



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

SÍNTESIS DE NÍQUEL SOPORTADO EN MATRICES METAL- ORGÁNICAS Y ESTUDIO DE SU ACTIVIDAD CATALÍTICA EN LA HIDROGENACIÓN DE DIÓXIDO DE CARBONO

MEMORIA PARA OPTAR AL TÍTULO DE INGENIERO CIVIL QUÍMICO

NEFTALÍ LEVI ATABALES QUEZADA

PROFESORA GUÍA:
MÒNICA SOLER JAUMÀ

MIEMBROS DE LA COMISIÓN:
FRANCISCO GRACIA CAROCA
DIEGO VENEGAS YAZIGI

SANTIAGO DE CHILE
2020

**RESUMEN DE LA MEMORIA PARA OPTAR AL
TÍTULO DE INGENIERO CIVIL QUÍMICO**

POR: Neftalí Levi Atabales Quezada

FECHA: 07/07/2020

PROFESORA GUÍA: Mònica Soler Jaumà

**SÍNTESIS DE NÍQUEL SOPORTADO EN MATRICES METAL-ORGÁNICAS Y
ESTUDIO DE SU ACTIVIDAD CATALÍTICA EN LA HIDROGENACIÓN DE DIÓXIDO
DE CARBONO**

El dióxido de carbono (CO_2) es el principal precursor del efecto invernadero, sin embargo, sus emisiones han mostrado un aumento sostenido a lo largo de los años. Una alternativa para mitigar las emisiones de este gas, es la conversión química hacia metano (CH_4) mediante la reacción de hidrogenación de CO_2 . Esto a su vez, permitiría contribuir a satisfacer la demanda energética actual, produciendo un combustible a partir de un gas residual. Debido a esto, el principal objetivo de esta investigación, fue la preparación de un sistema catalítico que permita hidrogenar completamente CO_2 utilizando níquel como catalizador y el MOF UiO-67bpy como soporte en una razón másica de Ni : MOF = 1 : 9.

El trabajo realizado se dividió en cuatro etapas, siendo la primera la síntesis del ligando orgánico ácido 2,2'-bipiridil 5,5'-dicarboxílico (H_2BPyDC) a partir del compuesto 5,5'-dimetil 2,2'-bipiridina (Me_2BPy). La segunda etapa fue la obtención del MOF UiO-67bpy mediante síntesis solvotermal de los reactivos H_2BPyDC y tetracloruro de circonio (ZrCl_4). La tercera etapa fue la impregnación del MOF UiO-67bpy con nitrato de níquel hexahidratado mediante el método de doble solvente. El producto obtenido se calcinó para formar compositos de $10\text{NiO}@UiO-67bpy$ y, finalmente, en la cuarta se redujo el composito $10\text{NiO}@UiO-67bpy$ para obtener el catalizador $10\text{Ni}@UiO-67bpy$ y estudiar su actividad catalítica en la conversión de CO_2 y la selectividad a CH_4 .

Los resultados obtenidos del estudio catalítico de $10\text{Ni}@UiO-67bpy$, indicaron que la selectividad de la reacción hacia metano alcanza un máximo valor de 37,4% a los 275 °C, donde la conversión no supera el 8%. Si bien la conversión aumentó conforme lo hizo la temperatura, y alcanzó un máximo de 47,7% a 450°C, la selectividad a metano disminuyó y no superó el 5% en ese mismo punto. Esto indica que el catalizador produce otro compuesto (monóxido de carbono), lo cual se debe posiblemente a interacciones fuertes entre los nitrógenos de la bipiridina y el CO_2 , lo que mantiene al gas quimisorbido e impide que este se hidrogene completamente y se forme CH_4 .

Finalmente, se concluye que los objetivos propuestos fueron cumplidos, y a pesar de que los resultados no fueron lo esperado, no se descarta el uso de $10\text{Ni}@UiO-67bpy$ en catálisis ya que es posible utilizar este sistema para producir gas de síntesis y utilizarlo a otros procedimientos para formar hidrocarburos mas complejos.

Agradecimientos

En primer lugar, quisiera agradecer a mis tutores de tesis, la profesora Mónica Soler y el profesor Francisco Gracia, quienes guiaron mi trabajo y me dieron la oportunidad de formarme como investigador. Estoy agradecido del tiempo y confianza que depositaron en mi a lo largo de toda la carrera. También quisiera agradecer al profesor Diego Venegas, que fue miembro de mi comisión y quien dedicó parte importante de su tiempo para ayudarme.

A mis compañeros de laboratorio Nicole, Joseline, Adriana, Estefanía, Gabriel, Aldo, Luis y Thiru, les agradezco los momentos compartidos y su disposición a la hora de explicarme o discutir temas que, muchas veces, eran nuevos para mi. También agradecer a los funcionarios Gina Madariaga, Gloria, Gina García, Carolina, Celinda, Lisette, Juan Carlos y Marcos, que siempre estuvieron apoyándome en lo que sea que necesitara y en los cuales encontré una gran amistad.

Deseo agradecer a mi familia, mis padres Jacqueline y Luis, quienes siempre me apoyaron y dieron todo de sí por mi bienestar, mis hermanos Jacquita y Tebi que siempre estuvieron apoyándome, y agradecer principalmente a Ambi, quien sin hacer nada, me dio todo. También agradezco a mis primos Bili, Fernanda, Álvaro y Pachi, y a sus hermosas niñas que alegran el día a todos quienes las conocen.

Por último, agradezco a mis amigos desde el colegio Fabían, Jordan e Ignacio, que forman parte importante de mi vida y con los cuales he compartido grandes viajes, y a mis amigos de universidad, que me soportaron por muchos años y espero seguir compartiendo con ellos.

Gracias a todos ustedes, porque de una u otra manera, estuvieron ahí para ayudarme a superar esta etapa y para ser una mejor versión de mi mismo.

Tabla de Contenidos

CAPÍTULO 1: INTRODUCCIÓN	1
1.1. <i>Motivación</i>	1
1.2. <i>Conversión Química de CO₂</i>	2
1.3. <i>Estado del Arte</i>	4
1.4. <i>Antecedentes Generales</i>	7
1.5. <i>Hipótesis</i>	7
1.6. <i>Objetivos Generales:</i>	7
1.7. <i>Objetivos Específicos:</i>	7
CAPÍTULO 2: MATERIALES, MÉTODOS Y CARACTERIZACIÓN	8
2.1. <i>Reactivos y Materiales</i>	8
2.2. <i>Métodos</i>	8
2.2.1. Síntesis y purificación del ligando ácido 2,2'-bipiridil 5,5'-dicarboxílico (H ₂ BPYDC)	8
2.2.2. Síntesis y purificación del MOF UiO-67bpy.....	9
2.2.3. Impregnación de iones de Níquel sobre el MOF UiO-67bpy.....	10
2.2.4. Síntesis de compositos de NiO@UiO67-bpy	10
2.2.5. Estudio de la Actividad Catalítica del Ni@UiO67-bpy	10
2.3. <i>Equipos y Técnicas de Caracterización</i>	11
2.3.1. Espectroscopia de Resonancia Magnética Nuclear (RMN)	11
2.3.2. Difracción de Rayos X (XRD).....	12
2.3.3. Espectroscopia de Infrarrojo con Transformada de Fourier (FT-IR).....	12
2.3.4. Microscopía Electrónica de Barrido (SEM).....	13
2.3.5. Determinación de Área Superficial (BET)	14
2.3.6. Análisis Termogravimétrico (TGA)	15
2.3.7. Desorción a temperatura programada (TPD-CO ₂)	15
2.3.8. Cromatografía de Gases	16
CAPÍTULO 3: RESULTADOS Y DISCUSIÓN	17
3.1. <i>Síntesis del Ácido 2,2'-bipiridil 5,5'-dicarboxílico (H₂BPYDC)</i>	17
3.2. <i>Síntesis del MOF UiO-67bpy</i>	20

3.3. Síntesis del Composito 10NiO@UiO-67bpy	24
3.4. Obtención del Catalizador 10Ni@UiO-67bpy y pruebas catalíticas.....	26
3.4.1. Desorción a Temperatura Programada de CO ₂ (TPD-CO ₂).....	26
3.4.2. Conversión y selectividad catalizador 10Ni@UiO-67bpy	27
CONCLUSIONES.....	29
BIBLIOGRAFÍA.....	30
ANEXOS.....	35
1. CONVERSIÓN DE CO ₂	35
2. APLICACIONES REDES METAL-ORGÁNICAS (MOFs).....	36
3. ESPECTROS COMPLETOS RMN.....	37
3.1. PREDICCIÓN ÁCIDO 2,2'-BIPIRIDIL 5,5'-DICARBOXÍLICO.....	37
3.2. PREDICCIÓN ÁCIDO 5'-METIL 2,2'-BIPIRIDINA 5-CARBOXILICO.....	37
3.3. RMN DEL ÁCIDO OBTENIDO DE LA PRIMERA OXIDACIÓN	38
3.4. RMN DEL ÁCIDO OBTENIDO DE LA SEGUNDA OXIDACIÓN	38
4. ESPECTROS INFRARROJO UIO-67BPY REPORTADO.....	39
5. CURVA DE TGA REPORTADA	39
6. MEMORIA DE CÁLCULO	40

Índice de ilustraciones

Figura 1.- Evidencia del aumento en la concentración de CO ₂ . [2].....	1
Figura 2.- Compuestos químicos que se pueden obtener de la conversión química de CO ₂ . [5], [6].....	2
Figura 3.- Representación esquemática de reacción de Sabatier. [8].....	3
Figura 4.- Esquema representativo de la estructura de un MOF	5
Figura 5.- MOFs reportados en hidrogenación de CO ₂ . [15]–[17].....	6
Figura 6.- Esquema de síntesis del ligando H ₂ BPyDC.....	9
Figura 7.- Esquema de síntesis MOF UiO-67bpy. [18]	9
Figura 8.- Espectro Infrarrojo de los compuestos Me ₂ BPy y H ₂ BPyDC.	18
Figura 9.- RMN de núcleos de ¹ H obtenido de la primera oxidación del compuesto 5,5'-dimetil 2,2'-bipiridina. Siendo 'a' el agua deuterada (HDO), 'b' el dimetil sulfóxido deuterado (DMSO-d6) y 'c' el agua (H ₂ O) residual. (Espectro completo en anexo 3.3)	19
Figura 10.- RMN de núcleos de ¹ H obtenido de la segunda oxidación del compuesto 5,5'-dimetil 2,2'-bipiridina. Siendo 'a' el agua deuterada (HDO), 'b' el dimetil sulfóxido deuterado (DMSO-d6) y 'c' el agua (H ₂ O) residual. (Espectro completo en anexo 3.4)	19
Figura 11.- Espectro Infrarrojo MOF UiO-67bpy.	20
Figura 12.- Patrones de difracción de rayos X (XRD) en polvo del UiO-67bpy, en negro se encuentra el patrón del MOF reportado por Fei et al. [18], y en azul el patrón del MOF sintetizado.....	21
Figura 13.- Planos cristalográficos de las reflexiones características del MOF UiO-67bpy	22
Figura 14.- Microscopía electrónica de barrido (SEM) del MOF UiO-67bpy sintetizado.	22
Figura 15.- Análisis termogravimétrico (TGA) del MOF UiO-67bpy sintetizado.	23
Figura 16.- Microscopía electrónica de barrido del composito NiO@UiO-67bpy.	24
Figura 17.- Curvas TPD-CO ₂ del MOF UiO-67bpy y del catalizador 10Ni@UiO-67bpy. La parte izquierda del gráfico (temperatura entre 25 y 380 °C) fue amplificada dos veces para enfatizar los peaks en este rango y la parte derecha del gráfico (temperatura entre 380 y 450 °C) se mantuvo.	26
Figura 18.- Efecto de la temperatura en la conversión de CO ₂ y selectividad hacia CH ₄ utilizando el catalizador 10Ni@UiO-67bpy.	28

Figura 19.- Esquema ilustrativo de las distintas aplicaciones de los MOFs.....	36
Figura 20.- Predicción RMN del ácido 2,2'-bipiridil 5,5'-dicarboxílico.....	37
Figura 21.- Predicción RMN del monoácido.....	37
Figura 22.- Espectro completo de RMN de núcleos de ^1H obtenido de la primera oxidación del compuesto 5,5'-dimetil 2,2'-bipiridina. Siendo 'a' el agua deuterada (HDO) y 'b' el dimetil sulfóxido deuterado (DMSO- d_6).	38
Figura 23.- Espectro completo de RMN de núcleos de ^1H obtenido de la segunda oxidación del compuesto 5,5'-dimetil 2,2'-bipiridina. Siendo 'a' el agua deuterada (HDO) y 'b' el dimetil sulfóxido deuterado (DMSO- d_6).	38
Figura 24.- Espectro Infrarrojo de (a) UiO-67bpy y (b) 1.0% Pd en UiO-67bpy reportada por Chen et al. [33]	39
Figura 25.- Curva de comportamiento termogravimétrico del MOF UiO-67bpy reportado por Mortada et al. [39].....	39

Índice de Tablas

Tabla 1.- Reacciones de hidrogenación de CO ₂ y sus parámetros termodinámicos. [10]4	
Tabla 2.- Parámetros de los MOFs	5
Tabla 3.- Porcentaje másico y atómico de los distintos elementos presentes en el composito 10NiO@UiO-67bpy.....	25
Tabla 4.- Composición del MOF UiO-67bpy por elementos	40
Tabla 5.- Composición atómica y másica esperada del MOF UiO-67bpy.	40
Tabla 6.- Composición atómica y másica esperada del catalizador 10Ni@UiO-67bpy. 42	
Tabla 7.- Composición atómica y másica esperada de la técnica EDX del SEM para el catalizador 10Ni@UiO-67bpy.	42

Índice de Abreviaturas

^{13}C	Núcleos de Carbono 13
^1H	Núcleos de Hidrógeno
Al_2O_3	Alúmina, Óxido de Aluminio
Ar	Argón
ATR	Reflexión total atenuada, Attenuated Total Reflectance
BET	Técnica de adsorción física, que recibe el nombre de las iniciales de sus creadores Brunauer, Emmett y Teller
$\text{C}_2\text{H}_4\text{O}_2$	Ácido Acético Glaciar
C_6H_{14}	Hexano
CDCl_3	Cloroformo deuterado
CeO_2	Ceria, óxido de cerio
CH_4	Metano
CO	Monóxido de Carbono
CO_2	Dióxido de Carbono
Cr^{+3}	Ion Cromo
D_2O	Agua Deuterada
DMF	Dimetilformamida, $\text{C}_3\text{H}_7\text{NO}$
DMSO- d_6	Dimetil Sulfóxido Deuterado
Et_2O	Dietil Éter
FT-IR	Espectroscopia de Infrarrojo con Transformada de Fourier, Fourier-Transform Infrared Spectroscopy
GO	Grafeno Oxidado
H_2	Hidrógeno Molecular
H_2BPyDC	Ácido 2,2'-bipiridil 5,5'-dicarboxílico, $\text{C}_{12}\text{H}_8\text{N}_2\text{O}_4$
H_2O	Agua
HCl	Ácido Clorhídrico
He	Helio
HNO_3	Ácido Nítrico
KMnO_4	Permanganato de Potasio
LMM	Laboratorio de Materiales Moleculares
Me_2BPy	5,5'-dimetil 2,2'-bipiridina, $\text{C}_{12}\text{H}_{12}\text{N}_2$
MeOH	Metanol, CH_3OH
MHz	Mega Hertz (10^6 Hertz)
mmol	Milimoles (10^{-3} moles)
MOF	Red Metal-Orgánica, Metal Organic Framework
MOF MIL-101	Red Metal-Orgánica con ácido tereftálico como ligando y cromo como metal de coordinación

MOF UiO-66	Red Metal-Orgánica con ácido tereftálico como ligando y circonio como metal de coordinación
MOF UiO-66NH₂	Red Metal-Orgánica con ácido amino tereftálico como ligando y circonio como metal de coordinación
MOF-5	Red Metal-Orgánica con ácido tereftálico como ligando y cinc como metal de coordinación
N₂	Nitrógeno Molecular
Ni	Níquel
Ni(NO₃)₂·6H₂O	Nitrato de Níquel Hexahidratado
NiO	Óxido de Níquel
NPs	Nano Partículas
OH	Hidroxilo
Pd	Paladio
Rh	Rodio
RMN	Espectroscopia de Resonancia Magnética Nuclear
rpm	Revoluciones por minuto
Ru	Rutenio
RWGS	Reacción de desplazamiento agua-gas, Reverse Water Gas Shift Reaction
SEM	Microscopía electrónica de barrido, <i>Scanning Electron Microscopy</i>
SiO₂	Sílica, Óxido de Silicio
TGA	Análisis Termogravimétrico, <i>Thermogravimetric Analysis</i>
TiO₂	Titania, Óxido de Titanio
TPD	Desorción a temperatura programada, Temperature Programmed Desorption
UiO-67	Red Metal-Orgánica con ácido bifenil 5,5'-dicarboxílico como ligando y circonio como metal de coordinación
UiO-67bpy	Red Metal-Orgánica con ácido 2,2'-bipiridil 5,5'-dicarboxílico como ligando y circonio como metal de coordinación
10Ni@ UiO-67bpy	Catalizador formado a partir de la reducción <i>in situ</i> del composito 10NiO@UiO-67bpy con un flujo de H ₂
10NiO@ UiO-67bpy	Compositos formados a partir de la calcinación en aire del MOF UiO-67bpy impregnado con Ni(NO ₃) ₂ ·6H ₂ O
XRD	Patrón de difracción de rayos X, <i>X-ray diffraction</i>
Zn⁺²	Ion Cinc
Zr⁺⁴	Ion Zirconio
ZrCl₄	Tetracloruro de Circonio
ZrO₂	Circonia, Óxido de Circonio

