{\text{peso molar Ni}}{\text{peso molar sal precursora}} = \frac{58,67 \left[\frac{g}{mol} \right] Ni}{290,81 \left[\frac{g}{mol} \right] Ni(NO_3)_2 \cdot 6H_2O} = 0,202 \%$$

Entonces:

$$masa Ni(NO_3)_2 \cdot 6H_2O [g] = \frac{masa Ni [g]}{\% P/p Ni} = \frac{0,02 [g]}{0,202 [\%]} = 0,099 [g]$$

4. Cálculo de la masa de soporte: considerar la relación inicial.

$$masa UIO - 66 [g] = 0,2 [g] catalizador - 0,02 [g] masa Ni = 0,18 [g] UIO - 66$$

Para preparar 200 mg del resto de los catalizadores, se utilizaron las cantidades establecidas en la tabla 14.

Tabla 14 Cantidades utilizadas para la síntesis de los catalizadores xNi@UIO-66 estudiados

Catalizador	Carga Ni [%wt]	Metal		Soporte	
		Masa Ni [g]	Masa $Ni(NO_3) \cdot 6H_2O$ [g]	Tipo soporte	Masa soporte [g]
20Ni@UIO-1	20	0,04	0,198	UIO-1	0,16
10Ni@UIO-2	10	0,02	0,099	UIO-2	0,18
15Ni@UIO-2	15	0,03	0,148	UIO-2	0,17
20Ni@UIO-2	20	0,04	0,198	UIO-2	0,16

Anexo 3

Capítulo 5: Estudio de la actividad catalítica de los cat. xNi@UIO-66

3.1 Resumen de la actividad catalítica obtenida por los catalizadores xNi@UIO-66 en la reacción de metanación de CO₂

Tabla 15 Resumen de la actividad catalítica obtenida por los catalizadores en el rango de 300 a 375 °C

Muestra	Flujo [ml/min]	Observaciones	Temperatura [°C]	Conversión (X _{CO2}) [%]	Selectividad (S _{CH4}) [%]	
10Ni@UIO-66-S	80	Reducción H ₂ puro, 400°C, 1h. Limpieza en Ar por 1 h. Sin dilución del catalizador.	325	0,7	100	
			350	3,4	95	
			375	12,2	90	
	20	Condiciones Estándar* Sin dilución del catalizador	325	2,4	100	
			350	10,2	89	
			375	12,2	71	
	20	Condiciones Estándar*	325	39,4	98,9	
	20	Razón 1:2 de catalizador/sílica Condiciones Estándar* Razón 1:4 de catalizador/sílica	325	63,7	100	
			325	51,7	100	
			325	51,7	100	
	20Ni@UIO-66-S	20	Condiciones Estándar* Razón 1:4 de catalizador/sílica	300	57,5	100
				325	51,5	99,5
10Ni@UIO-66-SS	20	Condiciones Estándar* Razón 1:4 de catalizador/sílica	300	41,6	100	
			325	45,99	99,2	
15Ni@UIO-66-SS	20	Condiciones Estándar* Razón 1:4 de catalizador/sílica	300	54,1	100	
			325	48,3	98,9	
20Ni@UIO-66-SS	20	Condiciones Estándar* Razón 1:4 de catalizador/sílica	300	60,1	100	
			325	52,0	98	

*Referidas a las condiciones descritas en la metodología: Tratamiento previo (5 h de reducción en un flujo de 10% H₂/Ar a 250°C, 6 horas bajo flujo de 20 ml/min de gases de mezcla de reacción para la metanación en razón estequiométrica 4:1 a 300°C, limpieza por 12 horas en flujo de 10 ml/min de Ar a temperatura ambiente). La cantidad de catalizador utilizado fue de 80 mg diluido en sílica en razón indicada para cada caso.