Capítulo 1: Introducción

1.1. Motivación

El dióxido de carbono (CO_2) es uno de los gases más abundantes en la atmósfera terrestre, y a su vez, el principal precursor del efecto invernadero. Este gas es causante de distintos problemas a nivel mundial, tales como la acidificación de los océanos y el aumento de la temperatura terrestre. A pesar de esto, como se puede ver en la Figura 1, el aumento del CO_2 en la atmósfera ha ido en aumento a lo largo de los años, lo cual es culpa del ser humano y su poca preocupación por el medio ambiente. [1]

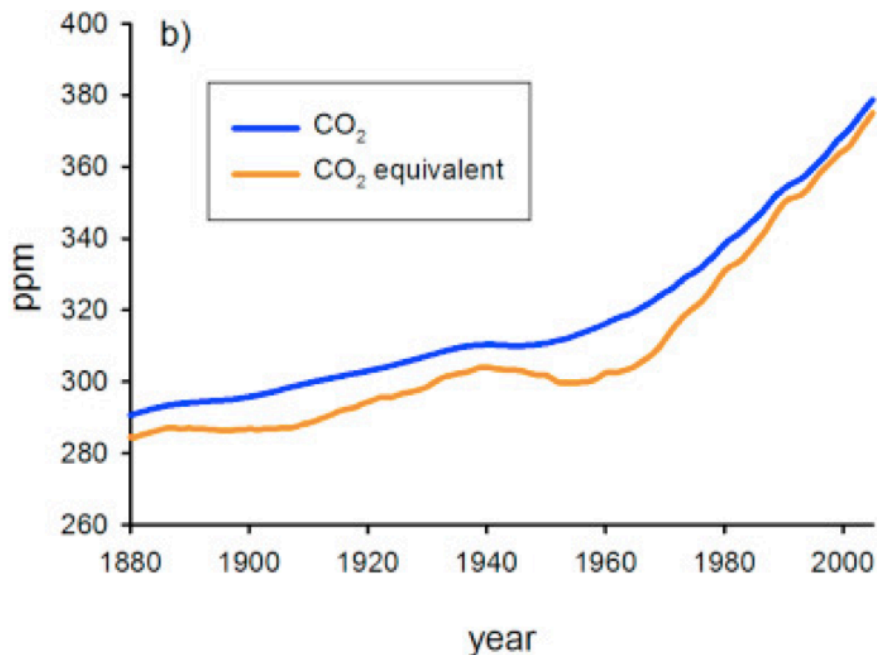


Figura 1.- Evidencia del aumento en la concentración de CO_2 . [2]

Debido a los problemas que produce el aumento de la concentración de CO_2 ambiental, se han tomado distintas medidas para disminuir las emisiones de este gas residual, las cuales son principalmente tres [3]:

1. Disminuir la cantidad de CO_2 producida.
2. Capturar y almacenar el CO_2 en algún dispositivo.
3. Utilizar el CO_2 para generar nuevos productos a partir de su conversión química.

Estas estrategias deben cumplir ciertas exigencias para reducir las emisiones de CO₂, como por ejemplo, mejorar la eficiencia energética y utilizar fuentes de energía de origen no fósil como el hidrógeno (H₂) o energías renovables. Por otro lado, es necesario considerar el desarrollo de nuevas tecnologías y dispositivos para capturar el CO₂, y mejorar de esta manera la eficiencia de almacenamiento. Finalmente, la tercera estrategia contribuye a mitigar el cambio climático global, lo que va ligado a la exploración, desarrollo y optimización de nuevos materiales catalíticos que ofrezcan un proceso eficiente [3]. A pesar de existir desventajas asociadas a esta última estrategia, se destaca sobre el resto ya que el CO₂ es una fuente de carbono económica, segura y renovable, debido a su abundante presencia en la atmosfera terrestre. [4]

1.2. Conversión Química de CO₂

El dióxido de carbono puede ser identificado como un vector energético para la transformación de energías renovables. La hidrogenación de CO₂ para obtener productos de valor agregado como alcoholes e hidrocarburos (ver **Figura 2**), es un enfoque prometedor para combatir el cambio climático resultante de las emisiones de CO₂. [5]

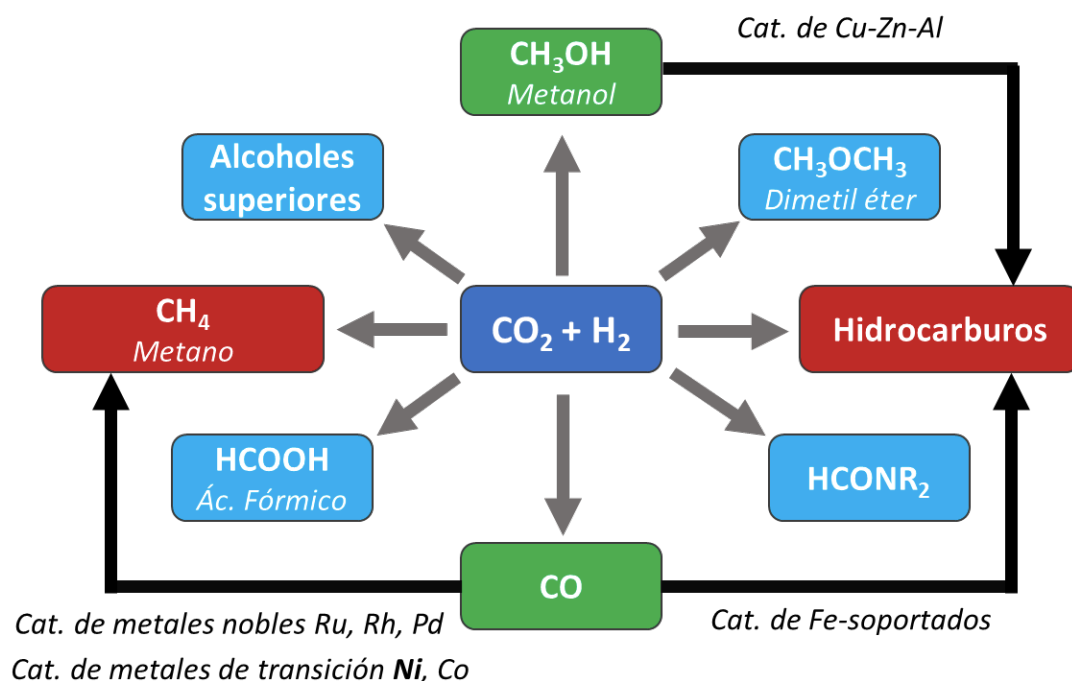


Figura 2.- Compuestos químicos que se pueden obtener de la conversión química de CO₂. [5], [6]

Debido al crecimiento de la demanda energética y los problemas inherentes de las fuentes de energía renovable (intermitencia en la producción y necesidad de medios de almacenamiento escalables), se vuelve necesaria la producción de gas natural sintético (CH_4) para almacenar de manera eficiente la energía producida de fuentes renovables [5]. Lo anteriormente mencionado, va de la mano con el aumento que experimentan los precios de dicho combustible fósil por el agotamiento de sus reservas naturales, lo que es responsable de uno de los principales problemas de la actualidad [4]. Es por esta razón, que la hidrogenación total de CO_2 para producir metano (CH_4) se convierte en una alternativa que permite enfrentar la situación energética actual.

La reacción de hidrogenación o hidrogenación total de CO_2 requiere de un catalizador para llevarse a cabo, el cual permite la formación transitoria de intermediarios que siguen mecanismos de reacción alternativos y poseen menor energía de activación [7]. La Figura 3 muestra el esquema que representa la reacción involucrada y la cual ha sido conocida desde el año 1.897 gracias al químico francés Paul Sabatier. [8]

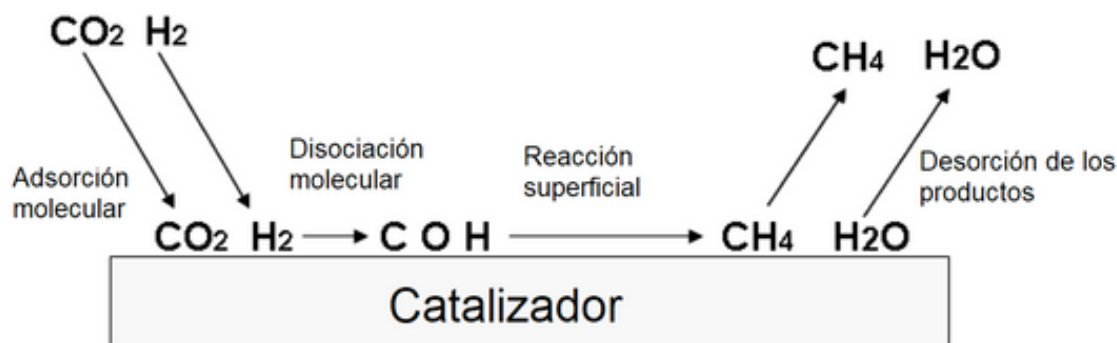


Figura 3.- Representación esquemática de reacción de Sabatier. [8]

Es necesario tener en consideración que la producción de metano a partir de CO_2 posee distintos problemas asociados. Mitigar las emisiones de CO_2 y producir combustible no fósil con una alta selectividad, requiere de una alta temperatura de operación y de hidrógeno gaseoso para poder llevarla a cabo. Esto significa un elevado costo de operación, sin considerar que la existencia de una reacción secundaria que produce monóxido de carbono y agua, la cual es conocida como reacción de desplazamiento agua-gas o RWGS por su origen en inglés (Reverse Water Gas Shift Reaction), y se produce principalmente a partir de los $400\text{ }^\circ\text{C}$ (ver **Tabla 1**). [9]

Tabla 1.- Reacciones de hidrogenación de CO₂ y sus parámetros termodinámicos. [10]

Reacción	Ecuación	Entalpía
Metanación	$CO_2 + 4H_2 \rightarrow CH_4 + 2H_2O$	$\Delta H_{298\text{ K}} = -252,9$ [kJ · mol ⁻¹]
RWGS	$CO_2 + H_2 \rightarrow CO + H_2O$	$\Delta H_{298\text{ K}} = 41,2$ [kJ · mol ⁻¹]

Para que la reacción de metanación sea una alternativa viable, es necesario considerar que el hidrógeno (H₂) utilizado en el proceso, provenga de la electrólisis del agua realizada a partir de una fuente de energía renovable (como la solar o eólica), ya que de esta manera, será significativa en términos de eficiencia energética y viabilidad económica [11]. Además, es necesario considerar un sistema catalítico que permita hidrogenar CO₂ con una alta eficiencia y selectividad a metano.

1.3. Estado del Arte

En los últimos años, la reacción de Sabatier ha sido investigada usando metales del grupo VIII B (Ru, Rh, Pd y Ni) como catalizadores. Si bien el rutenio destaca entre estos metales por presentar la mayor actividad, su aplicación en catálisis se ve limitada debido a su alto valor comercial como metal noble. Es por esto que los catalizadores basados en níquel han recibido una considerable atención, ya que su abundancia natural permite un bajo costo del metal. A pesar de esto, los catalizadores basados en níquel presentan problemas causados por desactivación debido a deposición de carbono, sinterización y envenenamiento químico [12], razón por la cual es necesario el uso de soportes como grafeno oxidado (GO) o distintos óxidos metálicos (Al₂O₃, TiO₂, SiO₂, ZrO₂ y CeO₂), para aumentar la estabilidad del catalizador [13]. Entre las propiedades que debe poseer el soporte, destaca el área superficial y el tamaño de poro, puesto que estas propiedades permiten dispersar y estabilizar la fase catalíticamente activa (metal catalítico) y mantener la resistencia mecánica del catalizador, facilitando la transferencia de masa y calor durante la reacción.

Además de los soportes ya mencionados, en la actualidad se investiga el uso de Redes Metal-Orgánicas (MOF) para preparar sistemas catalíticos. Los MOFs son una clase de materiales sintéticos cristalinos formados por la unión de átomos o agregados metálicos a través de ligandos orgánicos puente (ver Figura 4). Entre sus principales características se encuentra su gran área superficial, alta porosidad permanente, alta capacidad de adsorción, cavidades tridimensionales interconectadas y estructura adaptable. Estas propiedades han despertado un gran interés debido a las múltiples aplicaciones en diversas áreas, entre ellas se encuentra el almacenamiento de gases, sensores, catálisis heterogénea o transporte de drogas (*drug delivery*) en el ser humano (ver anexo 2). Por lo tanto, los MOFs han dado lugar al desarrollo de nueva tecnología gracias a la

combinación de las aplicaciones de la química inorgánica, la versatilidad de la química orgánica y la riqueza estructural de la química del estado sólido. [14]

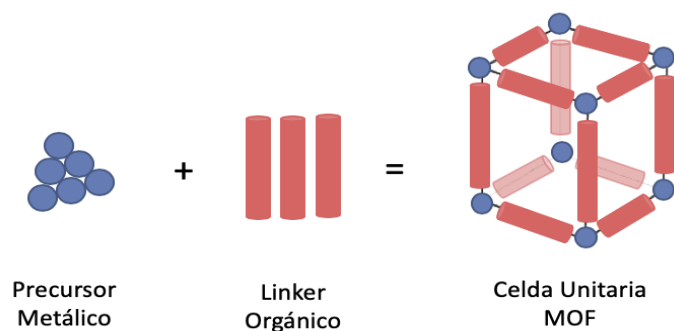


Figura 4.- Esquema representativo de la estructura de un MOF

La gran área superficial, alta porosidad y alta capacidad de adsorción, permite a las estructuras metal-orgánicas su uso como soporte de catalizadores en diversas reacciones. En particular, el MOF-5, el MOF UiO-66 y el MOF MIL-101 han sido utilizados como soporte en la hidrogenación de CO₂. Todos estos MOFs utilizan el ácido tereftálico como ligando orgánico, sin embargo, estos difieren en el metal de coordinación utilizado (ver Figura 5), lo que resulta en un cambio en su estructura y propiedades [15]–[17]. Si bien la selectividad a metano de estos catalizadores alcanza un 95%, la conversión de estos sistemas aun es bajo en comparación a aquellos de níquel soportado en grafeno oxidado, puesto que a excepción del MOF MIL-101, solo han alcanzado valores cercanos al 50%. Esto se puede deber a que el área superficial de los soportes GO y MOF MIL-101, son superiores al resto, permitiendo una mayor exposición de los sitios activos del sistema catalítico. Las principales características de los soportes mencionados se observan en la **Tabla 2** a continuación:

Tabla 2.- Parámetros de diversos soportes estudiados en metanación de CO₂.

Soporte	Área superficial [m ² /g]	Tamaño de poro [nm]	Volumen de poro [cm ³ /g]	Ref.
MOF - 5	3.000	0,8	1,04	[18]
UiO - 66	1.050	0,6	0,54	[17]
MIL - 101	3.200	2,9 – 3,4	1,5	[19]
Óxidos Metálicos	100 – 1000	0,4 – 40	0,4 – 0,9	[20]

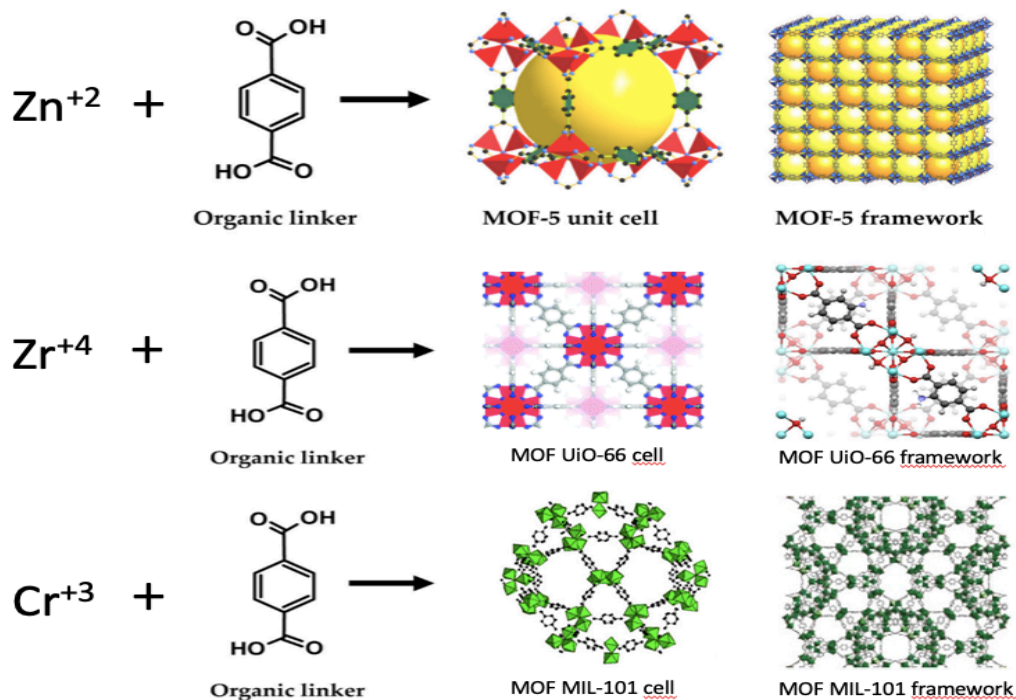


Figura 5.- MOFs reportados en hidrogenación de CO_2 . [15]–[17]

Entre estos MOFs destaca el UiO-66 por la presencia de óxido de circonio en su estructura y el carácter bifuncional que esto significa. Diversas fuentes de investigación demuestran que este sistema, además de dispersar y mejorar las propiedades mecánicas del metal catalítico, participa en la absorción y disociación de CO_2 al aportar con sitios activos para la activación de dicho gas. Por otro lado, los MOFs de circonio presentan estructuras con alta estabilidad térmica y química, debido al 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 tridimensionales [21], [22]. Existen variaciones en los ligandos orgánicos usados en la síntesis de MOFs de circonio que no afectan la topología del mismo. Por un lado se encuentra el aumento del largo del ligando (MOFs UiO-67 y UiO-68), produciendo un efecto inmediato en el área superficial, tamaño de poro y volumen de poro, y por otro lado se encuentra la adición de nitrógenos a la estructura del ligando (UiO-66NH₂, UiO-67bpy, UiO-68NH₂), lo que produciría una mayor interacción entre el soporte y el gas, debido, debido a que el nitrógeno es una base de Lewis con la capacidad de secuestrar CO_2 (ácido de Lewis), mejorando de esta manera la adsorción de dicho gas en la superficie del MOF. [23]

1.4. Antecedentes Generales

El proyecto en el cual se sustenta este trabajo de memoria de título, es el diseño y estudio de MOFs para su aplicación como soporte en la hidrogenación de CO_2 (termo catálisis). Esta investigación se lleva a cabo en el Laboratorio de Materiales Moleculares (LMM) cuya encargada es la profesora Mònica Soler Jaumà en colaboración con el Laboratorio de Catálisis a cargo del profesor Francisco Gracia Caroca. Ambos laboratorios pertenecen a la Facultad de Ciencias Físicas y Matemáticas de la Universidad de Chile.

La colaboración entre los grupos de investigación previamente nombrados, ha desarrollado sistemas Ni/MOF utilizando los MOF UiO-66 y UiO-66NH₂ como soportes, alcanzando conversión y selectividad similar a la presentada en bibliografía. La meta actual de la investigación es sintetizar y estudiar el rendimiento catalítico de nanopartículas de níquel soportado en los MOF UiO-67 y UiO-67bpy, puesto que estos presentan propiedades en su estructura (área superficial y tamaño de poro entre otras) que podrían mejorar la conversión de CO_2 .

1.5. Hipótesis

Soportar nanopartículas de níquel en el MOF UiO-67bpy, el cual presenta una mayor área superficial en comparación a los MOFs ya estudiados por el grupo y que además posee nitrógenos en su estructura que podrían funcionar como sitio de anclaje para CO_2 , permitirá aumentar la eficiencia en la hidrogenación de CO_2

1.6. Objetivos Generales:

Estudiar actividad catalítica en la hidrogenación de CO_2 a CH_4 , utilizando nanopartículas de Níquel soportadas en el MOF UiO-67bpy

1.7. Objetivos Específicos:

- Síntesis y caracterización del ácido 2,2' bipyridina 5,5' dicarboxílico (H_2BPyDC)
- Síntesis y caracterización del MOF utilizando ligando H_2BPyDC y estudio de sus propiedades.
- Preparar catalizadores de nanopartículas de níquel soportadas en el MOF UiO-67bpy
- Estudiar la actividad catalítica en la reacción de hidrogenación de dióxido de carbono (CO_2) y su selectividad hacia metano.

Capítulo 2: Materiales, Métodos y Caracterización

2.1. Reactivos y Materiales

En la síntesis del ligando ácido 2,2'-bipiridil 5,5'-dicarboxílico (H_2BPyDC , $C_{12}H_8N_2O_4$), se utilizaron los siguientes reactivos y solventes: 5,5'-dimetil 2,2'-bipiridina (Me_2BPy , $C_{12}H_{12}N_2$, Sagu[®]), permanganato de potasio ($KMnO_4$, Merck[®]), dietil éter (Et_2O , Merck[®]), ácido clorhídrico (HCl , Merck[®]), ácido nítrico (HNO_3 , Merck[®]) y agua Milli Q.

Para la síntesis del soporte MOF UiO-67 bpy se necesitó: ácido 2,2'-bipiridil 5,5'-dicarboxílico ($C_{12}H_8N_2O_4$, sintetizado), tetracloruro de circonio ($ZrCl_4$, Merck[®]) y N,N-dimetilformamida (DMF, C_3H_7NO , Merck[®]) y viales de 40 mL de la marca Wheaton[®]. En la síntesis asistida del MOF UiO-67bpy, se utilizaron los siguientes ácidos monocarboxílicos como agentes modulantes: ácido acético glacial ($C_2H_4O_2$, Merck[®]) y ácido benzoico ($C_7H_6O_2$, Winkler Ltda).

Para realizar los lavados posteriores a la síntesis del soporte se empleó: N,N-dimetilformamida (DMF, C_3H_7NO , Merck[®]), metanol ($MeOH$, Merck[®]) y tubos Falcon de 15 mL.

Para depositar nanopartículas de níquel en el soporte, se utilizó nitrato de níquel hexahidratado ($Ni(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$, Merck[®]) como precursor metálico y hexano (C_6H_{14} , Merck[®]) agua milli q como solvente.

2.2. Métodos

2.2.1. Síntesis y purificación del ligando ácido 2,2'-bipiridil 5,5'-dicarboxílico (H_2BPyDC)

En un balón de fondo redondo de 500 mL, se disuelven Me_2BPy (4,69 g, 0,025 mol) y $KMnO_4$ (26,2 g, 0,17 mol) en 300 mL de agua destilada. La mezcla resultante fue calentada y agitada a 90 °C durante 14 h en atmósfera de aire. Luego, se enfría la mezcla a temperatura ambiente, el precipitado de color café que aparece se separa mediante filtración, se lava tres veces con Et_2O y luego se descarta. La solución acuosa resultante fue acidificada a pH 2 con HCl 1M, esto permitió la formación de un precipitado blanco el cual fue colectado por filtración y secado al vacío a 120 °C durante 2 h [24],[25]. En un balón de fondo redondo de 500 mL, poner bajo reflujo durante 5 h una mezcla del producto seco obtenido y 170 mL de HNO_3 y agua destilada en relación 1:1. Enfríar la mezcla a temperatura ambiente y diluir en 800 mL de agua destilada. Enfríar la mezcla a 5 °C y filtrar el precipitado blanco obtenido correspondiente al diácido (ácido 2,2'-bipiridil 5,5'-dicarboxílico). [26]

En la Figura 6 a continuación, se muestra el esquema de síntesis del ligando ácido 2,2'-bipiridil 5,5'-dicarboxílico (H₂BPyDC):

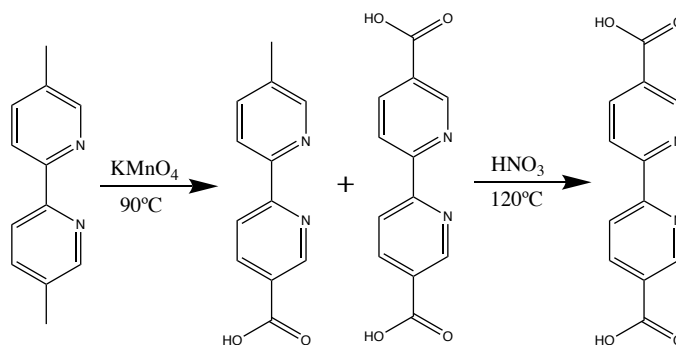


Figura 6.- Esquema de síntesis del ligando H₂BPyDC.

2.2.2. Síntesis y purificación del MOF UiO-67bpy

En un vial para síntesis solvotermal de 40 mL, se disuelven 147 mg de H₂BPyDC (0,63 mmol) y 154 mg de ZrCl₄ (0,63 mmol) en 24 mL de DMF utilizando el baño de ultrasonido durante 10 min. Luego, se añade al vial el modulante correspondiente a 1,084 mL de ácido acético (18,9 mmol) y se dispersa durante 5 min en un baño de ultrasonido. Una vez disueltos los reactivos, se coloca el vial dentro del horno a 120 °C durante 24 h. Concluido el tiempo de reacción, se colecta el producto obtenido en tubos falcon de 15 mL y se centrifuga a 6.000 rpm por 8 min para separar el precipitado obtenido correspondiente a los cristales del MOF UiO-67bpy. El sólido blanco se lava 5 veces con 12 mL de DMF fresco, sin tiempo de espera entre lavado y descartando el sobrenadante luego de cada centrifugación. Luego se lava 3 veces con 12 mL de Metanol fresco sin tiempo de espera entre lavados. Al concluir el tercer lavado, se deja el sólido en Metanol por una noche y al día siguiente se repite el lavado con Metanol 5 veces considerando 2 h de reposo entre cada lavado. Finalmente, los cristales de MOF obtenido se secan en la estufa a 60 °C durante 24 h y luego se secan al vacío a 140 °C durante 24 h. [27]

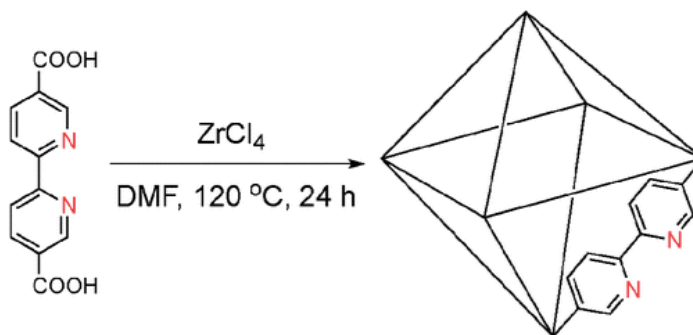


Figura 7.- Esquema de síntesis MOF UiO-67bpy. [27]

2.2.3. Impregnación de iones de Níquel sobre el MOF UiO-67bpy

El método seguido para impregnar iones metálicos fue el de doble solvente utilizado por Mihet et al. [28]. Para ello, se toma un balón de fondo redondo de 100 mL y se agrega directamente 90 mg del MOF UiO-67bpy (previamente secado al vacío a 140 °C durante 24 h) y, con la ayuda de un agitador magnético, se dispersa en 20 mL hexano seco. Luego, a temperatura ambiente y manteniendo la agitación, se agrega 0,096 mL de una solución 1,78M de nitrato de níquel hexahidratado (173 mg/mL) gota a gota considerando un tiempo de espera de 2 min por gota. Luego de agitar durante 18 h, se desecha el sobrenadante correspondiente a hexano y la fase sólida se deja secando en un horno convencional durante 4 h. Finalmente, se seca al vacío y a 140 °C durante 24 h. Este procedimiento se repite un total de 3 veces para alcanzar en el catalizador (Ni@UiO-67bpy) una carga de 10% en peso de níquel.

2.2.4. Síntesis de compositos de NiO@UiO67-bpy

La formación de los compositos se llevó a cabo mediante la calcinación de la especie impregnada (níquel sobre el MOF UiO-67bpy) a 250°C durante 5 horas utilizando una rampa de calentamiento de 1°C/min, obteniéndose el material: 10NiO@UiO-67bpy.

2.2.5. Estudio de la Actividad Catalítica del Ni@UiO67-bpy

Antes de llevar a cabo el estudio de actividad catalítica, es necesario realizar una etapa de pretratamiento consistente en: reducción, ajuste de estado estacionario y limpieza. Los pasos mencionados anteriormente se describen a continuación:

1. Reducción del composito: En un reactor de cuarzo tipo U de flujo continuo y lecho empacado, se colocan 80mg de composito NiO@UiO-67bpy diluido en 320 mg de silica (SiO₂). Por él se hace pasar un flujo de 60 mL/min de hidrogeno diluido al 10% en helio (He) durante 5 h a 250 °C, temperatura que se alcanza al calentar en una rampa de 5 °C/min. A partir de esta etapa es posible decir que se tiene el catalizador Ni@UiO-67bpy.
2. Acondicionamiento: Luego de reducido el composito, se hace pasar por el sistema 20 mL/min de H₂/ CO₂/ Ar correspondiente a los gases de mezcla de la reacción de hidrogenación del CO₂ (siendo Ar el carrier inerte). Este tratamiento se realiza calentando a una rampa de 5 °C/min hasta llegar a 350 °C, condiciones que se mantiene durante 4 h
3. Limpieza: Concluido el acondicionamiento, se pasa un flujo de 10 mL/min de Ar durante 12 h a temperatura ambiente. Esto permite limpiar catalizador de aquellas moléculas que quedaron fisisorbidas en la superficie, de esta manera se asegura que los gases obtenidos provengan de la reacción de hidrogenación.

Luego de las 3 etapas de pretratamiento y utilizando el mismo reactor tipo U, se realizan las pruebas de actividad catalítica para la reacción de metanación. Esta reacción se lleva a cabo bajo condiciones de presión atmosféricas en un rango de temperatura desde 200 a 450 °C. Para ello, se alimentó el reactor con un flujo volumétrico total de 20 mL/min de una mezcla de gases de H₂, CO₂ y Ar en razón 12:3:1 respectivamente. El argón se utilizó como carrier y los gases de salida fueron monitoreados con un espectrómetro de masas asociado a la corriente de salida del reactor.

2.3. Equipos y Técnicas de Caracterización

2.3.1. Espectroscopia de Resonancia Magnética Nuclear (RMN)

La espectroscopia de resonancia magnética nuclear es una técnica que se basa en las propiedades magnéticas de ciertos núcleos. Las aplicaciones más importantes para su uso en química orgánica son la espectrometría RMN de ¹H y la de ¹³C los cuales entregan información complementaria. [29]

El experimento consiste en someter un analito orgánico en solución a un elevado campo magnético para crear la separación entre los estados de espín nuclear y luego inducir transiciones entre estos estados (desde su estado de espín más bajo al estado que le sigue en energía) mediante la aplicación de un pulso de radiofrecuencias generado por un transmisor. La señal es recogida por un detector y es sometida a un análisis de transformada de Fourier para recuperar la información de cada frecuencia del pulso y reconstruir el espectro.

La interpretación de los espectros de protones otorga información valiosa sobre la estructura molecular, ya que el número de señales indica el número de tipos de protones presentes en una molécula; la intensidad de las señales indica las razones entre las cantidades de los diferentes tipos de protones y, por último, la multiplicidad de cada peak entrega información sobre los protones que se encuentran en posiciones vecinas.

La ventaja que presentan los espectros de ¹³C, es que permiten analizar la estructura de carbonos directamente y las señales se distribuyen en un espectro más amplio de frecuencias. Sin embargo, como la abundancia del isótopo ¹³C es baja (1.1%), se requieren concentraciones más elevadas para lograr la obtención de espectros en comparación al ¹H que tiene una abundancia de 99.98%. [30], [31]

El espectro RMN fue medido gracias al equipo de resonancia magnética nuclear de 60 MHz de marca Nanalysis modelo NMReady 60 Pro, ubicado en el Laboratorio de Materiales Moleculares del Departamento de Ingeniería Civil Química, Biotecnología y Materiales de la Facultad de Ciencias Físicas y Matemáticas de la Universidad de Chile. Para cada medición, en un vial de 2 mL se deposita 5 mg de la muestra y luego se añade 0,6 mL de solvente (D₂O, DMSO-d₆ o CDCl₃ según corresponda), la solución resultante se agrega al tubo de RMN para medir.

2.3.2. Difracción de Rayos X (XRD)

El análisis cristalográfico de Rayos X permite describir completamente la estructura molecular de la muestra en estado sólido y constituye una prueba definitiva de su estructura. La resolución de una estructura cristalina involucra determinar el arreglo espacial preciso de todos los átomos de un compuesto químico en el estado cristalino, entregando una gran cantidad de información que incluye conectividades, estructura molecular y medidas precisas de distancias y ángulos de enlaces. Además permite deducir la estequiometría, densidad, interacciones intermoleculares y los elementos de simetría que presenta el arreglo cristalino. Como los cristales forman estructuras muy regulares, los rayos X difractados forman patrones característicos que se relacionan directamente con los planos cristalinos mediante la ecuación de Bragg (ec. 1). Esta ecuación relaciona los patrones de difracción y la longitud de onda del rayo X empleado con las distancias interplanares de los cristales, lo que permite resolver las estructuras cristalinas mediante un tratamiento matemático. [32]

$$n\lambda = 2d \cdot \text{sen}(\theta) \quad (1)$$

Donde:

- n es un número entero,
- λ es la longitud de onda de los rayos X,
- d es la distancia entre los planos de la red cristalina y,
- θ es el ángulo entre los rayos incidentes y los planos de dispersión.

Los difractogramas de las muestras fueron obtenidos a partir del Difractómetro de polvo marca Siemens modelo D-5000 del Departamento de Física de la Facultad de Ciencias Físicas y Matemáticas de la Universidad de Chile, registrando las mediciones de θ entre los 2 y 80°. 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. Espectroscopia de Infrarrojo con Transformada de Fourier (FT-IR)

La espectroscopia de infrarrojo se utiliza para medir transiciones moleculares entre diferentes estados vibracionales y rotacionales, ya que esta radiación no posee la energía suficiente para producir transiciones electrónicas. Para la mayoría de las moléculas las diferencias de energía entre los estados cuantizados vibracionales y de rotación corresponden a la región del infrarrojo medio (entre 200 y 4000 cm^{-1}). La interpretación

de los peaks de absorción del espectro infrarrojo, permite identificar los grupos funcionales presentes en el analito a través de la caracterización de las frecuencias de sus vibraciones características. [33]

La energía transmitida es convertida en un espectro mediante un algoritmo computacional que utiliza la transformada de Fourier. Este algoritmo es empleado para transformar señales entre el dominio del tiempo y el dominio de la frecuencia a través de la ecuación a continuación [34]:

$$F(\omega) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \int_{-\infty}^{\infty} f(t) e^{-i\omega t} dt \quad 2$$

Donde:

- ω es la frecuencia
- t es el tiempo

Los espectros FT-IR se midieron en un Espectrofotómetro marca Thermo Scientific TM modelo NicoletTM iS TM 10 acoplado a un accesorio ATR SmartTM 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).

El ATR (Attenuated Total Reflection) es una técnica de muestreo utilizada en el IR, la cual se produce cuando una radiación infrarroja entra en un cristal ATR transmisor y de alto índice de refracción. El cristal está diseñado para permitir una reflexión interna total que crea una onda evanescente sobre la superficie del cristal. Esta onda se extiende a la muestra que se mantiene en contacto íntimo con el cristal, registrándose el espectro de infrarrojo del analito. [35]

2.3.4. Microscopía Electrónica de Barrido (SEM)

El microscopio electrónico de barrido, utiliza electrones en lugar de luz para formar una imagen. Para lograrlo, el equipo cuenta con un dispositivo (filamento) que genera un haz de electrones para iluminar la muestra y con diferentes detectores se recogen después los electrones generados de la interacción con la superficie de la misma para crear una imagen que refleja las características superficiales de la misma, pudiendo proporcionar información de las formas, texturas y composición química de sus constituyentes. [36]

Las imágenes SEM obtenidas permitieron observar 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.

Las mediciones fueron realizadas 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.

2.3.5. Determinación de Área Superficial (BET)

La determinación de área superficial específica mediante el método de Brunauer, Emmett and Teller (BET), consiste en la adsorción física producto de fuerzas de interacción débiles (Van der Waals) entre el gas nitrógeno y la superficie del sólido, calculando la cantidad de gas correspondiente a una monocapa en la superficie. Esta medición se realiza a temperatura de nitrógeno líquido en un modo de flujo dinámico. Esto permite determinar el área de superficie real de una muestra y también su distribución de tamaño de poro. [37]

La ecuación BET (ec. 3), relaciona el volumen de N₂ absorbido por la muestra a una presión parcial y el volumen absorbido en la cobertura de la monocapa [38]:

$$\frac{p}{v(p_0 - p)} = \frac{1}{v_m c} + \frac{(c - 1)p}{v_m c p_0} \quad (3)$$

Donde:

- p es la presión parcial de N₂
- p_0 es la presión de saturación a la temperatura experimental
- v es el volumen absorbido a la presión p
- v_m es el volumen absorbido en la cobertura de la monocapa
- c es una constante ligada a los calores de adsorción y licuefacción del gas

Las áreas superficiales específicas (BET) de las muestras fueron tomadas en un Sorptómetro Micromeritics modelo ASAP 2010 ubicado en Laboratorio de Catálisis perteneciente al Departamento de Ingeniería Civil Química, Biotecnología y Materiales de la Facultad de Ciencias Físicas y Matemáticas de la Universidad de Chile.

2.3.6. Análisis Termogravimétrico (TGA)

El Análisis Termogravimétrico (TGA), mide la pérdida o ganancia de masa de una muestra cuando ésta se somete a un programa controlado de temperatura. Mediante esta técnica es posible determinar el porcentaje de pérdida de peso por descomposición, por deshidratación, por pérdida de solvente, por pérdida de plastificante, etc. Además, es posible determinar la estabilidad térmica u oxidativa, la descarboxilación, entre otras. [39]

La estabilidad térmica de las muestras fue medida gracias al equipo de termogravimetría (TGA) marca TA Instruments modelo TGA Q50, ubicado en el Laboratorio de Caracterización del Departamento de Ingeniería Civil Química, Biotecnología y Materiales de la Facultad de Ciencias Físicas y Matemáticas de la Universidad de Chile. Para cada medición, se tomó 10 mg de la muestra, se cargó en el equipo utilizando un canasto de platino y se calentó hasta 800 °C a una velocidad de 5 °C/min. El gas utilizado fue nitrógeno extra puro con un flujo de 10 mL/min.

2.3.7. Desorción a temperatura programada (TPD-CO₂)

La desorción a temperatura programada o TPD por sus siglas en inglés (Temperature Programmed Desorption) es un método que se utiliza para medir el estado de adsorción física y química de un material, estas características solo pueden ser obtenidas por la medición de desorción o descomposición de las moléculas adsorbidas en superficie y que son calentadas de forma continua en un rango de temperaturas.

Gracias a este método es posible determinar el número de peaks de desorción (tipo de sitios activos de adsorción) del espectro de moléculas desorbidas, temperatura de desorción (energía de activación de desorción) y volumen de desorción (número de sitios activos de desorción). [40]

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, ubicado en el Laboratorio de Catálisis del Departamento de Ingeniería Civil Química, Biotecnología y Materiales de la Facultad de Ciencias Físicas y Matemáticas de la Universidad de Chile.

Para cada medición de TPD-CO₂ se considera lo siguiente:

1. Reactor de cuarzo tipo U cargado con 80 mg de la muestra.
2. El reactor se alimenta con 40 mL/min de CO₂ durante 1 h para saturar la muestra.
3. El CO₂ fisisorbido en la muestra se elimina al pasar 40 mL/min de Ar durante 1 h.
4. Medir desorción de CO₂ en una rampa de calentamiento de 5 °C/min.

2.3.8. Cromatografía de Gases

Una separación mediante cromatografía de gases, requiere de una inyección de la muestra a separar (pequeña cantidad) en una corriente de gas inerte (carrier) a una elevada temperatura. Esta corriente de gas atraviesa una columna cromatográfica que separa los componentes de la mezcla por medio de un mecanismo de partición (cromatografía gas líquido), adsorción (cromatografía gas sólido) o, en muchos casos, por medio de una mezcla de ambos mecanismos. Los componentes separados, emergerán de la columna a intervalos discretos y pasarán a través de un sistema de detección adecuado, o bien, serán dirigidos a un dispositivo de recolección de muestras. Por lo general, la utilización de la cromatografía de gases esta restringida a la separación de compuestos con peso molecular menor a 1000 g/mol y una temperatura máxima de trabajo de 400 °C. [41]

Las especies presentes en la corriente de salida del reactor de cuarzo tipo U (cargado con 80 mg de catalizador Ni@UiO-67bpy diluido en 320 mg de SiO₂) 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 1 mL de gas de salida (ver anexo 1).

Capítulo 3: Resultados y Discusión

Esta memoria tiene como principal objetivo estudiar el rendimiento de los catalizadores de níquel soportado en el MOF UiO-67bpy (10Ni@UiO-67bpy) en la conversión química de CO₂ a CH₄. Para ello, este capítulo evalúa la síntesis y caracterización de cada uno de los precursores o intermediarios involucrados en la obtención de 10Ni@UiO-67bpy:

- Ácido 2,2'-bipiridil 5,5'-dicarboxílico (H₂BPyDC): Es el ligando puente del MOF UiO-67bpy y el responsable de la porosidad y estructura características de este MOF. Se obtiene a partir de la oxidación en dos etapas del compuesto 5,5'-dimetil 2,2'-bipiridina.
- MOF UiO-67bpy: Matriz metal-orgánica de alta porosidad y con nitrógenos en su estructura que funcionan como bases de Lewis. Se obtiene mediante la síntesis solvotermal de cloruro de circonio ZrCl₄ y el ligando orgánico H₂BPyDC.
- 10NiO@UiO-67bpy: Compositos de óxidos de níquel soportado en el MOF UiO-67bpy. Se obtiene de la calcinación del nitrato de níquel impregnado en el MOF.

3.1. Síntesis del Ácido 2,2'-bipiridil 5,5'-dicarboxílico (H₂BPyDC)

La Figura 8 muestra la comparación de los espectros infrarrojo (FT-IR) del ácido 2,2'-bipiridil 5,5'-dicarboxílico H₂BPyDC (curva roja) y del compuesto de partida 5,5'-dimetil 2,2'-bipiridina Me₂BPy (curva negra). En ella se observa que el espectro correspondiente al Me₂BPy presenta peaks de absorción entre los 400 – 1.100 cm⁻¹ que corresponden a los modos vibracionales del C-H pertenecientes al anillo de la bipiridina presente en la estructura. Luego aparecen dos peaks en 1.245 y 1.365 cm⁻¹ que se atribuyen a los enlaces C-N y C=N respectivamente. A mayores números de onda, se encuentran los peaks correspondientes a los modos vibracionales del C-C y C=C en 1.467 cm⁻¹ y 1.553 cm⁻¹ respectivamente. Por último, se tienen los peaks en 2.920, 2.956 y 3.061 cm⁻¹ que corresponden a los modos vibracionales de C-H proveniente de los grupos metilo. Posterior a la oxidación del compuesto Me₂BPy, se forma el ácido dicarboxílico H₂BPyDC el cual presenta (al igual que el compuesto de partida) los peaks correspondientes a los modos vibracionales del enlace C-H que se muestran entre los 400 y 1.100 cm⁻¹. Sin embargo, a diferencia del anterior, se observan señales de baja intensidad del enlace O-H proveniente del grupo carboxilo. A mayor intensidad, y asociados al mismo grupo, aparece un peak en 1.124 cm⁻¹ correspondiente al C-O y otros más en 1.300, 1.590 y 1.676 cm⁻¹ correspondiente al C=O. Existe un cambio importante en la zona del espectro de mayor intensidad, ya que aparece una nueva banda entre 2.500 y 3.500 cm⁻¹ correspondiente a los modos vibracionales del grupo O-H y nuevos peaks en 2.538 y 2.654 cm⁻¹, los cuales están superpuestos en la banda y corresponden al grupo N-H de la bipiridina, el cual se encuentra protonado debido al procedimiento de oxidación del compuesto inicial.

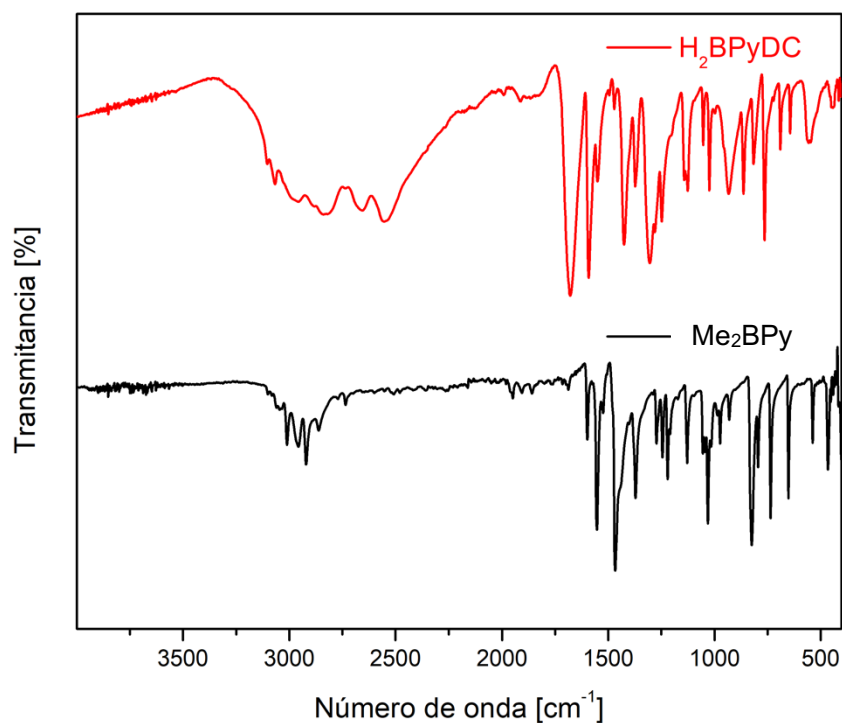


Figura 8.- Espectro Infrarrojo de los compuestos Me₂BPy y H₂BPyDC.

Debido al cambio del grupo metilo por el grupo carboxilo, existe un desplazamiento de las señales vistas en el espectro del compuesto inicial, los enlaces asociados a C-N y C=N, muestran un pequeño aumento en la intensidad de las señales pasando de 1.245 y 1.365 cm^{-1} a 1.280 y 1.371 cm^{-1} respectivamente. Por otra parte, los enlaces C-C y C=C muestran una disminución en la intensidad de las señales pasando de 1.467 cm^{-1} y 1.553 cm^{-1} a 1.421 y 1.506 cm^{-1} respectivamente. Este análisis permite confirmar la obtención del ácido dicarboxílico H₂BPyDC a partir de la oxidación de los grupos metilo del compuesto de partida Me₂BPy, sin embargo es necesario analizar la pureza de la muestra obtenida mediante resonancia magnética nuclear de protones (¹H-RMN). En la Figura 9 se observa que tras la primera oxidación del compuesto Me₂BPy, el espectro de RMN obtenido exhibe un desdoblamiento en sus señales que no coincide con lo esperado para el compuesto. Estas señales adicionales están marcadas en el espectro con un (*), y de acuerdo a Laukonis et al. [26], se deben a la presencia de monoácido en la muestra como impureza, situación que se comprueba al observar la predicción del espectro RMN del monoácido (ver anexo 3.2), el cual presenta una mayor cantidad de señales debido a su estructura.

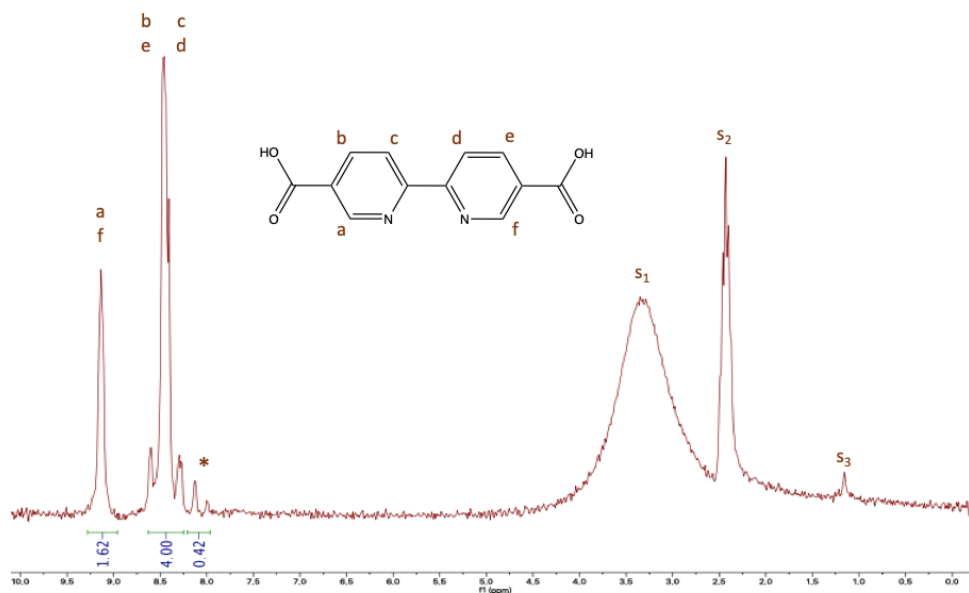


Figura 9.- RMN de núcleos de ^1H obtenido de la primera oxidación del compuesto 5,5'-dimetil 2,2'-bipiridina. Siendo 's₁' el agua deuterada (HDO), 's₂' el dimetil sulfóxido deuterado (DMSO-d₆) y 's₃' el agua (H₂O) residual. (Espectro completo en anexo 3.3)

Para disminuir la concentración del monoácido presente en la muestra, se utilizan las modificaciones propuestas por Launikonis al método utilizado por Case [24], donde se añade al procedimiento una oxidación usando ácido nítrico en solución. La Figura 10 muestra los resultados obtenidos gracias a la adición de esta etapa, donde se aprecia claramente la desaparición de las señales correspondientes al monoácido que fueron expuestas anteriormente. El RMN demuestra la obtención del ligando de partida puro, el cual se utilizará en el siguiente apartado para preparar el MOF UiO67-bpy.

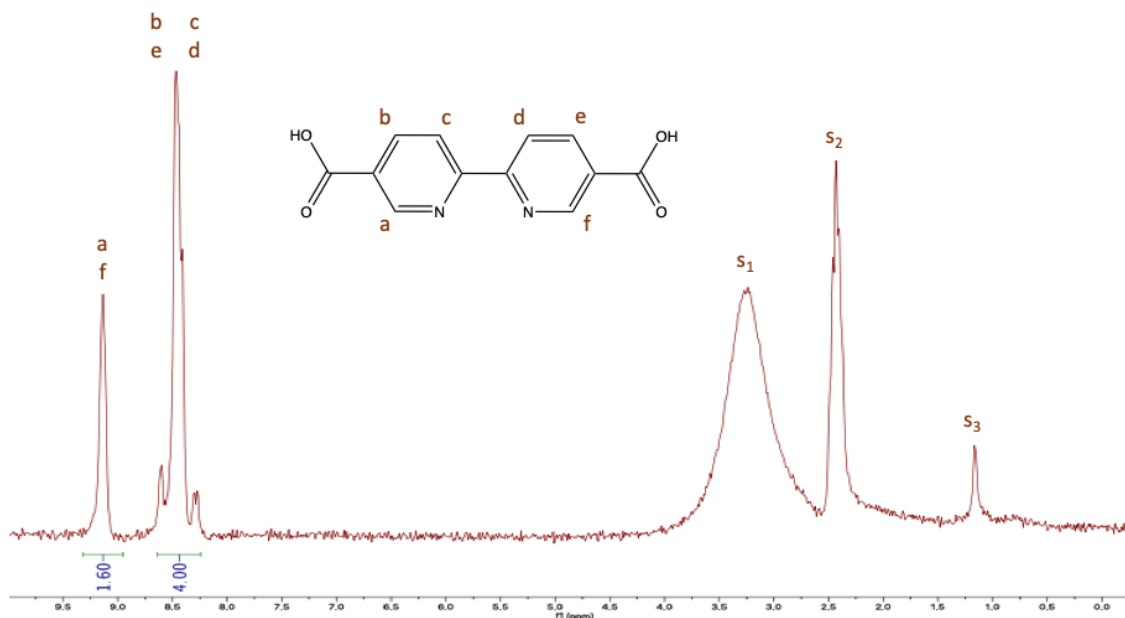


Figura 10.- RMN de núcleos de ^1H obtenido de la segunda oxidación del compuesto 5,5'-dimetil 2,2'-bipiridina. Siendo 's₁' el agua deuterada (HDO), 's₂' el dimetil sulfóxido deuterado (DMSO-d₆) y 's₃' el agua (H₂O) residual. (Espectro completo en anexo 3.4)

3.2. Síntesis del MOF UiO-67bpy

La síntesis del MOF UiO67-bpy se realizó siguiendo la metodología desarrollada anteriormente por el grupo LMM, considerando el nuevo diácido (H_2BPyDC) en el protocolo como ligando. Este procedimiento permitió obtener cristales los cuales fueron caracterizados mediante diferentes técnicas. En la Figura 11 se presenta el espectro infrarrojo de los cristales obtenidos (curva azul) y del ligando de partida (curva roja). El espectro FT-IR de los cristales coincide con el espectro reportado por Chen et al. [42] (ver anexo 4). Es posible observar los peaks de absorción entre $452 - 795\text{ cm}^{-1}$ que corresponden a modos vibracionales del Zr-O, luego aparecen peaks en 1.245 y 1.365 cm^{-1} que se atribuyen a los enlaces C-N y C=N respectivamente. Aumentando la intensidad, se encuentran los peaks correspondientes a los modos vibracionales del C=O, siendo 1.410 cm^{-1} el peak correspondiente al modo vibracional simétrico y 1.590 cm^{-1} al modo asimétrico. Por último, se tiene que los enlaces C-C y C=C se presentan en 1.474 cm^{-1} y 1.539 cm^{-1} respectivamente.

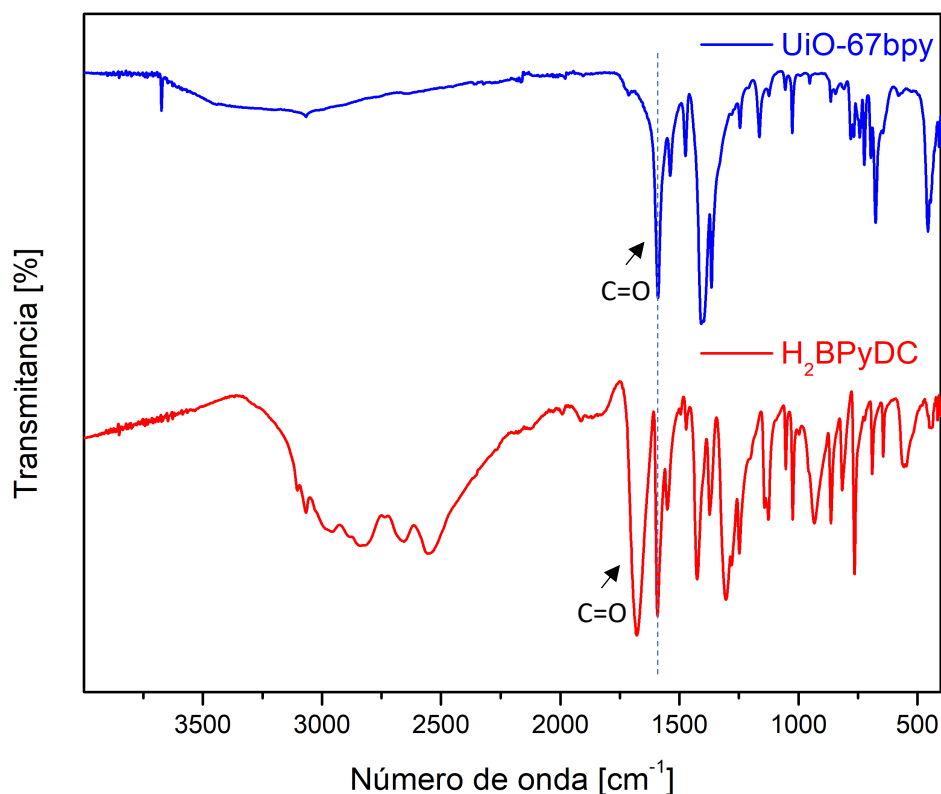


Figura 11.- Espectro Infrarrojo MOF UiO-67bpy.

Comparando el espectro infrarrojo obtenido de los cristales de MOF y el espectro del ligando puro, se observa que existe un desplazamiento de la señal correspondiente al grupo carbonilo hacia la zona de menor intensidad (hacia la derecha), lo cual se produce por las interacciones entre el circonio y el oxígeno del grupo carbonilo, ya que se aumenta la distancia del enlace C=O, y con ello aumenta la energía asociada a su modo vibracional [43], reafirmando de esta manera, la obtención del MOF esperado.

Luego de estudiar el espectro infrarrojo y para demostrar de manera más certera que los cristales obtenidos corresponden al MOF UiO-67bpy, se analizaron los cristales sintetizados mediante difracción de rayos X (XRD) en polvo. En la Figura 12 se observa el difractograma obtenido de la muestra sintetizada (curva azul) y se compara con el reportado por Fei et al. [27] (curva negra), el cual presenta las principales reflexiones características del MOF UiO-67bpy.

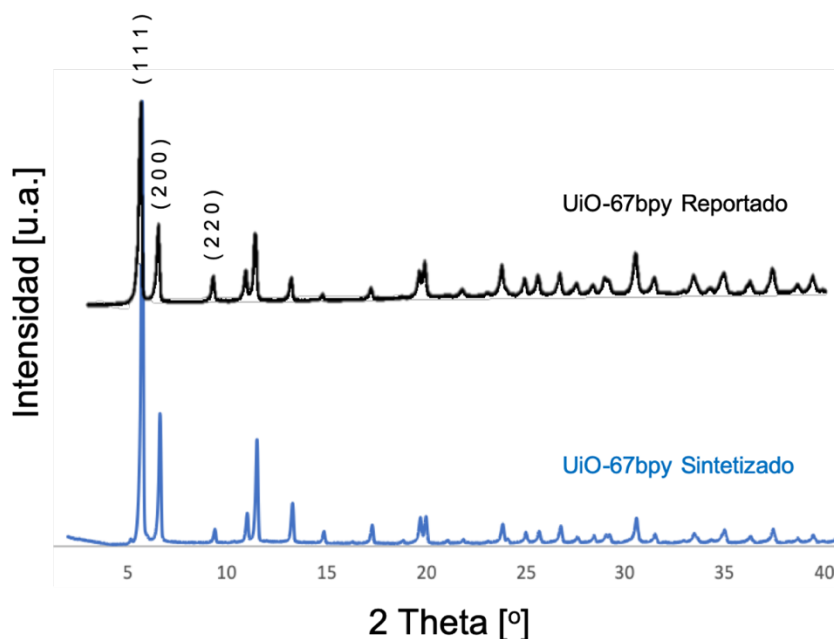


Figura 12.- Patrones de difracción de rayos X (XRD) en polvo del UiO-67bpy, en negro se encuentra el patrón del MOF reportado por Fei et al. [27], y en azul el patrón del MOF sintetizado.

A pesar de que la intensidad de Bragg difiere entre los difractogramas del MOF sintetizado y reportado, las señales de cada uno coinciden entre sí, confirmando que la estructura del material sintetizado corresponde al del MOF UiO-67bpy. De acuerdo a Xu et al. [44], la estructura del MOF UiO-67bpy es cubica y sus principales peaks se encuentran en 2 theta igual a 5.74° (plano 1 1 1), 6.62° (plano 2 0 0) y 9.39° (plano 2 2 0), y la representación de sus planos se puede ver en la Figura 13 a continuación:

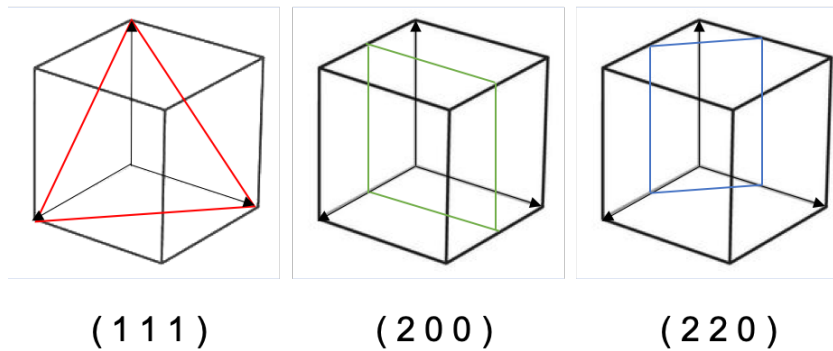


Figura 13.- Planos cristalográficos de las reflexiones características del MOF UiO-67bpy

Una vez se demuestra que los cristales obtenidos corresponden al MOF UiO-67bpy, se estudió su morfología y estabilidad térmica. La morfología se estudió mediante microscopía electrónica de barrido (SEM). La Figura 14 muestra la imagen de los cristales obtenidos los cuales se encuentran aglomerados y, a pesar de que algunos cristales poseen una forma octaédrica, la mayor parte de ellos son poco definidos. Por otro lado, se tiene que el tamaño de los cristales se encuentra entre los 388 nm y los 1.466 nm con un promedio cercano a los 700 nm, muy por debajo del reportado por Xu et al. [44], cuyo promedio es aproximadamente 1.200 nm.

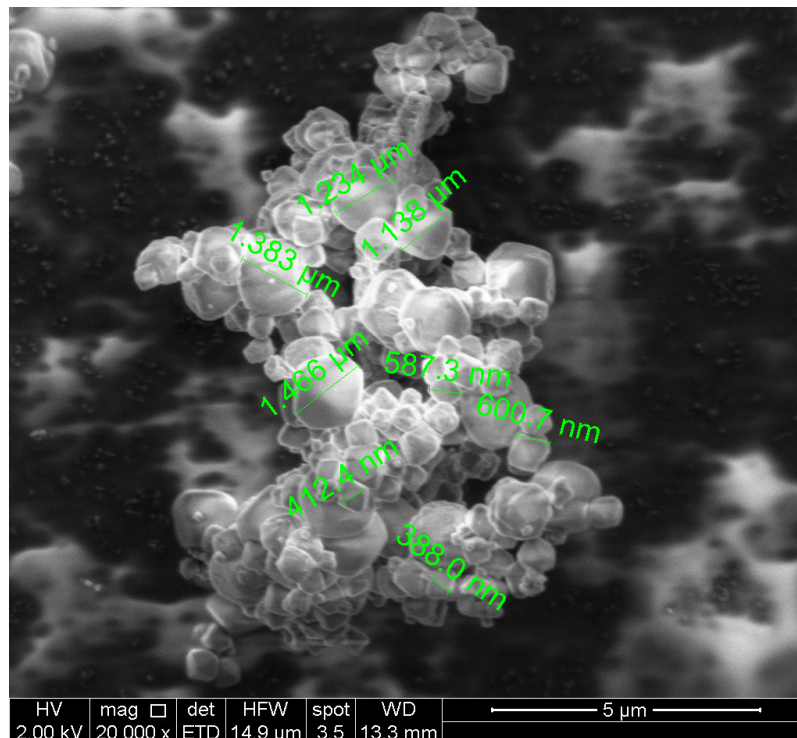


Figura 14.- Microscopía electrónica de barrido (SEM) del MOF UiO-67bpy sintetizado.

La estabilidad térmica del MOF UiO-67bpy fue estudiada mediante un análisis termogravimétrico (TGA). Los resultados se muestran en Figura 15, donde se observan 3 pérdidas principales de masa, las cuales corresponden a:

1. En el tramo entre 20 y 160 °C, existe una disminución en la masa equivalente al 4,8% del total. Esto se atribuye a la desgasificación del MOF, es decir, salen los gases que quedaron y solventes fisisorbidos en las cavidades del material
2. En el tramo entre 230 y 450°C, existe una pérdida de masa equivalente al 3,5% del total. Esto se debe a dos razones, la deshidroxilación del clúster (sale el grupo OH de la estructura) y la eliminación del CO₂ quimisorbido en a superficie del MOF.
3. En el tramo entre 450 y 620°C, existe una pérdida de masa equivalente al 52.2% del total. Esto se debe a la combustión completa de los puentes orgánicos del MOF, quedando así, un 39,5% que corresponde a óxido de circonio (ZrO₂).

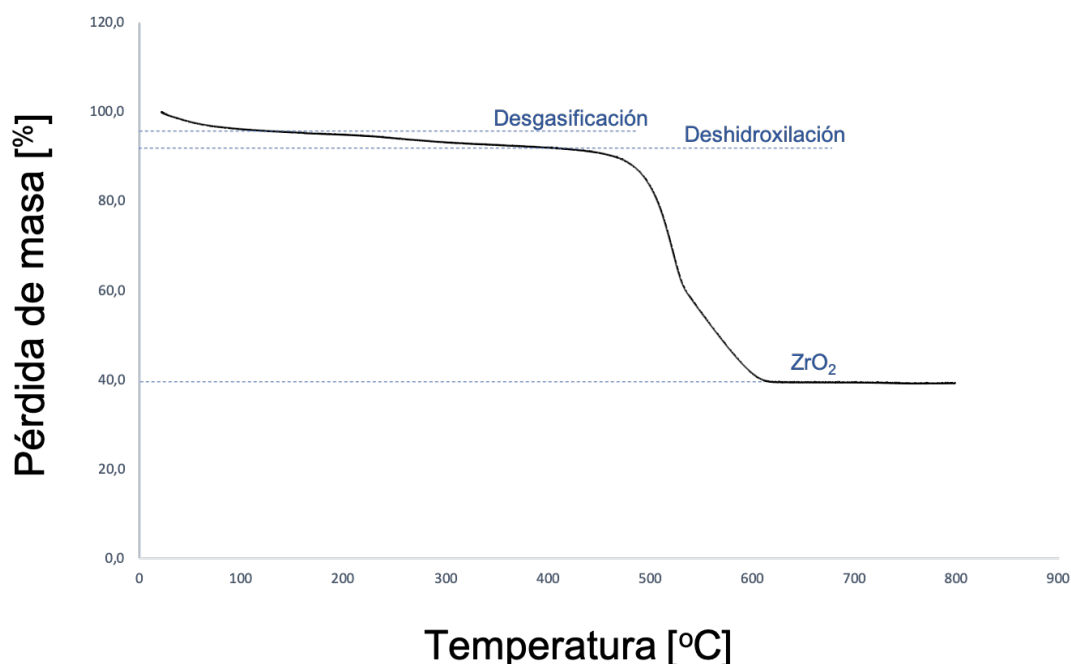


Figura 15.- Análisis termogravimétrico (TGA) del MOF UiO-67bpy sintetizado.

Finalmente, el cálculo de área superficial se realizó con el método BET obteniéndose un área de 1.973 m²/g. El valor obtenido se encuentra dentro del rango reportado por Fei et al. [27], que es de 2.051 ± 100 m²/g. Por lo tanto, mediante su caracterización y estudio de propiedades, se puede concluir que se obtuvo el MOF deseado según los datos obtenidos en la literatura.

3.3. Síntesis del Composito 10NiO@UiO-67bpy

Una vez demostrado que el MOF sintetizado corresponde al UiO-67bpy, este se impregnó con iones níquel utilizando el método de doble solvente reportado por Mihet et al. [28]. Este método requiere sumergir (bajo agitación constante) 90 mg del MOF vacío en 20 mL de hexano seco y luego añadir gota a gota 0,096 mL (equivalente al volumen libre del MOF vacío) de una disolución 1,78 M de níquel hexahidratado $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. Debido a la diferencia de volumen y polaridad entre los solventes (agua y hexano), la totalidad del agua entrará al MOF arrastrando los iones metálicos y permitiendo que estos se depositen en sus cavidades. Luego de 18 h, la muestra se seca y luego se calcina para eliminar restos de nitrato y agua que puedan quedar dentro del MOF. De esta manera se obtienen óxidos de níquel en la superficie y cavidades del MOF, formando compositos de NiO@UiO-67bpy.

Para estudiar la morfología del composito NiO@UiO-67bpy, se utiliza el microscopio electrónico de barrido (SEM), obteniéndose la imagen de la Figura 16, en la cual es posible observar la superficie de los cristales impregnados.

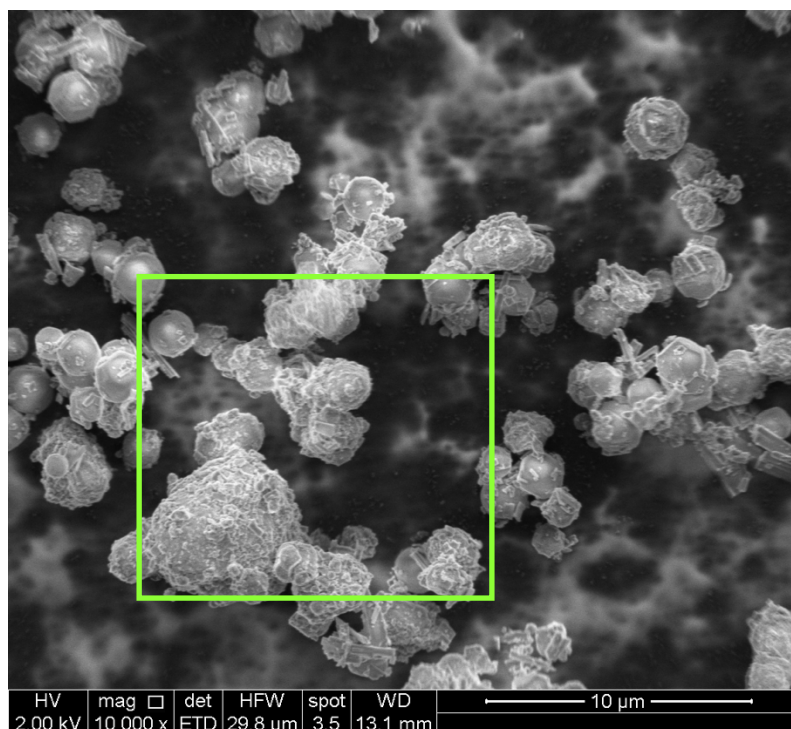


Figura 16.- Microscopía electrónica de barrido del composito NiO@UiO-67bpy.

Es posible notar que la superficie del MOF cambia una vez que se impregna. La rugosidad que se observa en la superficie de los cristales, debería corresponder a óxidos de níquel depositados.

La composición elemental del composito sintetizado 10NiO@UiO-67bpy, fue determinada mediante un microanálisis de las energías dispersivas de rayos X (EDX), utilizando el detector acoplado al microscopio electrónico de barrido. La Tabla 3 muestra los resultados porcentuales de composición másica y atómica de los elementos presentes en la muestra sintetizada.

Tabla 3.- Porcentaje másico y atómico de los distintos elementos encontrados en el composito 10NiO@UiO-67bpy de acuerdo al EDX del SEM.

Elemento	% Másico Obtenido	% Másico Esperado	% Atómico Obtenido	% Atómico Esperado
C	47,0	36,2	56,1	55,4
N	15,0	7,0	15,5	9,2
O	30,2	24,1	27,1	27,7
Zr	5,5	22,9	0,9	4,6
Ni	2,3	9,8	0,6	3,1
Total	100	100	100	100

Como se observa en la tabla, los valores obtenidos difieren de lo esperado. Esto se puede deber a gases quimisorbidos en la superficie del catalizador o la cinta de carbono que se utiliza en la medición y sostiene el material. A pesar de esto, se confirma que la relación esperada entre circonio (Zr) y níquel (Ni) es a Zr : Ni = 6 : 4, puesto que para un 10% en peso de níquel en el soporte, la fórmula química del composito 10NiO@UiO-67bpy es $\text{Ni}_4\text{Zr}_6\text{O}_8(\text{OH})_4(\text{C}_{12}\text{H}_8\text{N}_2\text{O}_4)_6$ (ver detalle de cálculo en anexo 6), lo que es concordante con los resultados obtenidos de Zr : Ni = 6 : 4 = 0,9 : 0,6 (son equivalentes).

3.4. Obtención del Catalizador 10Ni@UiO-67bpy y pruebas catalíticas

3.4.1. Desorción a Temperatura Programada de CO₂ (TPD-CO₂)

Para entender la interacción entre el catalizador y el CO₂, se realiza el estudio de desorción a temperatura programa de dióxido de carbono (CO₂). El composito 10NiO@UiO-67bpy calcinado, fue cargado en un reactor de cuarzo tipo U de lecho fijo. A través de este lecho, se pasó un flujo de 60 mL/min de hidrógeno (H₂) al 10% en helio a 250 °C durante 5 horas (temperatura que se alcanza al calentar el reactor en una rampa de 5 °C/min), con el fin de reducir las nanopartículas de óxidos de níquel (NiO-NPs) y así obtener nanopartículas de níquel metálico (Ni-NPs). Posterior a la reducción, el lecho catalítico es enfriado a 25 °C para pasar un flujo de 40 mL/min de CO₂ durante una hora para saturar el catalizador con dicho gas. Para remover el exceso de CO₂ del catalizador, se utilizó un flujo de 40 mL/min de argón (Ar) a 25 °C durante una hora. Finalmente, se sigue la desorción del CO₂ quimisorbido con ayuda de un espectrómetro de masas en un rango de temperaturas entre 25 °C y 450 °C.

En la Figura 17 se observan las curvas de desorción de CO₂ correspondientes al MOF UiO-67bpy y al catalizador 10Ni@UiO-67bpy. Esta técnica permite reconocer los peaks de adsorción que aparecen debido a la presencia de nanopartículas de níquel en el soporte.

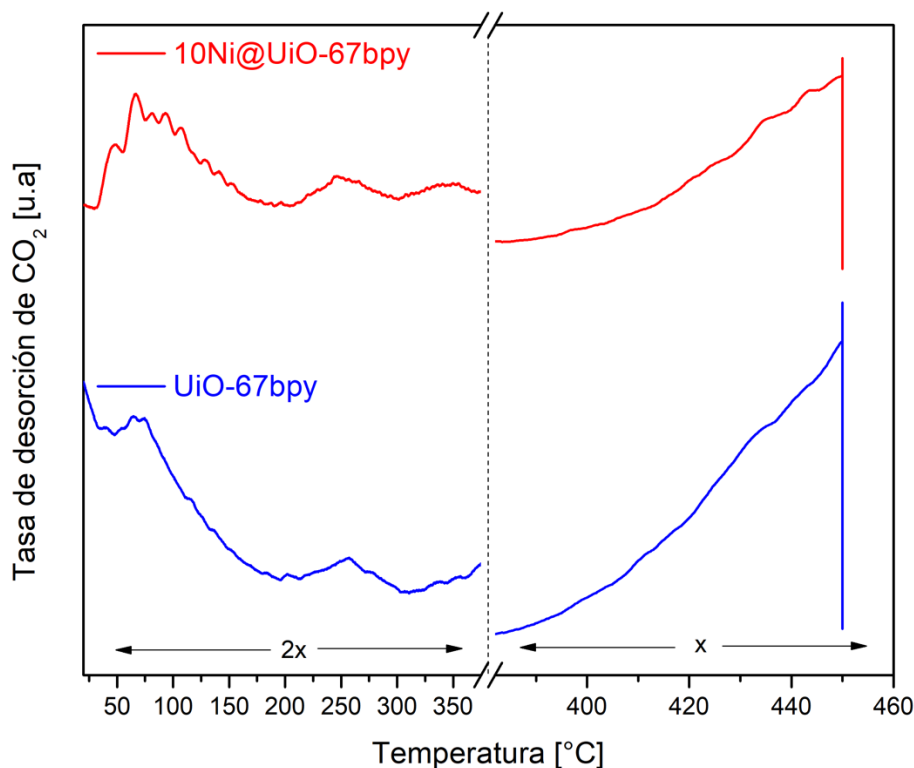


Figura 17.- Curvas TPD-CO₂ del MOF UiO-67bpy y del catalizador 10Ni@UiO-67bpy. La parte izquierda del gráfico (temperatura entre 25 y 380 °C) fue amplificada dos veces para enfatizar los peaks en este rango y la parte derecha del gráfico (temperatura entre 380 y 450 °C) se mantuvo.

En ambas curvas de TPD-CO₂ se puede apreciar un peak de desorción de CO₂ a baja temperatura (80 °C aproximadamente) correspondiente a la desorción del gas adsorbido por los sitios básicos de la bipyridina mediante interacciones débiles, según reportan An y col. [45]. Además, es posible observar un peak de desorción que ambos perfiles comparten y se encuentra a 250 °C. Este último, según reportado por Jiang, et al. [46], corresponde a la desorción de gas adsorbido por el oxígeno coordinado al circonio que se encuentra en el clúster metálico (CO₂-O-Zr). Existe un peak de alta intensidad que se encuentra en 450 °C, el cual podría corresponder a la desorción del gas adsorbido por los sitios básicos de la bipyridina mediante interacciones fuertes, puesto que no corresponde a la desorción del CO₂ en el clúster metálico (CO₂-O-Zr) ni a la descomposición del material (la estabilidad térmica del material es mayor y la desorción a esa temperatura alcanza un máximo y luego disminuye). La diferencia entre los peaks que exhiben ambas curvas de TPD-CO₂, permiten determinar el efecto de las Ni-NPs en la adsorción de CO₂. La adición de nanopartículas metálicas, produce nuevos sitios de adsorción de CO₂ de diferente fuerza, generando la aparición de múltiples peaks a baja temperatura (entre 50 °C y 150 °C) y un peak ancho a alta temperatura (350 °C), lo cual coincide con lo reportado por Mihet et al [28].

3.4.2. Conversión y selectividad catalizador 10Ni@UiO-67bpy

Finalmente, para estudiar las propiedades catalíticas del 10Ni@UiO-67bpy, se hicieron estudios de conversión y selectividad de este material posterior a su reducción. Para realizar el estudio de hidrogenación (metanación) de CO₂, el reactor de cuarzo tipo U se cargó con 80 mg del catalizador 10NiO@UiO-67bpy previamente mezclado con 320 mg de sílica (SiO₂). Estas condiciones de mezcla se adoptaron debido a estudios difusionales previamente realizados por Joseline Iribarra en el grupo LMM [6] y tiene el objetivo de distribuir espacialmente el catalizador y así mejorar la difusión de los gases al interior del mismo. Con el fin de reducir las NiO-NPs y así obtener Ni-NPs, se repite el paso previamente explicado pasando flujo de 60 mL/min de H₂ a través del lecho catalítico un a 250 °C durante 5 horas y una rampa de 5 °C/min. Posterior a la reducción, el lecho catalítico es acondicionado con 20 mL/min de gas de mezcla (H₂/ CO₂/ Ar), aumentando la temperatura en una rampa de 5 °C/min desde los 250 °C hasta los 350 °C durante 4 horas. Terminado el acondicionamiento, se pasa un flujo de 10 mL/min de Ar durante 12 horas para limpiar catalizador de aquellas moléculas que quedaron fisisorbidas en la superficie. Una vez terminado el pretratamiento del catalizador (reducción, acondicionamiento y limpieza), el reactor se alimenta con 20 mL/min de H₂/ CO₂/ Ar para llevar a cabo la reacción de metanación entre 200 y 450 °C.

La Figura 18 muestra el efecto de la temperatura en la conversión de dióxido de carbono CO₂ (curva azul) y su selectividad hacia metano CH₄(curva roja) utilizando el catalizador 10Ni@UiO-67bpy. De las curvas se obtiene que a partir de los 250 °C el catalizador comienza a mostrar conversión (2,5 %) con una baja selectividad (30%). La curva de conversión aumenta conforme lo hace la temperatura, alcanzando una conversión

máxima de 47,7% a 450°C, donde la selectividad a metano no supera el 5%. Por otro lado, la selectividad disminuye con la temperatura y su máximo valor es 37,4% y se alcanza a los 275 °C, donde la conversión no supera el 8%. Esto indica que el catalizador esta produciendo monóxido de carbono (CO) a baja temperatura, lo que es posiblemente causado por el CO₂ que se encuentra quimisorbido por las bases de Lewis (nitrógenos de la bipyridina) presentes en el soporte del catalizador, impidiendo que este se hidrogene completamente y se forme CH₄. Si bien existe una reacción secundaria llamada Reverse Water Gas Shift (RWGS), donde se hidrogena el CO₂ parcialmente para formar CO, debería ocurrir cercano a 400 °C y no ser significativa a temperaturas menores a 350 °C como se obtuvo en los resultados [9]. A pesar de esto, este hecho es concordante con las curvas de TPD-CO₂, ya que existe quimisorción del gas en el soporte (nitrógenos de la bipyridina), impidiendo que el CO₂ se hidrogene completamente y forme CH₄.

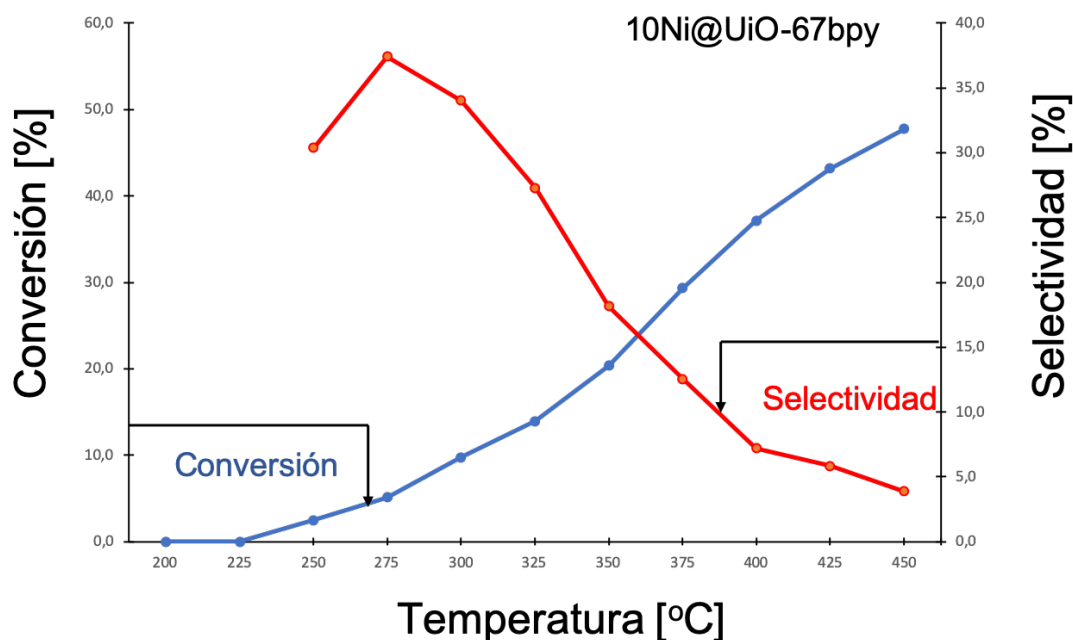


Figura 18.- Efecto de la temperatura en la conversión de CO₂ y selectividad hacia CH₄ utilizando el catalizador 10Ni@UiO-67bpy.

Conclusiones

Tras la primera oxidación del compuesto 5,5'-dimetil 2,2'-bipiridina (Me₂BPy), se confirma con el espectro FT-IR la aparición de peaks asociados al grupo carboxilo, y con ello, la obtención del ácido 2,2'-bipiridil 5,5'-dicarboxílico (H₂BPyDC). Sin embargo, esta técnica no fue suficiente para dilucidar la presencia de impurezas en el producto obtenido, por lo que se utilizó espectrometría de resonancia magnética nuclear (RMN) para descartarlo. Después de la primera reacción, el RMN mostró que existían impurezas en el producto y que estaban asociadas a presencia de monoácido, causado por la oxidación de solo un grupo metilo del reactivo de partida. Por lo tanto, se realizó un segundo proceso de oxidación, eliminando las señales sobrantes del monoácido y permitiendo así, obtener el ligando ácido 2,2'-bipiridil 5,5'-dicarboxílico (H₂BPyDC) aislado, lo cual fue demostrado mediante la misma técnica.

Una vez aislado y purificado, se utilizó el ligando dicarboxílico para sintetizar el MOF UiO-67bpy, el cual se caracterizó mediante FT-IR, XRD, SEM, TGA y área superficial BET. Cada uno de estos análisis coinciden con los reportados en bibliografía, lo que permite asegurar que el material obtenido es el MOF esperado. En particular, los resultados de área superficial y análisis termogravimétrico (TGA), demostraron que el sistema podía ser utilizado en la reacción de catálisis ya que es altamente poroso con 1.973 m²/g y estabilidad térmica hasta 450 °C.

Finalmente, luego de impregnar el MOF utilizando el método de doble solvente, se calcinó y redujo el composito formado con el fin de obtener el catalizador 10Ni@UiO-67bpy. Los resultados del estudio catalítico realizado al 10Ni@UiO-67bpy, muestran que la adición de Ni-NPs a la estructura del MOF genera nuevos sitios activos, aumentando así la adsorción de CO₂ a bajas y altas temperaturas. Sin embargo, la quimisorción de CO₂ producido por la bipiridina, impide que este gas se hidrogene completamente, produciendo monóxido de carbono (CO) a bajas temperaturas, prevaleciendo así, la reacción RWGS por sobre la de metanación. Esto se traduce en un menor desempeño en la catálisis en comparación a lo reportados en bibliografía respecto a otros sistemas Ni/MOF.

Por lo tanto, se concluye que los objetivos propuestos fueron completados en su totalidad, sin embargo, el rendimiento catalítico de 10Ni@UiO-67bpy no mostró una mejora en comparación a los sistemas Ni/MOF reportados en literatura, puesto que la conversión y selectividad fueron menores lo esperado. A pesar de esto, la alta selectividad hacia CO, permitiría su uso en un sistema acoplado que utilice este gas de síntesis para producir hidrocarburos más complejos.

Bibliografía

- [1] M. Romero-Sáez, A. B. Dongil, N. Benito, R. Espinoza-González, N. Escalona, and F. Gracia, "CO₂ methanation over nickel-ZrO₂ catalyst supported on carbon nanotubes: A comparison between two impregnation strategies," *Appl. Catal. B Environ.*, vol. 237, pp. 817–825, 2018.
- [2] T. R. Anderson, E. Hawkins, and P. D. Jones, "CO₂, the greenhouse effect and global warming: from the pioneering work of Arrhenius and Callendar to today's Earth System Models," *Endeavour*, vol. 40, no. 3, pp. 178–187, Sep. 2016.
- [3] W. Wang, S. Wang, X. Ma, and J. Gong, "Recent advances in catalytic hydrogenation of carbon dioxide," *Chemical Society Reviews*, vol. 40, no. 7, pp. 3703–3727, 2011.
- [4] S. Bajohr *et al.*, "Performance of reversible solid oxide cells: a review," *Int. J. Hydrogen Energy*, 2016.
- [5] W. Li *et al.*, "A short review of recent advances in CO₂ hydrogenation to hydrocarbons over heterogeneous catalysts," 2018.
- [6] J. Iribarra, "Estudio de la Actividad Catalítica de Catalizadores de Ni Soportados sobre Redes Cristalinas de un Compuesto Metalorgánico De Zr (Uio-66) - Tesis para optar al grado de Magíster en Ciencias de la Ingeniería Mención Ingeniería en Química," Universidad de Chile, 2020.
- [7] R. Perry and D. Green, "Perry's chemical Engineering's handbook," *McGraw-Hill, New York*, vol. Section 4, no. Chapter 12, 1997.
- [8] L. Guerra, S. Rossi, J. Rodrigues, J. Gomes, J. Puna, and M. T. Santos, "Methane production by a combined Sabatier reaction/water electrolysis process," *J. Environ. Chem. Eng.*, vol. 6, no. 1, pp. 671–676, 2018.
- [9] D. B. Pal, R. Chand, S. N. Upadhyay, and P. K. Mishra, "Performance of water gas shift reaction catalysts: A review," *Renew. Sustain. Energy Rev.*, vol. 93, no. May, pp. 549–565, 2018.
- [10] 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, Jun. 2011.
- [11] 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*, vol. 30, no. 11. American Chemical Society, pp. 8815–8831, 17-Nov-2016.

- [12] R. Lippi, S. C. Howard, H. Barron, C. D. Easton, I. C. Madsen, L. J. Waddington, C. Vogt, M. R. Hill, C. J. Sumby, C. J. Doonan, D. F. Kennedy, “Highly active catalyst for CO₂ methanation derived from a metal organic framework template,” *J. Mater. Chem. A*, vol. 5, no. 25, pp. 12990–12997, 2017.
- [13] M. Romero-Sáez, A. B. Dongil, N. Benito, R. Espinoza-González, N. Escalona, and F. Gracia, “CO₂ methanation over nickel-ZrO₂ catalyst supported on carbon nanotubes: A comparison between two impregnation strategies,” *Appl. Catal. B Environ.*, vol. 237, pp. 817–825, Dec. 2018.
- [14] M. Zhao, Q. Lu, Q. Ma, and H. Zhang, “Two-Dimensional Metal – Organic Framework Nanosheets,” pp. 1–8, 2017.
- [15] W. Zhen, B. Li, J. Ma, and G. Lu, *Enhancing catalytic activity and stability for CO₂ methanation on Ni@MOF-5 via control of active species dispersion*, vol. 51. 2014.
- [16] M. Mihet, G. Blanita, M. Dan, L. Barbu-Tudoran, and M. D. Lazar, “Pt/UIO-66 Nanocomposites as Catalysts for CO₂ Methanation Process,” *J. Nanosci. Nanotechnol.*, vol. 19, no. 6, pp. 3187–3196, 2019.
- [17] 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,” *Coordination Chemistry Reviews*, vol. 387. Elsevier B.V., pp. 79–120, 15-May-2019.
- [18] 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.*, vol. 51, no. 9, pp. 1728–1731, 2015.
- [19] Pham Dinh Du *et al.*, “Metal-Organic Framework MIL-101: Synthesis and Photocatalytic Degradation of Remazol Black B Dye. *Journal of Nanomaterials*,” *Journal of Nanomaterials*, pp. 1–15, 2019.
- [20] J. F. Izquierdo, F. Cunill, J. Tejero, M. Iborra, and C. Fité, “Cinética de las reacciones químicas,” *Cinética las reacciones químicas*, 2004.
- [21] 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, vol. 158, no. 3–4, pp. 470–474.
- [22] 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.*, vol. 218, pp. 611–620, Dec. 2017.
- [23] K. Tanabe, M. Misono, H. Hattori, and Y. Ono, *New Solid Acids and Bases: Their Catalytic Properties*. Elsevier, 1989.
- [24] F. H. Case, "The Synthesis of Certain Substituted 2,2'-Bipyridyls," *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 68, no. 12, pp. 2574–2577, 1946.
- [25] H. Qi, J. J. Teesdale, R. C. Pupillo, J. Rosenthal, and A. J. Bard, "Synthesis, electrochemistry, and electrogenerated chemiluminescence of two BODIPY-appended bipyridine homologues," *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 135, no. 36, pp. 13558–13566, 2013.
- [26] A. Launikonis, P. A. Lay, W. H. A. Mau, A. M. Sargeson, and W. H. F. Sasse, "Light-Induced Electron-Transfer Reactions Involving the Tris(2, 2'-bipyridine)ruthenium Dication and Related Complexes. III Improved Synthesis of 2, 2'-Bipyridine-4, 4'-dicarboxylic Acid and Photoreduction of Water by Bis(2, 2'-bipyridine)(2, 2'-bipyridine)," *Aust. J. Chem.*, vol. 39, no. 7, pp. 1053–1062, 1986.
- [27] H. Fei and S. M. Cohen, "A robust, catalytic metal-organic framework with open 2,2'-bipyridine sites," *Chem. Commun.*, vol. 50, no. 37, pp. 4810–4812, 2014.
- [28] M. Mihet, O. Grad, G. Blanita, T. Radu, and M. D. Lazar, "Effective encapsulation of Ni nanoparticles in metal-organic frameworks and their application for CO₂ methanation," *Int. J. Hydrogen Energy*, vol. 44, no. 26, pp. 13383–13396, May 2019.
- [29] G. Perez, "Espectrometría de resonancia magnética nuclear." [Online]. Available: https://www.espectrometria.com/espectrometra_de_resonancia_magntica_nuclear. [Accessed: 16-Jan-2020].
- [30] J. McMurry, *Química orgánica. 8a. Edición*. 2012.
- [31] D. Jullian Fabres, "SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DE COMPLEJOS METÁLICOS CON LIGANDOS RAMIFICADOS O DENDRÍTICOS DERIVADOS DE LA CÚRCUMA - MEMORIA PARA OPTAR AL TÍTULO DE INGENIERO CIVIL DE MATERIALES," 2012.
- [32] Elettra Sincrotrone Trieste, "X-ray Photoelectron Spectroscopy." [Online]. Available: <http://www.elettra.trieste.it/lightsources/labs-and-services/surface-lab/x-ray-photoelectron-spectroscopy.html>. [Accessed: 19-Jul-2019].

- [33] Noria Latín América S.A., “Espectrometría infrarroja por Transformadas de Fourier.” [Online]. Available: <http://noria.mx/lublearn/espectrometria-infrarroja-por-transformadas-de-fourier/>. [Accessed: 08-Mar-2020].
- [34] D. H. Bailey and P. N. Swarztrauber, “A Fast Method for the Numerical Evaluation of Continuous Fourier and Laplace Transforms,” 1994.
- [35] Centro Conjunto de Investigación en Química Sustentable and Universidad Autónoma de México, “Espectroscopía de Infrarrojo/ATR.” [Online]. Available: http://www.cciqs.unam.mx/index.php?option=com_content&view=article&id=113&Itemid=86. [Accessed: 24-Apr-2019].
- [36] Universidad de Málaga, “Microscopía Electrónica de Barrido.” [Online]. Available: <http://www.scai.uma.es/areas/micr/sem/sem.html>. [Accessed: 24-Apr-2019].
- [37] K. S. W. Sing, “Adsorption methods for the characterization of porous materials,” *Adv. Colloid Interface Sci.*, vol. 76–77, pp. 3–11, Jul. 1998.
- [38] S. Brunauer, P. H. Emmett, and E. Teller, “Adsorption of Gases in Multimolecular Layers,” *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 60, no. 2, pp. 309–319, Feb. 1938.
- [39] Facultad de Química and Universidad Nacional Autónoma de México, “Análisis Térmico.” [Online]. Available: <https://quimica.unam.mx/investigacion/servicios-para-la-investigacion/usaii/analisis-termico/>. [Accessed: 16-Jan-2020].
- [40] O. Rosales González *et al.*, “Desorción a temperatura programada (TPD) para determinar el tamaño de partícula de Pt sobre un soporte de ZnO,” *PADI Boletín Científico Ciencias Básicas e Ing. del ICBI*, vol. 5, no. 10, pp. 29–32, 2018.
- [41] Museo Nacional de Ciencias Naturales. Ministerio de Ciencias Innovación y Universidades, “Cromatografía de gases.” España.
- [42] L. Chen, H. Chen, R. Luque, and Y. Li, “Metal–organic framework encapsulated Pd nanoparticles: Towards advanced heterogeneous catalysts,” *Chem. Sci.*, vol. 5, no. 10, pp. 3708–3714, 2014.
- [43] C. Serre *et al.*, “Very large breathing effect in the first nanoporous chromium(III)-based solids: MIL-53 or $\text{CrIII}(\text{OH})\cdot\{\text{O}2\text{C}-\text{C}6\text{H}4-\text{CO}2\}\cdot\{\text{HO}2\text{C}-\text{C}6\text{H}4-\text{CO}2\text{H}\}_x\cdot\text{H}2\text{O}_y$,” *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 124, no. 45, pp. 13519–13526, Nov. 2002.
- [44] Z. Xu *et al.*, “Acidic ionic liquid based UiO-67 type MOFs: A stable and efficient heterogeneous catalyst for esterification,” *RSC Adv.*, vol. 8, no. 18, pp. 10009–10016, 2018.

- [45] B. An, J. Zhang, K. Cheng, P. Ji, C. Wang, and W. Lin, "Confinement of Ultrasmall Cu/ZnO_x Nanoparticles in Metal–Organic Frameworks for Selective Methanol Synthesis from Catalytic Hydrogenation of CO₂," *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 139, no. 10, pp. 3834–3840, Mar. 2017.
- [46] H. Jiang, Q. Gao, S. Wang, Y. Chen, and M. Zhang, "The synergistic effect of Pd NPs and UiO-66 for enhanced activity of carbon dioxide methanation," *J. CO₂ Util.*, vol. 31, pp. 167–172, May 2019.
- [47] B. Mortada *et al.*, "Postmetalated Zirconium Metal Organic Frameworks as a Highly Potent Bactericide," *Inorg. Chem.*, vol. 56, no. 8, pp. 4739–4744, 2017.

Anexos

1. Conversión de CO₂

La conversión de CO₂ (X_{CO_2}) y las selectividades hacia CH₄ (S_{CH_4}) 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

$$X_{CO_2} = \frac{C_{CO_2}(inicial) - C_{CO_2}(final)}{C_{CO_2}(inicial)} \quad (4)$$

- Selectividades hacia metano CH₄ y CO

$$S_{CH_4} = \frac{C_{CH_4}}{C_{CH_4} + C_{CO}} \quad (5)$$

$$S_{CO} = \frac{C_{CO}}{C_{CH_4} + C_{CO}} \quad (6)$$

Donde:

- $C_{CO_2}(inicial)$: Corresponde a las concentraciones de CO₂ registradas al inicio de la reacción.
- $C_{CO_2}(final)$: Corresponde a las concentraciones de CO₂ registradas al final de la reacción.
- C_{CH_4} : Concentraciones de CH₄ registradas durante la reacción en el punto analizado (temperatura).
- C_{CO} : Concentraciones de CO registradas durante la reacción en el punto analizado (temperatura).

2. Aplicaciones Redes Metal-Orgánicas (MOFs)

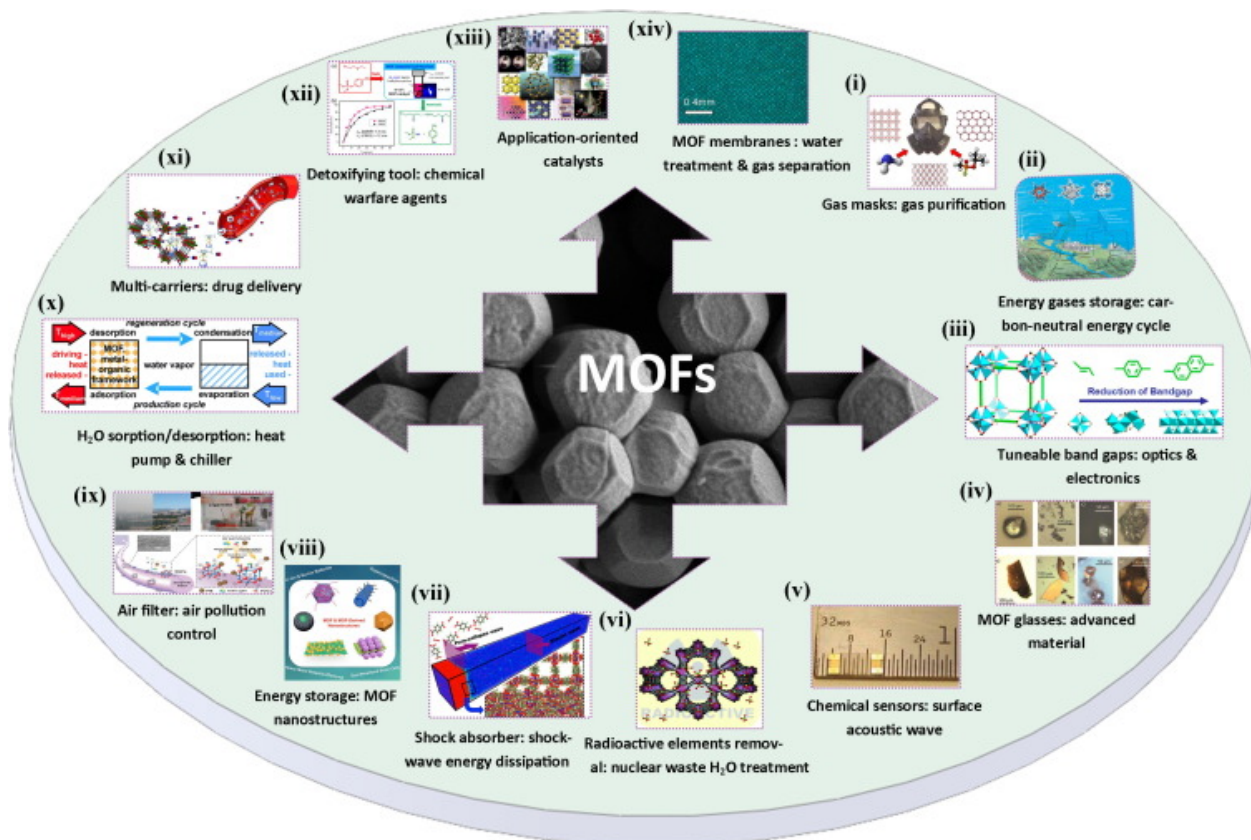


Figura 19.- Esquema ilustrativo de las distintas aplicaciones de los MOFs.

3. Espectros Completos RMN

3.1. Predicción Ácido 2,2'-bipiridil 5,5'-dicarboxílico

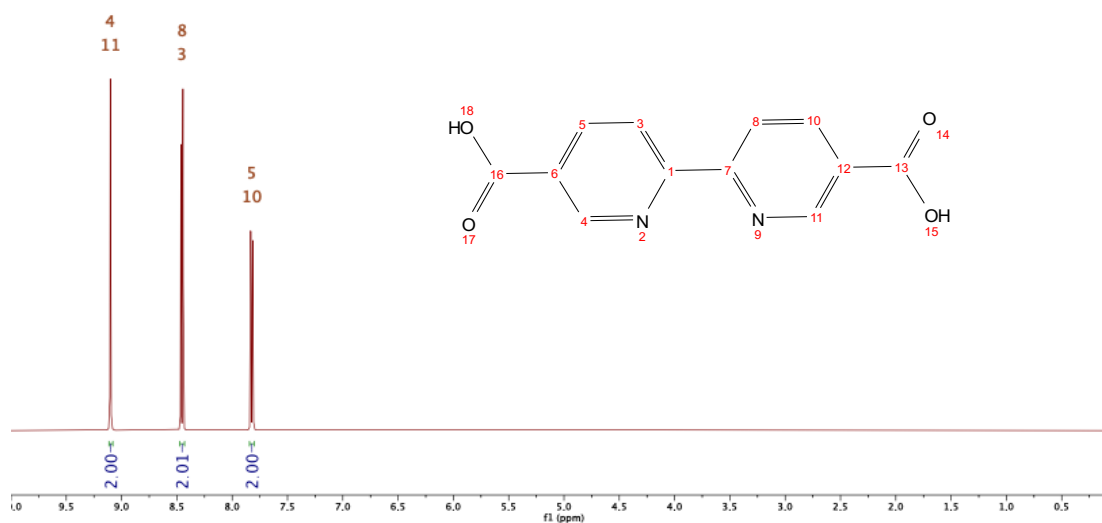


Figura 20.- Predicción RMN del ácido 2,2'-bipiridil 5,5'-dicarboxílico.

3.2. Predicción Ácido 5'-metil 2,2'-bipiridina 5-carboxílico

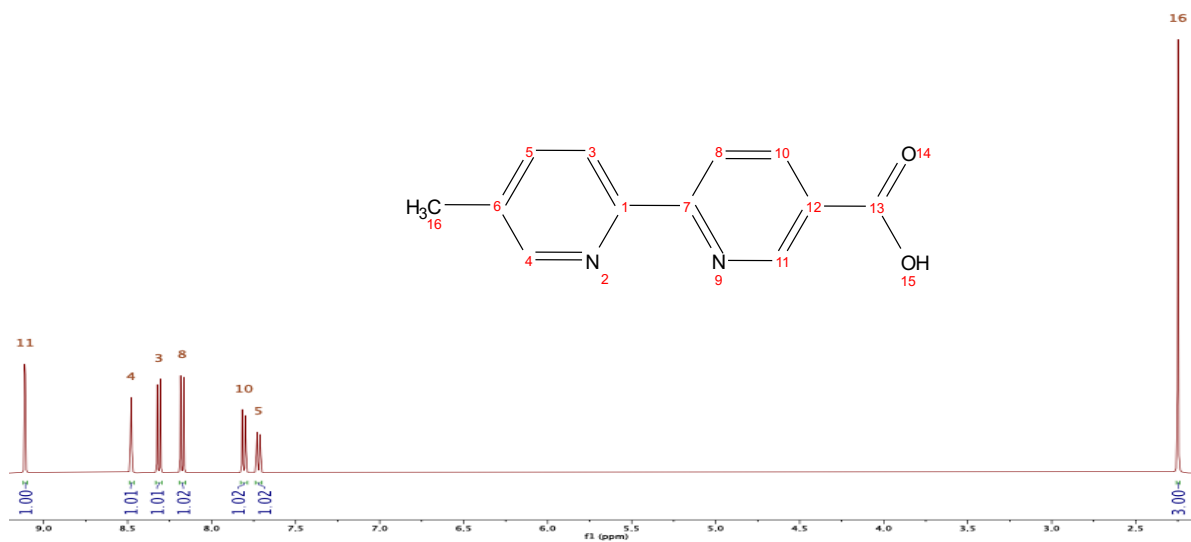


Figura 21.- Predicción RMN del monoácido

3.3. RMN del Ácido Obtenido de la Primera Oxidación

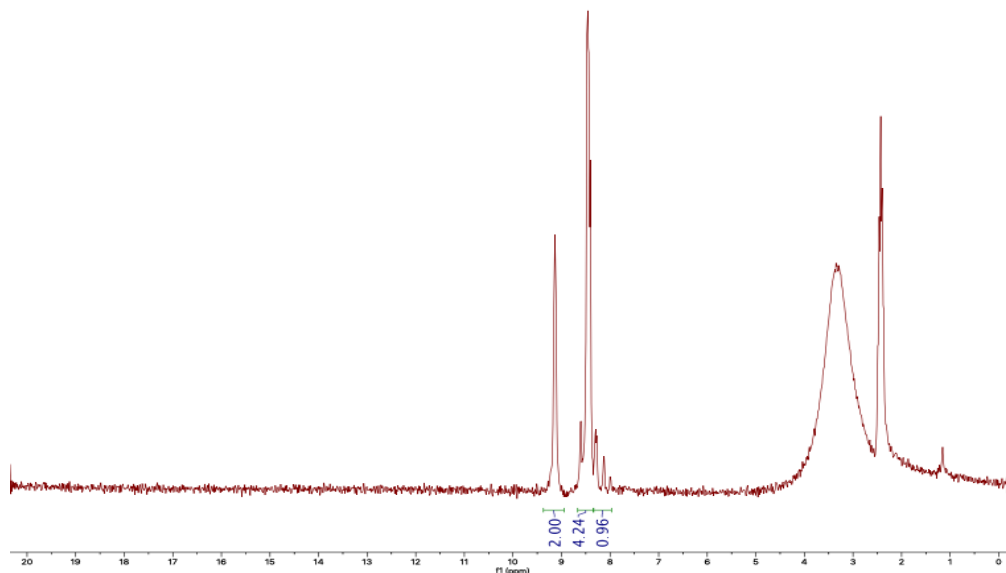


Figura 22.- Espectro completo de RMN de núcleos de ^1H obtenido de la primera oxidación del compuesto 5,5'-dimetil 2,2'-bipiridina.

3.4. RMN del Ácido Obtenido de la Segunda Oxidación

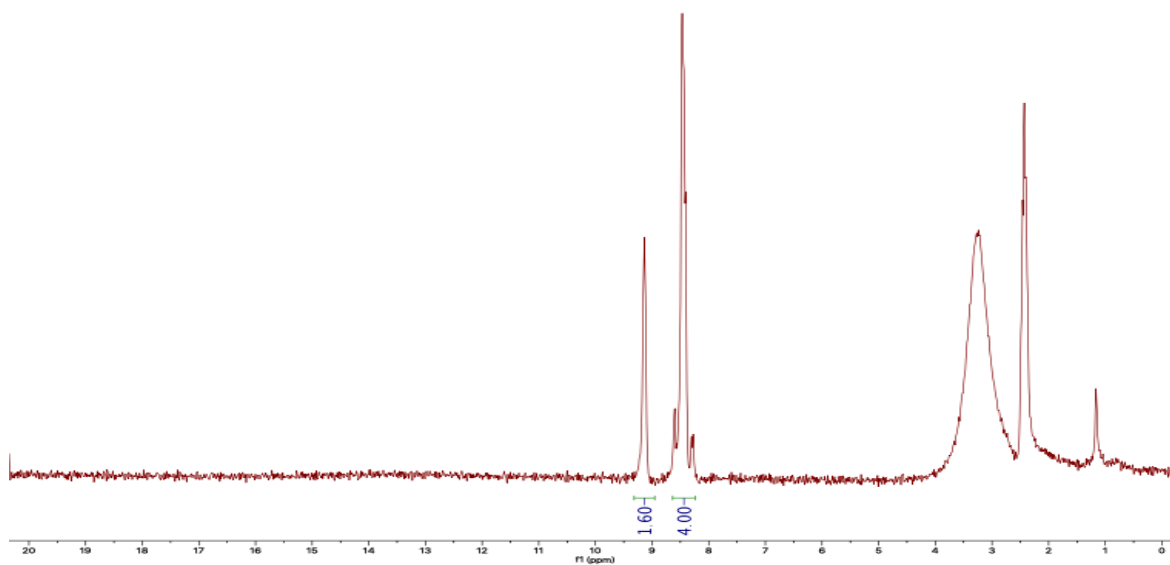


Figura 23.- Espectro completo de RMN de núcleos de ^1H obtenido de la segunda oxidación del compuesto 5,5'-dimetil 2,2'-bipiridina.

4. Espectros Infrarrojo UiO-67bpy Reportado

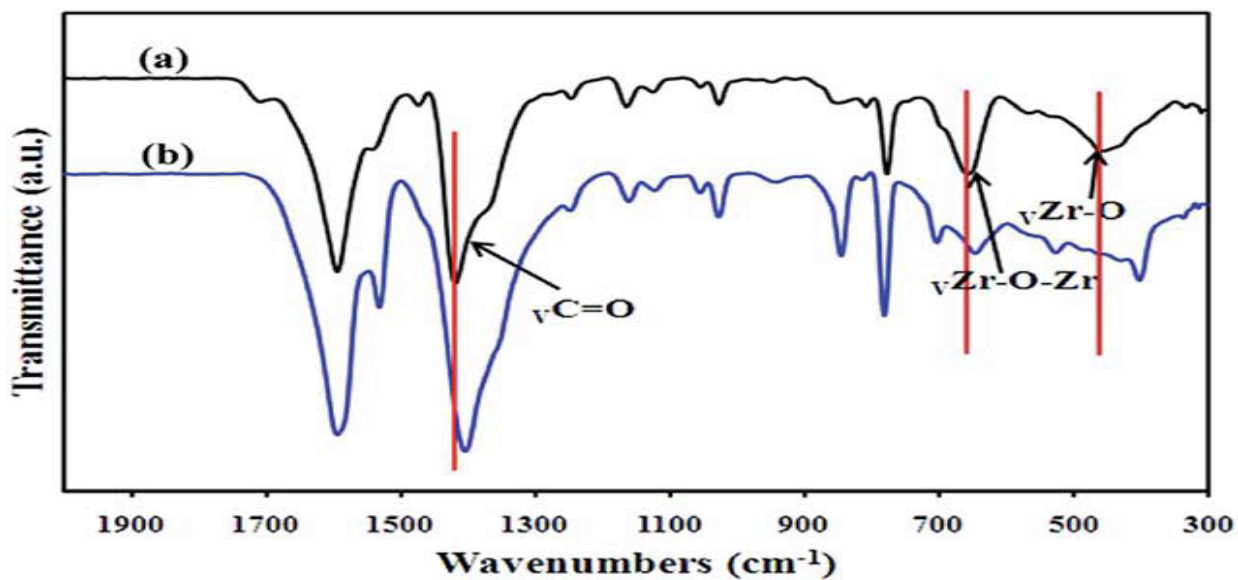


Figura 24.- Espectro Infrarrojo de (a) UiO-67bpy y (b) 1.0% Pd en UiO-67bpy reportada por Chen et al. [42]

5. Curva de TGA reportada

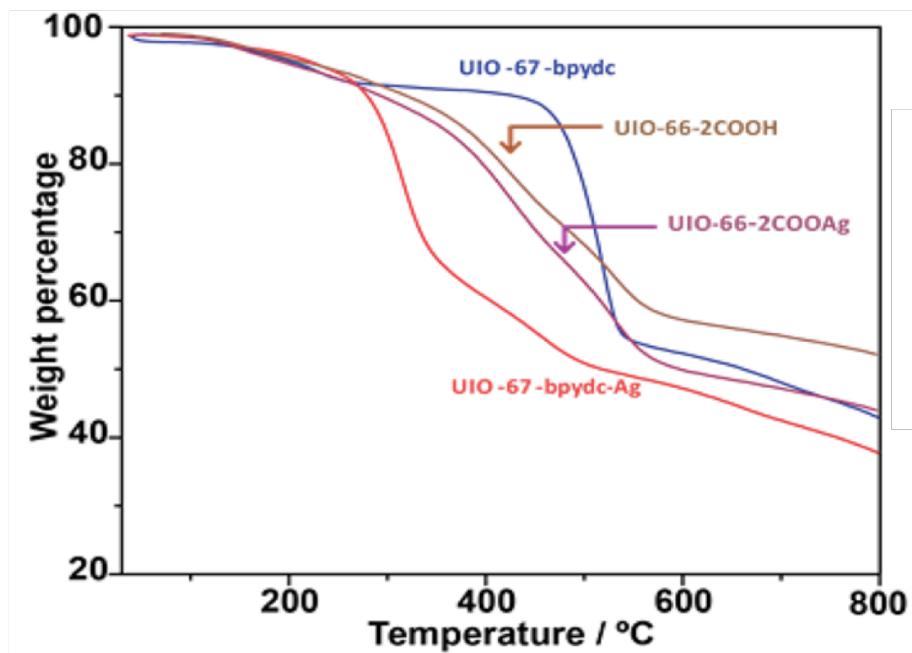


Figura 25.- Curva de comportamiento termogravimétrico del MOF UiO-67bpy reportado por Mortada et al. [47]

6. Memoria de Cálculo

Sabiendo que la fórmula química del MOF UiO-67bpy es $Zr_6O_4(OH)_4(BPyDC)_6$, donde BPyDC equivale a $(C_{12}H_8N_2O_4)$, se tiene la siguiente tabla:

Tabla 4.- Composición del MOF UiO-67bpy por elementos

Elemento	Peso Atómico [g/mol]	Átomos por mol
H	1,008	40
C	12,011	72
N	14,007	12
O	15,999	32
Zr	91,224	6

A partir de estos datos, es posible calcular la composición atómica y la composición másica del MOF UiO-67bpy, de acuerdo a las siguientes ecuaciones:

$$\frac{\text{átomos}_i}{\sum \text{átomos}_i} \cdot 100 = \text{Composición atómica}_i \quad (7)$$

$$\frac{n^\circ \text{ de átomos}_i \cdot \text{Peso Atómico}_i}{\sum n^\circ \text{ de átomos}_i \cdot \text{Peso Atómico}_i} \cdot 100 = \text{Masa}_i \quad (8)$$

A partir de las ecuaciones (7) y (8), se obtiene la **Tabla 5** a continuación:

Tabla 5.- Composición atómica y másica esperada del MOF UiO-67bpy.

Elemento	Átomos por mol	Porcentaje Atómico [%]	Masa respectiva [g]	Porcentaje másico [%]
H	40	24,7	40,3	1,9
C	72	44,4	864,8	41,3
N	12	7,4	168,1	8,0
O	32	19,8	512,0	24,5
Zr	6	3,7	547,3	26,2
Total	162	100	2132,5	100,0

Luego, es posible calcular la cantidad de níquel esperado (tanto en átomos como en masa) en el composito 10NiO@UiO-67by. Para ello, se calcula la masa necesaria de níquel para que este metal sea el 10% del peso total:

$$\frac{\text{Masa de Ni}}{\text{Masa del MOF} + \text{Masa de Ni}} \cdot 100 = 10\% \quad (9)$$

Desarrollando la ecuación se obtiene:

$$\frac{\text{Masa de Ni}}{\text{Masa del MOF} + \text{Masa de Ni}} = 0,1$$

$$\text{Masa de Ni} = 0,1 \cdot \text{Masa del MOF} + 0,1 \cdot \text{Masa de Ni}$$

$$0,9 \cdot \text{Masa de Ni} = 0,1 \cdot \text{Masa del MOF}$$

$$\text{Masa de Ni} = \frac{1}{9} \cdot \text{Masa del MOF}$$

Asumiendo un mol del MOF, la masa de níquel correspondiente a un 10% es igual a:

$$\text{Masa de Ni} = \frac{1}{9} \cdot PM_{MOF} = \frac{1}{9} \cdot 2.132,5[g] = 236,9 [g]$$

Entonces, los moles de Ni que hay por cada mol de MOF es:

$$\text{Moles Ni} = \frac{\text{Masa de Ni}}{PM_{Ni}} \quad (10)$$

Reemplazando los valores se obtiene:

$$\text{Moles Ni} = \frac{236,9 \text{ [g]}}{58,7 \left[\frac{\text{g}}{\text{mol}} \right]} = 4,0$$

Dado que el composito posee óxido de níquel NiO depositado sobre el MOF UiO67-bpy, el número de átomos del resto de los elementos será:

Tabla 6.- Composición atómica y másica esperada del catalizador 10Ni@UiO-67bpy.

Elemento	Átomos por mol	Porcentaje Atómico [%]	Masa respectiva [g]	Porcentaje másico [%]
H	40	23,5	40,3	1,7
C	72	42,4	864,8	35,6
N	12	7,1	168,1	6,9
O	32 + 4	21,2	576,0	23,7
Zr	6	3,5	547,3	22,5
Ni	+ 4	2,4	234,8	9,7
Total	162	100	2431,3	100,0

Finalmente, dado que el EDX del SEM no es capaz de medir los átomos de hidrógeno, los resultados esperados de esta técnica deberían ser:

Tabla 7.- Composición atómica y másica esperada de la técnica EDX del SEM para el catalizador 10Ni@UiO-67bpy.

Elemento	Átomos por mol	Masa respectiva [g]	Porcentaje Atómico [%]	Porcentaje másico [%]
C	72	864,8	55,4	36,2
N	12	168,1	9,2	7,0
O	36	576,0	27,7	24,1
Zr	6	547,3	4,6	22,9
Ni	4	234,8	3,1	9,8
Total	162	2391,0	100	100